



Notat

Til Teknik- og Miljøudvalget

Notat om resultat af forsøg med fotokatalyse på belægnings på Nørrebro

15. august 2022

Sagsnummer
2022-0157096

Dokumentnummer
2022-0157096-1

Forvaltningen har gennemført et etårigt pilotforsøg med udlægning af fotokatalytisk materiale ved Nørrebro Park Skole på Jagtvej for at undersøge, om det havde en effekt på indholdet af NO_x-partikler. Med udgangspunkt i den videnskabelige litteratur om fotokatalyse, leverandørens afrapportering af pilotforsøget samt forvaltningens egne undersøgelser af materialets levetid, er det forvaltningens vurdering, at effekten af fotokatalytiske belægnings på indholdet af NO_x-partikler i luften samt produktets slidstyrke er begrænset.

Baggrund

I Budget 2019 (A, B, C, F, I, O og V) (BR 4. oktober 2018) blev der afsat 1,0 mio. kr. til pilotprojekt om brug af fotokat-teknologi til at nedbringe luftforureningen ved en enkelt daginstitution eller skole. Fotokatalyse er en kemisk proces, hvor der anvendes et katalytisk materiale, som ved hjælp af lys er i stand til at nedbryde skadelig NO_x-forurening til nitrat og vand. Projektet skulle undersøge reduktionen af NO_x-partikler som følge af påføring af fotokatalytisk materiale på en fast belægning på en ca. 100 meter lang fortovsstrækning svarende til ca. 135 m².

Forvaltningen konstaterede efterfølgende, at det ikke var muligt at udføre det oprindeligt tænkte projekt inden for bevillingen. Ifølge leverandøren af fotokatalytisk materiale kræver valide måleresultater et minimumsareal på 3.000 m². På baggrund heraf godkendte Teknik- og Miljøudvalget den 12. april 2021 et revideret forsøgsprojekt. I forsøgsprojektet er der den 6. juni 2021 udlagt fotokatalytisk materiale på et areal på ca. 3.000 m² i området omkring Nørrebro Park Skole i Københavns Kommune. Projektets formål er fortsat at undersøge, om påføring af fotokatalytisk materiale på en fast belægning kan give en indikator på effekten på indholdet af NO_x i luften ved skolen.

Som beskrevet i indstilling til Teknik- og Miljøudvalget den 12. april 2021 er forsøget behæftet med en række usikkerheder og begrænsninger. Det har således bl.a. ikke været muligt indenfor projektets økonomi at lave et uvildigt videnskabeligt målesetup. Den eneste leverandør af fotokatalytisk materiale i Danmark fik derfor tildelt opgaven med at gennemføre, måle og afrapportere forsøget på Jagtvej ved Nørrebro Park

Mobilitet, Klimatilpasning og
Byvedligehold
Park og Byrum
Islands Brygge 37
Postboks 339
2300 København S

EAN-nummer
5798009809452

Skole. Som det fremgår af indstillingen, kan forsøget derfor alene anvendes som en indikator af effekten af det fotokatalytiske materiale på NO_x-indholdet i luften.

Materialet har været udlagt et år. Der blev opsat måleudstyr ved skolen til registrering af NO_x-indholdet i luften. Med udgangspunkt i målinger fra det opsatte måleudstyr samt fra Miljøstyrelsens eksisterende målestation på Jagtvej har leverandøren fortaget en vurdering af effekten af det fotokatalytiske materiale på NO_x-indholdet i luften. Forsøget er blevet afrapporteret i fire kvartalsrapporter.

I det følgende evaluerer forvaltningen forsøget, herunder de fire kvartalsrapporter fra leverandøren. Bilag 1 indeholder en mere detaljeret kommenteret gennemgang af de fire kvartalsrapporter. Bilag 2 indeholder en undersøgelse af slidstyrken af fotokatalytisk materiale, som Københavns Kommune har gennemført. Bilag 3 indeholder en liste over den litteratur, som forvaltningen har gennemgået i forbindelse med projektforsøget, og som indgår i konklusionerne og anbefalingerne i notatet.

Forvaltningens vurdering af leverandørens kvartalsrapporter

Som beskrevet ovenfor muliggjorde projektets økonomi ikke inddragelse af eksternt laboratorium eller rådgiver til målinger og vurdering af disse. Det er forvaltningens vurdering, at valide effektmålinger af materialets evne til reduktion af NO_x forudsætter et eksternt valideret målesetup.

Forvaltningens gennemgang af leverandørens kvartalsrapporter har givet anledning til en række bemærkninger til leverandørens metode til at foretage målinger og vurderinger heraf, jf. bilag 1 for en detaljeret gennemgang af kvartalsrapporterne.

Det er forvaltningens vurdering, at det på baggrund af det gennemførte forsøg ikke er muligt entydigt at konkludere, om de fotokatalytiske belægninger har reduceret koncentrationen af NO_x-partikler i forsøgsområdet.

Undersøgelse af levetiden af det udlagte fotokatalytiske materiale

Københavns Kommune har henholdsvis ca. halvvejs i forsøgsperioden og ved forsøgsperiodens udløb undersøgt indholdet af TiO₂, som er den aktive komponent i det fotokatalytiske materiale, i asfaltprøver på og uden for forsøgsområdet.

Der blev udtaget prøver fra seks punkter begge gange. Prøvetagningsstederne kan betragtes som identiske, idet de blev udtaget i umiddelbar nærhed af hinanden. Der blev udtaget fire prøver inden for

forsøgsområdet. Der kunne påvises et indhold af TiO_2 ved den første prøvetagning i alle fire prøver, mens det kun var tilfældet for den ene af prøverne ved den anden prøvetagning. Der blev desuden udtaget to prøver uden for forsøgsområdet som referenceprøver. Analyserne viste, at der i den ene af disse to prøver blev påvist indhold af TiO_2 . Dette kan skyldes, at TiO_2 indgår som en komponent i vejafstrøberne.

Forvaltningen vurderer, at holdbarheden af det påførte fotokatalytiske materiale i forsøgsområdet ligger i intervallet mellem ½-1 år. Dette er i overensstemmelse med en rapport fra Nationalt Center for Miljø og Energi (DCE) på Århus Universitet, som vurderer, at NO_x -reducerende belægnings "levetid er i størrelsesordenen måneder snarere end år, og i nogle tilfælde dage" (bilag 3, 14). Den begrænsede holdbarhed skyldes ifølge DCE mange faktorer, herunder slitage, optagelse af NO_x i katalysatoren, appliceringsmåden samt manglende rengøring, regn og kemisk regenerering mv. Resultatet af undersøgelsen indikerer, at der vil være behov for gentagne påføringer af materialet.

Erfaringer med fotokatalytisk materiale fra Frederiksberg og Roskilde Kommune

Frederiksberg Kommune har afsat 200.000 kr. årligt til brug af fotokatalytiske belægnings som en del af deres "Strategi for ren luft - 2030", bilag 3, 13. I 2020 har Frederiksberg Kommune foretaget et forsøg i samarbejde med Københavns Universitet og samme leverandør som i nærværende forsøg, som endnu ikke er endelig afrapporteret, med henblik på at dokumentere effekten.

Roskilde Kommune udførte i 2015 og 2016 et forsøg med fotokatalytiske belægnings på to parkeringsarealer med et samlet areal på i alt 5.000 m^2 . DCE vurderede på baggrund af forsøget i 2018 bl.a., at virkningen er lille, og at den sparede NO_x på 5.000 m^2 fotokatalytisk overflade svarer til omkring 15% af NO_x -udledningerne fra en enkelt bus pr. år. DCE fandt desuden, at evnen til at fjerne NO_x over en længere årrække er væsentligt lavere, end leverandøren vurderer. Med baggrund i disse vurderinger har Roskilde Kommune besluttet ikke at anvende fotokatalytiske belægnings.

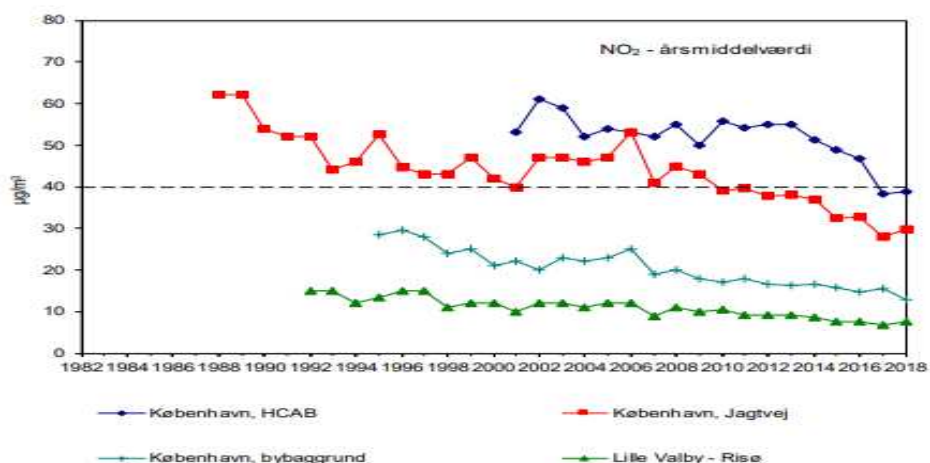
Rapport fra Nationalt Center for Miljø og Energi (DCE) om effekt for luftkvaliteten af fotokatalytiske belægnings

DCE har i juni 2021 udgivet rapporten 'Effekt for luftkvaliteten af fotokatalytiske belægnings' (bilag 3). I rapporten konkluderes det, at "*der i dag ikke foreligger et konsistent vidensgrundlag, som dokumenterer, at katalytiske belægnings kan anses som effektivt virkemiddel til forbedring af luftkvaliteten af NO_x i udemiljøet*".

Det nævnes endvidere i rapporten, at de tilgængelige feltundersøgelser peger på, at fotokatalytiske belægninger anvendt i et gaderum kan sammenstilles til at have en øvre grænse på 4% effektivitet ift. at fjerne NO_x-partikler i dagtimerne og 2% eller mindre, hvis døgngennemsnittet betragtes. DCE anfører desuden, at levetiden af NO_x-reducerende belægninger i nogle tilfælde har været få måneder. Den samlede rapport kan ses i bilag 3.

Udviklingen af luftforureningen i København og Danmark

Siden 1988 er NO_x-koncentrationen i luften på Jagtvej halveret fra godt 60 til knapt 30 µg/m³, det vil sige med godt 1 µg/m³ per år, jævnfør nedenstående graf fra Miljøstyrelsen/DCE. Reduktionen skyldes blandt andet EU's krav til motorer samt indførelse af miljøzonen.



Figur 3.2. Udviklingen i årsmiddelværdien af NO₂ for målestationer i Københavnsområdet. NO₂ målestationer i københavnsområdet er de to gadestationer: H.C. Andersens Boulevard (HCAB) og Jagtvej, en bybaggrundsstation på taget af H.C. Ørsted Institutet, samt en regional station ved Rise. Stigningen i koncentrationen på H. C. Andersens Boulevard i 2010 skyldes nedlæggelse af en busbane, hvilket flyttede trafikken tættere på målestationen. Faldet i 2017 skyldes flytning af målestationen, således at afstanden til vejbanerne blev reetableret set i forhold til situationen før busbaneændringen (Ellermann et al., 2019).

Kilde: Helbredseffekter og eksterne omkostninger af luftforurening i Københavns kommune, DCE 2020 (bilag 3).

Tilsvarende har NO_x-forureningen været faldende i hele Danmark over de seneste 30 år, og med bedre motorer (EU-norm) og stigende el-bil-drift mm. vurderes denne fortsat at falde.

Konklusion

Det er forvaltningens vurdering, at udfordringerne med luftforurening bedst løses ved kilden, fordi koncentrationen her er størst, fx udstødningen fra biler eller røgen fra skibe og affaldsforbrænding. Problemet med luftforurening med NO_x er desuden ved at blive løst som følge af EU-regulering og som følge af indførelse af el-biler, miljøzoner m.m., hvilket understøttes af, at NO₂-forureningen i København er faldende.

Peter Højer
Vicedirektør

Bilag 1

Forvaltningens kommentering af leverandørens 4 kvartalsrapporter fra pilotforsøget på Jagtvej

Herunder følger Teknik- og Miljøforvaltningens kommenterede gennemgang af de fire kvartalsrapporter, som er udarbejdet af leverandøren af det fotokatalytiske materiale i forbindelse med forsøget ved Nørrebro Park Skole på Jagtvej i 2021-2022. Kvartalsrapporterne kan ses nedenfor. Kommentarerne følger rapporternes opbygning i afsnit.

Forvaltningens vurdering af kvartalsrapporterne har givet anledning til følgende overordnede bemærkninger:

- Der foretages sammenligning af målinger lavet med tre forskellige metoder, uden at der redegøres for, hvad denne forskel betyder for resultaterne.
- Rapporterne har ikke medtaget målingernes rådata. Det er derfor ikke muligt at vurdere årsagen til de ændringer, der konstateres.
- Der er ikke foretaget en statistisk analyse af størrelsen af måleusikkerhederne.
- Luftens indhold af NO_x udfør skolen på Jagtvej forud for forsøget er ikke undersøgt.
- Der mangler dokumentation for, at trafikbelastningen er sammenlignelig ved de to målepunkter, der inddrages i rapporternes konklusioner.
- Der skelnes ikke mellem de kemiske betegnelser NO_x, NO og NO₂, hvorfor der kan være tvivl om, hvad der konkret menes i de enkelte afsnit i rapporterne.

Ad 1. Introduktion

I rapporterne henvises til en livscyklusanalyse (bilag 3, 16) om fotokatalytisk belægning. Den anførte livscyklusanalyses konklusion er baseret på, at holdbarheden af en fotokatalytisk vejbelægning er 15 år. Miljøstyrelsens faglige rådgiver DCE (Nationalt Center for Miljø og Energi) vurderer i en rapport om NO_xOFF (produkt navn for det anvendte fotokatalytiske materiale leverandøren anvender som den aktive komponent i fotokatalytiske belægnings), at materialets "levetid er i størrelsesordenen måneder snarere end år, og i nogle tilfælde dage" (bilag 3, 14). Den begrænsede holdbarhed skyldes ifølge DCE slitage, optagelse af NO_x, appliceringsmåden, manglende rengøring, regn og kemisk regenerering mv.

En holdbarhed på få år frem for 15 år gør ifølge DCE den samfundsøkonomiske gevinst negativ.

Ad 2.3 NO_x målinger

Forsøgsopstillingen og metoden er efter forvaltningens vurdering ikke dokumenteret i tilstrækkelig grad, idet udstyrets målemetode og omfanget af usikkerhed i målingerne ikke er beskrevet. Måleværdierne kan derfor ikke valideres og kan ikke sammenlignes med målingerne fra Miljøstyrelsens målestation ved Jagtvej 106 ved krydset til Tagensvej ca. 1 km fra forsøgsområdet. Jf. indstilling til Teknik- og Miljøudvalget 12. april 2021 kan forsøget derfor alene anvendes som en foreløbig indikator af produktets evne til at nedbringe luftforurening med NO_x.

Ad 2.3.1 Data Cleaning

I afsnittet gennemgås målingerne fra forsøgsområdet. Det fremgår af afsnittets grafer, at NO_x-forureningen topper om morgenen og derefter falder. Dette er i modfase med sollysets intensitet, som er det, der driver den katalytiske proces. Der synes derfor efter forvaltningens vurdering at mangle en vurdering af, hvorfor luftforureningen ikke stiger om eftermiddagen.

Bilag 1

Der er ikke gennemført en før-måling af luftforureningen med NOx på forsøgsområdet. Det betyder, at der ikke kan foretages en sammenligning af målingerne ved skolen før og efter påføring af NOxOFF. I rapporten inddrages i stedet målinger fra Google-bilen (bilag 3, 14) og teoretiske beregninger fra "Luften på din vej" (bilag 3, 17). Der mangler efter forvaltningens vurdering en redegørelse for, hvordan sammenstilling af disse forskelligartede data håndteres.

2.3.2 Sammenligning med Miljøstyrelsens NOx-målestation på Jagtvej

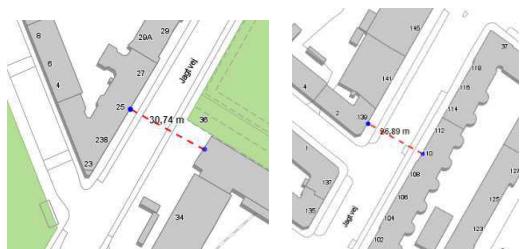
Data fra den opsatte målestation ved skolen sammenlignes i rapporterne med Miljøstyrelsens målestation på Jagtvej ca. 1 km fra forsøgsområdet. Der mangler en redegørelse for forskellene på de to måleres placering (højde over jorden og afstand fra væg), sollys, vindforhold og af, hvorvidt arealerne omkring er sammenlignelige, og hvad det betyder for vurderingen af måleresultaterne. Det er ikke oplyst, om der er brugt samme måleudstyr på begge lokationer.

Der savnes data for trafikbelastningen på de to målelokationer, herunder fordelingen på døgnet og året.

Rapportens Tabel 3 viser "en forskel på 28,9 % mellem måleren på Jagtvej og den på Nørrebro Park Skolen, hvor der er anvendt en fotokatalytisk belægning indenfor anden måleperiode fra september til og med november." Tilsvarende viser Figur 17 i rapporten "en sammenligning af NOx niveauerne på Jagtvej (rød) og Nørrebro Park Skolen (blå)." Da der ikke er gennemført målinger forud for påføring af NOxOFF, kan målingerne efter forvaltningens vurdering ikke bruges til vurdering af, om der er sket et fald i NOx-koncentrationen.

I rapporterne anføres det, at: "Der kører ca. samme antal biler forbi måleren på Jagtvej og Nørrebro Park skolen. Dog er der 4 spor til biler omkring bilerne på Jagtvej modsat 2 spor på Jagtvej ved Nørrebro Park Skolen. Det gør, at der er mere canyon effekt ved Nørrebro Park Skolen end ved Jagtvej måleren." Det konkluderes på denne baggrund, at koncentrationen af NOx burde være højst ved skolen, fordi der er flere biler per vejbane og luften mellem husfacaderne har sværere ved at blive ført bort pga. den ringe afstand mellem dem (såkaldt Canyon-effekt). Forvaltningen bemærker i den forbindelse, at antallet af kørebaner er korrekt, men afstanden mellem skolens facade og den modstående husrække er 4 meter større ved skolen end ved Miljøstyrelsens målestation.

I rapporterne angives det, at luftforureningen ved skolen burde være højere, end den faktisk er, og at årsagen til den lavere NOx-koncentration er anvendelsen af NOxOFF. Forvaltningen vurderer, at de anførte måledata ikke er anvendelige til at påvise, hvorvidt NOxOFF har haft en positiv påvirkning af NOx-forureningen, idet Googlebilens målinger af NOx-forureningen viser, at NOx-forureningen var lavere ved skolen end ved Miljøstyrelsens målestation allerede før forsøget, se nedenfor.



Figur 1 Brede mellem facader ved hhv. skolen og ved Miljøstyrelsens målestation på Jagtvej

Bilag 1

Derudover bemærker forvaltningen, at der ikke findes et kort/luftfoto, som viser den eksakte placering af de to centrale målestationer i rapporterne. Der er i rapporterne vedlagt to luftfotos (fig. 15), men disse er uden angivelse af målerne. Det ene foto viser Jagtvejs Kollegium, som ligger 100 meter fra Miljøstyrelsens målestation.

Sammenfattende vurderer forvaltningen, at sammenligningen mellem den i projektet opsatte måler ved skolen og den officielle måler ikke er foretaget på et videnskabeligt grundlag. Det betyder, at det ikke er muligt at konkludere entydigt, at produktet har en positiv virkning på koncentrationen af NO_x-partikler i forsøgsområdet.

2.3.3 Sammenligning med NO_x værdier fra andre kilder

Med henblik på at kompensere for de manglende målinger før undersøgelsen og for at uddybe målingerne, der er foretaget under forsøget, er der i rapporterne sammenlignet med målinger fra andre kilder. Det anføres i rapporterne, at "*Gennemgang af NO_x værdierne på Jagtvej viser, at niveauet generelt er lavere der, hvor der er anvendt en fotokatalytisk belægning til at reducere NO_x.*" Det er forvaltningens vurdering, at dette ikke er dokumenteret.

Det angives, at "*dér viser årsmiddelværdierne, at NO₂ niveauet skulle være henholdsvis 27 og 29 µg/m³ for målestationen på den officielle målestation på Jagtvej (27) og i krydset ved Nørrebro Park Skolen (29).*" Usikkerheden på tallene er ikke oplyst, og forskellen på de to enkelttal er så lille, at forvaltningen vurderer, at de ikke er anvendelige som dokumentation for en effekt.

Rapporten *Luften på din vej* fra DCE (bilag 3, 17) bliver brugt som reference, men den er baseret på beregning af luftens og forureningens spredning udover København. Den tager udgangspunkt i konkrete målinger foretaget andre steder i København. Det betyder, at fejlmarginen er stor og ukendt.. Det er derfor forvaltningens vurdering, at rapporten *Luften på din vej* ikke kan anvendes som sammenligningsgrundlag i forhold til de konkrete målinger på Jagtvej eller til belysning af NO₂-forureningens niveauer før og efter påføring af NO_xOFF på Jagtvej.

Googlebilen har målt NO₂ og andre forureningskomponenter i København i 2018-2020 (bilag 3, 14). Der er bl.a. foretaget mange og gentagne målinger på Jagtvej. I rapporterne anføres det, at, "*Googles indsamlede data bekræfter også antagelsen om, at NO_x værdierne ved den officielle NO_x målinger på Jagtvej er sammenlignelige med NO_x værdierne ved Nørrebro Park Skolen og data indikerer, at NO_x niveauet burde være højere ved Nørrebro Park Skolen.*" Det er dog forvaltningens vurdering, at Googlemålingerne snarere indikerer, at koncentrationen er højere ved Miljøstyrelsens målestation end ved skolen. Alle googlemålinger er desuden lavet før påføring af NO_xOFF.

Googles tal er tilnærmede værdier, som er baseret på et antal stikprøver på strækningen, hvorfor Google ikke angiver NO₂-koncentrationen som et absolut tal, men et interval. Det betyder, at Miljøstyrelsens, Googles og leverandørens måleværdier ikke umiddelbart kan sammenlignes.

DCE skriver på hjemmesiden om usikkerheden for 2019-data: "*I 2019 ligger beregningerne af årsmiddelværdierne inden for 0% til 27% for NO₂, -8% til 8% for PM_{2.5} og -13% til 0% for PM₁₀*" (bilag 3, 17). Som det fremgår af ovenstående, har modellen efter forvaltningens vurdering en tendens til at overvurdere NO₂ i 2019. Overvurderingen er mindst i de trafikerede gader og størst i baggrundsområderne, hvor koncentrationerne er mindst.

NO₂-værdierne er beregnet med en model og ikke målt konkret i enkeltpunkter. Usikkerheden på beregningsværdierne for NO₂ er fra 0 til +27 %, dvs. at de værdier, man ville have målt på stedet, kan være op til 27 % lavere end de beregnede værdier på kortet.

Bilag 1

I runde tal betyder det, at værdien ved skolen ligger i et interval mellem 16 og 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ og ved målestationen mellem 18 og 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Det betyder efter forvaltningens vurdering, at man ikke med sikkerhed kan vurdere, om der er forskel i koncentrationen af NO_2 på de to lokaliteter. De ovenstående beregninger er fra 2019, og siden er NO_2 -koncentrationen i luften i København faldet yderligere.

I rapporterne anføres: *"Sammenligner vi de målte data fra Nørrebro Park Skolen med data fra Årsrapport 2019 [Københavns Kommune, 2020] og 'Luften på din vej' [DCE, 2019], så kan vi se, at årgennemsnittet for Nørrebro Park Skolen var 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i 2019, hvilket er et fald fra 2018 på 10 %. Hvilket kan sammenlignes med et fald fra 2019 til 2021/22, hvor der er kommet fotokatalytiske belægninger på 32 %."*

Tallet fra 2019 stammer fra *Luften på din vej*-beregningerne (bilag 3, 17), som kan være mellem 16 og 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, jf. ovenfor. Tallet fra 2021/22 er baseret på de målinger, som er foretaget i forsøget. Da målingernes usikkerhed er ukendt, kan de efter forvaltningens vurdering ikke bruges som dokumentation på en nedgang i NO_2 -koncentrationerne ved skolen.

I rapporterne skelnes ikke mellem de kemiske betegnelser NO_x , NO og NO_2 , hvorfor der kan være tvivl om, hvad der konkret menes i de enkelte afsnit i rapporterne.

3 Konklusion og vurdering

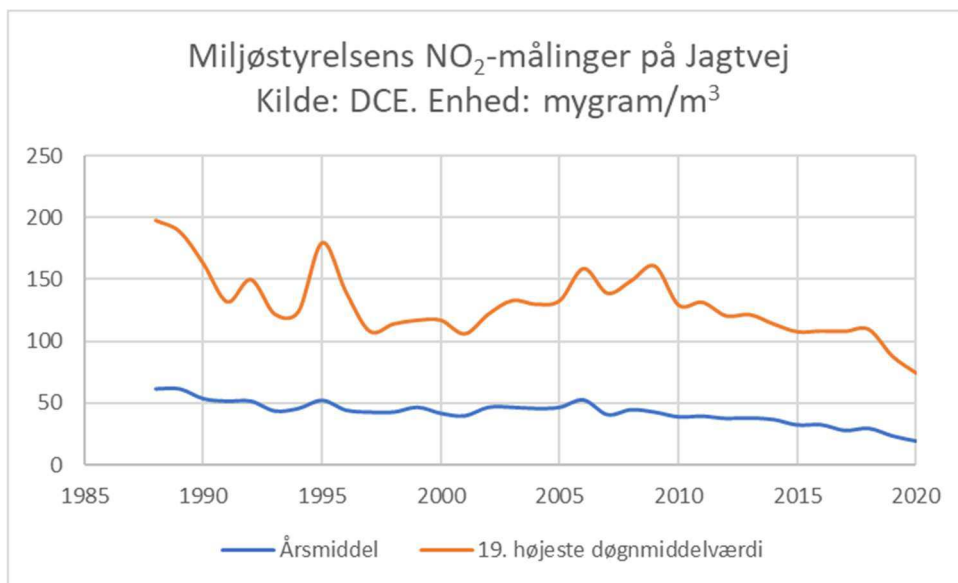
Det er i rapportens konklusion angivet, at *"Luftrensningsteknologier er nødvendige værktøjer for at mindske de økonomiske og sundhedsmæssige konsekvenser af dårlig luftkvalitet, hvilket er blevet endnu mere tydeligt efter WHO's nye anbefalinger fra september 2021, hvor grænseværdien for NO_2 er nedsat til 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$."*

WHO's nyeste retningslinje for NO_2 er 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mens WHO anbefaler et niveau på 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ engang i fremtiden. Ydermere er de 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ beregnet som gennemsnit over et helt år. WHO's anbefalede maksimumsværdi for et døgn er 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (og 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en gang i fremtiden). Alle WHO's grænseværdier er anbefalinger, som Københavns Kommune lever op til. Luften skal være så ren, at borgernes sundhed ikke belastes.

På bl.a. Københavns Kommunes hjemmeside (bilag 3, 15) fremgår det, at *"I 2017 opfylder København alle EU's grænseværdier for luftens indhold af partikler og kvælstofdioxid (NO_2)"*. Det bekræftes af Miljøstyrelsens målinger for luftforurening på Jagtvej, at indholdet af NO_2 er kraftigt og konstant faldende, og at også WHO's døgnmiddelværdier overholdes.

Figuren nedenfor viser Miljøstyrelsens måledata for NO_x og NO_2 på Jagtvej som årsmiddelværdi og 19. højeste døgnmiddelværdi:

Bilag 1



DCE/Miljøstyrelsen skriver:

"Grænseværdierne for NO₂ er fastlagt på grundlag af en helbredsmæssig vurdering.

Grænseværdierne er:

- *40 µg/m³ for årgennemsnittet*
- *200 µg/m³ for timemiddelværdien, som højst må overskrides 18 gange på et år.*

De anførte grænseværdier gælder fra 1. januar 2010." (bilag 3, 14)

De faldende NO₂-koncentrationer skyldes med overvejende sandsynlighed indførelse af EU's regler for luftforurening fra køretøjer, og at bilparken i stigende omfang lever op til disse krav sammen med indførelse af miljøzonen.

Rapporterne har ikke medtaget målingernes rådata. Det er derfor efter forvaltningens vurdering ikke muligt at vurdere årsagen til de ændringer, der konstateres.

Ren luft i København med fotokatalytiske belægninger

Kvartalsrapport (4-1)

**Udarbejdet af
Photocat A/S**

Release Date: 11-11-2021

Version 01-21



PHOTOCAT

Forord

Denne rapport beskriver applicering af 3.000 m² kombineret asfalt og beton overflader i Københavns Kommune ved Nørrebro Park Skole samt databehandling af de første tre måneders NO_x data efter den fotokatalytiske belægning er udlagt. Informationen og behandling af data i denne rapport er tiltænkt Københavns Kommune som led i projektet omkring anvendelsen af fotokatalyse til forbedring af luftkvaliteten i byer. Rapporten er en ud af fire kvartalsrapporter til løbende afrapportering af luftkvaliteten i projektet.

Resume

I denne kvartalsrapport dokumenteres påføringen af den fotokatalytiske NO_x reducerende belægning NO_xOFF. Applikationen blev gjort d. 6. juni 2021 på Jagtvej omkring Nørrebro Park Skolen. Rapporten dokumenter, at NO_xOFF løsningen er en hurtig og let implementerbar løsning til at reducere NO_x niveauet i byrummet.

Data fra de første 3 måneder af projektet viser et signifikant lavere NO_x niveau ved Nørrebro Park Skolen med den fotokatalytiske belægning end ved den officielle NO_x måler 1 km længere ude af Jagtvej.

Sammenlignes måledata fra de første 3 måneder ses en reduktion på 16 % og sammenlignes det med data fra Årsrapport 2019, Ren luft på din vej (2019 målinger) og Googles NO_x målinger fra 2018-2020, så tyder det på, at dette tal er et underestimat af den effekt den fotokatalytiske belægning har haft på luftkvaliteten ved Nørrebro Park Skolen.

Indholdsfortegnelse

FORORD.....	2
RESUME.....	2
INDHOLDSFORTEGNELSE.....	3
1 INTRODUKTION	4
1.1 FORMÅL.....	4
2 PROJEKT 'NØRREBRO PARK SKOLE'	6
2.1 LOKATION.....	6
2.2 MÅLEPROGRAM.....	6
2.2.1 <i>Online data</i>	7
2.3 PÅFØRING AF FOTOKATALYTISK BELÆGNING.....	10
2.4 NOx MÅLINGER FØRTE KVARTAL	13
2.4.1 <i>Data Cleaning</i>	13
2.4.2 <i>Sammenligning med officielle NOx måler på Jagtvej</i>	15
2.4.3 <i>Sammenligning med NOx værdier fra andre kilder</i>	17
3 KONKLUSION	21
4 REFERENCER	22

1 INTRODUKTION

Fotokatalyse er en katalytisk proces, hvorved der anvendes et katalytisk materiale, som aktiveres ved hjælp af lys. Når katalysatoren aktiveres, er den i stand til at oxidere organisk materiale samt uorganiske stoffer såsom NO_x. Denne oxidation medfører, at man ved brug af den fotokatalytiske proces kan fjerne giftige luftbårne stoffer som NO_x og oxidere dem til ufarlige mineralske materialer, hvor det i tilfældet med NO_x vil blive oxideret til nitrat.

Den fotokatalytiske proces er meget sammenlignelig med processen i en bilkatalysator. I bilkatalysatoren opsamles den NO_x, der dannes fra bilens forbrændingsmotor. Denne NO_x reduceres til N₂ vha. en katalysator og anvender varme som energikilde. I den fotokatalytiske proces omdannes NO_x til nitrat, når NO_x gassen rammer fotokatalysatoren og hvor der er lys til stede som energikilde. Begge processer er katalytiske processer til fjernelse af NO_x, hvor den store forskel ligger i energikilden, som anvendes; varme til bilkatalysatoren og dagslys til fotokatalysatoren. Den fotokatalytiske proces forløber derfor udelukkende med naturens egen ressourcer i form af solen som energikilde, hvilket også giver udslag i den miljømæssige profil. En LCA udarbejdet for den fotokatalytiske teknologi, som anvendes i dette projekt, viser en 100 gange miljømæssig gevinst ved at fjerne NO_x fotokatalytisk sammenlignet med den miljømæssige belastning ved at producere materialet og bortskaffe det [Bisinella et al., 2021]. Samme studie viser en besparelse på 10 kg CO₂ for hvert kg NO_x fjernet sammenlignet med en bil katalysator.

Luftrensningsteknologier er nødvendige værktøjer for at mindske de økonomiske og sundhedsmæssige konsekvenser af dårlig luftkvalitet [Hoek et al., 2002] [Environmental Audit, 2009], hvilket er blevet endnu mere tydeligt efter WHO's nye anbefalinger fra september 2021, hvor grænseværdien for NO₂ er nedsat til 10 µg/m³ [World Health Organization, 2021]. I det lys har udviklingen af NO_x fjernelsesstrategier været et centralpunkt [Skalska et al., 2010]. Fotokatalyse med katalysatoren titanium dioxid, TiO₂, som blev opdaget af Fujishima og Honda [Fujishima and Honda, 1972], [Fujishima et al., 2000], [Fujishima and Zang, 2006], er en billig og hurtig implementerbar metode til fjernelse af NO_x og andre forureningsstoffer såsom SO_x og VOC'er [Frank et al., 1972], [Wang and You, 2016], [Liu et al., 2005], [Hao et al., 2016], [Besov and Vorontsov, 2008]. Et nyligt publiceret review studie viser også fotokatalyse som en lovende teknologi til NO_x reduktion i byer, hvor studiet gennemgår de seneste 15 års forsøg med større dokumenterede test i verdens storbyer [Pedersen et al., 2021].

1.1 Formål

I dette projekt udbudt af Københavns Kommune anvendes fotokatalytiske belægninger på et område omkring Nørrebro Park Skolen i København. Formålet med projektet er at teste anvendelse af fotokatalytisk belægning på et større areal og se på luftkvaliteten løbende over 12 måneder.

Photocat A/S står for rengøring af de udvalgte overflader, samt påføring af den fotokatalytiske belægning. CK Environment står for løbende NO_x målinger i projektet inklusiv opsætning af måleudstyr, kalibrering og validering af NO_x data.

Hovedformålene i projektet er:

- Implementer den fotokatalytiske NO_xOFF teknologi på befærdet areal i København.
- Monitorere luftkvaliteten omkring Nørrebro Park Skolen.

-
- Dokumenter og rapporter luftkvaliteten omkring Nørrebro Park Skolen i 12 måneder delt op i 4 kvartalsrapporter.

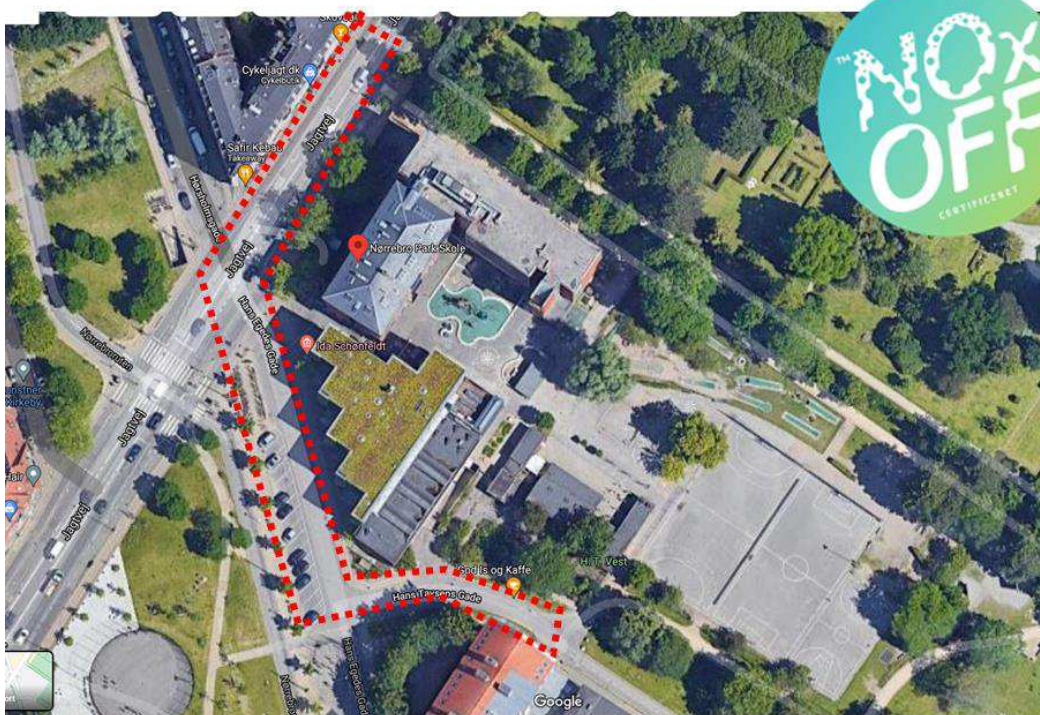
2 PROJEKT 'NØRREBRO PARK SKOLE'

Nørrebro Park Skolen var udvalgt som lokation til at få behandlet de omkringliggende arealer med en fotokatalytisk belægning. I alt 3.000 m² belægning bestående af både asfaltbelægning og beton fortovsfliser. I projektet var inkluderet rensning af overfladerne før påføring af den fotokatalytiske belægning.

Projektet er et såkaldt efterbehandlingsprojekt, hvor de eksisterende overflader levetidsforlænges ved rensning samt behandling af den fotokatalytiske belægning.

2.1 Lokation

Nørrebro Park Skolen i København ligger lige op ad den befærdede Jagtvej på Nørrebro. Jagtvej har installeret en officiel NOx måler ca. 1 km længere ud ad Jagtvej. Den anvendes som referencepunkt til de i projektet målte NOx værdier.



Figur 1. Oversigt billede af Nørrebro Park Skole fra Google Maps.

Arealet rundt om Nørrebro Park Skolen blev opmålt til ca. 2.500 m² asfalt delvist beliggende på Jagtvej og delvist beliggende på den tilstødende Hans Egede Gade, som går fra Jagtvej og ind forbi skolen. Derudover blev der inkluderet i alt ca. 500 m² beton fortovsfliser, delvist beliggende på begge sider af Jagtvej, samt langs Hans Egede Gade op langs indgangsfacaden på Nørrebro Park Skolen. På ovenstående luftfoto er de omtalte arealer markeret med rød.

2.2 Måleprogram

Som tilvalg til påføringen af den fotokatalytiske belægning ønskede Københavns Kommune en målepakke til at dokumentere luftkvaliteten og NOx indholdet i luften omkring Nørrebro Park Skolen i en periode på 12 måneder efter den fotokatalytiske behandlingen.

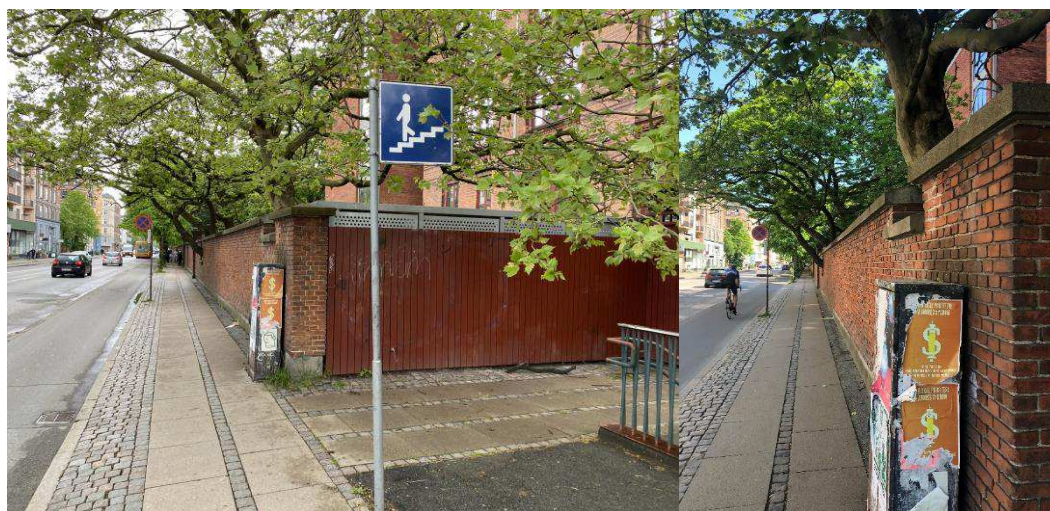
C.K. Environment A/S anvendes til både opsætning og idriftsættelse inden påføringen af den fotokatalytiske belægning samt til opsamling og validering af data og upload af data til skyen til nem adgang under forsøgsperioden.

Måleprogrammet var designet til at måle NO_x (NO₂ og NO) nær Jagtvej og i nærheden af Nørrebro Park Skolen. Derudover bliver meteorologiske parameter også målt og monitoreret. Firmaet C.K. Environment A/S, som er eksperter i måling og monitorering af luftbårne stoffer såsom NO_x, er ansvarlig for måling af NO_x koncentrationer i real time, kalibrering af måler, opsamling og validering af data.

Efter opsamling og validering af data bliver de rensset (outliers og missing data) og sammenlignet med de officielle målinger af NO_x fra Jagtvej.

NO and NO_x bliver målt kontinuerlig hvert minut med et ECOPhysics chemiluminescent analyse apparat (Eco Physics CLD 66). De metrologiske data (vindhastighed, vindretning, luftfugtighed, temperatur og atmosfærisk tryk) indsamles automatisk med en vejstation (AWS), som er installeret ovenpå NO_x måleren.

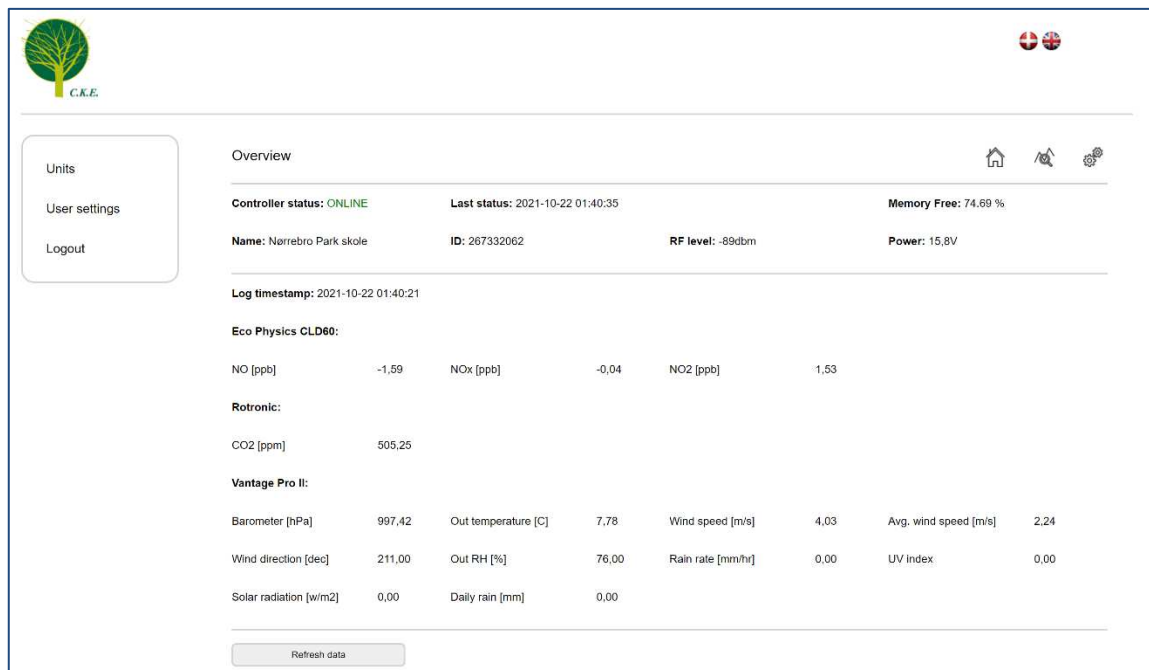
NO_x måleren er installeret i et aflåst skur på skolens område. Der suges luft ind gennem et rør, som er placeret i ca. 2 meters højde på muren, der grænser op til Jagtvej. Opsætningen af både NO_x måler og vejstation kan se på nedenstående billeder.



Figur 2. Placering af NO_x måler på Jagtvej. Der suges luft ind af metalrøret over muren.

2.2.1 Online data

De opsamlede data fra NO_x måleren logges online. 24 timers data opsamles og uploades herefter. De loggede data kan derfor ses med 24 timers forsinkelse på en til forsøget designet platform af C.K. Environment, se nedenstående screenshot.



Figur 3. Screenshot af online data platform.

Data kan tilgås på følgende adresse:

<https://www.fieldit.dk/NEW/>

Med følgende login detaljer:

UserID: 202122XXXX
User Login: Photocat
User Password: XXXX

På den online platform kan data også visualiseres løbende ved brug af det indbyggede værktøj, se eksempel på nedenstående figur.



Figur 4. Screenshot af online data.

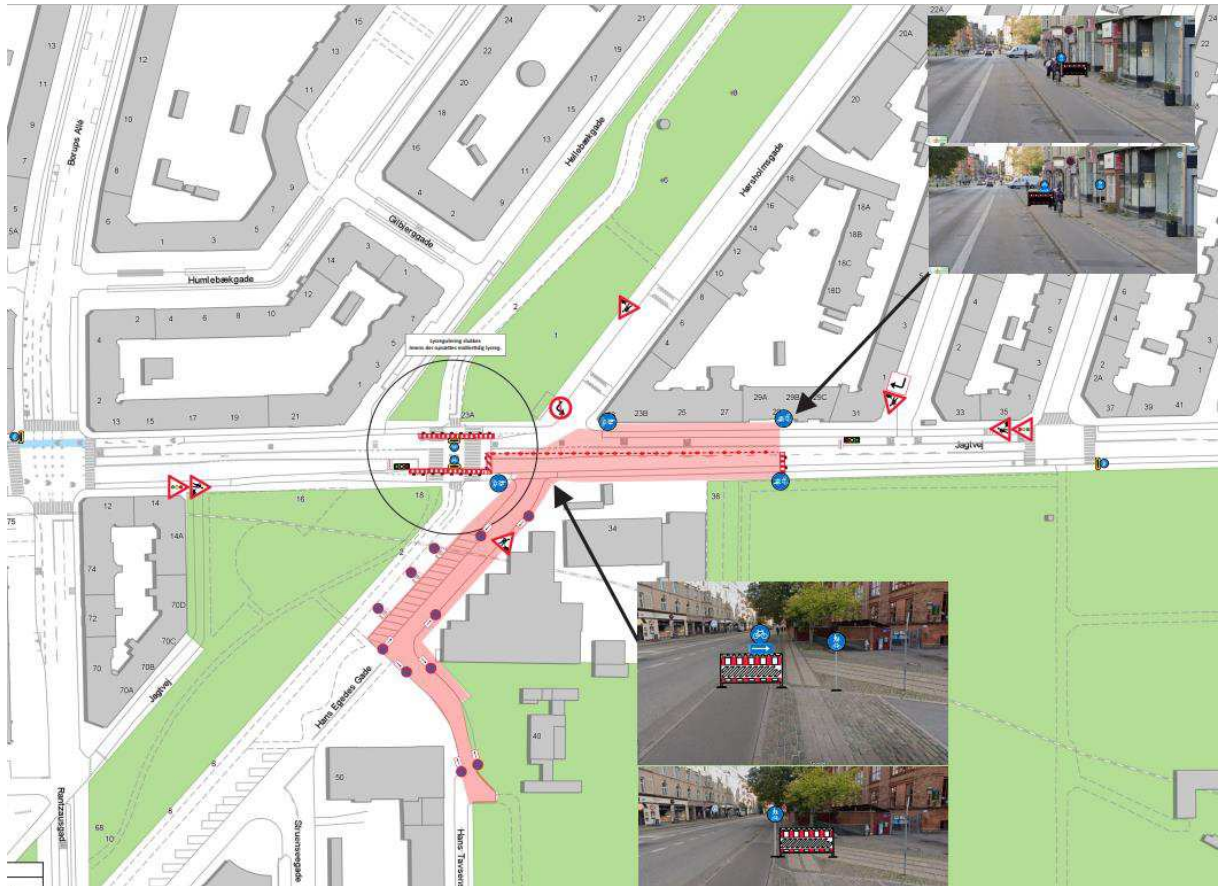
Udførte opgaver som er gjort i måleperioden dokumenteres og uploades i Google sheet, hvor kalibrering og tilsyn med apparatet også er dokumenteret. Se nedenstående screenshot af rapport input fra første måleperiode (første kvartal).

Analyseudstyr på Nørrebro Park Skole										
Fil Rediger Se Indsæt Formater Data Værktøjer Tilføjelser Hjælp										
Kun visning										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
	Dato	Time	Event	Nul	Nul målt før	Span gas	span målt før	Span justeret	Certifikat	Initialer
3	02/06/2021	12.00	Kalibreret på værksted	Ja		1540 ppb		1540		hn
4	03/06/2021	12.30	Udstyr opsat og kontrolleret							sn/hn
5	03/06/2021	12.30	Kalibreret			750 ppb	545 ppb	Nej		sn/hn
8	03/06/2021	12.45	Systemrespons (spangas påført ved probeindgang)			750 ppb	540 ppb			sn/hn
7	04/06/2021	08.00	WEB protal er oppe at køre og data kan hentes							JB
8	25/06/2021	09.00	Fejl E-03. PLT over heating.							HN
9	01/07/2021	14.00	Fejl medling på vejr station.							HN
10	02/07/2021	10.30	Kalibrering på adressen			1505 ppb	1271 ppb	1505 ppb	96372007001	HN
11	12/07/2021	10.00	Kontrol af kalibrering. Ingen justering.			1505 ppb	1512 ppb	ikke justeret.	96372007001	HN
12	13/07/2021	08.00	kontroller til vejr station skiftet							
13	26/07/2021	09.30	Kontrol af kalibrering. Ingen justering.			1474 ppb	1474 ppb	ikke justeret.	96372007001	HN
14	11/08/2021	09.30	Kontrol af kalibrering. Ingen justering.			1460 ppb	1460 ppb	ikke justeret.	96372007001	HN
15	26/08/2021	09.00	Kontrol af kalibrering. Ingen justering.			1500 ppb	1500 ppb	ikke justeret.	96372007001	HN
16	05/10/2021	13.3	Kontrol af kalibrering. Ingen justering.			1402 ppb	1402 ppb	ikke justeret.	96372007001	HN
17	18/10/2021	10.30	Kontrol af kalibrering. Ingen justering.			1401 ppb	1401 ppb	ikke justeret.	96372007001	HN

Figur 5. Screenshot af online log-bog.

2.3 Påføring af fotokatalytisk belægning

Den fotokatalytiske belægning blev påført de aftalte områder søndag d. 6. juni 2021. Inden var påføringen koordineret med Københavns Kommune Teknik og Miljø samt Vej og Park. NNC stod for afspærring, skiltning samt trafikregulering, se nedenstående arbejdskitse.



Figur 6. Arbejdskitse for afspærring og skiltning, NNC Roads.

Først blev fortovet på begge sider af Jagtvej renset og efterfølgende blev fortovet foran indgangen til Nørrebro Park Skolen renset.



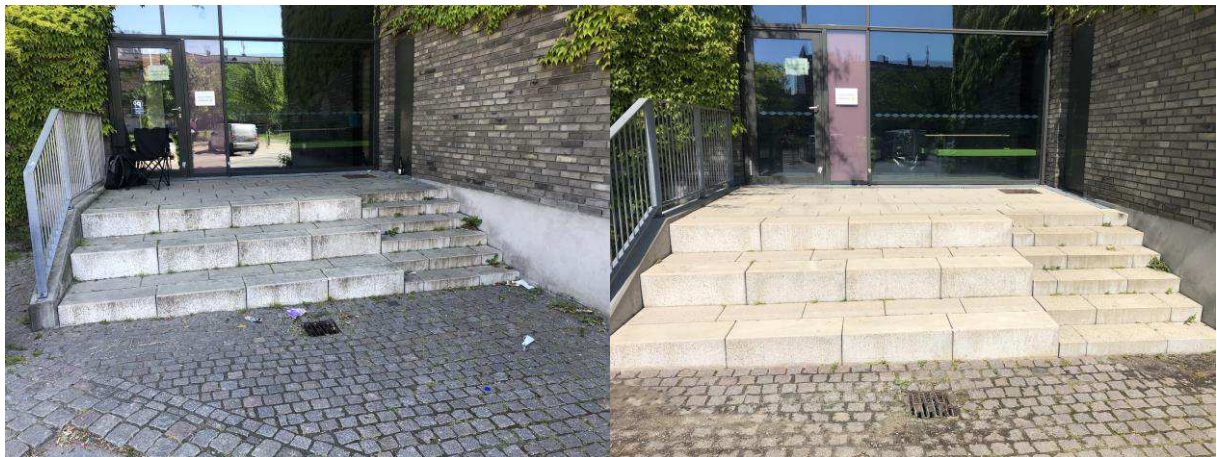
Figur 7. Afrensning af fortovsfliser.

Herefter blev den fotokatalytiske NOxOFF imprægnering til beton fortovsfliserne appliceret.



Figur 8. Applicering af NOxOFF imprægneringsvæske og fliserne mens de tørrer.

Efter ca. 30 min var fortovsfliserne tørre og der kunne åbnes for gennemgang af gående på fortovene langs Jagtvej. På nedenstående er et billede af indgangstrappen på Nørrebro Park Skolen før og efter NOxOFF behandlingen.



Figur 9. Før og efter billeder af NOxOFF behandlingen.

Efter rensnings og behandling af betonfortove blev asfalten rensed ved hjælp af en asfaltrenselastbil, som har en indbygget vandtank og som opsamler vandet efterfølgende.



Figur 10. Rensning af asfalt.

Asfalten tørrer i ca. 30 min inden NO_xOFF belægningen påføres.



Figur 11. Applicering af NO_xOFF belægning på asfalt.

Efter ca. 30 min blev Jagtvej og Hans Egede Gade åbnet for biltrafik.

2.4 NOx målinger førte kvartal

NOx analyseudstyret bliver opsat d. 3/6-2021, kalibreres og data opsamlingen af NOx data startede d. 4/6-2021. Data følges løbende af CKE og kalibreringer sker med et på forhånd defineret interval. De første data tilgås den online platform d. 5/6-2021.

Denne rapport omhandler første kvartal af data. Hvilket defineres som værende fra applikationen af den NOx reducerende belægning til d. 31/8-2021.

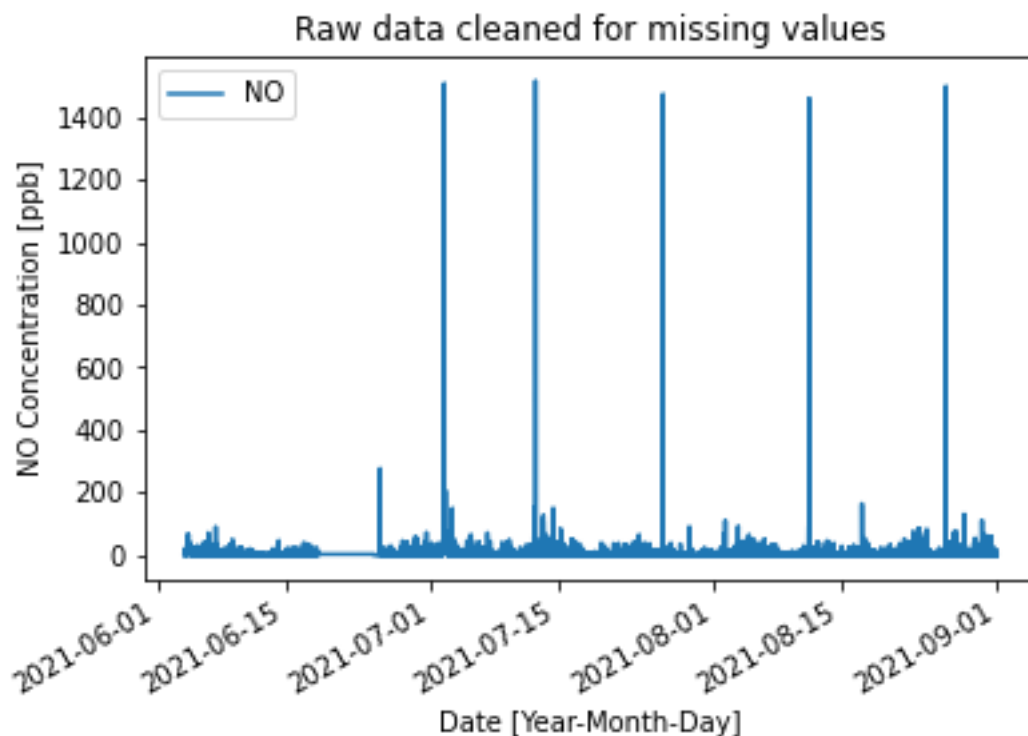
2.4.1 Data Cleaning

Data fra Nørrebro Park Skolen indlæses. I nedenstående tabel er en oversigt over rådata.

Tabel 1. Rådata fra Nørrebro Park Skolen i første kvartal.

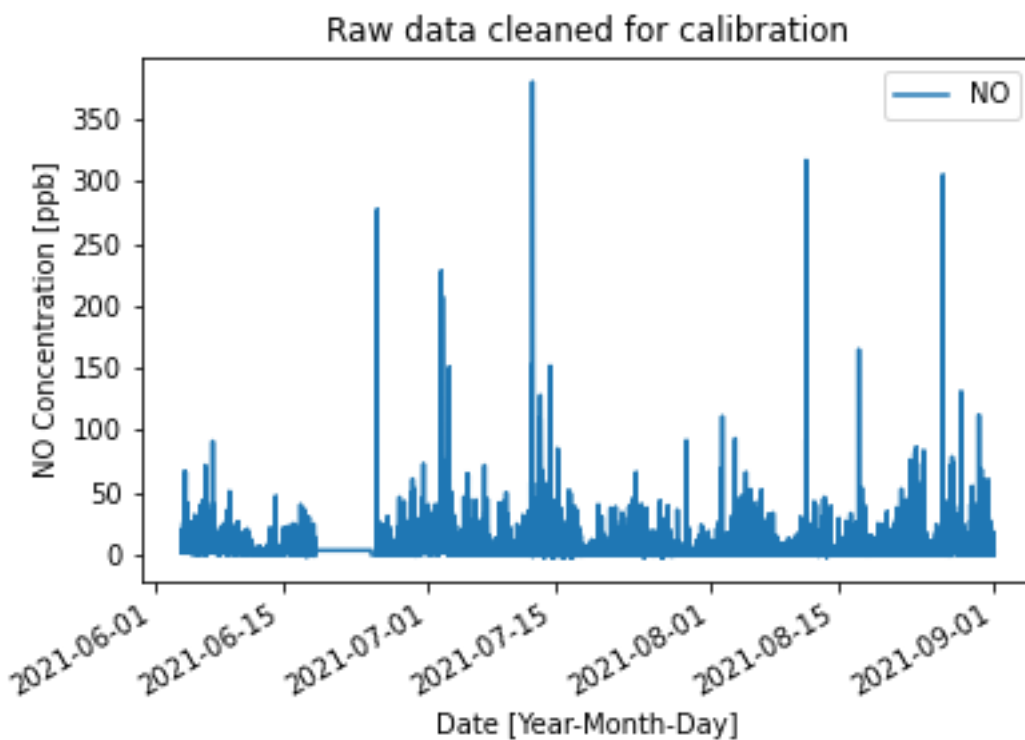
Rådata	128.112
Missing Values (NO)	852
Kolonner med data	19

Der er totalt opsamlet 2.434.128 datapunkter i første kvartal, hvorefter der er registreret 852 rækker med Missing NOx værdier. Rækkerne med Missing Values for NOx fjernes fra datasættet. På næste figur vises et plot af NOx rådata rensset for missing values.



Figur 12. NOx rådata fra Nørrebro Park Skole.

Rådata fra Nørrebro Park Skolen viser, at der 5 toppe med høje NO værdier. De 5 tidspunkter stemmer overens med kalibrering af NOx apparatet, hvor en span gas på ca. 1500 ppm NO bruges til kalibrering. NOx værdierne fra kalibreringerne fjernes fra datasættet (74 data input – 0,06 % eller ca. 74 minutters kalibrering) og det rensede datasæt kan ses på nedenstående figur.



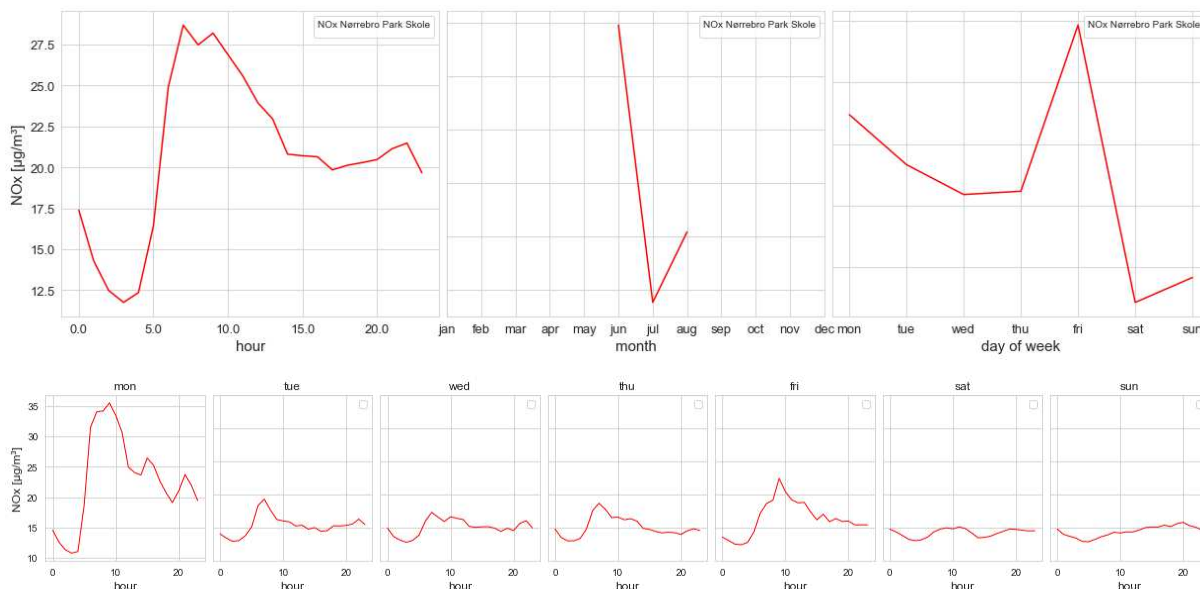
Figur 13. NOx rådata renset fra NOx kalibreringsværdier.

I den følgende tabel er gennemsnitsværdier for de rensede NO, NO₂ og NO_x data i måleperioden.

Tabel 2. Gennemsnitsværdier for NO, NO₂ og NO_x i første kvartal.

NOx værdier 4/6-31/8-2021	
NO [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	4,7
NO ₂ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	15,8
NO _x [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	20,6

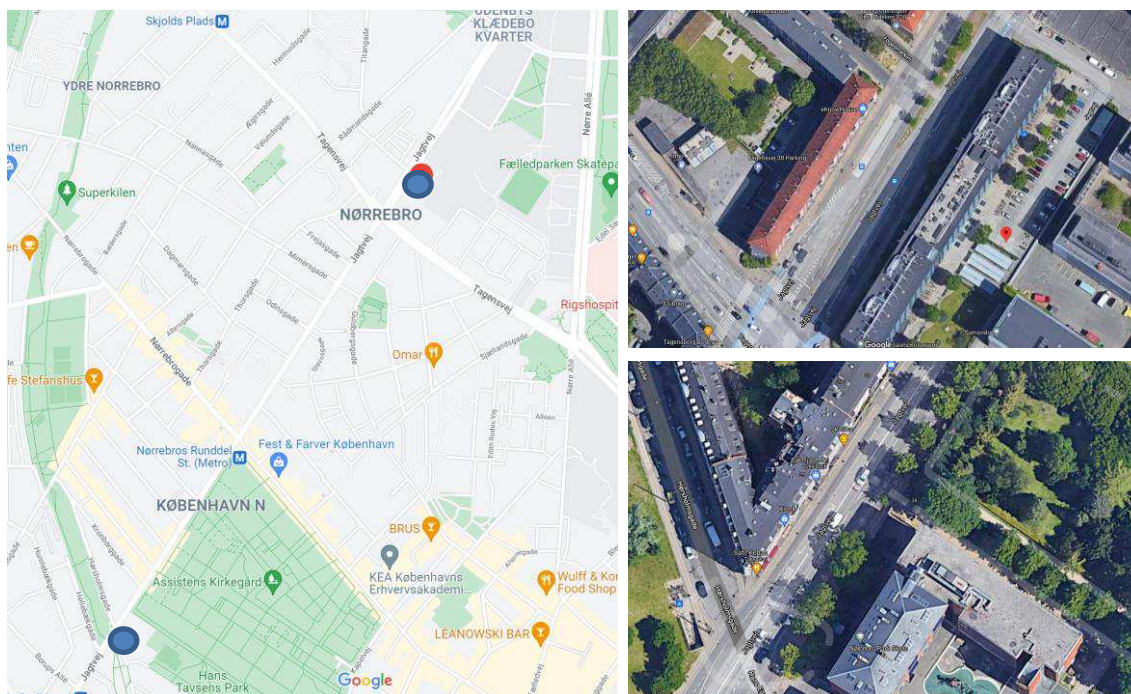
Analyseres der på NO_x niveauerne ved Nørrebro Park Skolen, så viser nedenstående figur, at der generelt er højest NO_x værdier om morgenen fra 6 til 10, hvor myldretrafikken er højest, hvilket også er der børnene møder ind på Nørrebro Park Skolen. Der ses også et fald fra juni måned til august. Endeligt kan det ses, at NO_x værdierne er højest mandage og fredag, mens værdierne i weekenden er markant lavere.



Figur 14. Time-, måneds- og dag på ugen visninger af NOx niveauet ved Nørrebro Park Skolen.

2.4.2 Sammenligning med officielle NOx måler på Jagtvej

Til at sammenholde de målte værdier fra Nørrebro Park Skolen, så anvendes de officielle NOx data fra NOx måleren på Jagtvej (1257 – gadestation). Den officielle NOx måler ligger mellem Tagensvej og Arresøgade ca. 1 km i afstand fra Nørrebro Park Skolen. På nedenstående figur ses placeringen af de 2 målere, samt billeder af omgivelserne.

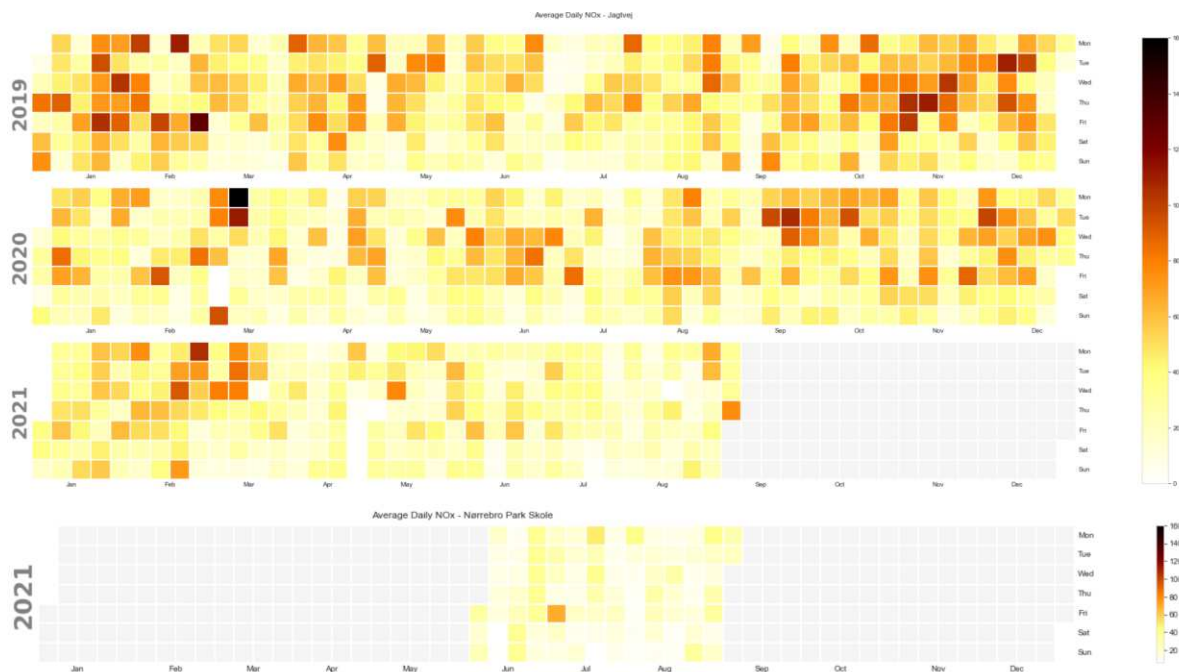


Figur 15. Placering af NOx måler på Jagtvej og Nørrebro Park Skolen, samt Google Map billeder.

De to NOx målere ligger begge på Jagtvej med ca. 1 km afstand. Der kører ca. samme antal biler forbi måleren på Jagtvej og Nørrebro Park skolen. Dog er der 4 spor til biler omkring bilerne på Jagtvej modsat 2 spor på Jagtvej ved Nørrebro Park Skolen. Det gør, at der er mere canyon effekt ved Nørrebro Park Skolen end ved Jagtvej måleren. Observationen på stedet viser

også, at der opstår kødannelser i morgentrafikken ved lyskrydset ved Nørrebro Park Skolen. Både canyon effekten samt kødannelsen ved Nørrebro Park Skolen gør, at der som minimum må antages at være sammenlignelige NOx værdier mellem Jagtvej og Nørrebro Park Skolen. Endvidere må det antages, at NOx værdierne er højere omkring Jagtvej ved Nørrebro Park Skolen grundet canyon effekt og indsnævring af vej.

På den følgende figur er NOx værdierne fra den officielle måler på Jagtvej sammenlignet med de målte NOx værdier fra Nørrebro Park Skolen. Der er medtaget NOx værdier fra den officielle NOx måler fra Jagtvej fra 2019 og til og med 31/8-2021. Disse værdier er sammenlignet med de målte værdier fra Nørrebro Park Skolen i et heat map plot.



Figur 16. Heat map af NOx værdier fra Jagtvej (3 øverste) og Nørrebro Park Skolen (nederste).

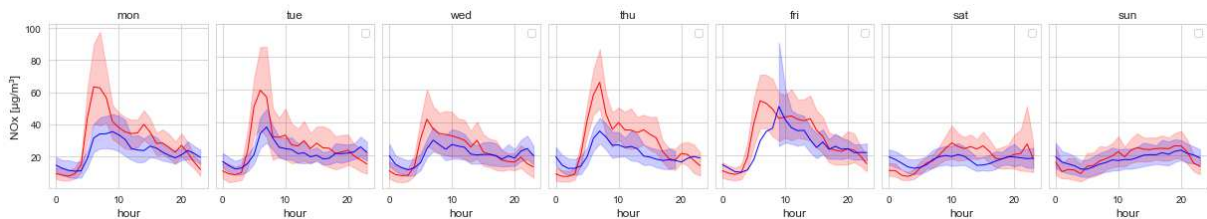
Sammenlignes NOx værdierne fra Jagtvej fra 2019 til 2021, så ses der umiddelbart en nedgang i NOx i 2021. Det skyldes corona lock-down og den deraf følgende nedgang i biltrafik i København. Sammenlignes perioden d. 4/6-2021 til d. 31/8-2021 for Jagtvej og Nørrebro Park Skolen, så ses det, at heat map for Nørrebro Park Skolen er lysere end for Jagtvej, hvilket indikerer, at NOx værdierne fra Nørrebro Park Skolen er lavere end på Jagtvej. Det bekræftes når gennemsnitsværdierne for de to målestationer sammenholdes, se nedenstående tabel.

Tabel 3. NOx værdier for Jagtvej og Nørrebro Park Skolen fra d. 4/6-2021 til d. 31/8-2021.

Målestation	NOx [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Jagtvej	24,6
Nørrebro Park Skolen	20,6
Forskel	4,0 (16.2 % fald)

Tabel 3 viser en forskel på 16 % mellem måleren på Jagtvej og den på Nørrebro Park Skolen, hvor der er anvendt en fotokatalytisk belægning.

Sammenlignes dags gennemsnits af NO_x værdierne på henholdsvis Jagtvej og Nørrebro Park Skolen ses også visuelt, at værdierne ved Nørrebro Park Skolen, hvor der er fotokatalytisk belægning til at reducere NO_x, er lavere end ved Jagtvej måleren, se nedenstående figur.

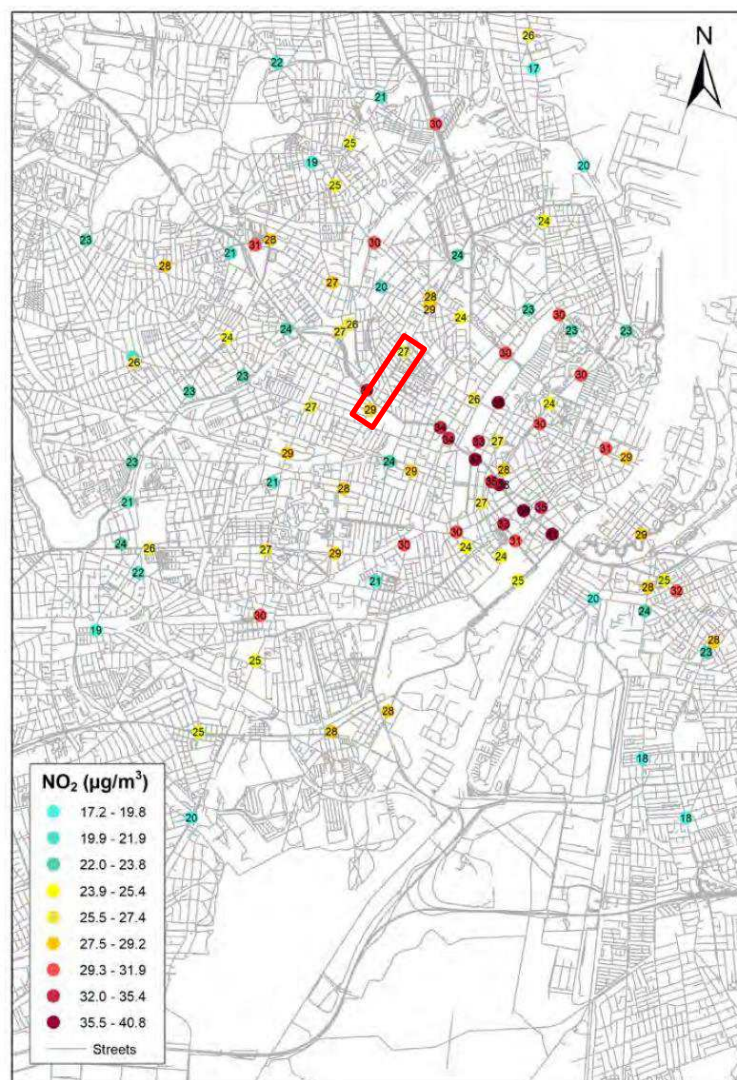


Figur 17. Sammenligning af NO_x niveauerne på Jagtvej (rød) og Nørrebro Park Skolen (blå).

2.4.3 Sammenligning med NO_x værdier fra andre kilder

Gennemgang af NO_x værdierne på Jagtvej viser, at niveauet generelt er lavere der, hvor der er anvendt en fotokatalytisk belægning til at reducere NO_x. Mere bestemt viser en sammenligning med den officielle NO_x måler på Jagtvej 16 % lavere koncentration af NO_x ved skolen med den fotokatalytiske belægning. Det selvom det må antages, at NO_x niveauet er højere ved Nørrebro Park Skolen pga. canyon effekt og indsnævring af vejen.

Kigger vi på de officielle NO_x værdier for Jagtvej og de senest tal fra årsrapport 2019 – Sundhed og Luftforurening i København [Københavns Kommune, 2020]. Der viser årsmiddelværdierne, at NO₂ niveauet skulle være henholdsvis 27 og 29 µg/m³ for målestationen på den officielle målestation på Jagtvej (27) og i krydset ved Nørrebro Park Skolen (29). Det bekræfter antagelsen om, at NO_x niveauet må antages at være højere ved Nørrebro Park Skolen end ved den officielle måler længere ude af Jagtvej. Se nedenstående kort med NO₂ fra årsrapport 2019.



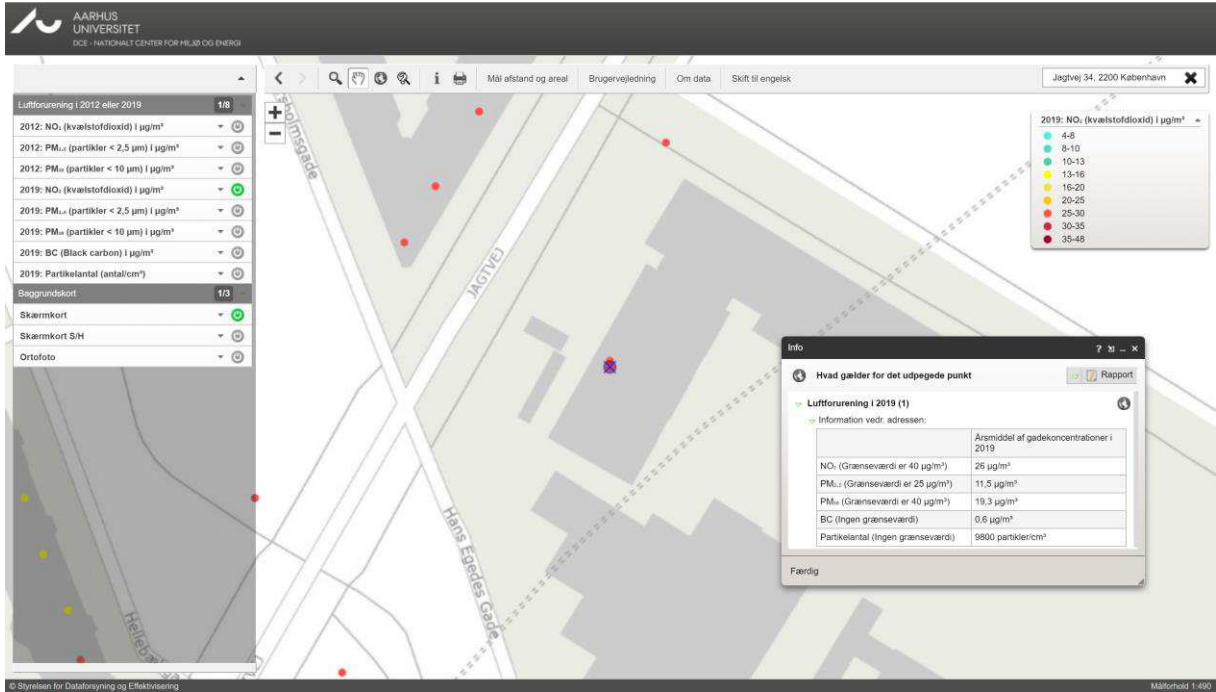
Figur 3.6. Årsmiddelværdier af NO₂ i 2018 beregnet med modelkæden DEHM, UBM og OSPM under Det nationale overvågningsprogram for luftkvalitet. Tallene i prikkerne er afrundede heltal for koncentrationen. Enhed µg/m³.

Figur 18. Figur fra årsrapport 2019 om NO₂ middelværdier i Kbh fra 2018. Jagtvej med rød markering.

Sammenligner vi de målt data fra Nørrebro Park Skolen med data fra Årsrapport 2019 [Københavns Kommune, 2020] og 'Luften på din vej' [DCE, 2019], så kan vi ses, at årsgennemsnittet for Nørrebro Park Skolen var 26 µg/m³ i 2019, hvilket er et fald fra 2018 på 10 %. Hvilket kan sammenlignes med et fald fra 2019 til 2021, hvor der er kommet fotokatalytiske belægninger på 39 %.

Tabel 4. Sammenligning af NO₂ tal for 2018, 2019 og 2021.

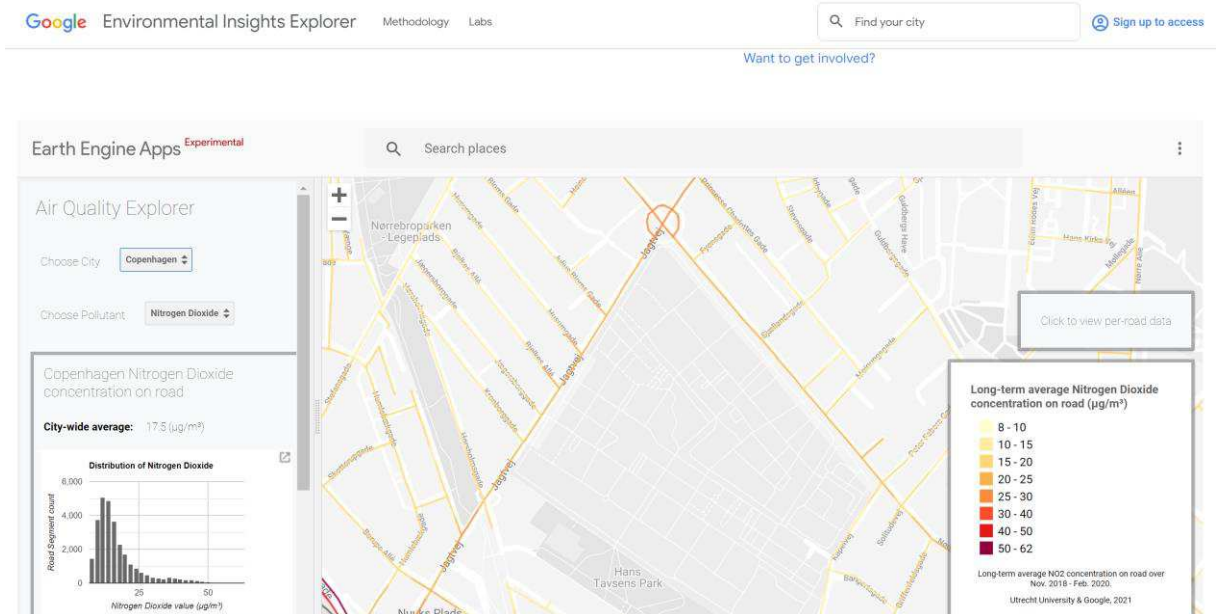
Målestation	2018 (Årsgn.snit)	2019 (Årsgn.snit)	2021 (3 måneder)
Nørrebro Park Skolen NO ₂ [µg/m ³]	29	26	15,8



Figur 19. Screenshot af Jagtvej NO₂ data fra 'Luften på din vej'.

En sammenligning af NO₂ tallene fra 2018 og 2019 for Nørrebro Park Skolen og for de nye målte data fra 2021, ses størst nedgang ved Nørrebro Park Skolen efter installation af den fotokatalytiske belægning. Dog kan tallene ikke direkte sammenlignes, da der sammenlignes årsmiddelværdier for 2018 og 2019 med en periode på 3 måneder for 2021.

Endelig kan de målte værdier sammenlignes med Googles indsamling af NO_x data fra København fra November 2018 til Februar 2020 [Google, 2020].



Figur 20. Screenshot af Jagtvej NO₂ data fra Googles NO_x indsamling i København.

Googles indsamling af NO_x data fra Jagtvej viser, at niveauet omkring Nørrebro Park Skolen ligger i intervallet 25-30 µg/m³, og målingerne indikerer også, at niveauet stiger ned mod lyskrydset ved Nørrebro Park Skolen og mere sandsynlig er i niveauet 30-40 µg/m³.

Googles indsamlede data bekræfter også antagelsen om, at NO_x værdierne ved den officielle NO_x målinger på Jagtvej er sammenlignelige med NO_x værdierne ved Nørrebro Park Skolen og data indikerer, at NO_x niveauet burde være højere ved Nørrebro Park Skolen.

Ved at sammenligne Googles opsamlede data med de i projektet målte NO_x data fra Nørrebro Park Skolen, ses et stort fald i NO₂ på mere 30-50 % i 2021 efter implementering af de fotokatalytiske belægning sammenlignet med gennemsnitsværdien fra 2018 til 2020. Studier fra Frederiksberg viste en corona effekt med et fald i NO_x på 15 % for Jagtvej fra 2019 til 2020 [Dahl et al., 2021]. Om der stadig er en corona effekt i 2021 fra juni til september kan diskuteres, samt det bør nævnes, at tallene for Nørrebro Park Skolen er for en 3 måneders periode inklusiv ferieperiode.

3 KONKLUSION

Luftrensningsteknologier er nødvendige værktøjer for at mindske de økonomiske og sundhedsmæssige konsekvenser af dårlig luftkvalitet, hvilket er blevet endnu mere tydeligt efter WHO's nye anbefalinger fra september 2021, hvor grænseværdien for NO₂ er nedsat til 10 µg/m³.

Konklusionerne, efter de første 3 måneder af projektet Ren luft med fotokatalytiske belægninger i København, er, at det er muligt hurtigt at implementere fotokatalytiske belægninger som en efterbehandling på en af de mest befærdede veje i København til fjernelse af NO_x i byrummet.

Data fra projektet har også vist et signifikant lavere NO_x niveau ved Nørrebro Park Skolen med den fotokatalytiske belægning end længere oppe af Jagtvej ved den officielle måler, hvor det antages at niveauet ved Nørrebro Park Skolen burde være højere grundet canyon effekt og indsnævring af vej.

Sammenlignes måledata fra de første 3 måneder ses en reduktion på 16 % og sammenlignes det med data fra Årsrapport 2019, Ren luft på din vej (2019 målinger) og Googles NO_x målinger fra 2018-2020, så tyder det på, at dette tal er et underestimat af den effekt den fotokatalytiske belægning har haft på luftkvaliteten ved Nørrebro Park Skolen.

4 REFERENCER

- Besov, A. S. and Vorontsov, A. V., "Fast elimination of organic airborne compounds by adsorption and catalytic oxidation over aerosol TiO₂," *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 15, pp. 2598–2600, 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2008.07.018.
- Bisinella, V. , Dahl, L. , Jensen, H. , Mikkelsen, T. and Christensen, T. (2021) Environmental Profile of NO_x Reduction by a Photocatalytic Surface Coating and a Vehicle Catalytic Converter. *Journal of Environmental Protection*, **12**, 590-623. doi: [10.4236/jep.2021.129037](https://doi.org/10.4236/jep.2021.129037).
- Environmental Audit and Committee, "Air Quality- Fifth report of session 2009-2010 (Volume I)," *Strategy*, 2009.
- Dahl, L., Jensen, H., Bigi, A., Ghermandi G., Photocatalytic NO_xOFF™ technology applied on asphalt road for urban NO_x removal in Copenhagen - A solution for clean-air Agenda 2030 (2021), submitted to Journal of Clean Technologies and Environmental Policy.
- DCE – National Center for Miljø og Energi ved Aarhus Universitet. Luften på din vej. <http://lpdv.spatialsuite.dk/spatialmap>
- Frank, S. N. and Bard, A. J., "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Aqueous Solutions at TiO₂ Powder," *T. H. Wolkenstein Adv. Catal*, vol. 238, no. 2, p. 103, 1972.
- Fujishima, A. and Honda, K., "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, vol. 238, no. a, pp. 37–38, 1972, doi: 10.1038/238038a0.
- Fujishima, A., Rao, N. T., and Tryk, D. A., "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000.
- Fujishima, A. and Zhang, X., "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 5–6, pp. 750–760, 2006, doi: 10.1016/j.crci.2005.02.055.
- Google Environmental Insights Explorer (2021). NO_x niveauet i København fra November 2018 til Februar 2020. <https://insights.sustainability.google/labs/airquality>
- Hao, X., Hou, G. , Zheng, P., Liu, R. and Liu, C., "H₂S in-situ removal from biogas using a tubular zeolite/TiO₂ photocatalytic reactor and the improvement on methane production," *Chem. Eng. J.*, vol. 294, pp. 105–110, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.02.098.
- Hoek, G., Brunekreef, B., Goldbohm, S., Fischer, P., and Van Den Brandt, P. A., "Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: A cohort study," *Lancet*, vol. 360, no. 9341, pp. 1203–1209, 2002, doi: 10.1016/S0140-6736(02)11280-3.
- Københavns Kommune, Sundheds- og Omsorgsforvaltning, februar 2020. Sundhed og luftforurening i København, Årsrapport 2019
- Liu, H., Lian, Z., Ye, X. and Shanguan, W., "Kinetic analysis of photocatalytic oxidation of gas-phase formaldehyde over titanium dioxide," *Chemosphere*, vol. 60, no. 5, pp. 630–635, 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.039.

-
- Pedersen, P. D., Lock, N., Jensen, H. (2021). Removing NO_x Pollution by Photocatalytic Building Materials in Real- Life: Evaluation of Existing Field Studies. *Journal of Photocatalysis*, Vol 2, Issue 2. **DOI** : [10.2174/2665976X02666210308151731](https://doi.org/10.2174/2665976X02666210308151731)
- Skalska, K., Miller, J. S., and Ledakowicz, S., “Trends in NO_x abatement: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 408, no. 19, pp. 3976–3989, 2010, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.06.001.
- Wang, H. and You, C., “Photocatalytic removal of low concentration SO₂ by titanium dioxide,” *Chem. Eng. J.*, vol. 292, pp. 199–206, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.02.017.
- World Health Organization. (2021). WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide: executive summary. World Health Organization.
<https://apps.who.int/iris/handle/10665/345334>. License: CC BY-NC-SA 3.0 IGO

Ren luft i København med fotokatalytiske belægninger

Kvartalsrapport (4-2)

**Udarbejdet af
Photocat A/S**

Release Date: 18-03-2022

Version 01-22



PHOTOCAT

Forord

Denne rapport beskriver opsamling af NO_x data ved Nørrebro Park Skole samt databehandling af andet kvartals NO_x data. Informationen og behandling af data i denne rapport er tiltænkt Københavns Kommune som led i projektet omkring anvendelsen af fotokatalyse til forbedring af luftkvaliteten i byer. Rapporten er nummer to ud af fire kvartalsrapporter til løbende afrapportering af luftkvaliteten i projektet.

Resume

Data fra andet kvartal måleperiode af projektet viser et signifikant lavere NO_x niveau ved Nørrebro Park Skolen med den fotokatalytiske belægning end ved den officielle NO_x måler 1 km længere ude af Jagtvej. Forskellen er tilmed blevet større end i de første 3 måneder.

Sammenlignes måledata fra andet kvartal måleperiode ses en reduktion på 28,9 % og sammenlignes det med data fra Årsrapport 2019, Ren luft på din vej (2019 målinger) og Googles NO_x målinger fra 2018-2020, så tyder det på, at dette tal er et underestimat af den effekt den fotokatalytiske belægning har haft på luftkvaliteten ved Nørrebro Park Skolen.

Indholdsfortegnelse

FORORD.....	2
RESUME.....	2
INDHOLDSFORTEGNELSE.....	3
1 INTRODUKTION	4
1.1 FORMÅL.....	4
2 PROJEKT 'NØRREBRO PARK SKOLE'.....	6
2.1.1 <i>Online data</i>	6
2.2 PÅFØRING AF FOTOKATALYTISK BELÆGNING.....	8
2.3 NOx MÅLINGER FØRTE KVARTAL	9
2.3.1 <i>Data Cleaning</i>	9
2.3.2 <i>Sammenligning med officielle NOx måler på Jagtvej</i>	11
2.3.3 <i>Sammenligning med NOx værdier fra andre kilder</i>	13
3 KONKLUSION	17
4 REFERENCER	18

1 INTRODUKTION

Fotokatalyse er en katalytisk proces, hvorved der anvendes et katalytisk materiale, som aktiveres ved hjælp af lys. Når katalysatoren aktiveres, er den i stand til at oxidere organisk materiale samt uorganiske stoffer såsom NO_x. Denne oxidation medfører, at man ved brug af den fotokatalytiske proces kan fjerne giftige luftbårne stoffer som NO_x og oxidere dem til ufarlige mineralske materialer, hvor det i tilfældet med NO_x vil blive oxideret til nitrat.

Den fotokatalytiske proces er meget sammenlignelig med processen i en bilkatalysator. I bilkatalysatoren opsamles den NO_x, der dannes fra bilens forbrændingsmotor. Denne NO_x reduceres til N₂ vha. en katalysator og anvender varme som energikilde. I den fotokatalytiske proces omdannes NO_x til nitrat, når NO_x gassen rammer fotokatalysatoren og hvor der er lys til stede som energikilde. Begge processer er katalytiske processer til fjernelse af NO_x, hvor den store forskel ligger i energikilden, som anvendes; varme til bilkatalysatoren og dagslys til fotokatalysatoren. Den fotokatalytiske proces forløber derfor udelukkende med naturens egen ressourcer i form af solen som energikilde, hvilket også giver udslag i den miljømæssige profil. En LCA udarbejdet for den fotokatalytiske teknologi, som anvendes i dette projekt, viser en 100 gange miljømæssig gevinst ved at fjerne NO_x fotokatalytisk sammenlignet med den miljømæssige belastning ved at producere materialet og bortskaffe det [Bisinella et al., 2021]. Samme studie viser en besparelse på 10 kg CO₂ for hvert kg NO_x fjernet sammenlignet med en bil katalysator.

Luftrensningsteknologier er nødvendige værktøjer for at mindske de økonomiske og sundhedsmæssige konsekvenser af dårlig luftkvalitet [Hoek et al., 2002] [Environmental Audit, 2009], hvilket er blevet endnu mere tydeligt efter WHO's nye anbefalinger fra september 2021, hvor grænseværdien for NO₂ er nedsat til 10 µg/m³ [World Health Organization, 2021]. I det lys har udviklingen af NO_x fjernelsesstrategier været et centralpunkt [Skalska et al., 2010]. Fotokatalyse med katalysatoren titanium dioxid, TiO₂, som blev opdaget af Fujishima og Honda [Fujishima and Honda, 1972], [Fujishima et al., 2000], [Fujishima and Zang, 2006], er en billig og hurtig implementerbar metode til fjernelse af NO_x og andre forureningsstoffer såsom SO_x og VOC'er [Frank et al., 1972], [Wang and You, 2016], [Liu et al., 2005], [Hao et al., 2016], [Besov and Vorontsov, 2008]. Et nyligt publiceret review studie viser også fotokatalyse som en lovende teknologi til NO_x reduktion i byer, hvor studiet gennemgår de seneste 15 års forsøg med større dokumenterede test i verdens storbyer [Pedersen et al., 2021].

1.1 Formål

I dette projekt udbudt af Københavns Kommune anvendes fotokatalytiske belægninger på et område omkring Nørrebro Park Skolen i København. Formålet med projektet er at teste anvendelse af fotokatalytisk belægning på et større areal og se på luftkvaliteten løbende over 12 måneder.

Photocat A/S står for rengøring af de udvalgte overflader, samt påføring af den fotokatalytiske belægning. CK Environment står for løbende NO_x målinger i projektet inklusiv opsætning af måleudstyr, kalibrering og validering af NO_x data.

Hovedformålene i projektet er:

- Implementer den fotokatalytiske NO_xOFF teknologi på befærdet areal i København.
- Monitorere luftkvaliteten omkring Nørrebro Park Skolen.

-
- Dokumenter og rapporter luftkvaliteten omkring Nørrebro Park Skolen i 12 måneder delt op i 4 kvartalsrapporter.

2 PROJEKT 'NØRREBRO PARK SKOLE'

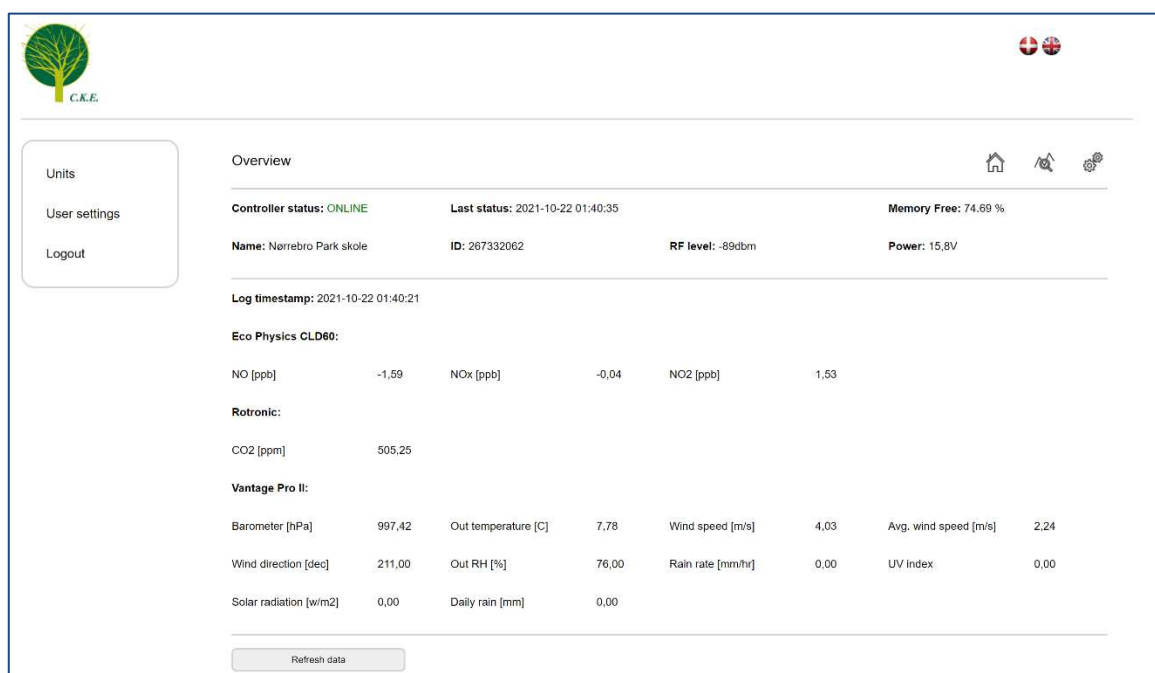
Nørrebro Park Skolen var udvalgt som lokation til at få behandlet de omkringliggende arealer med en fotokatalytisk belægning. I alt 3.000 m² belægning bestående af både asfaltbelægning og beton fortovsfliser. I projektet var inkluderet rensning af overfladerne før påføring af den fotokatalytiske belægning.

Projektet er et såkaldt efterbehandlingsprojekt, hvor de eksisterende overflader levetidsforlænges ved rensning samt behandling af den fotokatalytisk belægning.

Denne rapport omhandler data opsamlet ved Nørrebro Park Skolen i København fra d. 1/9-2021 til 30/11-2022 også betegnet andet kvartals måleperiode (Q2) og denne rapport skal ses som appendiks til den første rapport og den endelig slutrapport.

2.1.1 Online data

De opsamlede data fra NO_x måleren på Nørrebro Park skolen er hentet fra den til forsøget designet platform af C.K. Environment, se nedenstående screenshot.



Figur 3. Screenshot af online data platform.

Data kan tilgås på følgende adresse:

<https://www.fielddit.dk/NEW/>

Udførte opgaver som er gjort i måleperioden dokumenteres og uploades i Google sheet, hvor kalibrering og tilsyn med apparatet også er dokumenteret. Se nedenstående screenshot af rapport input fra anden måleperiode (andet kvartal).

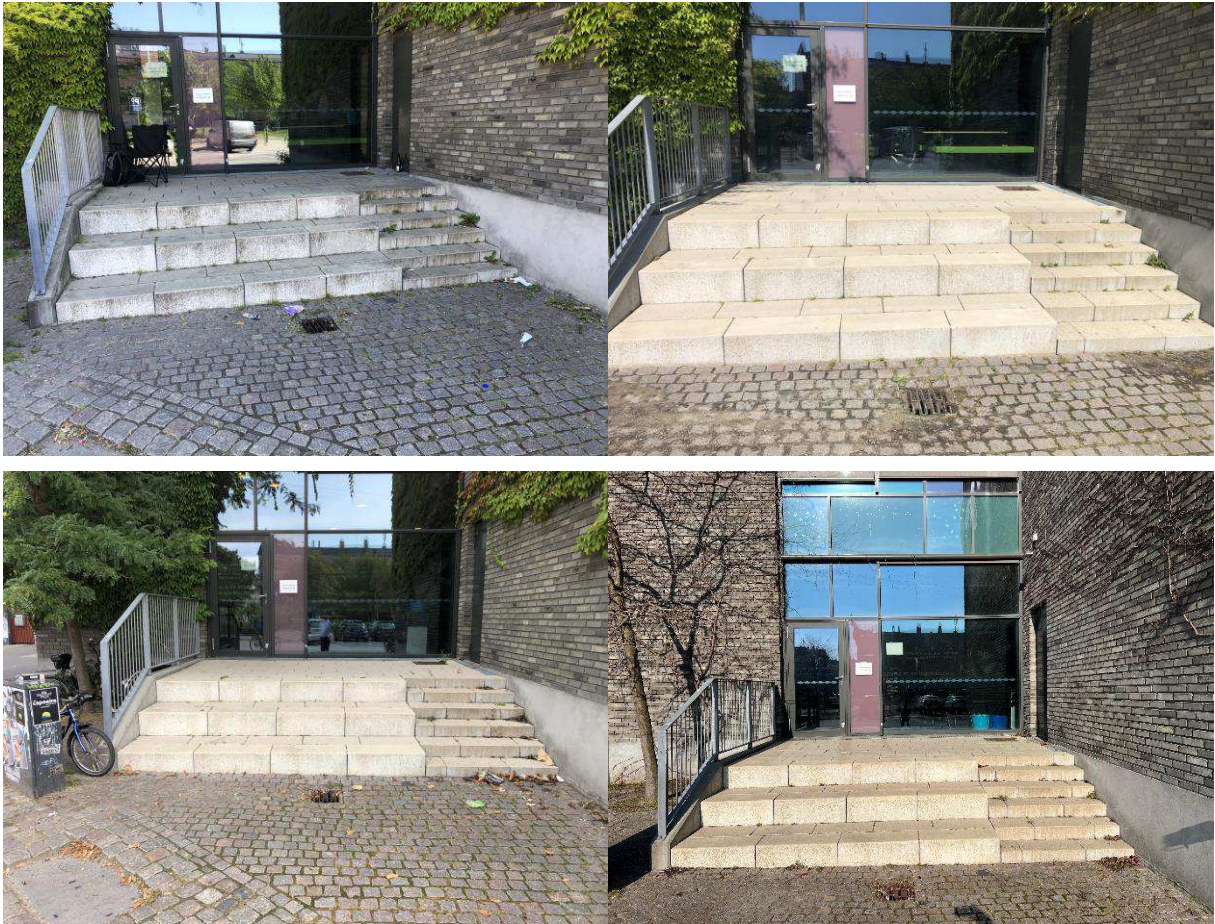
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	21-11-2021									
2	Dato	Time	Event	Nul	Nul målt for	Span gas	span målt for	Span justeret	Certifikat	Initialer
16	05-10-2021	13,3	Kontrol af kalibrering. ingen justering.			1402 ppb	1402 ppb	ikke justeret.	96372000701 HN	
17	18-10-2021	10.30	Kontrol af kalibrering. ingen justering.			1401 ppb	1401 ppb	ikke justeret.	96372000701 HN	
18	01-11-2021	13.06	Kontrol af kalibrering. blev justeret.		1360/1360 ppb.	1505 ppb	1505 ppb	Justeret.	96372000701 HN	
19	18-11-2021	10.00	Kontrol af kalibrering. ingen justering.			1540 ppb	1540 ppb	ikke justeret.	96372000701 HN	
20	21-11-2021	10.30	Har slukket for begge ventilator, måler kom med fejl. for kold.							
27										
28										
29										
30										
31		SI								
32										
33										
34										
35										
36										
37										
38										
39										
40										
41										
42										
43										
44										
45										
46										
47										
48										
49										
50										

Figur 5. Screenshot af online log-bog for andet kvartal.

2.2 Påføring af fotokatalytisk belægning

Den fotokatalytiske belægning blev påført de aftalte områder søndag d. 6. juni 2021.

På nedenstående er et billede af indgangstrappen på Nørrebro Park Skolen før og efter NOxOFF behandlingen.



Figur 9. Før og efter billeder af NOxOFF behandlingen (før, efter, 3 måneder og 6 måneder).

2.3 NOx målinger førte kvartal

NOx analyseudstyret blev opsat d. 3/6-2021, kalibreret og data opsamlingen af NOx data startede d. 4/6-2021. Data følges løbende af CKE og kalibreringer sker med et på forhånd defineret interval. De første data tilgik den online platform d. 5/6-2021.

Denne rapport omhandler andet kvartal af data. Hvilket defineres som værende fra d. 1/9-2021 til d. 30/11-2021.

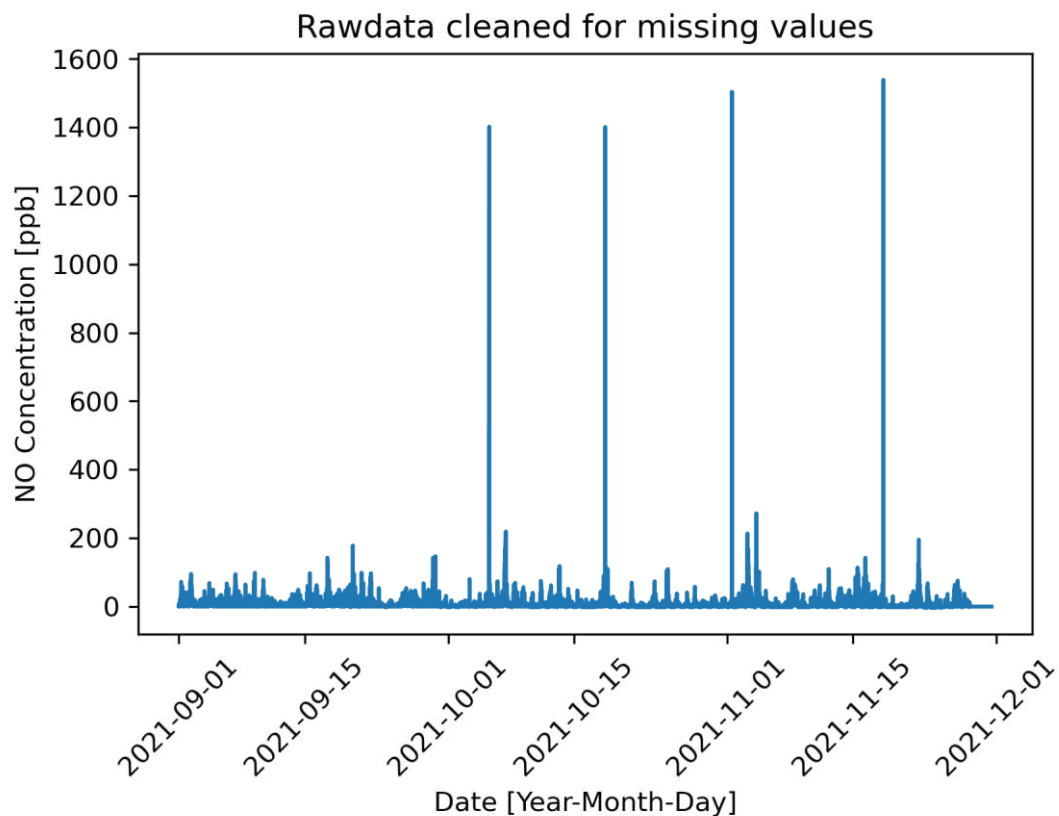
2.3.1 Data Cleaning

Data fra Nørrebro Park Skolen indlæses. I nedenstående tabel er en oversigt over rådata.

Tabel 1. Rådata fra Nørrebro Park Skolen i andet kvartal.

Rådata	130.180
Missing Values (NO and NO ₂)	2
Kolonner med data	19

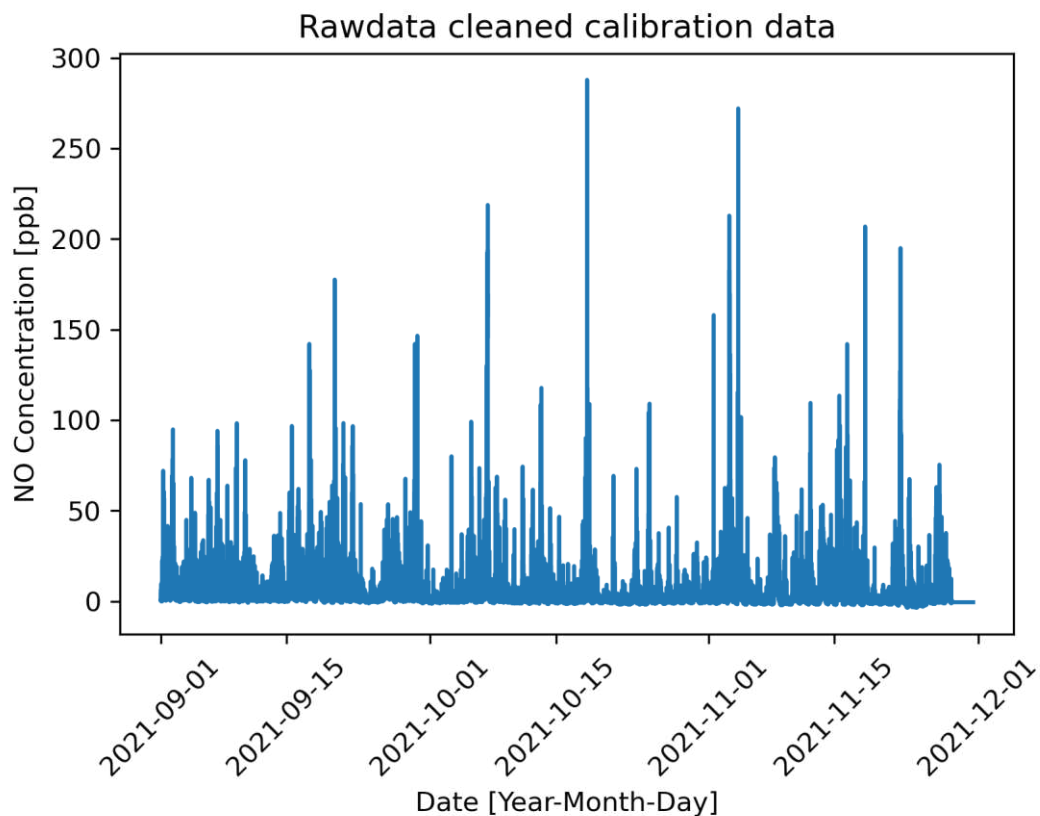
Der er totalt opsamlet 2.473.420 datapunkter i andet kvartal, hvorefter der er registreret 2 rækker med Missing NOx værdier, svarende til 0,0015 % af de opsamlede data. Rækkerne med Missing Values for NOx fjernes fra datasættet. På næste figur vises et plot af NOx rådata rensset for missing values.



Figur 12. NO rådata fra Nørrebro Park Skole.

Rådata fra Nørrebro Park Skolen fra andet kvartal viser, at der 4 toppe med høje NO værdier. De 4 tidspunkter stemmer overens med kalibrering af NOx apparatet, hvor en span gas på ca. 1500 ppm NO bruges til kalibrering. NOx værdierne fra kalibreringerne fjernes fra datasættet

(57 data input – 0,044 % eller ca. 57 minutters kalibrering) og det rensede datasæt kan ses på nedenstående figur.



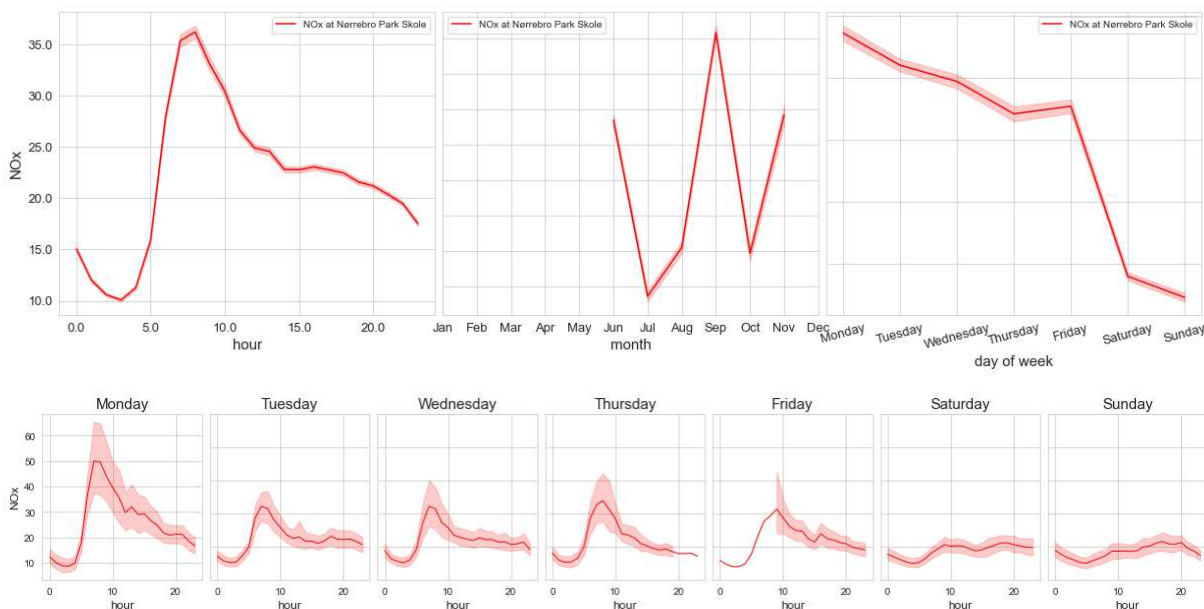
Figur 13. NO rådata rensset fra NO kalibreringsværdier.

I den følgende tabel er gennemsnitsværdier for de rensede NO, NO₂ og NO_x data i måleperioden.

Tabel 2. Gennemsnitsværdier for NO, NO₂ og NO_x i andet kvartal.

NO _x værdier 1/9-30/11-2021	
NO [µg/m ³]	5,4
NO ₂ [µg/m ³]	17,9
NO _x [µg/m ³]	23,3

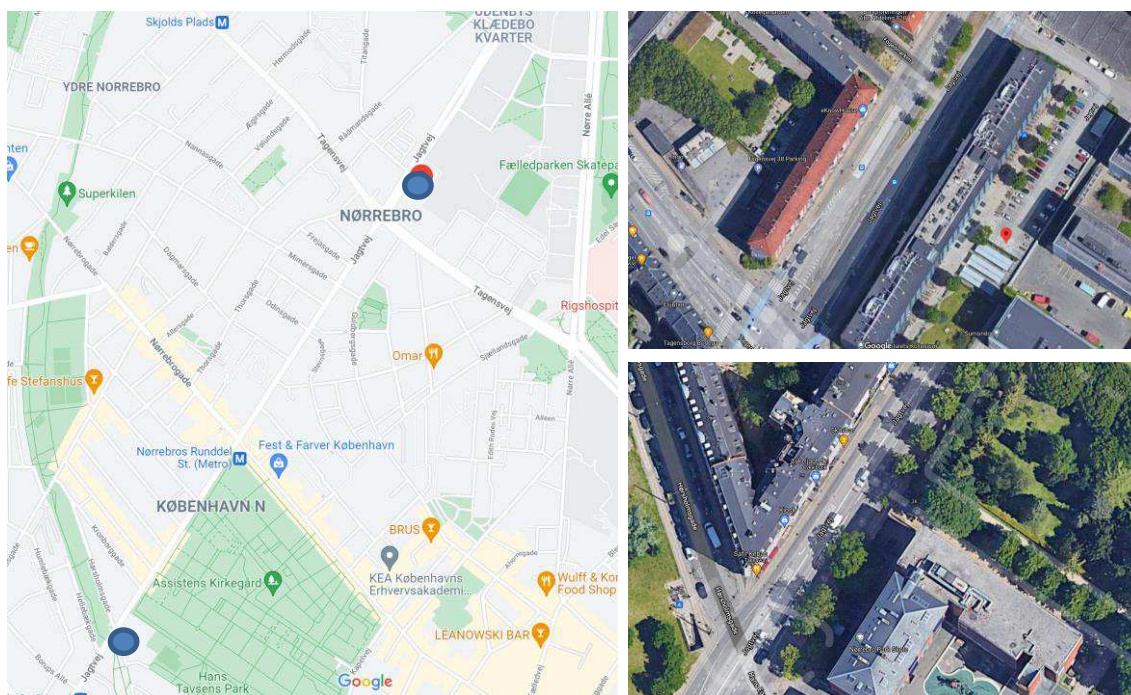
Analyseres der på NO_x niveauerne ved Nørrebro Park Skolen, så viser nedenstående figur, at der generelt er højest NO_x værdier om morgenen fra 6 til 10, hvor myldretrafikken er højest, hvilket også er der børnene møder ind på Nørrebro Park Skolen. Der ses også et fald i oktober måned, hvor der afvikles efterårsferie. Endeligt kan det ses, at NO_x værdierne er højest på mandage og faldende mod fredage, mens værdierne i weekenden er markant lavere.



Figur 14. Time-, måneds- og dag på ugen visninger af NOx niveauet ved Nørrebro Park Skolen.

2.3.2 Sammenligning med officielle NOx måler på Jagtvej

Til at sammenholde de målte værdier fra Nørrebro Park Skolen, så anvendes de officielle NOx data fra NOx måleren på Jagtvej (1257 – gadestation). Den officielle NOx måler ligger mellem Tagensvej og Arresøgade ca. 1 km i afstand fra Nørrebro Park Skolen. På nedenstående figur ses placeringen af de 2 målere, samt billeder af omgivelserne.

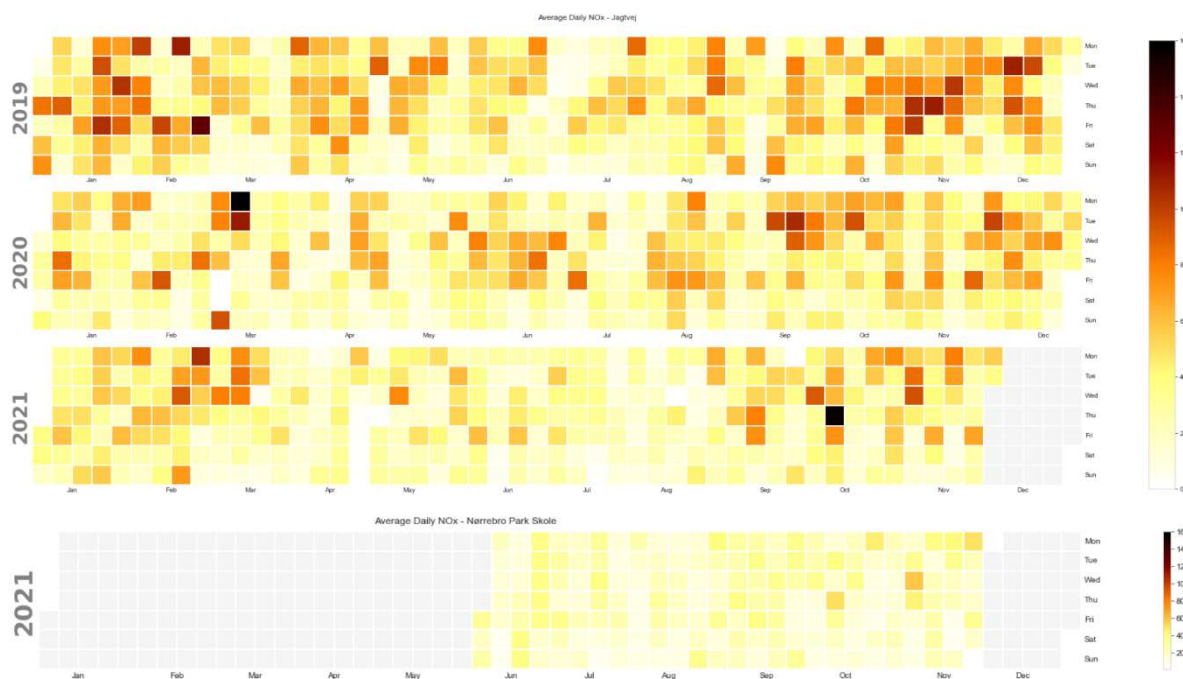


Figur 15. Placering af NOx måler på Jagtvej og Nørrebro Park Skolen, samt Google Map billeder.

De to NOx målere ligger begge på Jagtvej med ca. 1 km afstand. Der kører ca. samme antal biler forbi måleren på Jagtvej og Nørrebro Park skolen. Dog er der 4 spor til biler omkring bilerne på Jagtvej modsat 2 spor på Jagtvej ved Nørrebro Park Skolen. Det gør, at der er mere

canyon effekt ved Nørrebro Park Skolen end ved Jagtvej måleren. Observationen på stedet viser også, at der opstår kødannelser i morgentrafikken ved lyskrydset ved Nørrebro Park Skolen. Både canyon effekten samt kødannelsen ved Nørrebro Park Skolen gør, at der som minimum må antages at være sammenlignelige NOx værdier mellem Jagtvej og Nørrebro Park Skolen. Endvidere må det antages, at NOx værdierne er højere omkring Jagtvej ved Nørrebro Park Skolen grundet canyon effekt og indsnævring af vej.

På den følgende figur er NOx værdierne fra den officielle måler på Jagtvej sammenlignet med de målte NOx værdier fra Nørrebro Park Skolen. Der er medtaget NOx værdier fra den officielle NOx måler fra Jagtvej fra 2019 og til og med 30/11-2021. Disse værdier er sammenlignet med de målte værdier fra Nørrebro Park Skolen i et heat map plot.



Figur 16. Heat map af NOx værdier fra Jagtvej (3 øverste) og Nørrebro Park Skolen (nederste).

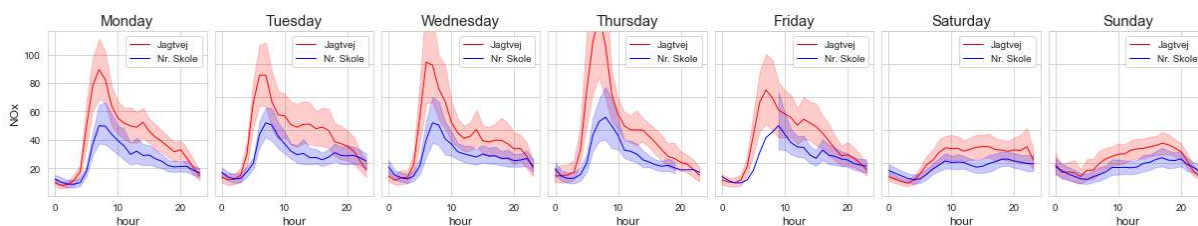
Sammenlignes NOx værdierne fra Jagtvej fra 2019 til 2021, så ses der umiddelbart en nedgang i NOx i 2021. Det skyldes corona lock-down og den deraf følgende nedgang i biltrafik i København. Ovenstående data tyder dog på at trafikken er ved at normalisere sig i denne måleperiode fra september til november. Sammenlignes perioden d. 4/6-2021 til d. 30/11-2021 for Jagtvej og Nørrebro Park Skolen, så ses det, at heat map for Nørrebro Park Skolen er lysere end for Jagtvej, hvilket indikerer, at NOx værdierne fra Nørrebro Park Skolen er lavere end på Jagtvej. Det bekræftes når gennemsnitsværdierne for de to målestationer sammenholdes, se nedenstående tabel.

Tabel 3. NO_x værdier for Jagtvej og Nørrebro Park Skolen fra d. 1/9-2021 til d. 30/11-2021.

Målestation	NO _x [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Jagtvej	40,8
Nørrebro Park Skolen	23,3
Forskel	17,5 (28,9 % fald)

Tabel 3 viser en forskel på 28,9 % mellem måleren på Jagtvej og den på Nørrebro Park Skolen, hvor der er anvendt en fotokatalytisk belægning indenfor anden måleperiode fra september til og med november.

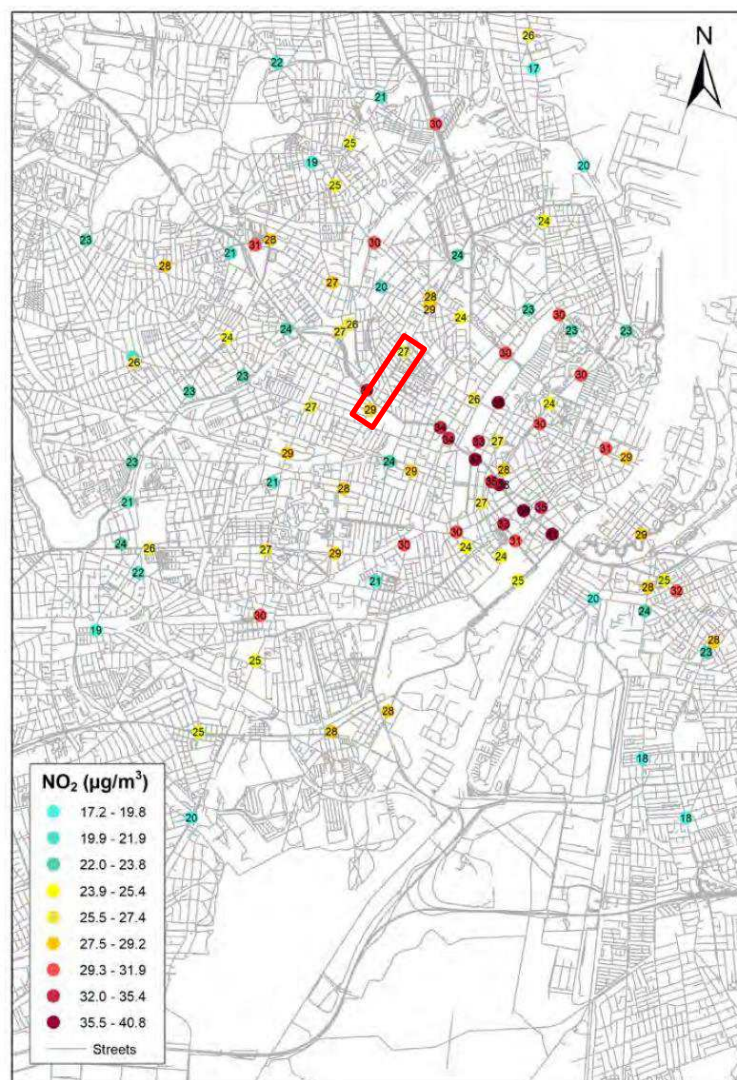
Sammenlignes dags gennemsnit af NO_x værdierne på henholdsvis Jagtvej og Nørrebro Park Skolen ses også visuelt, at værdierne ved Nørrebro Park Skolen, hvor der er fotokatalytisk belægning til at reducere NO_x, er lavere end ved Jagtvej måleren, se nedenstående figur.

Figur 17. Sammenligning af NO_x niveauerne på Jagtvej (rød) og Nørrebro Park Skolen (blå).

2.3.3 Sammenligning med NO_x værdier fra andre kilder

Gennemgang af NO_x værdierne på Jagtvej viser, at niveauet generelt er lavere der, hvor der er anvendt en fotokatalytisk belægning til at reducere NO_x. Mere bestemt viser en sammenligning med den officielle NO_x måler på Jagtvej 28,9 % lavere koncentration af NO_x ved skolen med den fotokatalytiske belægning indenfor anden måleperiode. Det selvom det må antages, at NO_x niveauet er højere ved Nørrebro Park Skolen pga. canyon effekt og indsnævring af vejen.

Kigger vi på de officielle NO_x værdier for Jagtvej og de senest tal fra årsrapport 2019 – Sundhed og Luftforurening i København [Københavns Kommune, 2020]. Der viser årsmiddelværdierne, at NO₂ niveauet skulle være henholdsvis 27 og 29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for målestationen på den officielle målestation på Jagtvej (27) og i krydset ved Nørrebro Park Skolen (29). Det bekræfter antagelsen om, at NO_x niveauet må antages at være højere ved Nørrebro Park Skolen end ved den officielle måler længere ude af Jagtvej. Se nedenstående kort med NO₂ fra årsrapport 2019.



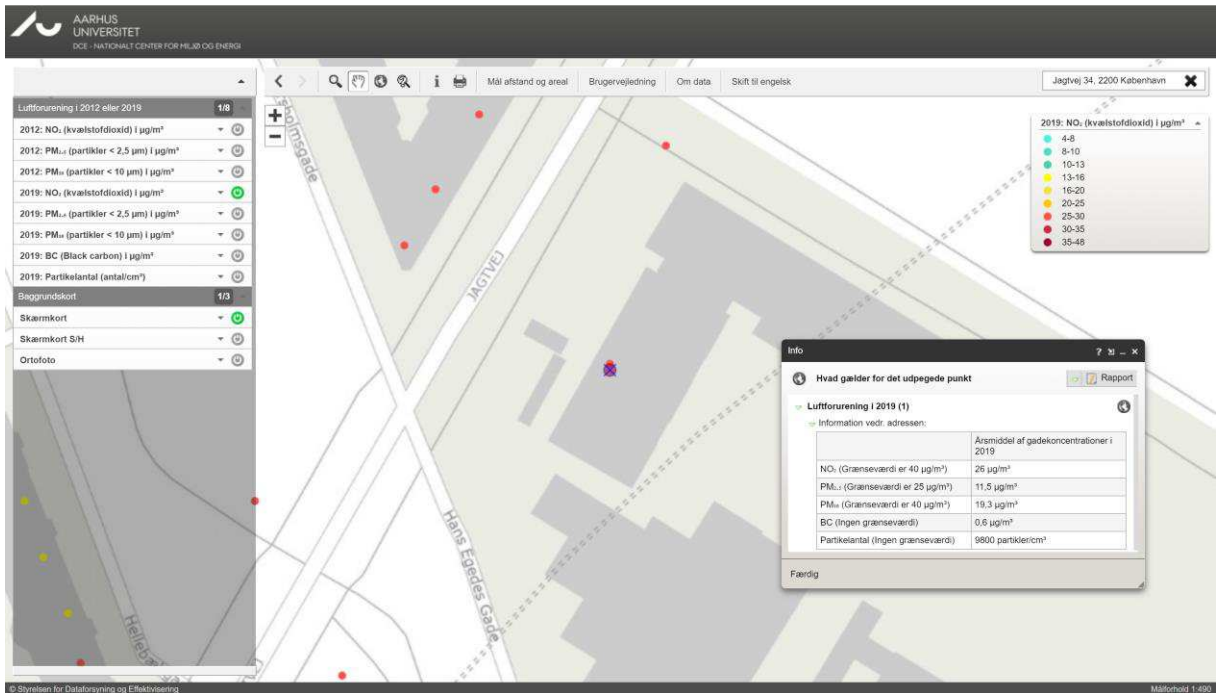
Figur 3.6. Årsmiddelværdier af NO₂ i 2018 beregnet med modelkæden DEHM, UBM og OSPM under Det nationale overvågningsprogram for luftkvalitet. Tallene i prikkerne er afrundede heltal for koncentrationen. Enhed µg/m³.

Figur 18. Figur fra årsrapport 2019 om NO₂ middelværdier i Kbh fra 2018. Jagtvej med rød markering.

Sammenligner vi de målt data fra Nørrebro Park Skolen med data fra Årsrapport 2019 [Københavns Kommune, 2020] og 'Luften på din vej' [DCE, 2019], så kan vi ses, at årsgennemsnittet for Nørrebro Park Skolen var 26 µg/m³ i 2019, hvilket er et fald fra 2018 på 10 %. Hvilket kan sammenlignes med et fald fra 2019 til 2021, hvor der er kommet fotokatalytiske belægninger på 35 %.

Tabel 4. Sammenligning af NO₂ tal for 2018, 2019 og 2021.

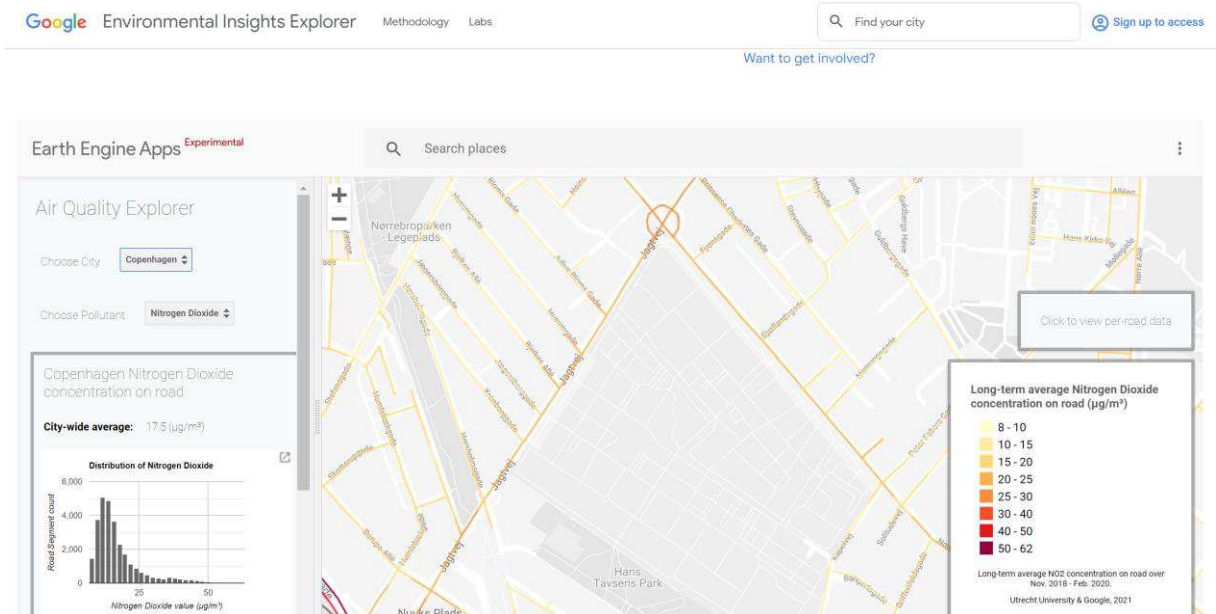
Målestation	2018 (Årsgn.snit)	2019 (Årsgn.snit)	2021 (6 måneder)
Nørrebro Park Skolen NO ₂ [µg/m ³]	29	26	16,8



Figur 19. Screenshot af Jagtvej NO₂ data fra 'Luften på din vej'.

En sammenligning af NO₂ tallene fra 2018 og 2019 for Nørrebro Park Skolen og for de nye målte data fra 2021, ses størst nedgang ved Nørrebro Park Skolen efter installation af den fotokatalytiske belægning. Dog kan tallene ikke direkte sammenlignes, da der sammenlignes årsmiddelværdier for 2018 og 2019 med en periode på 6 måneder for 2021.

Endelig kan de målte værdier sammenlignes med Googles indsamling af NO_x data fra København fra November 2018 til Februar 2020 [Google, 2020].



Figur 20. Screenshot af Jagtvej NO₂ data fra Googles NO_x indsamling i København.

Googles indsamling af NO_x data fra Jagtvej viser, at niveauet omkring Nørrebro Park Skolen ligger i intervallet 25-30 µg/m³, og målingerne indikerer også, at niveauet stiger ned mod lyskrydset ved Nørrebro Park Skolen og mere sandsynlig er i niveauet 30-40 µg/m³.

Googles indsamlede data bekræfter også antagelsen om, at NO_x værdierne ved den officielle NO_x målinger på Jagtvej er sammenlignelige med NO_x værdierne ved Nørrebro Park Skolen og data indikerer, at NO_x niveauet burde være højere ved Nørrebro Park Skolen.

Ved at sammenligne Googles opsamlede data med de i projektet målte NO_x data fra Nørrebro Park Skolen, ses et stort fald i NO₂ på mere 30-50 % i 2021 efter implementering af de fotokatalytiske belægning sammenlignet med gennemsnitsværdien fra 2018 til 2020. Studier fra Frederiksberg viste en corona effekt med et fald i NO_x på 15 % for Jagtvej fra 2019 til 2020 [Dahl et al., 2021]. Om der stadig er en corona effekt i 2021 fra juni til november kan diskuteres, men det tyder på at indenfor de sidste 3 måneder (september til november) er trafikken ved at normalisere sig.

3 KONKLUSION

Luftrensningsteknologier er nødvendige værktøjer for at mindske de økonomiske og sundhedsmæssige konsekvenser af dårlig luftkvalitet, hvilket er blevet endnu mere tydeligt efter WHO's nye anbefalinger fra september 2021, hvor grænseværdien for NO₂ er nedsat til 10 µg/m³.

Konklusionerne, efter de første 6 måneder af projektet Ren luft med fotokatalytiske belægninger i København, er, at det er muligt hurtigt at implementere fotokatalytiske belægninger som en efterbehandling på en af de mest befærdede veje i København til fjernelse af NO_x i byrummet.

Data fra projektet har også vist et signifikant lavere NO_x niveau ved Nørrebro Park Skolen med den fotokatalytiske belægning end længere oppe af Jagtvej ved den officielle måler, hvor det antages at niveauet ved Nørrebro Park Skolen burde være højere grundet canyon effekt og indsnævring af vej.

Sammenlignes måledata fra den anden måleperiode ses en reduktion på 28,9 % og sammenlignes det med data fra Årsrapport 2019, Ren luft på din vej (2019 målinger) og Googles NO_x målinger fra 2018-2020, så tyder det på, at dette tal er et underestimat af den effekt den fotokatalytiske belægning har haft på luftkvaliteten ved Nørrebro Park Skolen.

4 REFERENCER

- Besov, A. S. and Vorontsov, A. V., "Fast elimination of organic airborne compounds by adsorption and catalytic oxidation over aerosol TiO₂," *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 15, pp. 2598–2600, 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2008.07.018.
- Bisinella, V. , Dahl, L. , Jensen, H. , Mikkelsen, T. and Christensen, T. (2021) Environmental Profile of NO_x Reduction by a Photocatalytic Surface Coating and a Vehicle Catalytic Converter. *Journal of Environmental Protection*, **12**, 590-623. doi: [10.4236/jep.2021.129037](https://doi.org/10.4236/jep.2021.129037).
- Environmental Audit and Committee, "Air Quality- Fifth report of session 2009-2010 (Volume I)," *Strategy*, 2009.
- Dahl, L., Jensen, H., Bigi, A., Ghermandi G., Photocatalytic NO_xOFF™ technology applied on asphalt road for urban NO_x removal in Copenhagen - A solution for clean-air Agenda 2030 (2021), submitted to Journal of Clean Technologies and Environmental Policy.
- DCE – National Center for Miljø og Energi ved Aarhus Universitet. Luften på din vej. <http://lpdv.spatialsuite.dk/spatialmap>
- Frank, S. N. and Bard, A. J., "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Aqueous Solutions at TiO₂ Powder," *T. H. Wolkenstein Adv. Catal*, vol. 238, no. 2, p. 103, 1972.
- Fujishima, A. and Honda, K., "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, vol. 238, no. a, pp. 37–38, 1972, doi: 10.1038/238038a0.
- Fujishima, A., Rao, N. T., and Tryk, D. A., "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000.
- Fujishima, A. and Zhang, X., "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 5–6, pp. 750–760, 2006, doi: 10.1016/j.crci.2005.02.055.
- Google Environmental Insights Explorer (2021). NO_x niveauet i København fra November 2018 til Februar 2020. <https://insights.sustainability.google/labs/airquality>
- Hao, X., Hou, G. , Zheng, P., Liu, R. and Liu, C., "H₂S in-situ removal from biogas using a tubular zeolite/TiO₂ photocatalytic reactor and the improvement on methane production," *Chem. Eng. J.*, vol. 294, pp. 105–110, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.02.098.
- Hoek, G., Brunekreef, B., Goldbohm, S., Fischer, P., and Van Den Brandt, P. A., "Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: A cohort study," *Lancet*, vol. 360, no. 9341, pp. 1203–1209, 2002, doi: 10.1016/S0140-6736(02)11280-3.
- Københavns Kommune, Sundheds- og Omsorgsforvaltning, februar 2020. Sundhed og luftforurening i København, Årsrapport 2019
- Liu, H., Lian, Z., Ye, X. and Shanguan, W., "Kinetic analysis of photocatalytic oxidation of gas-phase formaldehyde over titanium dioxide," *Chemosphere*, vol. 60, no. 5, pp. 630–635, 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.039.

-
- Pedersen, P. D., Lock, N., Jensen, H. (2021). Removing NO_x Pollution by Photocatalytic Building Materials in Real- Life: Evaluation of Existing Field Studies. *Journal of Photocatalysis*, Vol 2, Issue 2. **DOI** : [10.2174/2665976X02666210308151731](https://doi.org/10.2174/2665976X02666210308151731)
- Skalska, K., Miller, J. S., and Ledakowicz, S., “Trends in NO_x abatement: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 408, no. 19, pp. 3976–3989, 2010, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.06.001.
- Wang, H. and You, C., “Photocatalytic removal of low concentration SO₂ by titanium dioxide,” *Chem. Eng. J.*, vol. 292, pp. 199–206, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.02.017.
- World Health Organization. (2021). WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide: executive summary. World Health Organization.
<https://apps.who.int/iris/handle/10665/345334>. License: CC BY-NC-SA 3.0 IGO

Ren luft i København med fotokatalytiske belægninger

Kvartalsrapport (4-3)

**Udarbejdet af
Photocat A/S**

Release Date: 16-05-2022

Version 01-22



PHOTOCAT

Forord

Denne rapport beskriver opsamling af NO_x data ved Nørrebro Park Skole samt databehandling af tredje kvartals NO_x data. Informationen og behandling af data i denne rapport er tiltænkt Københavns Kommune som led i projektet omkring anvendelsen af fotokatalyse til forbedring af luftkvaliteten i byer. Rapporten er nummer tre ud af fire kvartalsrapporter til løbende afrapportering af luftkvaliteten i projektet.

Resume

Data fra tredje kvartal måleperiode af projektet viser et signifikant lavere NO_x niveau ved Nørrebro Park Skolen med den fotokatalytiske belægning end ved den officielle NO_x måler 1 km længere ude af Jagtvej. Forskellen er blevet lidt mindre end i de første 6 måneder.

Sammenlignes måledata fra tredje kvartal måleperiode ses en reduktion på 28,0 % og sammenlignes det med data fra Årsrapport 2019, Ren luft på din vej (2019 målinger) og Googles NO_x målinger fra 2018-2020, så tyder det på, at dette tal er et underestimat af den effekt den fotokatalytiske belægning har haft på luftkvaliteten ved Nørrebro Park Skolen.

Indholdsfortegnelse

FORORD.....	2
RESUME.....	2
INDHOLDSFORTEGNELSE.....	3
1 INTRODUKTION	4
1.1 FORMÅL.....	4
2 PROJEKT 'NØRREBRO PARK SKOLE'.....	6
2.1.1 <i>Online data</i>	6
2.2 PÅFØRING AF FOTOKATALYTISK BELÆGNING.....	8
2.3 NOx MÅLINGER FØRTE KVARTAL	9
2.3.1 <i>Data Cleaning</i>	9
2.3.2 <i>Sammenligning med officielle NOx måler på Jagtvej</i>	11
2.3.3 <i>Sammenligning med NOx værdier fra andre kilder</i>	13
3 KONKLUSION	17
4 REFERENCER	18

1 INTRODUKTION

Fotokatalyse er en katalytisk proces, hvorved der anvendes et katalytisk materiale, som aktiveres ved hjælp af lys. Når katalysatoren aktiveres, er den i stand til at oxidere organisk materiale samt uorganiske stoffer såsom NO_x. Denne oxidation medfører, at man ved brug af den fotokatalytiske proces kan fjerne giftige luftbårne stoffer som NO_x og oxidere dem til ufarlige mineralske materialer, hvor det i tilfældet med NO_x vil blive oxideret til nitrat.

Den fotokatalytiske proces er meget sammenlignelig med processen i en bilkatalysator. I bilkatalysatoren opsamles den NO_x, der dannes fra bilens forbrændingsmotor. Denne NO_x reduceres til N₂ vha. en katalysator og anvender varme som energikilde. I den fotokatalytiske proces omdannes NO_x til nitrat, når NO_x gassen rammer fotokatalysatoren og hvor der er lys til stede som energikilde. Begge processer er katalytiske processer til fjernelse af NO_x, hvor den store forskel ligger i energikilden, som anvendes; varme til bilkatalysatoren og dagslys til fotokatalysatoren. Den fotokatalytiske proces forløber derfor udelukkende med naturens egen ressourcer i form af solen som energikilde, hvilket også giver udslag i den miljømæssige profil. En LCA udarbejdet for den fotokatalytiske teknologi, som anvendes i dette projekt, viser en 100 gange miljømæssig gevinst ved at fjerne NO_x fotokatalytisk sammenlignet med den miljømæssige belastning ved at producere materialet og bortskaffe det [Bisinella et al., 2021]. Samme studie viser en besparelse på 10 kg CO₂ for hvert kg NO_x fjernet sammenlignet med en bil katalysator.

Luftrensningsteknologier er nødvendige værktøjer for at mindske de økonomiske og sundhedsmæssige konsekvenser af dårlig luftkvalitet [Hoek et al., 2002] [Environmental Audit, 2009], hvilket er blevet endnu mere tydeligt efter WHO's nye anbefalinger fra september 2021, hvor grænseværdien for NO₂ er nedsat til 10 µg/m³ [World Health Organization, 2021]. I det lys har udviklingen af NO_x fjernelsesstrategier været et centralpunkt [Skalska et al., 2010]. Fotokatalyse med katalysatoren titanium dioxid, TiO₂, som blev opdaget af Fujishima og Honda [Fujishima and Honda, 1972], [Fujishima et al., 2000], [Fujishima and Zang, 2006], er en billig og hurtig implementerbar metode til fjernelse af NO_x og andre forureningsstoffer såsom SO_x og VOC'er [Frank et al., 1972], [Wang and You, 2016], [Liu et al., 2005], [Hao et al., 2016], [Besov and Vorontsov, 2008]. Et nyligt publiceret review studie viser også fotokatalyse som en lovende teknologi til NO_x reduktion i byer, hvor studiet gennemgår de seneste 15 års forsøg med større dokumenterede test i verdens storbyer [Pedersen et al., 2021].

1.1 Formål

I dette projekt udbudt af Københavns Kommune anvendes fotokatalytiske belægninger på et område omkring Nørrebro Park Skolen i København. Formålet med projektet er at teste anvendelse af fotokatalytisk belægning på et større areal og se på luftkvaliteten løbende over 12 måneder.

Photocat A/S står for rengøring af de udvalgte overflader, samt påføring af den fotokatalytiske belægning. CK Environment står for løbende NO_x målinger i projektet inklusiv opsætning af måleudstyr, kalibrering og validering af NO_x data.

Hovedformålene i projektet er:

- Implementer den fotokatalytiske NO_xOFF teknologi på befærdet areal i København.
- Monitorere luftkvaliteten omkring Nørrebro Park Skolen.

-
- Dokumenter og rapporter luftkvaliteten omkring Nørrebro Park Skolen i 12 måneder delt op i 4 kvartalsrapporter.

2 PROJEKT 'NØRREBRO PARK SKOLE'

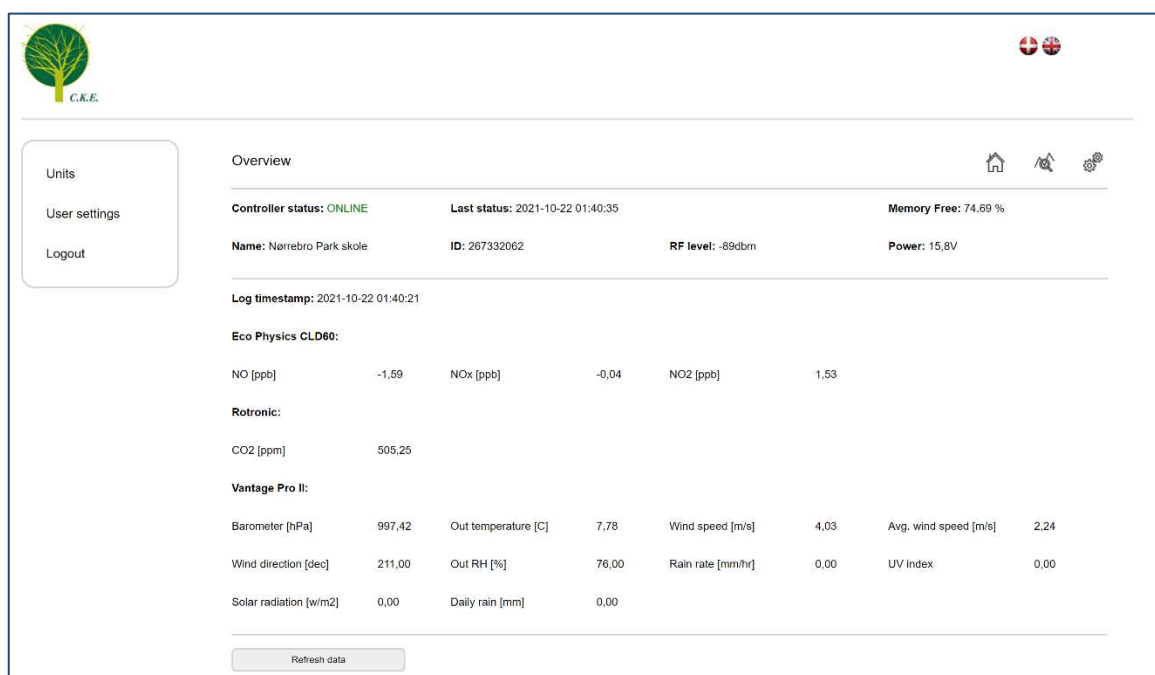
Nørrebro Park Skolen var udvalgt som lokation til at få behandlet de omkringliggende arealer med en fotokatalytisk belægning. I alt 3.000 m² belægning bestående af både asfaltbelægning og beton fortovsfliser. I projektet var inkluderet rensning af overfladerne før påføring af den fotokatalytiske belægning.

Projektet er et såkaldt efterbehandlingsprojekt, hvor de eksisterende overflader levetidsforlænges ved rensning samt behandling af den fotokatalytisk belægning.

Denne rapport omhandler data opsamlet ved Nørrebro Park Skolen i København fra d. 1/12-2021 til 28/02-2022 også betegnet tredje kvartals måleperiode (Q3) og denne rapport skal ses som appendiks til den første, den anden rapport samt den endelig slutrapport.

2.1.1 Online data

De opsamlede data fra NO_x måleren på Nørrebro Park skolen er hentet fra den til forsøget designet platform af C.K. Environment, se nedenstående screenshot.



Figur 1. Screenshot af online data platform.

Data kan tilgås på følgende adresse:

<https://www.fielddit.dk/NEW/>

Udførte opgaver som er gjort i måleperioden dokumenteres og uploades i Google sheet, hvor kalibrering og tilsyn med apparatet også er dokumenteret. Se nedenstående screenshot af rapport input fra tredje måleperiode (tredje kvartal).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J					
1															
2															
		Dato	Time	Event	Nul	Nul målt før	Span gas	span målt før	Span justeret	Certifikat	Initialer				
21	03-12-2021	09.00	Pumpe er blevet serviceeret m. nye membraner og ventiler.								HN				
22	06-12-2021	10.30	Elektromec er genstartet og ny software indstaleret.								JB				
23	12-12-2021	11.00	Eco-Physics var stoppet med en E-03 fejl. Startet op igen. kontrol af kalibreing, ingen juster 1 Ventilør tænd								1715 ppb	1715 ppb	ikke justeret	96372000701	HN
24	21-12-2021	10.00	Kontrol af kalibrering, ingen justering.								1497 ppb	1505 ppb	ikke justeret	96372000701	HN
25	07-02-2022	9,3	Udskiftning af conveter og justering.								1505 ppb	1505 ppb	Justeret	96372000701	HN
26	25-02-2022	9,3	Kontrol af kalibrering, blev justeret.								1505 ppb	1586 ppb	Justeret	96372000701	HN
36															
37															
38															
39															
40															
41															
42															
43															
44															
45															
46															
47															
48															
49															
50															
51															
52															
53															

Figur 2. Screenshot af online log-bog for tredje kvartal.

2.2 Påføring af fotokatalytisk belægning

Den fotokatalytiske belægning blev påført de aftalte områder søndag d. 6. juni 2021.

På nedenstående er et billede af indgangstrappen på Nørrebro Park Skolen før og efter NOxOFF behandlingen.



Figur 3. Før og efter billeder af NOxOFF behandlingen (før, efter, 3 måneder, 6 og 9 måneder).

2.3 NOx målinger førte kvartal

NOx analyseudstyret blev opsat d. 3/6-2021, kalibreret og data opsamlingen af NOx data startede d. 4/6-2021. Data følges løbende af CKE og kalibreringer sker med et på forhånd defineret interval. De første data tilgik den online platform d. 5/6-2021.

Denne rapport omhandler tredje kvartal af data. Hvilket defineres som værende fra d. 1/12-2021 til d. 28/02-2022.

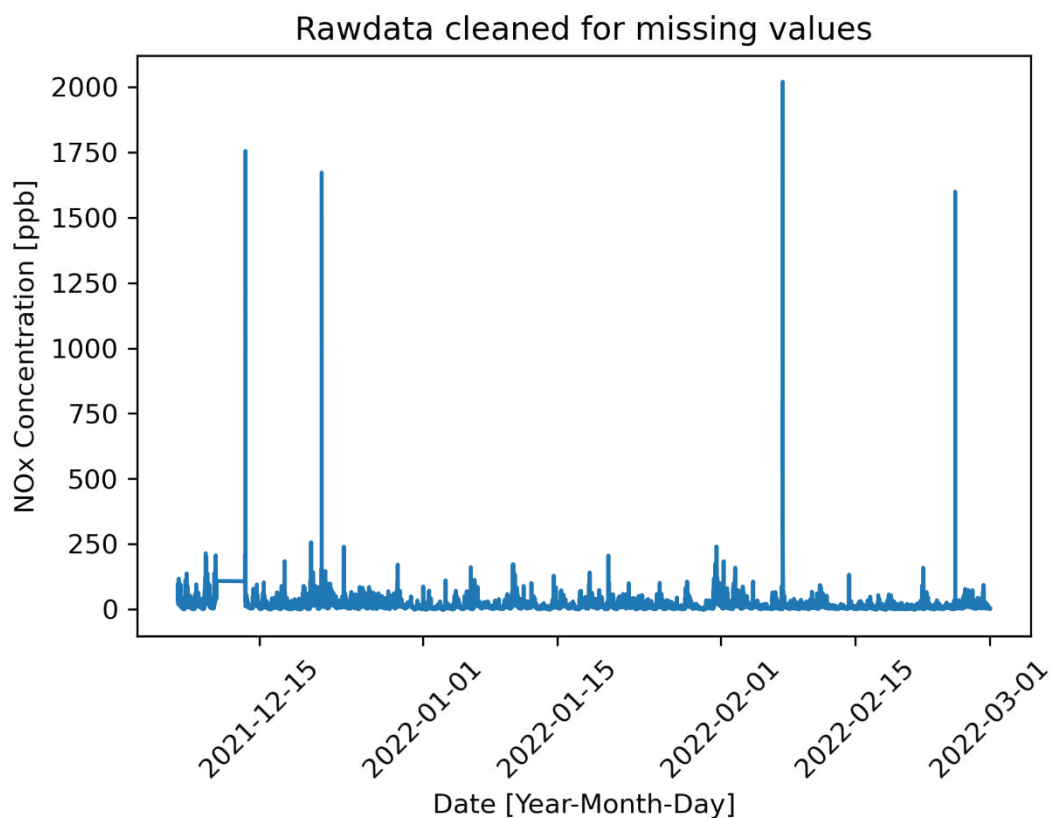
2.3.1 Data Cleaning

Data fra Nørrebro Park Skolen indlæses. I nedenstående tabel er en oversigt over rådata.

Tabel 1. Rådata fra Nørrebro Park Skolen i tredje kvartal.

Rådata	117.151
Missing Values (NO and NO ₂)	144
Kolonner med data	20

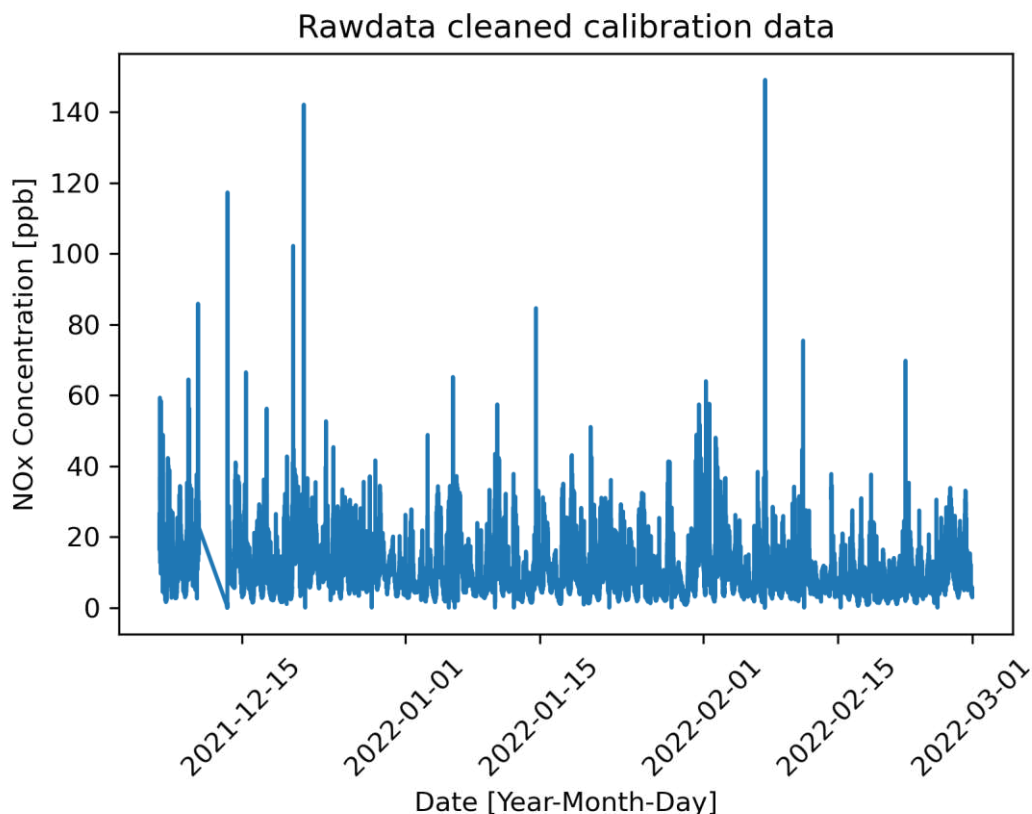
Der er totalt opsamlet 2.340.140 datapunkter i tredje kvartal, hvorefter der er registreret 144 rækker med Missing NOx værdier, svarende til 0,12 % af de opsamlede data. Rækkerne med Missing Values for NOx fjernes fra datasættet. På næste figur vises et plot af NOx rådata rensset for missing values.



Figur 4. NOx rådata fra Nørrebro Park Skole.

Rådata fra Nørrebro Park Skolen fra tredje kvartal viser, at der 4 toppe med høje NOx værdier. De 4 tidspunkter stemmer overens med kalibrering af NOx apparatet, hvor en span gas på ca. 1500 ppb NO bruges til kalibrering, se Figur 2. NOx værdierne fra kalibreringerne fjernes fra

datasættet (68 data input – 0,06 % eller ca. 68 minutters kalibrering) og det rensede datasæt kan ses på nedenstående figur.



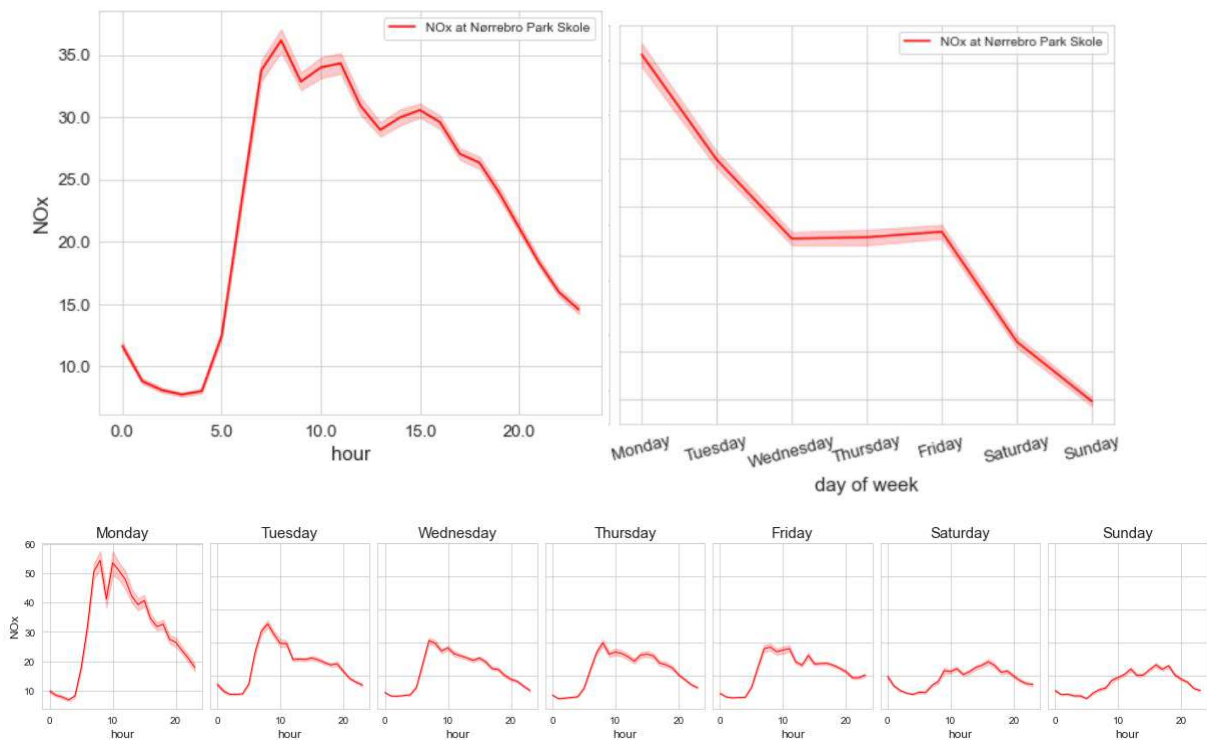
Figur 5. NO_x rådata rensset fra NO kalibreringsværdier.

I den følgende tabel er gennemsnitsværdier for de rensede NO, NO₂ og NO_x data i måleperioden.

Tabel 2. Gennemsnitsværdier for NO, NO₂ og NO_x i tredje kvartal.

NO _x værdier fra d. 1/12-2021 til d. 28/02-2022	
NO [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	3,5
NO ₂ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	19,4
NO _x [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	22,9

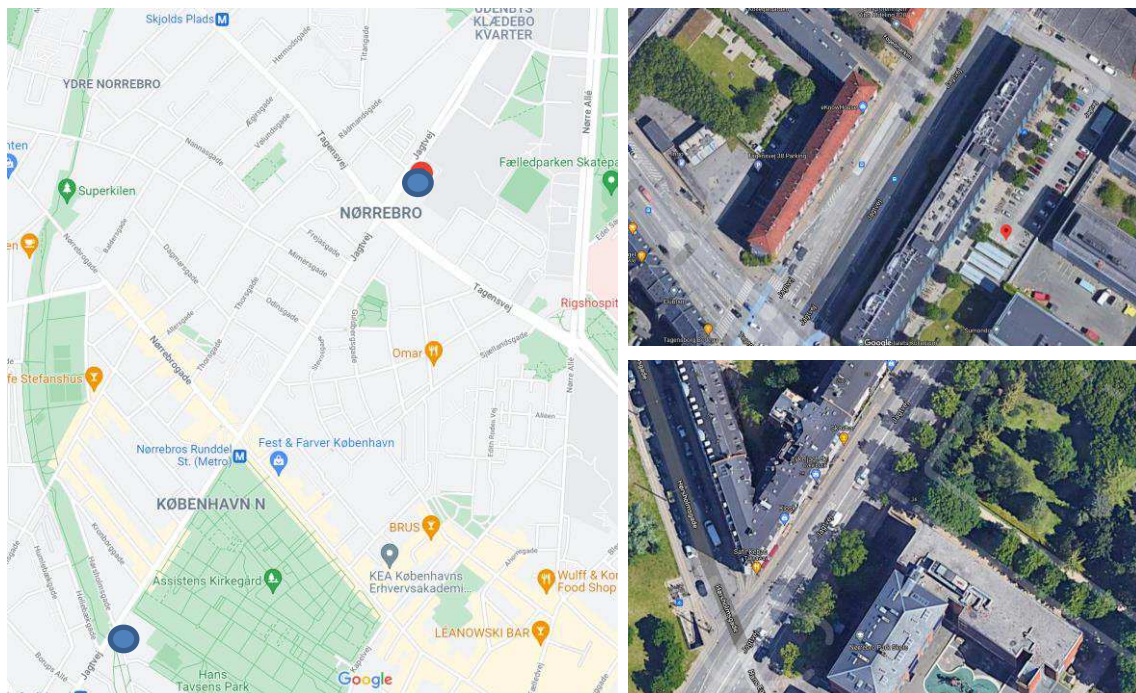
Analyseres der på NO_x niveauerne ved Nørrebro Park Skolen, så viser nedenstående figur, at der generelt er højest NO_x værdier om morgenen fra 6 til 10, hvor myldretrafikken er højest, hvilket også er der børnene møder ind på Nørrebro Park Skolen. Det kan også ses, at NO_x værdierne er højest på mandage og faldende mod fredage, mens værdierne i weekenden er markant lavere med søndag som dagen med lavest NO_x koncentrationer.



Figur 6. Time-, dags og på ugen visninger af NOx niveauet ved Nørrebro Park Skolen.

2.3.2 Sammenligning med officielle NOx måler på Jagtvej

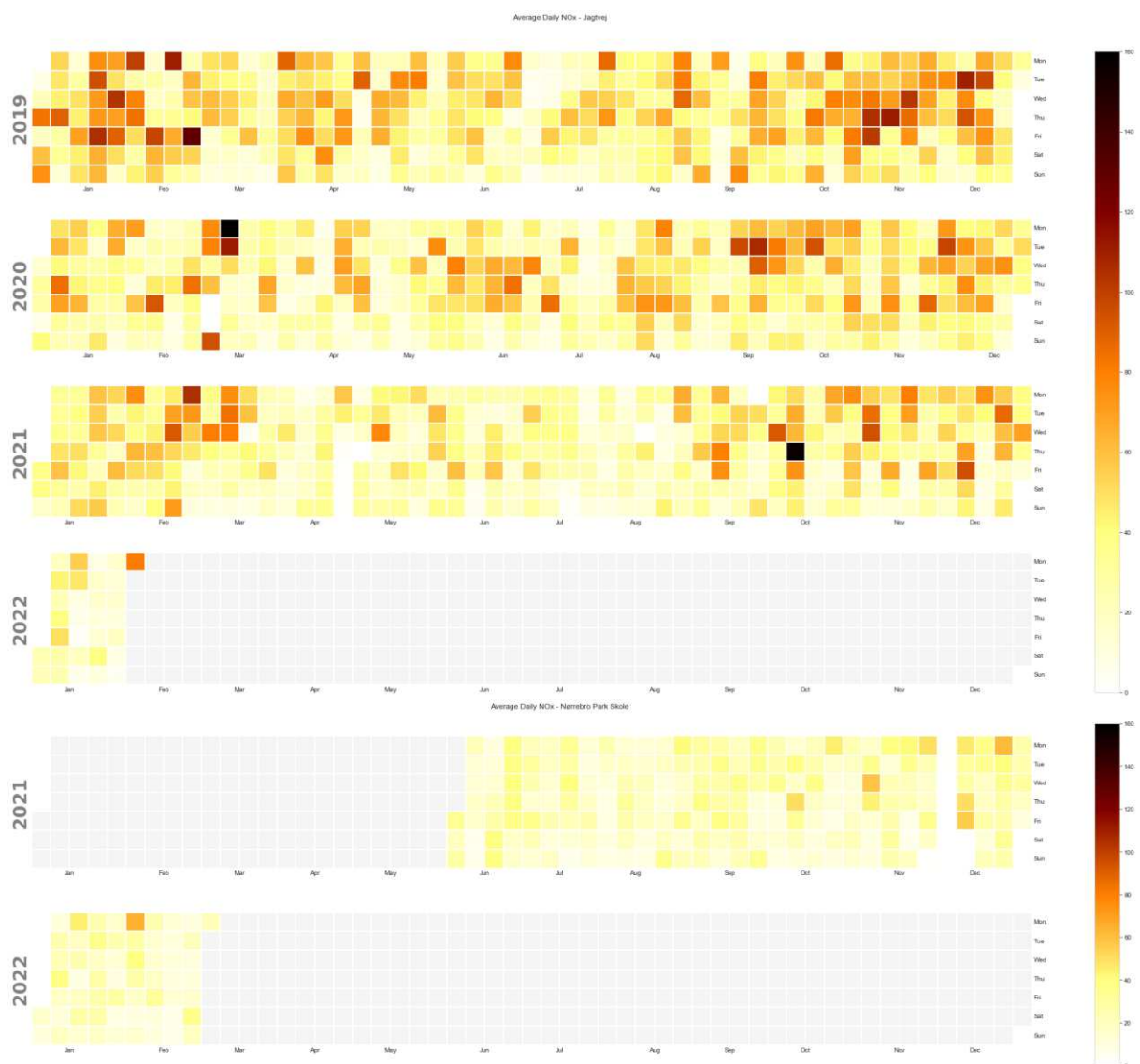
Til at sammenholde de målte værdier fra Nørrebro Park Skolen, så anvendes de officielle NOx data fra NOx måleren på Jagtvej (1257 – gadestation). Den officielle NOx måler ligger mellem Tagensvej og Arresøgade ca. 1 km i afstand fra Nørrebro Park Skolen. På nedenstående figur ses placeringen af de 2 målere, samt billeder af omgivelserne.



Figur 7. Placering af NOx måler på Jagtvej og Nørrebro Park Skolen, samt Google Map billeder.

De to NOx målere ligger begge på Jagtvej med ca. 1 km afstand. Der kører ca. samme antal biler forbi måleren på Jagtvej og Nørrebro Park skolen. Dog er der 4 spor til biler omkring bilerne på Jagtvej modsat 2 spor på Jagtvej ved Nørrebro Park Skolen. Det gør, at der er mere canyon effekt ved Nørrebro Park Skolen end ved Jagtvej måleren. Observationen på stedet viser også, at der opstår kødannelser i morgentrafikken ved lyskrydset ved Nørrebro Park Skolen. Både canyon effekten samt kødannelsen ved Nørrebro Park Skolen gør, at der som minimum må antages at være sammenlignelige NOx værdier mellem Jagtvej og Nørrebro Park Skolen. Endvidere må det antages, at NOx værdierne er højere omkring Jagtvej ved Nørrebro Park Skolen grundet canyon effekt og indsnævring af vej.

På den følgende figur er NOx værdierne fra den officielle måler på Jagtvej sammenlignet med de målte NOx værdier fra Nørrebro Park Skolen. Der er medtaget NOx værdier fra den officielle NOx måler fra Jagtvej fra 2019 og til og med 28/02-2022. Disse værdier er sammenlignet med de målte værdier fra Nørrebro Park Skolen til og med d. 28/02-2022 i et heat map plot.



Figur 8. Heat map af NOx værdier fra Jagtvej (4 øverste) og Nørrebro Park Skolen (2 nederste).

Som det ses af ovenstående figur så stopper NOx data fra den officielle måler på Jagtvej d. 16/1-22. Det skyldes at Jagtvej er under renovation og måleren er sat ud af drift. Sammenlignes

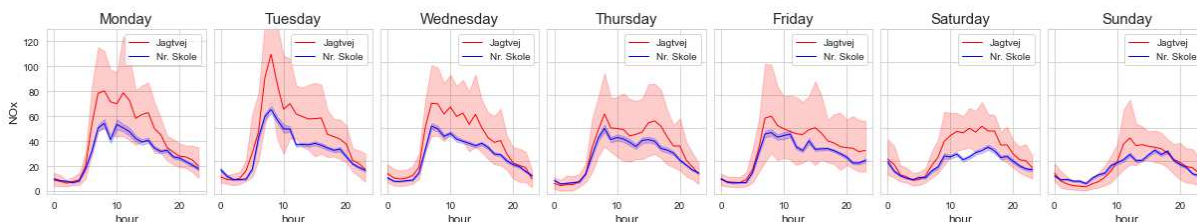
NOx værdierne fra Jagtvej fra 2019 til 2021, så ses der umiddelbart en nedgang i NOx i 2021. Det skyldes corona lock-down og den deraf følgende nedgang i biltrafik i København. Ovenstående data tyder dog på, at trafikken er ved at normalisere efter sommeren 2021. Sammenlignes perioden d. 4/6-2021 til d. 28/02-2022 for Jagtvej og Nørrebro Park Skolen, så ses det, at heat map for Nørrebro Park Skolen er lysere end for Jagtvej, hvilket indikerer, at NOx værdierne fra Nørrebro Park Skolen er lavere end på Jagtvej. Det bekræftes når gennemsnitsværdierne for de to målestationer sammenholdes, se nedenstående tabel.

Tabel 3. NOx værdier for Jagtvej og Nørrebro Park Skolen fra d. 1/12-2021 til d. 28/02-2022.

Målestation	NOx [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Jagtvej	31,8
Nørrebro Park Skolen	22,9
Forskel	8,9 (28,0 % fald)

Tabel 3 viser en forskel på 28,0 % mellem måleren på Jagtvej og den på Nørrebro Park Skolen, hvor der er anvendt en fotokatalytisk belægning indenfor anden måleperiode fra december 2021 til og med februar 2022.

Sammenlignes dags gennemsnits af NOx værdierne på henholdsvis Jagtvej og Nørrebro Park Skolen ses også visuelt, at værdierne ved Nørrebro Park Skolen, hvor der er fotokatalytisk belægning til at reducere NOx, er lavere end ved Jagtvej måleren, se nedenstående figur.

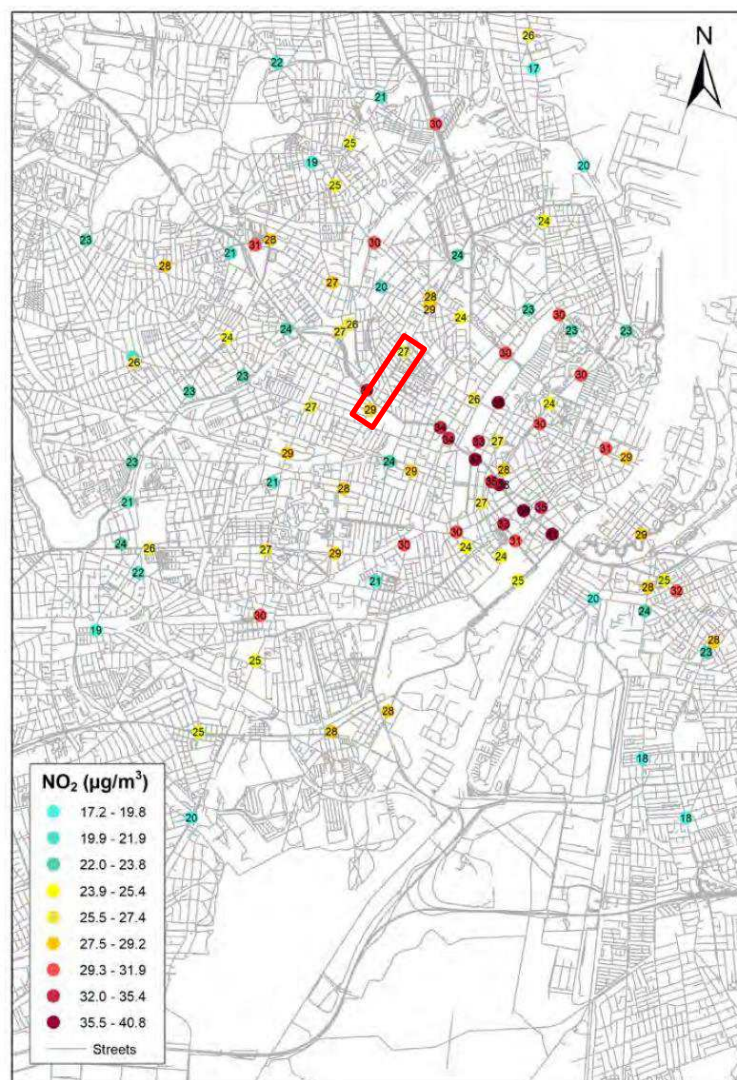


Figur 9. Sammenligning af NOx niveauerne på Jagtvej (rød) og Nørrebro Park Skolen (blå).

2.3.3 Sammenligning med NOx værdier fra andre kilder

Gennemgang af NOx værdierne på Jagtvej viser, at niveauet generelt er lavere der, hvor der er anvendt en fotokatalytisk belægning til at reducere NOx. Mere bestemt viser en sammenligning med den officielle NOx måler på Jagtvej 28 % lavere koncentration af NOx ved skolen med den fotokatalytiske belægning indenfor anden måleperiode. Det selvom det må antages, at NOx niveauet er højere ved Nørrebro Park Skolen pga. canyon effekt og indsnævring af vejen.

Kigger vi på de officielle NOx værdier for Jagtvej og de senest tal fra årsrapport 2019 – Sundhed og Luftforurening i København [Københavns Kommune, 2020]. Der viser årsmiddelværdierne, at NO₂ niveauet skulle være henholdsvis 27 og 29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for målestationen på den officielle målestation på Jagtvej (27) og i krydset ved Nørrebro Park Skolen (29). Det bekræfter antagelsen om, at NOx niveauet må antages at være højere ved Nørrebro Park Skolen end ved den officielle måler længere ude af Jagtvej. Se nedenstående kort med NO₂ fra årsrapport 2019.



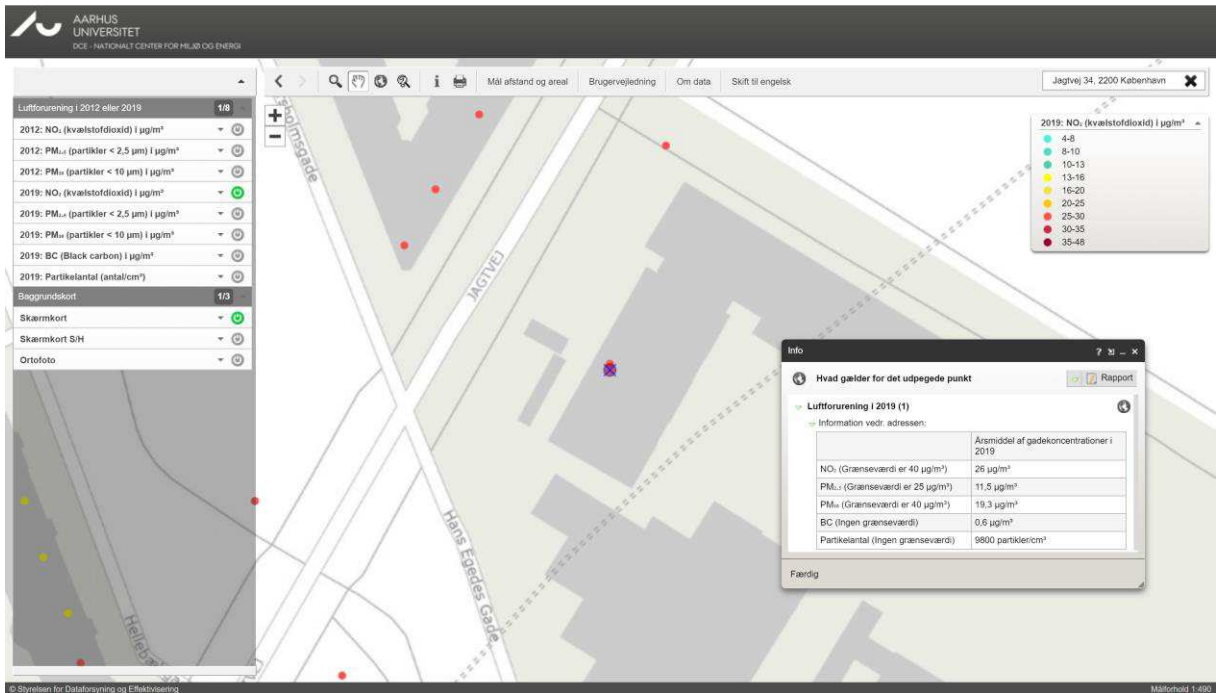
Figur 3.6. Årsmiddelværdier af NO_2 i 2018 beregnet med modelkæden DEHM, UBM og OSPM under Det nationale overvågningsprogram for luftkvalitet. Tallene i prikkerne er afrundede heltal for koncentrationen. Enhed $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Figur 10. Figur fra årsrapport 2019 om NO_2 middelværdier i Kbh fra 2018. Jagtvej med rød markering.

Sammenligner vi de målt data fra Nørrebro Park Skolen med data fra Årsrapport 2019 [Københavns Kommune, 2020] og 'Luften på din vej' [DCE, 2019], så kan vi ses, at årsgennemsnittet for Nørrebro Park Skolen var $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i 2019, hvilket er et fald fra 2018 på 10 %. Hvilket kan sammenlignes med et fald fra 2019 til 2021/22, hvor der er kommet fotokatalytiske belægninger på 32 %.

Tabel 4. Sammenligning af NO_2 tal for 2018, 2019 og 2021.

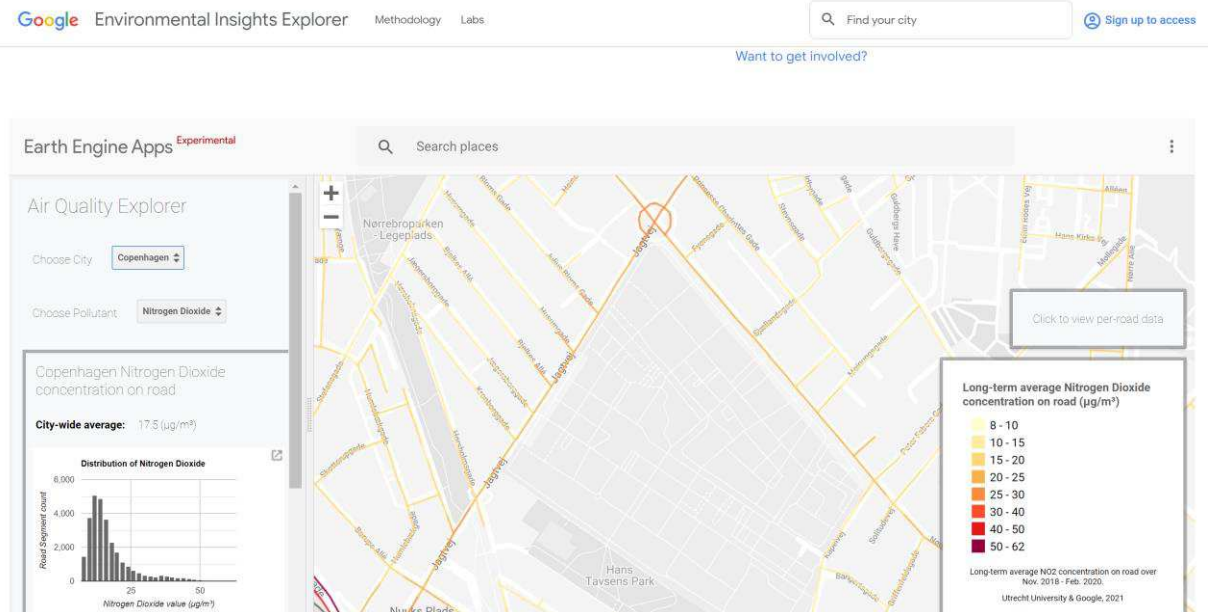
Målestation	2018 (Årsgn.snit)	2019 (Årsgn.snit)	2021/22 (9 måneder)
Nørrebro Park Skolen NO_2 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	29	26	17,6



Figur 11. Screenshot af Jagtvej NO₂ data fra 'Luften på din vej'.

En sammenligning af NO₂ tallene fra 2018 og 2019 for Nørrebro Park Skolen og for de nye målte data fra 2021/22, ses størst nedgang ved Nørrebro Park Skolen efter installation af den fotokatalytiske belægning. Dog kan tallene ikke direkte sammenlignes, da der sammenlignes årsmiddelværdier for 2018 og 2019 med en periode på 9 måneder for 2021/22.

Endelig kan de målte værdier sammenlignes med Googles indsamling af NO_x data fra København fra November 2018 til Februar 2020 [Google, 2020].



Figur 12. Screenshot af Jagtvej NO₂ data fra Googles NO_x indsamling i København.

Googles indsamling af NO_x data fra Jagtvej viser, at niveauet omkring Nørrebro Park Skolen ligger i intervallet 25-30 µg/m³, og målingerne indikerer også, at niveauet stiger ned mod lyskrydset ved Nørrebro Park Skolen og mere sandsynlig er i niveauet 30-40 µg/m³.

Googles indsamlede data bekræfter også antagelsen om, at NO_x værdierne ved den officielle NO_x målinger på Jagtvej er sammenlignelige med NO_x værdierne ved Nørrebro Park Skolen og data indikerer, at NO_x niveauet burde være højere ved Nørrebro Park Skolen.

Ved at sammenligne Googles opsamlede data med de i projektet målte NO_x data fra Nørrebro Park Skolen, ses et stort fald i NO₂ på mere 30-50 % i 2021 efter implementering af de fotokatalytiske belægning sammenlignet med gennemsnitsværdien fra 2018 til 2020. Studier fra Frederiksberg viste en corona effekt med et fald i NO_x på 15 % for Jagtvej fra 2019 til 2020 [Dahl et al., 2021]. Om der stadig er en corona effekt i 2021/22 fra juni til februar kan diskuteres, men det tyder på, at indenfor de sidste 9 måneder (Juni til Februar) har trafikken normaliseret sig.

3 KONKLUSION

Luftrensningsteknologier er nødvendige værktøjer for at mindske de økonomiske og sundhedsmæssige konsekvenser af dårlig luftkvalitet, hvilket er blevet endnu mere tydeligt efter WHO's nye anbefalinger fra september 2021, hvor grænseværdien for NO₂ er nedsat til 10 µg/m³.

Konklusionerne, efter de første 9 måneder af projektet Ren luft med fotokatalytiske belægninger i København, er, at det er muligt hurtigt at implementere fotokatalytiske belægninger som en efterbehandling på en af de mest befærdede veje i København til fjernelse af NO_x i byrummet.

Data fra projektet har også vist et signifikant lavere NO_x niveau ved Nørrebro Park Skolen med den fotokatalytiske belægning end længere oppe af Jagtvej ved den officielle måler, hvor det antages at niveauet ved Nørrebro Park Skolen burde være højere grundet canyon effekt og indsnævring af vej.

Sammenlignes måledata fra den tredje måleperiode ses en reduktion på 28,0 % og sammenlignes det med data fra Årsrapport 2019, Ren luft på din vej (2019 målinger) og Googles NO_x målinger fra 2018-2020, så tyder det på, at dette tal er et underestimat af den effekt den fotokatalytiske belægning har haft på luftkvaliteten ved Nørrebro Park Skolen.

4 REFERENCER

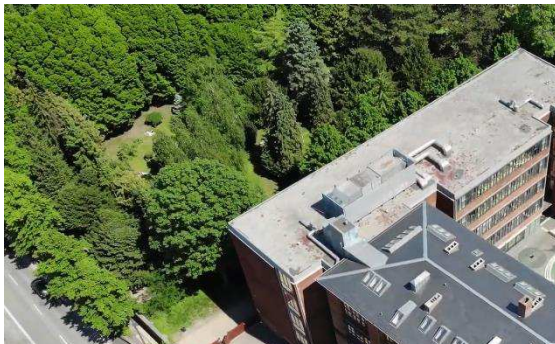
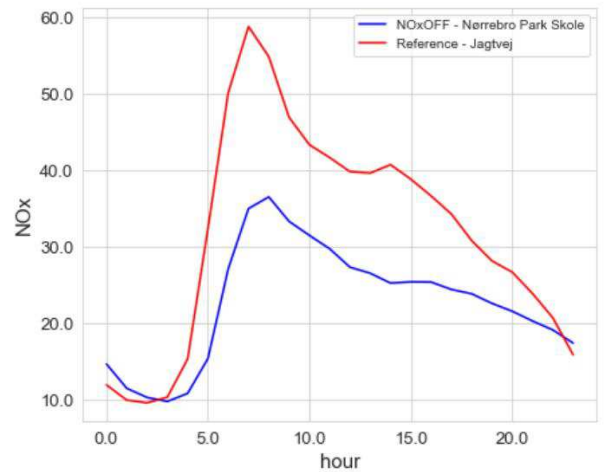
- Besov, A. S. and Vorontsov, A. V., "Fast elimination of organic airborne compounds by adsorption and catalytic oxidation over aerosol TiO₂," *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 15, pp. 2598–2600, 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2008.07.018.
- Bisinella, V. , Dahl, L. , Jensen, H. , Mikkelsen, T. and Christensen, T. (2021) Environmental Profile of NO_x Reduction by a Photocatalytic Surface Coating and a Vehicle Catalytic Converter. *Journal of Environmental Protection*, **12**, 590-623. doi: [10.4236/jep.2021.129037](https://doi.org/10.4236/jep.2021.129037).
- Environmental Audit and Committee, "Air Quality- Fifth report of session 2009-2010 (Volume I)," *Strategy*, 2009.
- Dahl, L., Jensen, H., Bigi, A., Ghermandi G., Photocatalytic NO_xOFF™ technology applied on asphalt road for urban NO_x removal in Copenhagen - A solution for clean-air Agenda 2030 (2021), submitted to Journal of Clean Technologies and Environmental Policy.
- DCE – National Center for Miljø og Energi ved Aarhus Universitet. Luften på din vej. <http://lpdv.spatialsuite.dk/spatialmap>
- Frank, S. N. and Bard, A. J., "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Aqueous Solutions at TiO₂ Powder," *T. H. Wolkenstein Adv. Catal*, vol. 238, no. 2, p. 103, 1972.
- Fujishima, A. and Honda, K., "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, vol. 238, no. a, pp. 37–38, 1972, doi: 10.1038/238038a0.
- Fujishima, A., Rao, N. T., and Tryk, D. A., "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000.
- Fujishima, A. and Zhang, X., "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 5–6, pp. 750–760, 2006, doi: 10.1016/j.crci.2005.02.055.
- Google Environmental Insights Explorer (2021). NO_x niveauet i København fra November 2018 til Februar 2020. <https://insights.sustainability.google/labs/airquality>
- Hao, X., Hou, G. , Zheng, P., Liu, R. and Liu, C., "H₂S in-situ removal from biogas using a tubular zeolite/TiO₂ photocatalytic reactor and the improvement on methane production," *Chem. Eng. J.*, vol. 294, pp. 105–110, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.02.098.
- Hoek, G., Brunekreef, B., Goldbohm, S., Fischer, P., and Van Den Brandt, P. A., "Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: A cohort study," *Lancet*, vol. 360, no. 9341, pp. 1203–1209, 2002, doi: 10.1016/S0140-6736(02)11280-3.
- Københavns Kommune, Sundheds- og Omsorgsforvaltning, februar 2020. Sundhed og luftforurening i København, Årsrapport 2019
- Liu, H., Lian, Z., Ye, X. and Shanguan, W., "Kinetic analysis of photocatalytic oxidation of gas-phase formaldehyde over titanium dioxide," *Chemosphere*, vol. 60, no. 5, pp. 630–635, 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.039.

-
- Pedersen, P. D., Lock, N., Jensen, H. (2021). Removing NO_x Pollution by Photocatalytic Building Materials in Real- Life: Evaluation of Existing Field Studies. *Journal of Photocatalysis*, Vol 2, Issue 2. **DOI** : [10.2174/2665976X02666210308151731](https://doi.org/10.2174/2665976X02666210308151731)
- Skalska, K., Miller, J. S., and Ledakowicz, S., “Trends in NO_x abatement: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 408, no. 19, pp. 3976–3989, 2010, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.06.001.
- Wang, H. and You, C., “Photocatalytic removal of low concentration SO₂ by titanium dioxide,” *Chem. Eng. J.*, vol. 292, pp. 199–206, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.02.017.
- World Health Organization. (2021). WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide: executive summary. World Health Organization.
<https://apps.who.int/iris/handle/10665/345334>. License: CC BY-NC-SA 3.0 IGO

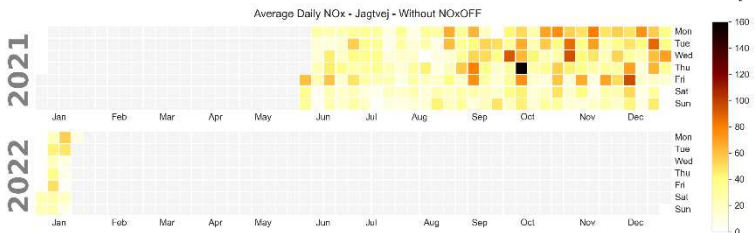
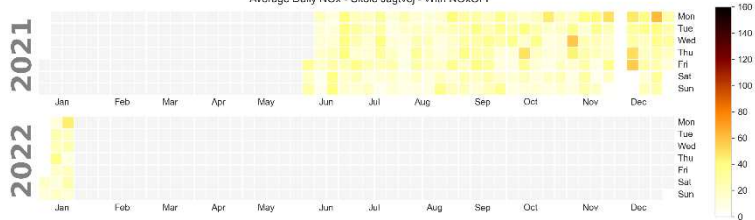
Ren luft i København med fotokatalytiske belægninger

Afslutningsrapport (4-4)

Udarbejdet af
Photocat A/S
Release Date: 12-06-2022
Version 01-22



Average Daily NOx - Skole Jagtvej - With NOxOFF



Forord

Denne rapport beskriver opsamling af NO_x data ved Nørrebro Park Skole samt databehandling af 12 måneders NO_x data. Informationen og behandling af data i denne rapport er tiltænkt Københavns Kommune som led i projektet omkring anvendelsen af fotokatalyse til forbedring af luftkvaliteten i byer. Rapporten er nummer fire ud af fire kvartalsrapporter til løbende afrapportering af luftkvaliteten i projektet, hvor dette er sidste rapport og hermed også afslutningsrapport.

Resume

Tolv måneders data opsamlet fra projektet ”Ren luft i København med fotokatalytiske belægninger” viser et signifikant lavere NO_x niveau ved Nørrebro Park Skolen med den fotokatalytiske belægning end ved den officielle NO_x måler 1 km længere ude af Jagtvej, hvor der ikke anvendes fotokatalytiske belægninger.

Sammenlignes måledata fra den del af Jagtvej med NO_xOFF og den del af Jagtvej uden NO_xOFF ses en reduktion i NO_x koncentrationen på 28,6 %. Sammenlignes data fra dette projekt med data fra Årsrapport 2019, Ren luft på din vej (2019 målinger) og Googles NO_x målinger fra 2018-2020, så tyder det på, at dette tal er et underestimat af den effekt den fotokatalytiske belægning har haft på luftkvaliteten ved Nørrebro Park Skolen. Sammenlignes med disse data ses en reduktion på helt op til 30-50 %.

Projektet viser også, at fotokatalyse er en hurtig og relativ nem måde at implementere luftrensede overflader i byer. Tilmed er den fotokatalytiske teknologi den mest klimavenlige måde at fjerne NO_x i byrummet.

Indholdsfortegnelse

.....	1
FORORD.....	2
RESUME.....	2
INDHOLDSFORTEGNELSE.....	3
1 INTRODUKTION	4
1.1 FORMÅL.....	4
2 PROJEKT 'NØRREBRO PARK SKOLE'.....	6
2.1.1 <i>Online data</i>	6
2.2 PÅFØRING AF FOTOKATALYTISK BELÆGNING.....	8
2.3 NO _x MÅLINGER FØRTE KVARTAL	9
2.3.1 <i>Data Cleaning</i>	10
2.3.2 <i>Sammenligning med officielle NO_x måler på Jagtvej</i>	12
2.3.3 <i>Sammenligning med NO_x værdier fra andre kilder</i>	15
3 KONKLUSION	19
4 REFERENCER	20

1 INTRODUKTION

Fotokatalyse er en katalytisk proces, hvorved der anvendes et katalytisk materiale, som aktiveres ved hjælp af lys. Når katalysatoren aktiveres, er den i stand til at oxidere organisk materiale samt uorganiske stoffer såsom NO_x . Denne oxidation medfører, at man ved brug af den fotokatalytiske proces kan fjerne giftige luftbårne stoffer som NO_x og oxidere dem til ufarlige mineralske materialer, hvor det i tilfældet med NO_x vil blive oxideret til nitrat.

Den fotokatalytiske proces er meget sammenlignelig med processen i en bilkatalysator. I bilkatalysatoren opsamles den NO_x , der dannes fra bilens forbrændingsmotor. Denne NO_x reduceres til N_2 vha. en katalysator og anvender varme som energikilde. I den fotokatalytiske proces omdannes NO_x til nitrat, når NO_x gassen rammer fotokatalysatoren og hvor der er lys til stede som energikilde. Begge processer er katalytiske processer til fjernelse af NO_x , hvor den store forskel ligger i energikilden, som anvendes; varme til bilkatalysatoren og dagslys til fotokatalysatoren. Den fotokatalytiske proces forløber derfor udelukkende med naturens egen ressourcer i form af solen som energikilde, hvilket også giver udslag i den miljømæssige profil. En LCA udarbejdet for den fotokatalytiske teknologi, som anvendes i dette projekt, viser en 100 gange miljømæssig gevinst ved at fjerne NO_x fotokatalytisk sammenlignet med den miljømæssige belastning ved at producere materialet og bortskaffe det [Bisinella et al., 2021]. Samme studie viser en besparelse på 10 kg CO_2 for hvert kg NO_x fjernet sammenlignet med en bil katalysator.

Luftrensningsteknologier er nødvendige værktøjer for at mindske de økonomiske og sundhedsmæssige konsekvenser af dårlig luftkvalitet [Hoek et al., 2002] [Environmental Audit, 2009], hvilket er blevet endnu mere tydeligt efter WHO's nye anbefalinger fra september 2021, hvor grænseværdien for NO_2 er nedsat til $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [World Health Organization, 2021]. I det lys har udviklingen af NO_x fjernelsesstrategier været et centralpunkt [Skalska et al., 2010]. Fotokatalyse med katalysatoren titanium dioxid, TiO_2 , som blev opdaget af Fujishima og Honda [Fujishima and Honda, 1972], [Fujishima et al., 2000], [Fujishima and Zang, 2006], er en billig og hurtig implementerbar metode til fjernelse af NO_x og andre forureningsstoffer såsom SO_x og VOC'er [Frank et al., 1972], [Wang and You, 2016], [Liu et al., 2005], [Hao et al., 2016], [Besov and Vorontsov, 2008]. Et nyligt publiceret review studie viser også fotokatalyse som en lovende teknologi til NO_x reduktion i byer, hvor studiet gennemgår de seneste 15 års forsøg med større dokumenterede test i verdens storbyer [Pedersen et al., 2021].

1.1 Formål

I dette projekt udbudt af Københavns Kommune anvendes fotokatalytiske belægninger på et område omkring Nørrebro Park Skolen i København. Formålet med projektet er at teste anvendelse af fotokatalytisk belægning på et større areal og se på luftkvaliteten løbende over 12 måneder.

Photocat A/S står for rengøring af de udvalgte overflader, samt påføring af den fotokatalytiske belægning. CK Environment står for løbende NO_x målinger i projektet inklusiv opsætning af måleudstyr, kalibrering og validering af NO_x data.

Hovedformålene i projektet er:

- Implementer den fotokatalytiske NO_xOFF teknologi på befærdet areal i København.
- Monitorere luftkvaliteten omkring Nørrebro Park Skolen.

-
- Dokumenter og rapporter luftkvaliteten omkring Nørrebro Park Skolen i 12 måneder delt op i 4 kvartalsrapporter.

2 PROJEKT 'NØRREBRO PARK SKOLE'

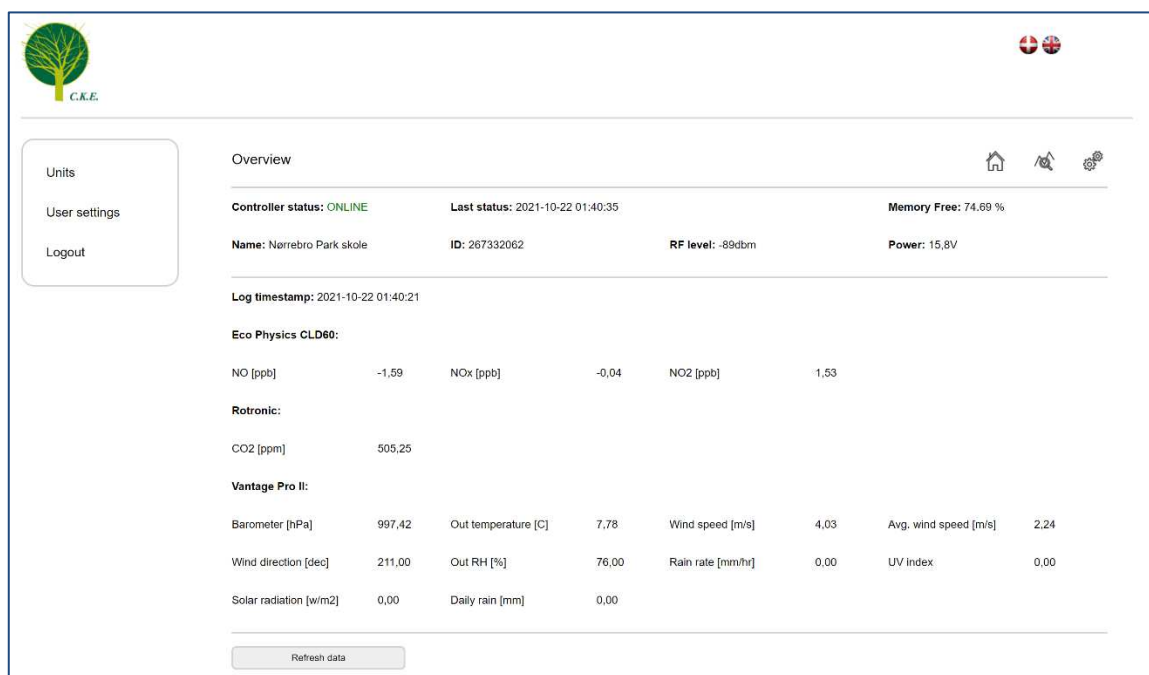
Nørrebro Park Skolen var udvalgt som lokation til at få behandlet de omkringliggende arealer med en fotokatalytisk belægning. I alt 3.000 m² belægning bestående af både asfaltbelægning og beton fortovsfliser. I projektet var inkluderet rensning af overfladerne før påføring af den fotokatalytiske belægning.

Projektet er et såkaldt efterbehandlingsprojekt, hvor de eksisterende overflader levetidsforlænges ved rensning samt behandling af den fotokatalytisk belægning.

Denne slutrapport omhandler data opsamlet ved Nørrebro Park Skolen i København fra d. 04/06-2021 til og med d. 31/05-2022. Rapporten opsummerer de data som er afrapporteret i de første 3 kvartalsrapporter og inkluderer også 4 kvartals data og denne rapport er afslutningsrapport på projektet.

2.1.1 Online data

De opsamlede data fra NO_x måleren på Nørrebro Park skolen er hentet fra den til forsøget designet platform af C.K. Environment, se nedenstående screenshot.



Figur 1. Screenshot af online data platform.

Data kan tilgås på følgende adresse:

<https://www.fielddit.dk/NEW/>

Udførte opgaver som er gjort i måleperioden dokumenteres og uploades i Google sheet, hvor kalibrering og tilsyn med apparatet også er dokumenteret. Se nedenstående screenshot af rapport input fra hele den tolv måneders måleperiode.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
	Dato	Time	Event	Nul	Nul målt for	Span gas	span målt for	Span justeret	Certifikat	Initialer
1	21-11-2021									
2	02-06-2021	12.00	Kalibreret på værksted	Ja		1540 ppb		1540		hn
3	03-06-2021	12.30	Udstyr opsat og kontrolleret							sn/hn
4	03-06-2021	12.30	Kalibreret			750 ppb	545 ppb	Nej		sn/hn
5	03-06-2021	12.45	Systemrespons (spangas påført ved probeindgang)			750 ppb	540 ppb			sn/hn
6	04-06-2021	08.00	WEB protal er oppe at køre og data kan hentes							JB
7	25-06-2021	09.00	Fejl E-03, PLT over heating.							HN
8	01-07-2021	14.00	Fejl medling på vej station.							HN
9	02-07-2021	10.30	Kalibrering på adressen			1505 ppb	1271 ppb	1505 ppb	96372007001	HN
10	12-07-2021	10.00	Kontrol af kalibrering, ingen justering.			1505 ppb	1512 ppb	ikke justeret.	96372007001	HN
11	13-07-2021	08.00	controller til vej station skiftet							
12	26-07-2021	09.30	Kontrol af kalibrering, ingen justering.			1474 ppb	1474 ppb	ikke justeret.	96372007001	HN
13	11-08-2021	09.30	Kontrol af kalibrering, ingen justering.			1460 ppb	1460 ppb	ikke justeret.	96372007001	HN
14	26-08-2021	09.00	Kontrol af kalibrering, ingen justering.			1500 ppb	1500 ppb	ikke justeret.	96372007001	HN
15	05-10-2021	13.3	Kontrol af kalibrering, ingen justering.			1402 ppb	1402 ppb	ikke justeret.	96372007001	HN
16	18-10-2021	10.30	Kontrol af kalibrering, ingen justering.			1401 ppb	1401 ppb	ikke justeret.	96372007001	HN
17	01-11-2021	13.06	Kontrol af kalibrering, blev justeret.		1360/1360 ppb.	1505 ppb	1505 ppb	Justeret	96372007001	HN
18	18-11-2021	10.00	Kontrol af kalibrering, ingen justering.			1540 ppb	1540 ppb	ikke justeret.	96372007001	HN
19	21-11-2021	10.30	Har slukket for begge ventilator, måler kom med fejl, for kold.							
20	03-12-2021	09.00	Pumpe er blevet serviceeret m. nye membraner og ventiler.							HN
21	06-12-2021	10.30	Elektromec er genstartet og ny software indstaleret.							JB
22	12-12-2021	11.00	Eco-Physics var stoppet med en E-03 fejl. Startet op igen, kontrol af kalibrering, ingen justering.			1715 ppb	1715 ppb	ikke justeret	96372007001	HN
23	21-12-2021	10.00	Kontrol af kalibrering, ingen justering.			1497 ppb	1505 ppb	ikke justeret	96372007001	HN
24	07-02-2022	9.3	Udskiftning af conveter og justering.			1505 ppb	1505 ppb	Justeret	96372007001	HN
25	25-02-2022	9.3	Kontrol af kalibrering, blev justeret.			1505 ppb	1586 ppb	Justeret	96372007001	HN
26	14-03-2022	9	Kontrol af instrument, pga. fejlmelding. Blæser i siden af skab er sat til.			x	x	x	x	HN
27	22-03-2022	10	Kontrol af kalibrering, zero og span. Blev justeret.			1540 ppb	1810 ppb	Justeret	9602009001	HN
28	04-04-2022	09.00	Kontrol af kalibrering, blev justeret. Bypass pumpe køret ikke. Måler går i fejl W-13, er kold 12", blæser slukket.			1540 ppb	1800	Justeret	9602009001	HN
29	05-04-2022	09.00	Måtte køre igen, der var spærret pga. ting som falder ned fra tag.							HN
30	06-04-2022	09.15	Ny bypass pumpe monteret.							HN
31	12-04-2022	9,15	Kontrol af kalibrering, blev justeret. Ny gasflaske. E-08 Peltier cooler failure, instrument var varmt..			1471 ppb	1191 ppb	justeret	9653468001	HN
32	26-04-2022	10	Kontrol af kalibrering, blev justeret.			1471 ppb	1063 ppb	Justeret	9653468001	HN
33	03-05-2022	13.3	Har hentet instrument og pumpe for alm. service.							HN
34	04-05-2022	13	Instrumentet er sat i drift og kalibreret				1471	justeret	9653468001	HN
35	09-06-2022		Sidste justering havde en fejl. Værdier for hhv NO og NOx skal manuelt hæves med 8 ppb							LG
36										
37										

Figur 2. Screenshot af online log-bog for hele måleperioden.

2.2 Påføring af fotokatalytisk belægning

Den fotokatalytiske belægning blev påført de aftalte områder søndag d. 6. juni 2021.

På nedenstående er et billede af indgangstrappen på Nørrebro Park Skolen før og efter NOxOFF behandlingen.



Figur 3. Før og efter billeder af NOxOFF behandlingen (før, efter, 3 måneder, 6, 9 og 12 måneder).

2.3 NOx målinger

NOx analyseudstyret blev opsat d. 3/6-2021, kalibreret og data opsamlingen af NOx data startede d. 4/6-2021. Data følges løbende af CKE og kalibreringer sker med et på forhånd defineret interval. De første data tilgik den online platform d. 5/6-2021.

Indsugningsluften trækkes ind fra en højde på 2,30 m, se nedenstående billede, hvor indsugningsrøret er placeret øverst til højre på billedet.



Figur 4. Måling af luftkvalitet ved Nørrebro Park Skolen.

Denne rapport behandler hele projektets data. Hvilket defineres som værende fra d. 04/06-2021 til og med d. 31/05-2022.

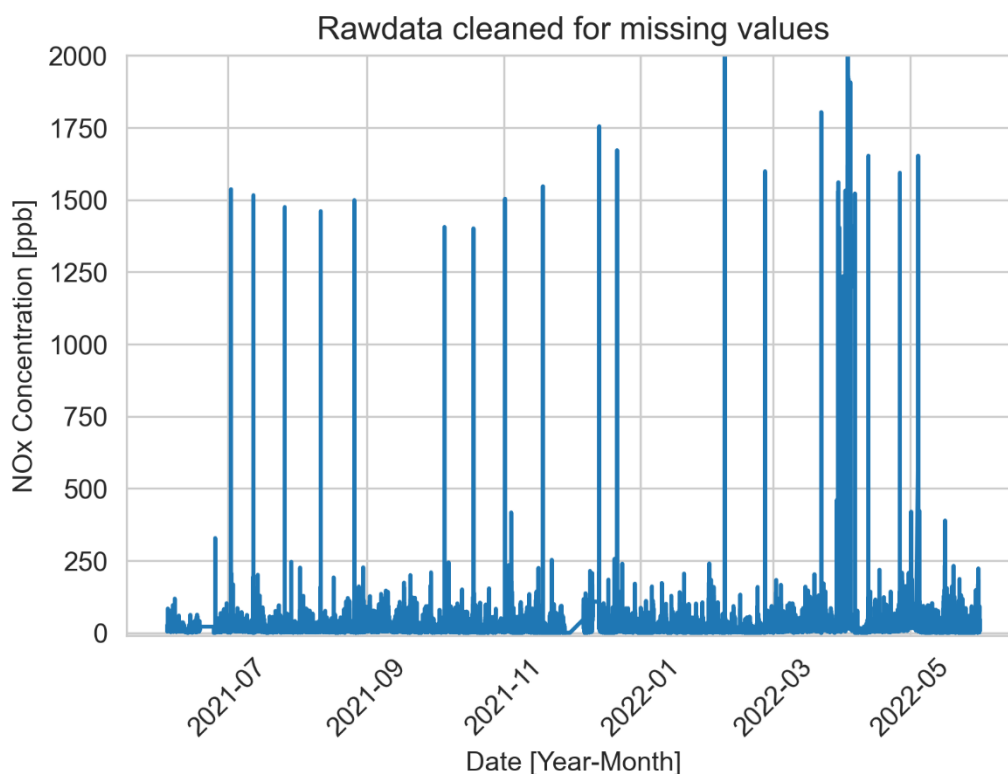
2.3.1 Data Cleaning

Data fra Nørrebro Park Skolen indlæses. I nedenstående tabel er en oversigt over rådata.

Tabel 1. Tolv måneders rådata fra Nørrebro Park Skolen.

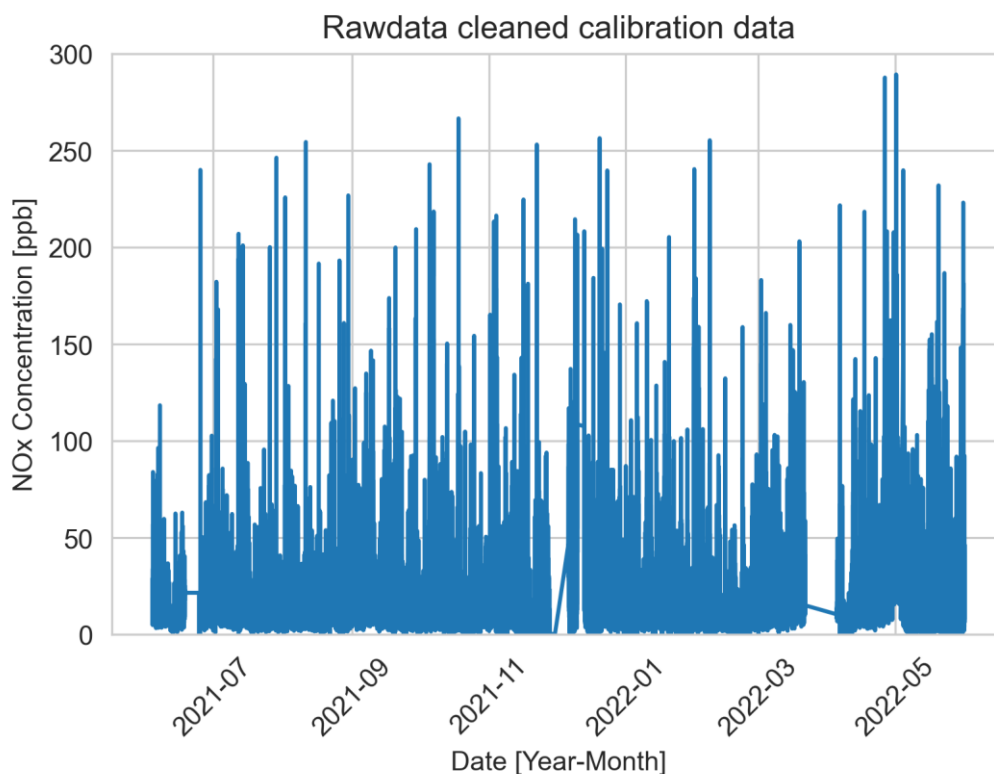
Rådata	506.362
Missing Values (NO and NO ₂)	1.137
Kolonner med data	20

Der er totalt opsamlet 10.104.500 datapunkter i projektets tolv måneder, hvorefter der er registreret 1.137 rækker med Missing NOx værdier, svarende til 0,22 % af de opsamlede data. Rækkerne med Missing Values for NOx fjernes fra datasættet. På næste figur vises et plot af NOx rådata rensset for missing values.



Figur 5. NOx rådata fra Nørrebro Park Skole.

Rådata fra Nørrebro Park Skolen viser, at der 17 toppe med høje NOx værdier. De 17 tidspunkter stemmer overens med kalibrering af NOx apparatet, hvor en span gas på ca. 1500 ppb NO bruges til kalibrering, se Figur 2 og log-bog. Derudover er der en række data punkter omkring 1. april 2022 med konstant høje NOx værdier. Det skyldes en defekt bypass pumpe, som har indvirket på data fra d. 22/3-22 til og med d. 5/4-22, hvor pumpen blev skiftets. Derfor fjernes data fra d. 22/3-22 til og med d. 4/4-22 (20.030 datapunkter) samt alle NOx værdierne fra kalibreringerne fjernes fra datasættet (1.367 data input – 0,28 %). Det rensede datasæt kan ses på nedenstående figur.



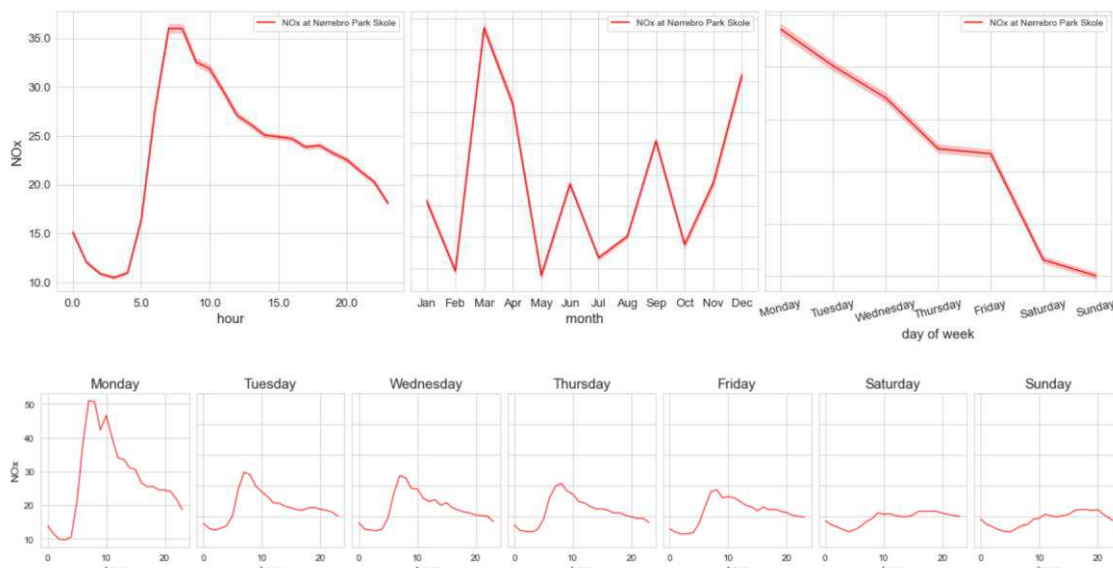
Figur 6. NOx rådata renset fra NO kalibreringsværdier og defekt bypass pumpe.

I den følgende tabel er gennemsnitsværdier for de rensede NO, NO₂ og NO_x data i projektets 12 måneder.

Tabel 2. Gennemsnitsværdier for NO, NO₂ og NO_x over 12 måneder.

NOx værdier fra d. 04/06-2021 til d. 31/05-2022	
NO [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	5,1
NO ₂ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	17,8
NO _x [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	22,9

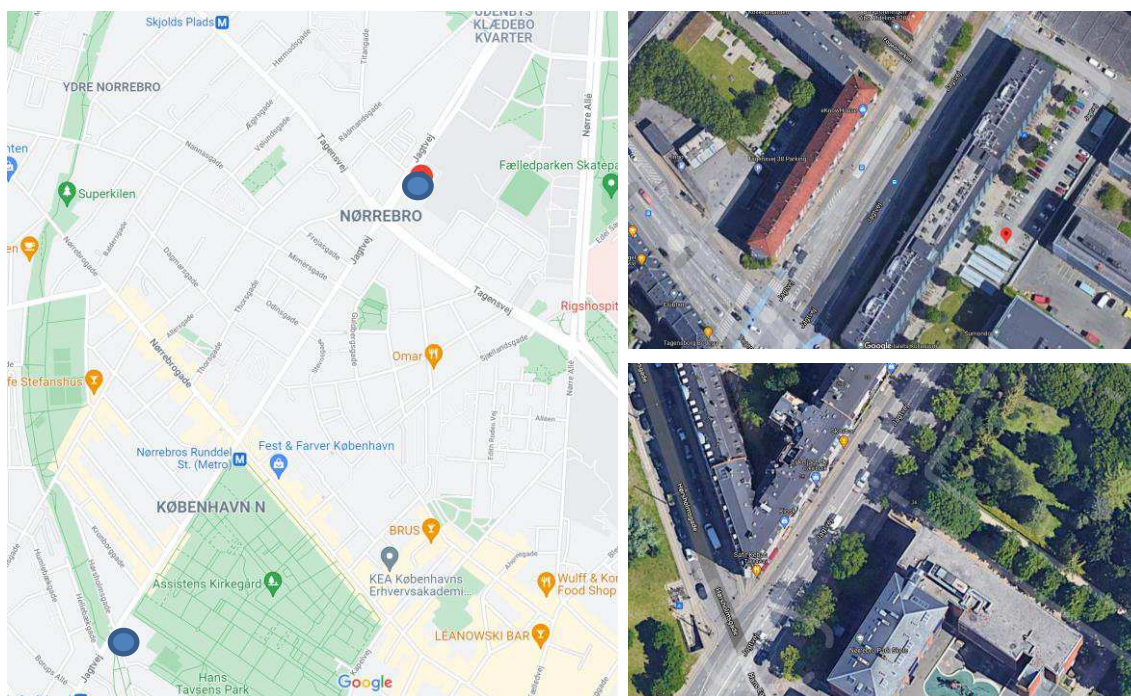
Analyseres der på NO_x niveauerne ved Nørrebro Park Skolen, så viser nedenstående figur, at der generelt er højest NO_x værdier om morgenen fra 6 til 10, hvor myldretrafikken er højest, hvilket også er der børnene møder ind på Nørrebro Park Skolen. Det kan også ses, at NO_x værdierne er højest på mandage og faldende mod fredage, mens værdierne i weekenden er markant lavere med søndag som dagen med lavest NO_x koncentrationer.



Figur 7. Time-, dags og på ugen visninger af NOx niveauet ved Nørrebro Park Skolen.

2.3.2 Sammenligning med officielle NOx måler på Jagtvej

Til at sammenholde de målte værdier fra Nørrebro Park Skolen, så anvendes de officielle NOx data fra NOx måleren på Jagtvej (1257 – gadestation). Den officielle NOx måler ligger mellem Tagensvej og Arresøgade ca. 1 km i afstand fra Nørrebro Park Skolen. På nedenstående figur ses placeringen af de 2 målere, samt billeder af omgivelserne.

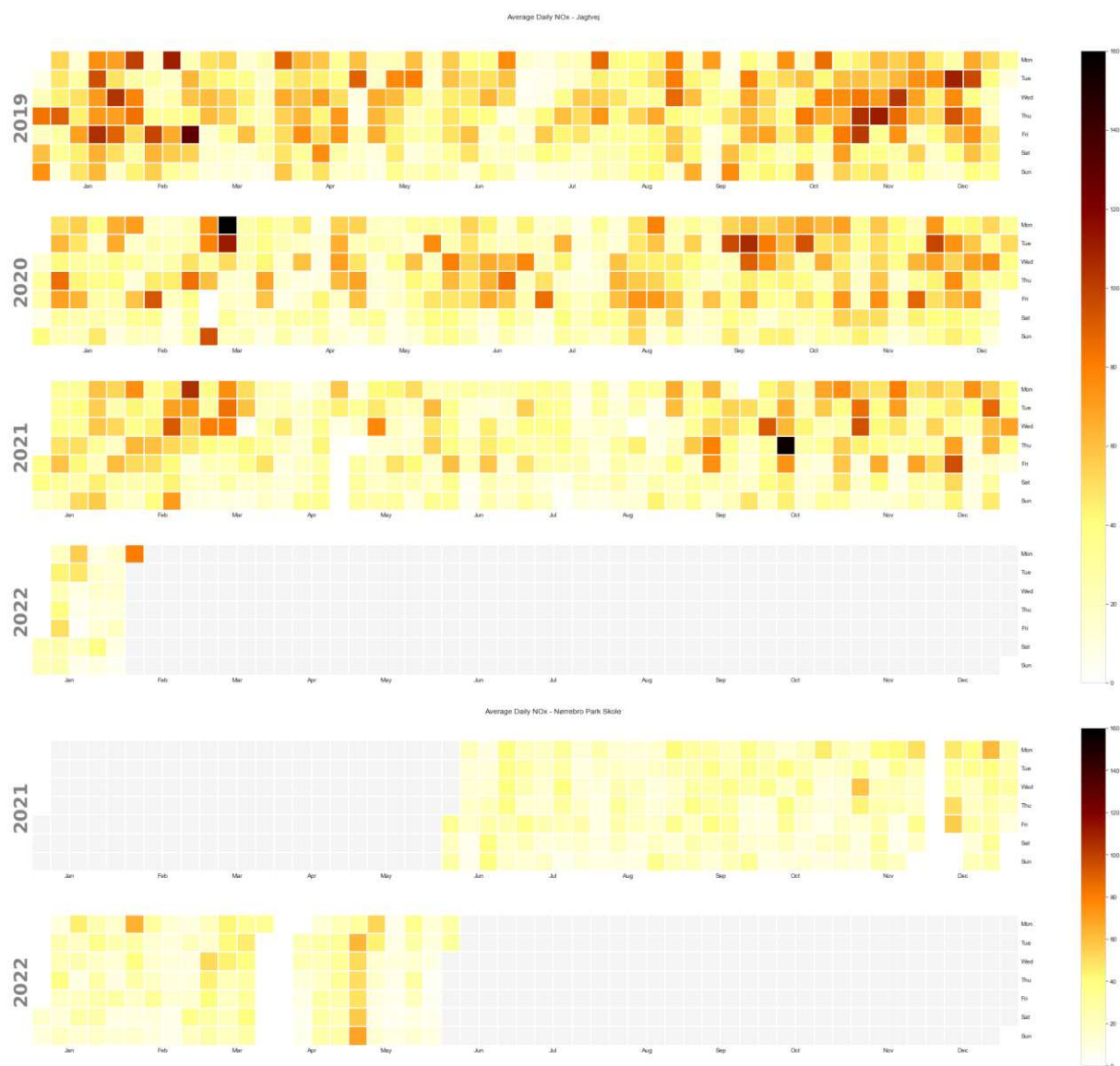


Figur 8. Placering af NOx måler på Jagtvej og Nørrebro Park Skolen, samt Google Map billeder.

De to NOx målere ligger begge på Jagtvej med ca. 1 km afstand. Der kører ca. samme antal biler forbi måleren på Jagtvej og Nørrebro Park skolen. Dog er der 4 spor til biler omkring bilerne på Jagtvej modsat 2 spor på Jagtvej ved Nørrebro Park Skolen. Det gør, at der er mere canyon effekt ved Nørrebro Park Skolen end ved Jagtvej måleren. Observationen på stedet viser

også, at der opstår kødannelser i morgentrafikken ved lyskrydset ved Nørrebro Park Skolen. Både canyon effekten samt kødannelsen ved Nørrebro Park Skolen gør, at der som minimum må antages at være sammenlignelige NOx værdier mellem Jagtvej og Nørrebro Park Skolen. Endvidere må det antages, at NOx værdierne er højere omkring Jagtvej ved Nørrebro Park Skolen grundet canyon effekt og indsnævring af vej, hvilket også NOx målinger fra Google viser.

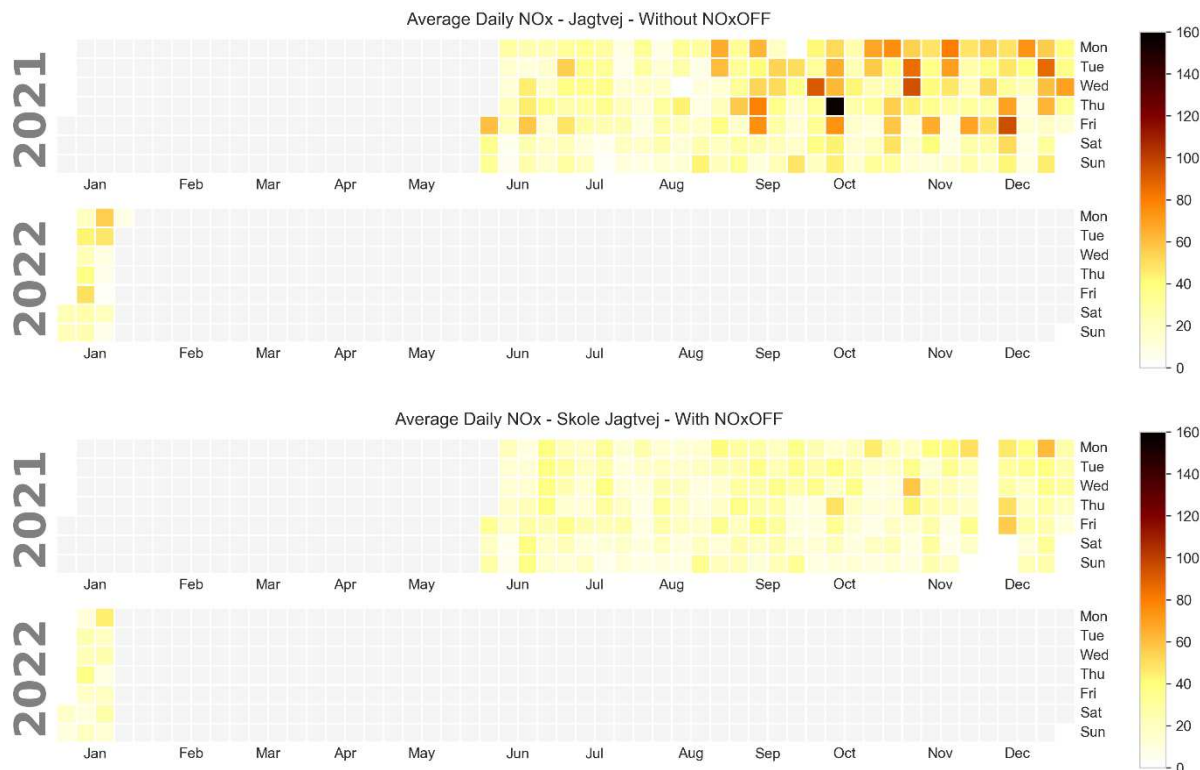
På den følgende figur er NOx værdierne fra den officielle måler på Jagtvej sammenlignet med de målte NOx værdier fra Nørrebro Park Skolen. Der er medtaget NOx værdier fra den officielle NOx måler fra Jagtvej fra 2019 og til og med 17/01-2022, hvorefter måleren blevet taget ud af drift grundet vejarbejde. De officielle målinger er sammenlignet med de målte værdier fra Nørrebro Park Skolen til og med d. 31/05-2022 i et heat map plot.



Figur 9. Heat map af NOx værdier fra Jagtvej (4 øverste) og Nørrebro Park Skolen (2 nederste).

Som det ses af ovenstående figur så stopper NOx data fra den officielle måler på Jagtvej d. 17/1-22. Det skyldes, at Jagtvej er under renovation og måleren er sat ud af drift. Sammenlignes NOx værdierne fra Jagtvej fra 2019 til 2021, så ses der umiddelbart en nedgang i NOx i 2021.

Det skyldes corona lock-down og den deraf følgende nedgang i biltrafik i København. Ovenstående data tyder dog på, at trafikken er ved at normalisere efter sommeren 2021. Sammenlignes perioden d. 4/6-2021 til og med d. 16/01-2022 for Jagtvej og Nørrebro Park Skolen, så ses det, at heat map for Nørrebro Park Skolen er lysere end for Jagtvej, hvilket indikerer, at NOx værdierne fra Nørrebro Park Skolen er lavere end på Jagtvej. Det kan også ses på nedenstående figur, hvor et heat map kun indeholdende data i tidsrummet for dette projekt, startende med d. 6. juni 2021 og sluttende med d. 16. januar 2022.



Figur 10. Heat map af NOx værdier fra Jagtvej (2 øverste) og Nørrebro Park Skolen (2 nederste).

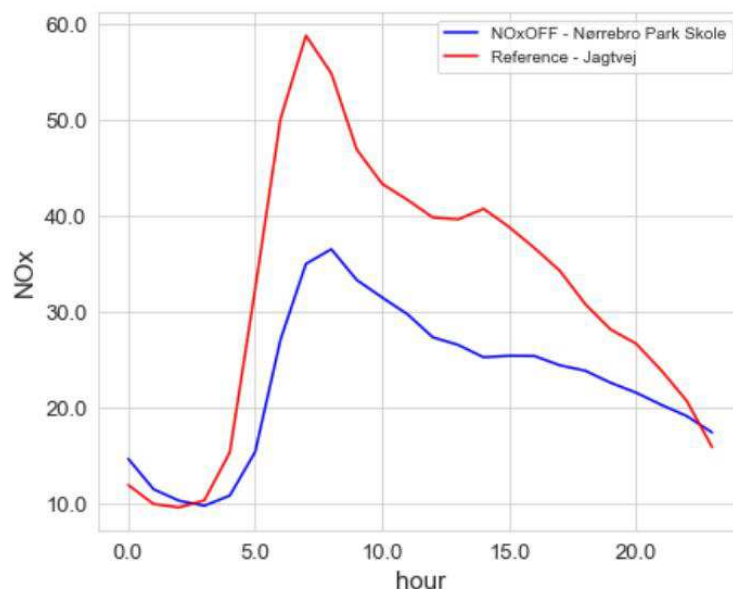
Det bekræftes, når gennemsnitsværdierne for de to målestationer sammenholdes, se nedenstående tabel.

Tabel 3. NOx værdier for Jagtvej og Nørrebro Park Skolen fra d. 1/12-2021 til d. 16/01-2022.

Målestation	NOx [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Jagtvej	31,8
Nørrebro Park Skolen	22,7
Forskel	9,1 (28,6 % fald)

Tabel 3 viser en forskel på 28 % mellem måleren på Jagtvej og den på Nørrebro Park Skolen, hvor der er anvendt en fotokatalytisk belægning indenfor anden måleperiode fra december 2021 til og med februar 2022.

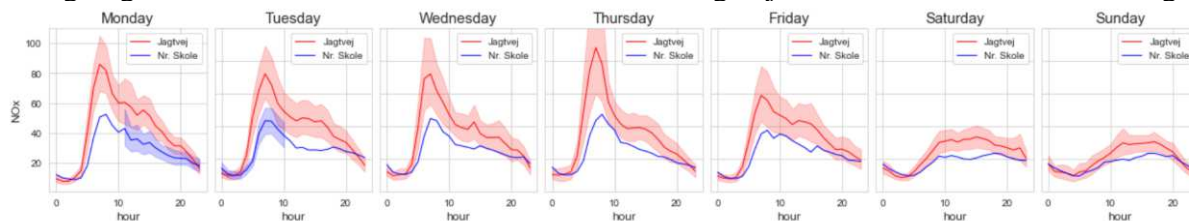
Reduktionen på 28 % i NOx koncentrationen ved Nørrebro Park Skolen i forhold til målerne på Jagtvej kan også ses på nedenstående figur, hvor NOx data er summeret op i én graf visende NOx niveauet på Nørrebro Park Skolen vs. Jagtvej som funktion af tidspunkt på dagen. Forskellen mellem de 2 grafer svarer til 28 %.



Figur 11. Sammenligning af NOx niveauerne på Jagtvej (rød) og Nørrebro Park Skolen (blå).

Af ovenstående figur ses en reduktion i NOx niveauet omkring Nørrebro Park Skolen i forhold til de officielle målinger 1 km længere ud af Jagtvej. Det ses også, at det kun er i tidsrummet, hvor der er sollystimer, at der er en forskel. Om natten og når der er mørke er niveauet højere ved Nørrebro Park Skolen.

Sammenlignes dags gennemsnits af NOx værdierne på henholdsvis Jagtvej og Nørrebro Park Skolen ses også visuelt, at værdierne ved Nørrebro Park Skolen, hvor der er fotokatalytisk belægning til at reducere NOx, er lavere end ved Jagtvej måleren, se nedenstående figur.

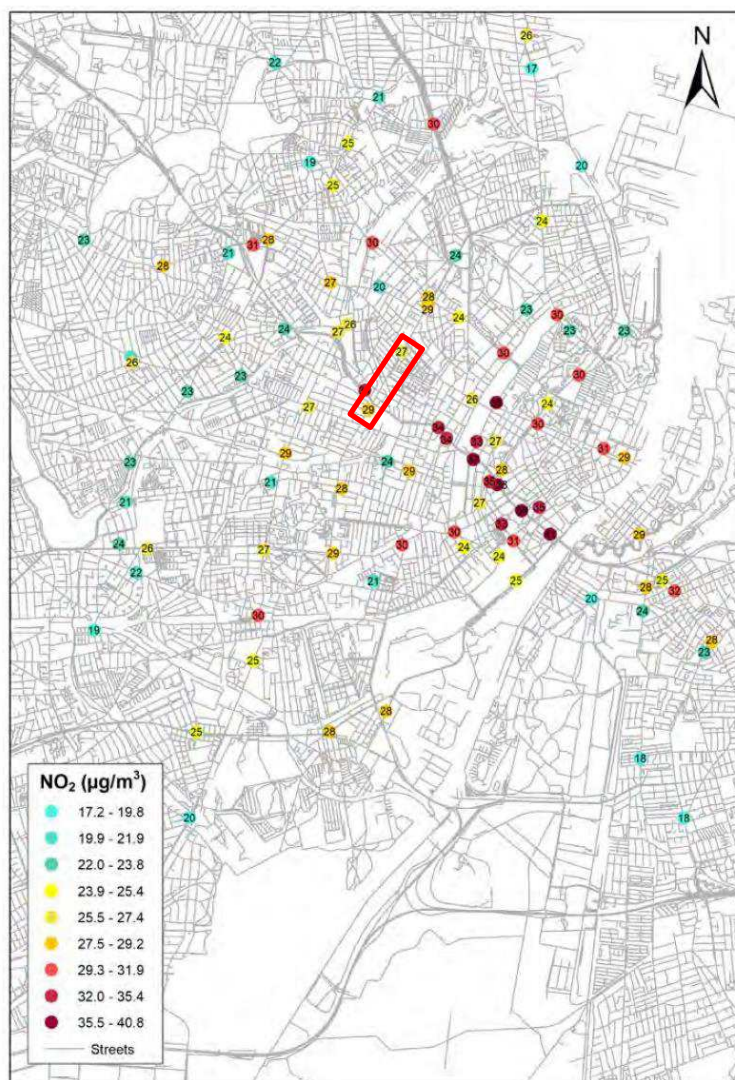


Figur 12. Sammenligning af NOx niveauerne på Jagtvej (rød) og Nørrebro Park Skolen (blå).

2.3.3 Sammenligning med NOx værdier fra andre kilder

Gennemgang af NOx værdierne på Jagtvej viser, at niveauet generelt er lavere der, hvor der er anvendt en fotokatalytisk belægning til at reducere NOx. Mere bestemt viser en sammenligning med den officielle NOx måler på Jagtvej 28 % lavere koncentration af NOx ved skolen med den fotokatalytiske belægning indenfor anden måleperiode. Det selvom det må antages, at NOx niveauet er højere ved Nørrebro Park Skolen pga. canyon effekt og indsnævring af vejen.

Kigger vi på de officielle NOx værdier for Jagtvej og de senest tal fra årsrapport 2019 – Sundhed og Luftforurening i København [Københavns Kommune, 2020]. Der viser årsmiddelværdierne, at NO₂ niveauet skulle være henholdsvis 27 og 29 µg/m³ for målestationen på den officielle målestation på Jagtvej (27) og i krydset ved Nørrebro Park Skolen (29). Det bekræfter antagelsen om, at NOx niveauet må antages at være højere ved Nørrebro Park Skolen end ved den officielle måler længere ude af Jagtvej. Se nedenstående kort med NO₂ fra årsrapport 2019.



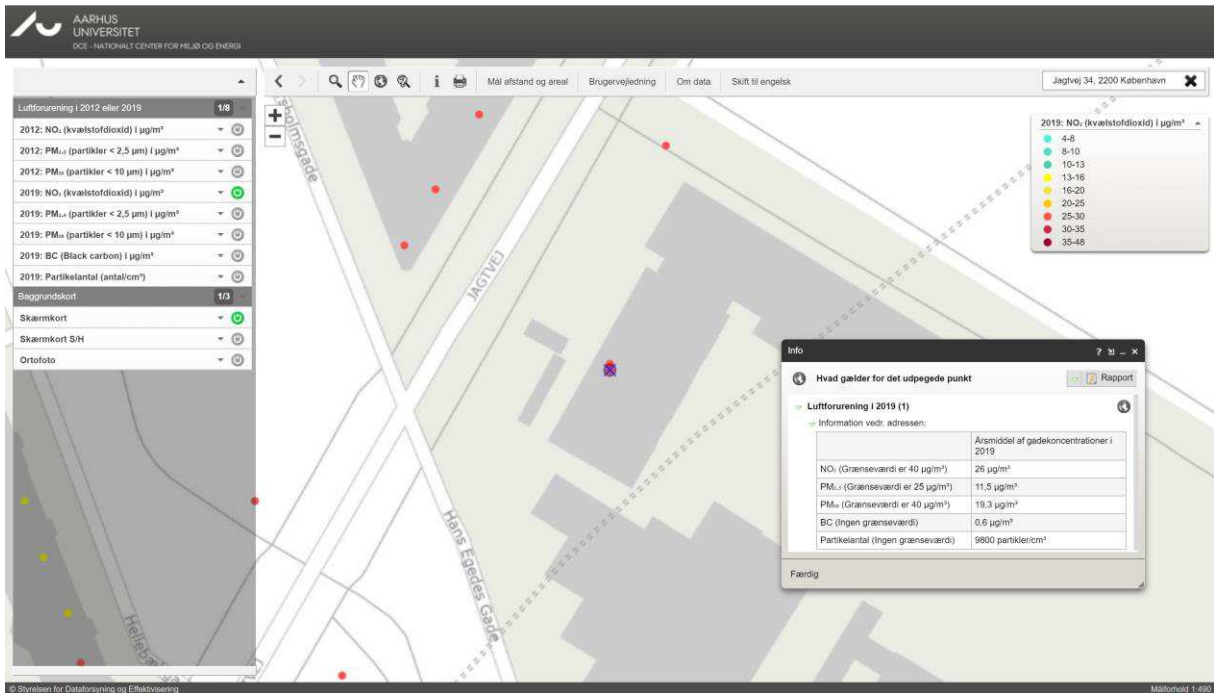
Figur 3.6. Årsmiddelværdier af NO₂ i 2018 beregnet med modelkæden DEHM, UBM og OSPM under Det nationale overvågningsprogram for luftkvalitet. Tallene i prikkerne er afrundede heltal for koncentrationen. Enhed µg/m³.

Figur 13. Figur fra årsrapport 2019 om NO₂ middelværdier i Kbh fra 2018. Jagtvej med rød markering.

Sammenligner vi de målt data fra Nørrebro Park Skolen med data fra Årsrapport 2019 [Københavns Kommune, 2020] og 'Luften på din vej' [DCE, 2019], så kan vi ses, at årsgennemsnittet for Nørrebro Park Skolen var 26 µg/m³ i 2019, hvilket er et fald fra 2018 på 10 %. Hvilket kan sammenlignes med et fald fra 2019 til 2021/22, hvor der er kommet fotokatalytiske belægninger på 32 %.

Tabel 4. Sammenligning af NO₂ tal for 2018, 2019 og 2021.

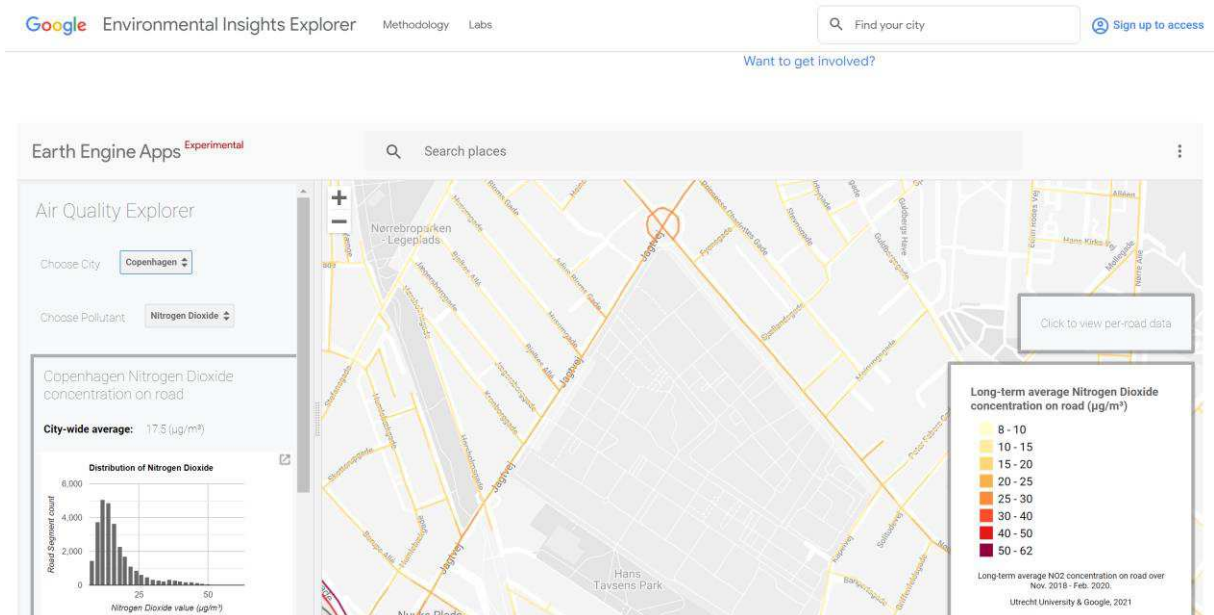
Målestation	2018 (Årsgn.snit)	2019 (Årsgn.snit)	2021/22 (12 måneder)
Nørrebro Park Skolen NO ₂ [µg/m ³]	29	26	17,8



Figur 14. Screenshot af Jagtvej NO₂ data fra 'Luften på din vej'.

En sammenligning af NO₂ tallene fra 2018 og 2019 for Nørrebro Park Skolen og for de nye målte data fra 2021/22, ses størst nedgang ved Nørrebro Park Skolen efter installation af den fotokatalytiske belægning.

Endelig kan de målte værdier sammenlignes med Googles indsamling af NO_x data fra København fra November 2018 til Februar 2020 [Google, 2020].



Figur 15. Screenshot af Jagtvej NO₂ data fra Googles NO_x indsamling i København.

Googles indsamling af NO_x data fra Jagtvej viser, at niveauet omkring Nørrebro Park Skolen ligger i intervallet 25-30 µg/m³, og målingerne indikerer også, at niveauet stiger ned mod lyskrydset ved Nørrebro Park Skolen og mere sandsynlig er i niveauet 30-40 µg/m³.

Googles indsamlede data bekræfter også antagelsen om, at NO_x værdierne ved den officielle NO_x målinger på Jagtvej er sammenlignelige med NO_x værdierne ved Nørrebro Park Skolen og data indikerer, at NO_x niveauet burde være højere ved Nørrebro Park Skolen.

Ved at sammenligne Googles opsamlede data med de i projektet målte NO_x data fra Nørrebro Park Skolen, ses et stort fald i NO₂ på mere 30-50 % i 2021/22 efter implementering af de fotokatalytiske belægning sammenlignet med gennemsnitsværdien fra 2018 til 2020. Studier fra Frederiksberg viste en corona effekt med et fald i NO_x på 15 % for Jagtvej fra 2019 til 2020 [Dahl et al., 2021]. Om der stadig er en corona effekt i 2021/22 fra juni til maj kan diskuteres, men det tyder på, at indenfor de sidste 12 måneder har trafikken normaliseret sig.

3 KONKLUSION

Luftrensningsteknologier er nødvendige værktøjer for at mindske de økonomiske og sundhedsmæssige konsekvenser af dårlig luftkvalitet, hvilket er blevet endnu mere tydeligt efter WHO's nye anbefalinger fra september 2021, hvor grænseværdien for NO₂ er nedsat til 10 µg/m³.

Konklusionerne, efter 12 måneder monitorering af luftkvaliteten omkring Nørrebro Park Skolen som del i projektet Ren luft med fotokatalytiske belægninger i København, er, at det er muligt hurtigt at implementere fotokatalytiske belægninger som en efterbehandling på en af de mest befærdede veje i København til fjernelse af NO_x i byrummet.

Data fra projektet har også vist et signifikant lavere NO_x niveau ved Nørrebro Park Skolen med den fotokatalytiske belægning end længere oppe af Jagtvej ved den officielle måler, hvor det antages at niveauet ved Nørrebro Park Skolen burde være højere grundet canyon effekt og indsnævring af vej.

Sammenlignes måledata ses en reduktion på 28,6 % og sammenlignes det med data fra Årsrapport 2019, Ren luft på din vej (2019 målinger) og Googles NO_x målinger fra 2018-2020, så tyder det på, at dette tal er et underestimat af den effekt den fotokatalytiske belægning har haft på luftkvaliteten ved Nørrebro Park Skolen. Anvendes Googles NO_x data fra 2018-2020 som sammenligningsgrundlag, så er forskellen i størrelsesordenen en reduktion på 30-50 % på strækningen på Jagtvej, hvor der er implementeret fotokatalytiske overflader.

4 REFERENCER

- Besov, A. S. and Vorontsov, A. V., "Fast elimination of organic airborne compounds by adsorption and catalytic oxidation over aerosol TiO₂," *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 15, pp. 2598–2600, 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2008.07.018.
- Bisinella, V. , Dahl, L. , Jensen, H. , Mikkelsen, T. and Christensen, T. (2021) Environmental Profile of NO_x Reduction by a Photocatalytic Surface Coating and a Vehicle Catalytic Converter. *Journal of Environmental Protection*, **12**, 590-623. doi: [10.4236/jep.2021.129037](https://doi.org/10.4236/jep.2021.129037).
- Environmental Audit and Committee, "Air Quality- Fifth report of session 2009-2010 (Volume I)," *Strategy*, 2009.
- Dahl, L., Jensen, H., Bigi, A., Ghermandi G., Photocatalytic NO_xOFF™ technology applied on asphalt road for urban NO_x removal in Copenhagen - A solution for clean-air Agenda 2030 (2021), submitted to Journal of Clean Technologies and Environmental Policy.
- DCE – National Center for Miljø og Energi ved Aarhus Universitet. Luften på din vej. <http://lpdv.spatialsuite.dk/spatialmap>
- Frank, S. N. and Bard, A. J., "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Aqueous Solutions at TiO₂ Powder," *T. H. Wolkenstein Adv. Catal*, vol. 238, no. 2, p. 103, 1972.
- Fujishima, A. and Honda, K., "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, vol. 238, no. a, pp. 37–38, 1972, doi: 10.1038/238038a0.
- Fujishima, A., Rao, N. T., and Tryk, D. A., "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000.
- Fujishima, A. and Zhang, X., "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 5–6, pp. 750–760, 2006, doi: 10.1016/j.crci.2005.02.055.
- Google Environmental Insights Explorer (2021). NO_x niveauet i København fra November 2018 til Februar 2020. <https://insights.sustainability.google/labs/airquality>
- Hao, X., Hou, G. , Zheng, P., Liu, R. and Liu, C., "H₂S in-situ removal from biogas using a tubular zeolite/TiO₂ photocatalytic reactor and the improvement on methane production," *Chem. Eng. J.*, vol. 294, pp. 105–110, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.02.098.
- Hoek, G., Brunekreef, B., Goldbohm, S., Fischer, P., and Van Den Brandt, P. A., "Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: A cohort study," *Lancet*, vol. 360, no. 9341, pp. 1203–1209, 2002, doi: 10.1016/S0140-6736(02)11280-3.
- Københavns Kommune, Sundheds- og Omsorgsforvaltning, februar 2020. Sundhed og luftforurening i København, Årsrapport 2019
- Liu, H., Lian, Z., Ye, X. and Shanguan, W., "Kinetic analysis of photocatalytic oxidation of gas-phase formaldehyde over titanium dioxide," *Chemosphere*, vol. 60, no. 5, pp. 630–635, 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.039.

-
- Pedersen, P. D., Lock, N., Jensen, H. (2021). Removing NO_x Pollution by Photocatalytic Building Materials in Real- Life: Evaluation of Existing Field Studies. *Journal of Photocatalysis*, Vol 2, Issue 2. **DOI** : [10.2174/2665976X02666210308151731](https://doi.org/10.2174/2665976X02666210308151731)
- Skalska, K., Miller, J. S., and Ledakowicz, S., “Trends in NO_x abatement: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 408, no. 19, pp. 3976–3989, 2010, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.06.001.
- Wang, H. and You, C., “Photocatalytic removal of low concentration SO₂ by titanium dioxide,” *Chem. Eng. J.*, vol. 292, pp. 199–206, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.02.017.
- World Health Organization. (2021). WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide: executive summary. World Health Organization.
<https://apps.who.int/iris/handle/10665/345334>. License: CC BY-NC-SA 3.0 IGO

Bilag 2

Resultater af Københavns Kommunes undersøgelse af indholdet af fotokatalytisk materiale i forsøget på Jagtvej, Nørrebro

Herunder afrapporteres den undersøgelse, som Københavns Kommune har gennemført på forsøgsområdet på Nørrebro på og ved Jagtvej mhp. at finde indholdet af fotokatalytisk materiale i udvalgte asfaltprøver. Prøverne er taget i starten af forsøgsperioden og ved afslutningen.

Der er udtaget prøver i to omgange, henholdsvis den 25. november 2021 (svarende til ca. ½ år efter påføring af NO_xOFF) og den 7. juni 2022 svarende til ca. 1 år efter påføringen fandt sted.

Placering af forsøgsområdet samt de 6 prøvetagningspunkter er angivet på kort i nedenstående bilag 1A, 1B og 1C. Som det ses af kortene, er prøverne 2, 3, 4 og 5 udtaget indenfor forsøgsområdet, mens prøverne 1 og 6 er udtaget udenfor området som referenceprøver. Prøvetagningsstederne kan betragtes som identiske, idet de blev udtaget i umiddelbar nærhed af hinanden. Laboratorieanalyserne er foretaget af Teknologisk Institut ved Aarhus Universitet. Analyserapporterne er vedlagt sidst i dette notat.

De udtagne prøver er analyseret for TiO₂ (titanoxid), som er den aktive komponent i NO_xOFF.

Af nedenstående tabel ses resultaterne af de foretagne analyser.

Prøve	TiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)
Dato	25.11.21	07.06.22
1	<LOD - 0,7	0,6
2	1,5 - 7,9	<LOD
3	0,9 - 5,1	0,8 - 1,2
4	<LOD - 0,6	<LOD
5	0,6 - 0,9	<LOD
6	<LOD	<LOD

<LOD: Mindre end detektionsgrænsen (0,5 %)

Det ses af tabellen, at der for den ene af de to prøver, som er udtaget udenfor forsøgsområdet, er påvist et indhold af TiO₂ i intervallet fra under detektionsgrænsen til 0,7% i den første af prøverne og på 0,6 % i prøven udtaget efter forsøgsperiodens udløb. I den anden af prøverne, som blev udtaget udenfor forsøgsområdet, blev der ikke påvist indhold af TiO₂.

Hvad angår de fire prøver, som er udtaget indenfor forsøgsområdet, blev der ved den første prøvetagning påvist indhold af TiO₂ i alle prøverne på niveauer i intervallerne <LOD-0,6 til 1,5-7,9 %. Ved den seneste prøveudtagning er der kun påvist indhold af TiO₂ i den ene af prøverne, og her er indhold reduceret i forhold til den første måling, der blev lavet.

Bilag 2



-  Fortov / beton
-  Vej eller cykelsti / asfalt

NØRREBRO PARK SKOLE
Nørrebro
Påført NOxOFF
BILAG 1A



Bilag 2



① Boring

NØRREBRO PARK SKOLE
Nørrebro
1. Prøvetagning
BILAG 1B



Bilag 2



① Boring

NØRREBRO PARK SKOLE
Nørrebro
2. Prøvetagning
BILAG 1C



12/11/21

LOTHAR

12/11/21

Analyserapport

Rapportnummer:
111739-1



TEKNOLOGISK
INSTITUT

Kongsvang Allé 29
DK-8000 Aarhus C
+45 72 20 20 00
info@teknologisk.dk
www.teknologisk.dk

Side 1 af 3
Init: EKRA/A71
Opgavenr.: 111739
Antal bilag: 0

Rekvirent:	Luft og Sensorteknologi
Emne:	Analyse af asfaltprøver for TiO ₂ ved EDXRF
Udtagning:	Rekvirenten oplyser at have udtaget prøven. Prøven er fremsendt af rekvirenten og modtaget på Teknologisk Institut den 1. december 2021.
Periode:	Analysen er gennemført fra 1. december 2021 til 16. december 2021.
Procedure:	Anvendte metoder er beskrevet i afsnittet om analysemetoder på side 3.
Resultat:	Resultatet af analysen fremgår af side 2.
Vilkår:	Analysen er udført i henhold til internationale krav (ISO/IEC 17025:2017) og i henhold til Teknologisk Instituts almindelige vilkår. Analyseresultaterne gælder udelukkende for det analyserede materiale. Analyserapporten må kun gengives i uddrag, hvis Teknologisk Institut skriftligt har godkendt uddraget.
Sted:	Teknologisk Institut, Aarhus, Miljøteknologi
Underskrift:	Dette dokument er kun gyldigt med digital signatur fra Teknologisk Institut. Udstedelsesdato fremgår af den digitale signatur. Bente Krabbe Specialist



DIGITALT SIGNEDT DOKUMENT

16. december 2021

TEKNOLOGISK INSTITUT



Indledning

Det oplyses at 6 asfaltprøver modtaget til analyse er blevet overfladebehandlet med Titaniumdioxid (TiO_2). Overfladen ønskes undersøgt med EDX/RI-analyse for TiO_2 . En underside blev til sammenligning undersøgt for TiO_2 , hvor der ikke forventes at være behandlet med TiO_2 .

Prøvemærkning

Laboratoriemærke	Referencemærke
111739-1	1
111739-2	2
111739-3	3
111739-4	4
111739-5	5
111739-6	6

Resultater

Laboratoriemærke	TiO_2 [%]
111739-1	<LOD - 0,7
111739-2	1,5 - 7,9
111739-3	0,9 - 5,1
111739-4	<LOD - 0,5
111739-5	<LOD - 1,0
111739-6	0,6 - 0,9
underside	<LOD

<LOD: Mindre end detektionsgrænsen



Analysemetode

Bestemmelse af TiO_2 ved μ -probe EDXRF

Prøven blev analyseret ved energi-dispersiv mikroprobe-røntgenfluorescens (EDXRF) på instrumentet EDAX Eagle III. Diametere n på det undersøgte område er 100 μ m. 3 mørke områder blev undersøgt for hver prøve. Analysedybden er matrix- og grundstofafhængig. Grundstoffer med højere atomnummer end neon (10) kan detekteres. Analysen er sem kvantitativ. De målte indhold er relative til det totale detekterede indhold.

Prøverne er analyseret efter Teknologisk Instituts metode: UA-291

Detektionsgrænse: 0,5 %

Usikkerhed: 10 %RSD

Grundet højde på prøverne, blev prøverne nedlagt ved Teknologisk Instituts Asfaltlaboratorium

Bemærkninger

Der ses varierende mængde af TiO_2 på op til 7,9 % på oversiden af de undersøgte områder af prøverne. Der findes ikke TiO_2 på undersiden af det undersøgte område for prøve 111739-6.

VDTH657 07-06-22

Analyserapport

Rapportnummer
143647-1



TEKNOLOGISK
INSTITUT

Kirsgaardsgade 29
DK-8000 Aarhus C
+45 77 20 20 00
info@teknologisk.dk
www.teknologisk.dk

Side 1 af 2
Init: BKRA/SRV
Opgavenr.: 143617
Antal bilag: 0

Rekvirent:	Luit og Sensorteknologi
Emne:	Analyse af asfaltprøver ved EDXRF
Udtagning:	Rekvirenten oplyser at have udtaget prøven. Prøven er fremsendt af rekvirenten og modtaget på Teknologisk Institut den 14. juni 2022.
Periode:	Analysen er gennemført fra 13. juni 2022 til 24. juni 2022.
Procedure:	Anvendte metoder er beskrevet i afsnittet om analysemetoder på side 2.
Resultat:	Resultatet af analysen fremgår af side 2.
Vilkår:	Analysen er udført i henhold til internationale krav (ISO/IEC 17025:2017) og i henhold til Teknologisk Instituts almindelige vilkår. Analyseresultaterne gælder udelukkende for det analyserede materiale. Analyserapporten må kun gives i uddrag, hvis Teknologisk Institut skriftligt har godkendt uddraget.
Sted:	Teknologisk Institut, Aarhus, Miljøteknologi
Underskrift:	Dette dokument er kun gyldigt med digital signatur fra Teknologisk Institut. Udstedelsesdato fremgår af den digitale signatur. Bente Krabbe Specialist



Indledning

Seks prøver af ulstalt blev modtaget til analyse. Overfladen af prøverne blev analyseret for TiO_2 ved EDXRF-analyse. 3 områder af hver prøve blev analyseret, et interval af TiO_2 i de 3 områder rapporteres.

Prøvemærkning

Laboratiemærke	Rekviretmærke
143647-1	1
143647-2	2
143647-3	3
143647-4	4
143647-5	5
143647-6	6

Resultater

Laboratiemærke	TiO_2 [%]
143647-1 ^A	0,6
143647-2	<LOD
143647-3	0,8 - 1,2
143647-4	<LOD
143647-5	<LOD
143647-6	<LOD

<LOD: Mindre end detektionsgrænsen

^A For prøve 143647-1 blev TiO_2 beregnet i alle de 3 undersøgte områder.

Analysemetode

Bestemmelse af TiO_2 ved μ -probe EDXRF

Prøven blev analyseret ved energidispersiv mikroprobe-røntgenfluorescens (EDXRF) på instrumentet EDAX Eagle III. Diameteren på det undersøgte område er 100 μm . Analysedybden er matrix- og grundstofafhængig. Grundstoffer med højere atomnummer end neon (10) kan detekteres. Analysen er semikvantitativ.

Prøverne er analyseret efter Teknologisk Instituts metode: UA-291

Detektionsgrænse: 0,5%

Usikkerhed: Ukendt

Bilag 3 Litteraturliste

Litteratur, som er gennemgået i forbindelse med projektforsøget og som ligger til grund for konklusionerne i notatet.

1. Assessment of the air quality after the execution of the photocatalytic structures, DTI, 30.10.2015
2. NOx-reducerende belægninger, Vurdering af rapport fra Photocat om fotokatalytisk belægning på 2 parkeringspladser i Roskilde, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, 04.05.2018
3. Visible LIGHT Active PhotoCATalytic Concretes for Air pollution Treatment, EU, 30.10.2014
4. Titandioxid, datablad, Miljøstyrelsen, december 1996
5. Hovedrapportvurdering af luft og støj, Kortlægning og virkemiddelkatalog, Cowi, April 2018
6. Frederiksberg Kommune, Referat til møde i By- og Miljøudvalg, 19.08.2019
7. Real-life Field Studies of the NOx Removing Properties of Photocatalytic Surfaces in Roskilde and Copenhagen Airport, Denmark, Photocat A/S, Journal of Photocatalysis, 2020
8. Removing NOx Pollution by Photocatalytic Building Materials in Real-Life: Evaluation of Existing Field Studies, Photocat A/S, Department of Engineering, Aarhus University, Journal of Photocatalysis, 2019
9. Miljøprojekt med fokus på Nox-forurening på Skt. Peder / Skt. Ols Stræde Parkeringsplads og Bønnelyckes Parkeringsplads, Afslutningsrapport, Photocat A/S, 15.02.2018
10. Virkemiddelkatalog for begrænsning af luftforurening i Frederiksberg Kommune, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 2020
11. Ren luft i København med fotokatalytiske belægninger, 4 kvartalsrapporter, Photocat A/S, 2021/22
12. Helbredseffekter og eksterne omkostninger af luftforurening i Københavns Kommune, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 2020
13. Strategi for ren luft – 2030, Frederiksberg Kommune, Juli 2021
14. Effekt for luftkvaliteten af fotokatalytiske belægninger, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 2021 (Vedlagt næste side)
15. Luftforurening i København | Københavns Kommunes hjemmeside (kk.dk)
16. Bisinella, V. et al. (2021) Environmental Profile of NOx Reduction by a Photocatalytic Surface Coating and a Vehicle Catalytic Converter. Journal of Environmental Protection, 12, 590-623.
17. Luften på din vej, <https://mst.dk/service/nyheder/nyhedsarkiv/2021/maj/se-luftkvaliteten-paa-din-vej/>



EFFEKT FOR LUFTKVALITETEN AF FOTOKATALYTISKE BELÆGNINGER

Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 448

2021



AARHUS
UNIVERSITET

DCE - NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

EFFEKT FOR LUFTKVALITETEN AF FOTOKATALYTISKE BELÆGNINGER

Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 448

2021

Louise Bøge Frederickson^{1,2,4}

Hugo Savill Russell^{1,2,4}

Ole Hertel^{3,2}

Thomas Ellermann¹

Steen Solvang Jensen¹

¹Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab

²Aarhus Universitet, Danish Big Data Centre for Environment and Health (BERTHA)

³Aarhus Universitet, Institut for Bioscience

⁴AirLabs, Danmark



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Datablad

Serietitel og nummer:	Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 448
Kategori:	Rådgivningsrapporter
Titel:	Effekt for luftkvaliteten af fotokatalytiske belægninger
Forfattere:	Louise Bøge Frederickson ^{1,2,4} , Hugo Savill Russell ^{1,2,4} , Ole Hertel ^{3,2} , Thomas Ellermann ¹ , Steen Solvang Jensen ¹
Institutioner:	¹ Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab. ² Aarhus Universitet, Danish Big Data Centre for Environment and Health (BERTHA). ³ Aarhus Universitet, Institut for Bioscience. ⁴ AirLabs, Danmark
Udgiver:	Aarhus Universitet, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi ©
URL:	http://dce.au.dk
Udgivelsesår:	Juni 2021
Redaktion afsluttet:	Juni 2021
Faglig kommentering:	Matthias Ketzel
Kvalitetssikring, DCE:	Vibeke Vestergaard
Sproglig kvalitetssikring:	Vibeke Vestergaard
Finansiell støtte:	DCE
Bedes citeret:	Frederickson, L. B., Russell H. S., Hertel, O., Ellermann, T., Jensen S. S. 2021. Effekt for luftkvaliteten af fotokatalytiske belægninger. Aarhus Universitet, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, 58 s. - Videnskabelig rapport nr. 448 http://dce2.au.dk/pub/SR448.pdf
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse
Sammenfatning:	Denne rapport sammenfatter et videnskabeligt grundlag for vurdering af fotokatalytiske belægningers effekt for luftkvaliteten af kvælstofdioxid (NO ₂) med udgangspunkt i publicerede internationale artikler. Rapporten skaber et opdateret videnskabeligt grundlag for rådgivning af myndigheder om fotokatalytiske belægningers effekt for luftkvaliteten, som en del af virkemidler over for reduktion af luftforurening.
Emneord:	Fotokatalyse, belægning, luftkvalitet, kvælstofdioxid, effekt, litteraturstudie.
Layout:	Majbritt Ulrich
Foto forside:	Colourbox
ISBN:	978-87-7156-602-4
ISSN (elektronisk):	2244-9981
Sideantal:	58
Internetversion:	Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) som http://dce2.au.dk/pub/SR448.pdf

Indhold

Forord	4
Forkortelser	5
1 Sammenfatning	6
1.1 Baggrund og formål	6
1.2 Metode	7
1.3 Effekten af fotokatalytiske belægninger til luftrensning	8
1.4 Fotokatalytiske belægninger som virkemiddel til luftrensning	10
2 Summary	12
2.1 Background and purpose	12
2.2 Method	13
2.3 The effect of photocatalytic coatings for air purification	14
2.4 Photocatalytic coatings as a tool for air purification	16
3 Metode	18
4 Fotokatalytisk reduktion	19
4.1 Baggrund for fotokatalytisk reduktion	19
4.2 Princippet i fotokatalytisk reduktion	20
5 Effekter af katalytisk reduktion	23
5.1 Laboriestudier	23
5.1.1 Fysiske parametre	24
5.1.2 Forbedringer af de fotokatalytiske materialer	26
5.1.3 Holdbarheden af fotokatalytisk effekt	28
5.2 Feltstudier	30
5.2.1 Horisontale overflader	31
5.2.2 Vertikale overflader	34
5.2.3 Halvlukkede områder	36
6 Diskussion	39
6.1 Opsummering af feltstudier	39
6.1.1 Horisontale overflader	39
6.1.2 Vertikale overflader	40
6.1.3 Halvlukkede områder	41
6.2 Sammenligning af feltstudier	42
6.3 Overgangen fra laboriestudier til feltstudier	44
6.4 Selektivitet	45
6.5 Fysiske parameter	46
6.6 Holdbarheden af den fotokatalytiske effekt	48
6.7 Effektiviteten til luftrensning	49
7 Referencer	50

Forord

Formålet med denne rapport er at sammenfatte et videnskabeligt grundlag for vurdering af fotokatalytiske belægningsers effekt for luftkvaliteten af kvælstofdioxid (NO₂) med udgangspunkt i gennemgang af publicerede internationale artikler. Rapporten skaber et opdateret videnskabeligt grundlag for rådgivning af myndigheder om fotokatalytiske belægningsers effekt for luftkvaliteten, som en del af virkemidler over for reduktion af luftforurening.

Målgruppen for rapporten er myndigheder, industri og forskningsverdenen med interesse for dette område, men også den interesserede borger og interesseorganisationer inden for miljø.

Rapporten er udarbejdet af DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, Aarhus Universitet.

Forkortelser

C	Kulstof
CO ₂	Kuldioxid
HO ₂	Hydroperoxyradikal
HONO	Salpetersyrling
I	Lysintensitet
NO	Kvælstofmonooxid
NO ₂	Kvælstofdioxid
NO _x	Kvæstofoxider bestående af NO og NO ₂
NO _y	Kvæstofoxider bestående af NO _x og deres reaktionsprodukter
O ₃	Ozon
OA/V	Overfladeareal til volumenforhold
PM _{2,5}	Partikler med en diameter under 2,5 µm
ppm	Milliontedele
ppb	Milliardtedel
RF	Relativ fugtighed
SA/V	Surface area to volume ratio
SO ₂	Svovldioxid
T	Temperatur
TiO ₂	Titaniumdioxid
UV	Ultraviolet
VH	Vindhastighed
VOC	Flygtig organisk forbindelse
VR	Vindretning

1 Sammenfatning

1.1 Baggrund og formål

Luftforurening har signifikante negative effekter på menneskers helbred og velbefindende, og dette har væsentlige samfundsøkonomiske konsekvenser, ligesom luftforureningen har negative effekter på miljøet.

Det samlede antal tilfælde af for tidlige dødsfald, som følge af luftforurening er beregnet til omkring 4.600 tilfælde i Danmark i 2019 (Ellermann et al., 2021). Helbredseffekten af eksponering for kvælstofdioxid (NO₂) resulterer i omkring 360 tilfælde af for tidlige dødsfald, og udgør således knap 8% af alle luftforureningsrelaterede for tidlige dødsfald (Ellermann et al., 2021).

Der er opstillet grænseværdier for NO₂, hvor grænseværdien for årsmiddelværdien frem til 2016 var overskredet på målestationer i trafikerede gader i København. Siden 2016 har der ikke været målt overskridelser og i 2019 lå årsmiddelværdien omkring 20% under grænseværdien (Ellermann et al., 2021).

En mulig løsning til at forbedre luftkvaliteten i byerne er fotokatalytisk reduktion af kvælstofoxider (NO_x). Det aktive stof i fotokatalytisk reduktion er titanium dioxid (TiO₂) som indlejret eller påført belægninger kan omdanne NO_x til nitrat i en katalytisk proces. Nitrat er et fast stof, som afsættes på belægningen og udvaskes ved nedbør.

Brugen af fotokatalytiske overflader er et eksempel på et virkemiddel, som reducerer forureningen i luften. Det er derfor et virkemiddel, der ikke er kildebaseret, dvs. et virkemiddel, som ikke reducerer selve emissionen fra f.eks. en bil, men i stedet efterfølgende reducerer indholdet i udendørsluft (Jensen et al., 2020).

Kvælstofoxider består af kvælstofmonooxid (NO) og NO₂, hvor NO₂ udgør den helbredsskadelige komponent. I udeluften indgår NO i en ligevægt med ozon (O₃) og NO₂ under indflydelse af solindstråling og temperatur. NO kan således omdannes til NO₂ i reaktion med O₃ (Reaktion 1), og NO₂ kan via fotolyse deles i NO og et frit iltatom (O) (Reaktion 2), hvorefter O₃ også gendannes via reaktion mellem O og luftens ilt, O₂ (Reaktion 3) (Stockwell et al., 2012).



I et gaderum med udledninger af NO_x fra trafikken vil omkring 10-15% af NO_x-udledningerne være i form af NO₂ og resten NO (Carslaw et al., 2016). Tilstedeværelse af O₃ vil omdanne en del af den udledte NO til NO₂. I relativt stærkt trafikerede gader var denne omdannelse til NO₂ tidligere begrænset af tilstedeværelsen af O₃, således at meget NO ikke blev omdannet til NO₂. Tidligere har det således været sådan, at i forhold til at reducere NO₂ i udeluften i byer var fotokatalytiske belægningers evne til at reducere NO₂ derfor langt vigtigere end deres evne til at føre til reduktion af NO. Når dette ikke længere

gør sig gældende, så skyldes det, at NO_x -koncentrationerne i de danske byer efterhånden er reduceret tilstrækkeligt meget til, at der som oftest er tilstrækkeligt med O_3 i luften til at omdanne den udledte NO fra trafikken i bygaden til NO_2 . Dette betyder, at reduktioner i NO også vil føre til reduktion i NO_2 i de fleste tilfælde.

NO_x omdannes med tiden i atmosfæren til salpetersyre og ender som nitrat på partikelform. Det sker ved, at salpetersyre optages på overfladen af eksisterende partikler i atmosfæren, eller det sker ved reaktioner i gasfase mellem salpetersyre og ammoniak. Nitrat er indeholdt i en stor del af luftens partikler med en diameter under $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$), og $\text{PM}_{2,5}$ udgør det største bidrag til de samlede helbredseffekter af luftforurening. Da omdannelsen fra luftforurening på gasform til partikler i atmosfæren tager tid, vil udledning af NO_x i f.eks. en by føre til dannelse af nitrat langt fra byen, og tilsvarende vil en reduktion af NO_x i byen ikke føre til reduktion i helbredseffekter relateret til partikler i selve byen, men derimod langt fra byen, hvor udledningerne fandt sted; det kan f.eks. være i andre byer. Til gengæld betyder en nedgang i lokal NO_2 naturligvis en reduktion i helbredseffekter relateret til NO_2 . I forhold til storskalaeffekter (dvs. effekter der ses på en stor geografisk skala – for eksempel på europæiske plan), så bidrager NO_x ligeledes til dannelsen af O_3 i atmosfæren, og også O_3 medfører helbredseffekter. Det er dog relativt komplekst, da udledningerne af NO_x også reducerer O_3 i selve byen, hvor udledningerne finder sted.

Den potentielle effekt af fotokatalytiske belægninger er således reduktion af NO_x i udeluft i gader og byer, og reduktion af $\text{PM}_{2,5}$ på større geografisk skala.

Der er udført mange studier omhandlende effekten af fotokatalytiske belægninger, men resultaterne er modstridende, og der er stadig mange ubesvarede spørgsmål. Denne rapport giver en sammenfatning af resultaterne fra videnskabelige artikler, som har undersøgt effekten af fotokatalytiske belægninger. Der er i dette arbejde primært fokuseret på feltstudier, hvor resultaterne er brugt til at vurdere fotokatalytiske belægningers effekt for luftkvaliteten.

Resultaterne er også afrapporteret i en review-artikel, som er udgivet i et internationalt anerkendt tidsskrift ([Russell et al., 2021](#)).

1.2 Metode

For at vurdere effekten af fotokatalytiske belægninger er der udført en omfattende litteratursøgning. Videnskabelige artikler er identificeret i *Web of Science* og *Scopus* fra 2005 og frem til 2020 ved direkte søgninger på nøgleordene: "photocatalytic surfaces", "photocatalytic materials", "ambient air", " NO_x removal", og " TiO_2 ". Endvidere er der lavet en gennemgang af publikationslisterne for udvalgte forfattere, som har arbejdet inden for området, og referencelisterne fra en række nøgleartikler er gennemgået. De undersøgte artikler er opdelt i to overordnede kategorier; laboratoriestudier og feltstudier. Derefter er studierne opdelt efter deres hovedfokus inden for følgende kategorier:

Laboratoriestudier som undersøger:

- Forbedringer af de fotokatalytiske materialer
- Fysiske parametres indvirkning på den fotokatalytiske effektivitet
- Holdbarheden af det fotokatalytiske materiale og dets effekt

Feltstudier som undersøger effekt for luftkvaliteten af følgende:

- Fotokatalytiske belægninger på horisontale overflader (f.eks. vej og fortov)
- Fotokatalytiske belægninger på vertikale overflader (f.eks. husfacader)
- Fotokatalytiske belægninger i halvlukkede områder (f.eks. tunneler og parkeringshuse)

I denne rapport er hovedfokus på feltstudierne, da målet er at vurdere effekten for luftkvaliteten af fotokatalytiske belægninger i den virkelige verden i udemiljøet. Dette er i modsætning til laboratoriestudierne, som hovedsagligt er udført under forhold, som er urealistiske for de virkelige udendørsmiljøer.

Rapporten er således baseret på 115 videnskabelige artikler, som behandler laboratoriestudier, feltstudier, beregningsstudier, review-artikler samt studier, der kombinerer alt det førnævnte.

1.3 Effekten af fotokatalytiske belægninger til luftrensning

Fotokatalytiske materialer og belægninger er et aktivt forskningsområde, hvor forbedringer af selektiviteten og aktiviteten fortsat undersøges. Feltundersøgelser giver meget forskellige resultater for de fotokatalytiske belægningers effekt på luftkvaliteten. Mange studier har observeret ubetydelige reduktioner af NO_x , mens andre men færre studier observerede op til 80% reduktion i koncentrationen af NO_x i luften i umiddelbar nærhed til den fotokatalytiske belægning. Under realistiske, standardiserede betingelser viser de tilgængelige feltundersøgelser, at fotokatalytiske materialer anvendt i et gaderum kan sammenstilles til at have en øvre grænse på omkring 4% fjernelseseffektivitet i dagstimerne og 2% eller mindre, hvis døgn gennemsnit betragtes.

Studierne har generelt vist, at de fotokatalytiske materialer reducerer NO mere effektivt end NO_2 . Når alle faktorer er overvejet, er der ikke overbevisende resultater, som dokumenterer en betydelig fjernelse af NO_2 . Studierne, som rapporterer en reduktion af NO_x , er oftest drevet af reduktionen af NO og ikke reduktionen af det mere skadelige NO_2 . Derudover er det vist i mange studier, at brugen af umodificeret TiO_2 , for eksempel referencematerialer P25 (Evonik Degussa), typisk vil resultere i en produktion af NO_2 , når NO introduceres på overfladen. Dette er også bekræftet i feltstudier, for eksempel i Folli et al. (2015), hvor den samlede NO_x -reduktion var 30%, mens der sås ubetydelige ændringer i NO_2 -koncentrationen.

Et afgørende punkt i forbindelse med vurderingen af effekten af de fotokatalytiske materialer er holdbarheden af den fotokatalytiske effekt. Holdbarheden af effekten er undersøgt, men mange af holdbarhedsstudierne kvantificerer ikke tydelige ændringer i effekt over tid eller eksponering, i stedet vises kun 'en vis fjernelse' efter en længere eksponeringsperiode. Fra de tilgængelige undersøgelser, som foretager kvantitative sammenligninger af ydeevne før og efter eksponering for NO_x i laboratoriet eller før og efter installation i felten, er det klart, at holdbarheden er et problem for de fotokatalytiske materialer. Det er vist, at deres levetid er i størrelsesordenen måneder snarere end år, og i nogle tilfælde dage. Der er kortsigtede tab af ydeevnen, hvilket hovedsagligt er på grund af nitratoxybygning, hvilket dog er delvis reversibelt, f.eks. gennem udvaskning med nedbør eller vejrensning. Der er også langsigtede, irreversible tab på grund af slid og forgiftning. Forgiftning refererer til, at forskellige kemiske forbindelser forårsager permanent skade, og dermed forhindrer det fotokatalytiske materiale i at fungere korrekt.

Der er generelt stor usikkerhed omkring ydeevnen af fotokatalytiske materialer på tværs af de undersøgte feltstudier. Dette kan delvist tilskrives manglen på standardiserede protokoller og brugen af forskellige fotokatalytiske materialer og underliggende materialer. Ud fra de undersøgte studier er der ikke tilstrækkelig dokumentation for at de fotokatalytiske materialer kan give en langsigtet effekt til forbedringen af luftkvaliteten mht. reduktion af NO_x i udendørsmiljøer. Dette er grundet usikkerheder omhandlende:

- Overfladen skal være tilstrækkelig aktiv under udendørsbetingelser til kontinuerligt at kunne reducere koncentrationen af NO_x. Udendørsbetingelserne kan inkludere høj relativ fugtighed, lave koncentrationsniveauer af forureningskomponenterne, høj vindhastighed og lave lysintensiteter, som er ugunstige forhold for fotokatalytisk reduktion af NO_x.
- Overfladens holdbarhed er tilstrækkelig til at modstå udendørsbetingelser uden at miste betydelige tab af fotokatalytisk aktivitet.
- Overfladearealet til volumen forholdet er tilstrækkeligt stort, så nok luft kommer i kontakt med overfladen, og dermed sikrer en betydelig NO_x reduktion.
- Den fotokatalytiske proces danner ikke biprodukter, som potentielt kunne forværre luftkvaliteten.

Årsagen til de blandende resultater er til dels manglen på protokol eller standardisering af feltundersøgelserne. Derfor er studierne vanskelige at sammenligne, da mange er udført med forskellige metoder og forskellige materialer med eller uden modificeringer. De væsentligste forskelle er:

- Afstanden fra det fotokatalytiske materiale og det område, hvor luftkoncentrationerne måles
- Forskellige fotokatalytiske overflader og materialer
- Længden af undersøgelsen og tidsopløsning
- Overfladeareal til volumen forholdet på prøvestedet
- Meteorologiske forhold
- Fejl i metode, for eksempel ved at sammenligne et 'aktivt' område med et kontrolområdet, hvor områderne ikke er direkte sammenlignelige

Nyere laboratoriestudier er mere direkte sammenlignelige, da de er udført ud fra de samme ISO-protokoller. Omtrent halvdelen af de undersøgte laboratoriestudier er udført under en ISO-protokol, hvor resten er udført under en lang række forskellige test- og kvantificeringsmetoder, som gør dem vanskelige at sammenligne. Det skal dog nævnes, at ISO-protokollen ikke er optimal for feltstudier, da den tager udgangspunkt i en startkoncentration på 1 ppm NO, hvilket er urealistisk for udendørsbetingelser, hvor NO koncentrationen er langt lavere (typisk 10 til 50 ppb), dvs. en faktor 100 til 20 lavere. Hvis nøjagtige, standardiserede felttestninger bliver udført med nye og forbedrede materialer, så er der større sandsynlighed for, at implementering af fotokatalytiske overflader i bymiljøet vil kunne foretages ud fra en konsensus om den effekt de fotokatalytiske belægnings kan have på luftkvaliteten.

Det er vist i både laboratorie- og feltstudier, at fysiske parametre som temperatur, relativ fugtighed, lysstyrke og luftstrømning/vindhastighed har stor betydning for effektiviteten. Dette betyder, at i koldere, mere fugtige og over-

skyede klimaer eller områder med højere vindhastighed, vil de fotokatalytiske materialer være mindre effektive. Dette er meteorologiske forhold som kendetegner Danmark.

Overgangen fra at dokumentere effekt i laboratorierne til at dokumentere en effektivitet for et specifikt område er en kompliceret proces, da et stort antal af kendte og ukendte parametre er involveret. Derfor er der stadig brug for flere studier efter forbedrede standardiserede metoder, der udfører eksperimenterne på større skala for at demonstrere effektiviteten af materialerne under realistiske forhold, og vurderer holdbarheden af de fotokatalytiske belægninger over tid.

Yderligere problemer med de fotokatalytiske materialer er relateret til deaktivering, produktion af skadelige biprodukter (såsom salpetersyring og O_3), frigivelse af TiO_2 -partikler og omdannelse af NO til det mere skadelige NO_2 . Mange studier har dog udviklet og undersøgt modificeringer til de fotokatalytiske materialer, så ydeevnen forbedres, herunder selektivitet, aktivitet, levetid og større absorption i det synlige lys. Det er vist, at i specifikke tilfælde f.eks. tunneller (Tabel 1.1), hvor overfladearealet til volumenforholdet er stort og UV-strålingen kan kontrolleres og forhøjes, så kan der være en reduktion af NO_x på 20% i luften i tunnelen set i forhold til før anvendelsen. Det er imidlertid også vist, at stærkt forurenede miljøer (som f.eks. en stærkt trafikeret tunnel) kan deaktivere de fotokatalytiske materialer relativt hurtigt.

Tabel 1.1. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer i tunneller og et parkeringshus. For flere detaljer se Tabel 6 i Russell et al. (2021).

Lokation	Enhed	Lysintensitet	Reduktion	OAV-forhold	REF
Umberto Tunnel, Italien	Sammenligning med målestationer i byen og koncentrationen før og efter anvendelse	UV-Vis = 20 W m ⁻²	23% (NO_x); 'reel' effekt > 50% (NO_x)	0,23 m ⁻¹	Guerrini et al. (2012)
Koningstunnel, Holland	Sammenligning mellem starten og slutningen af prøveområdet og nitrat akkumuleringsstrip	UV-A = 1,6 W m ⁻²	20% (NO)	-	Kerrod et al. (2004)
Leopold II Tunnel, Belgien	NO_x -fjernelse normeret med $NO_x:CO_2$ forhold, sammenligning af målinger før og efter anvendelse, med og mod vinden af det aktive område og med og uden UV-lys	1 W m ⁻² (væg) 0,6 W m ⁻² (loft)	< 2% (NO_x)	0,4 m ⁻¹	Gallus et al. (2015A)
Parkeringshus, Frankrig	Forskel mellem start- og slutkoncentrationen	1 W m ⁻²	0,09 til 0,16 $\mu g m^{-2} s^{-1}$ (NO_2)	0,35 m ⁻¹	Maggos et al. (2007)

1.4 Fotokatalytiske belægninger som virkemiddel til luftrensning

Selvom der generelt rapporteres lave reduktioner af NO_x på tværs af feltstudierne, så kan fotokatalytiske belægninger ikke afskrives, da de er relativt billige af implementere.

Der er imidlertid indtil videre et grundlæggende problem ved fotokatalytiske belægninger som virkemiddel, og det er, at effekten er meget beskedent, meget varierende og først og fremmest usikker. For langt de fleste andre virkemidler er der ikke samme usikkerhed i forhold til, hvor stor effekten af virkemidlet er.

Endelig er der stor usikkerhed om, hvor holdbar en given reducerende NO_x -effekt er over længere tid, hvilket har praktisk betydning for anvendelse af virkemidlet, og vurdering af betydningen for helbredseffekter og afledt effekt på samfundsøkonomien.

I forbindelse med en vurdering af anvendelsen af fotokatalytiske belægninger som virkemidler, bør teknologien sammenlignes med andre metoder til at forbedre luftkvaliteten i bymiljøet. Nogle af de ting, der bør afvejes, er følgende:

- En fordel ved fotokatalytiske belægninger i forhold til mange andre virkemidler er, at de kan implementeres relativt hurtigt, hvor de fleste andre virkemidler tager længere tid at implementere. Det er til gengæld problemer med holdbarheden af effekten af de fotokatalytiske virkemidler, hvilket der ikke er for de fleste andre typer af virkemidler.
- Fotokatalytiske belægninger har potentiale til at reducere NO_x i et gaderum, men reducerer ikke drivhusgasser som CO_2 , som f.eks. andre virkemidler, som elektrificering af vejtransport gør. Dette kan tale til fordel for anvendelse af andre virkemidler frem for fotokatalytiske belægninger, hvis både luftforurening og klima skal adresseres.

Alt i alt vurderes det, at der i dag ikke foreligger et konsistent vidensgrundlag, som dokumenterer, at katalytiske belægninger kan anses som effektivt virkemiddel til forbedring af luftkvaliteten af NO_x i udemiljøet.

Fremtidig forskning bør fokusere på forbedring af effektiviteten af de fotokatalytiske belægninger over for både NO og NO_2 , samt holdbarheden af effekten. Endvidere bør der fokuseres på at udvikle laboratoriemetoder, som kommer så tæt på forholdene i udemiljøet som muligt, således at det bliver muligt ud fra disse at give realistiske vurderinger af effekten i udemiljøet. Derudover bør der udvikles modeller, som kan vurdere effekten af fotokatalytiske belægninger i forskellige udemiljøer.

2 Summary

2.1 Background and purpose

Air pollution has significant negative effects on human health, environment, and well-being, having significant socio-economic consequences. The total number of cases of premature deaths due to air pollution is estimated at around 4,600 for in Denmark in 2019 (Ellermann et al., 2021). The health effects related to exposure to nitrogen dioxide (NO₂) result in approximately 360 premature deaths, which makes up almost 8% of all air pollution-related premature deaths (Ellermann et al., 2021).

Limit values have been set for NO₂, the annual average concentration limit was exceeded at measuring stations in busy streets in Copenhagen until 2016. Since 2016, no exceedances have been measured, and in 2019, the annual average value was about 20% below the limit value (Ellermann et al., 2021).

One possible solution to further improve urban air quality is photocatalytic reduction of nitrogen oxides (NO_x). The active substance in photocatalytic reduction is titanium dioxide (TiO₂), which, once embedded or applied as a coating to surfaces, can convert NO_x to nitrate in a catalytic process. Nitrate is a solid which is deposited on the coating and leached by precipitation.

The use of photocatalytic surfaces is an example of a tool that reduces air pollution. It is therefore a tool that is not source-based, i.e. it does not reduce the actual emission from e.g. a car, but instead reduces the content of outdoor air afterwards (Jensen et al., 2020).

Nitrogen oxides consist of nitrogen monoxide (NO) and NO₂, where NO₂ constitutes the harmful component to health. In the outdoor air, NO is in an equilibrium with ozone (O₃) and NO₂ under the influence of solar radiation and temperature. NO can thus be converted to NO₂ in reaction with O₃ (Reaction 1), and NO₂ can be divided via photolysis into NO and a free oxygen atom (O) (Reaction 2), after which O₃ is also recovered via reaction between O and the oxygen in the air, O₂ (Reaction 3) (Stockwell et al., 2012).



In a street with NO_x emissions from traffic, about 10-15% of NO_x emissions will be in the form of NO₂ and the rest NO (Carslaw et al., 2016). The presence of O₃ will convert part of the emitted NO to NO₂. In relatively busy streets, this conversion to NO₂ was previously limited by the presence of O₃, so that much of the NO was not converted to NO₂. In the past, it has been the case that in relation to reducing NO₂ in the outdoor air in cities, the ability of photocatalytic coatings to reduce NO₂ was therefore far more important than their ability to lead to a reduction of NO. When this no longer applies, it is because the NO_x concentrations in the Danish cities have gradually been reduced sufficiently that there is usually enough O₃ in the air to convert the emitted NO

from the traffic in the city street to NO_2 . This means that reductions in NO will also lead to a reduction in NO_2 in most cases.

NO_x is converted over time in the atmosphere to nitric acid and ends up as nitrate in particulate form. This is done by nitric acid being taken up on the surface of existing particles in the atmosphere, or it is done by gas-phase reactions between nitric acid and ammonia. Nitrate is contained in a large proportion of air particles with a diameter below $2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$), and $\text{PM}_{2.5}$ makes the largest contribution to the overall health effects of air pollution.

As the conversion from gaseous air pollution to particles in the atmosphere takes time, the emission of NO_x in e.g. a city lead to the formation of nitrate far from the city, and similarly, a reduction of NO_x in the city will not lead to a reduction in health effects related to particles in the city itself, but rather far from the city where the emissions took place; it can e.g. be in other cities. On the other hand, a decrease in local NO_2 naturally means a reduction in health effects related to NO_2 .

In relation to large-scale effects, seen on a large geographical scale - for example at European level, NO_x also contributes to the formation of O_3 in the atmosphere, and O_3 also has health effects. However, it is relatively complex, as the emissions of NO_x also reduce O_3 , in the city itself, where the emissions take place.

The potential effect of photocatalytic coatings is thus reduction of NO_x in outdoor air in streets and cities, and reduction of $\text{PM}_{2.5}$ on a larger geographical scale.

Many studies have been performed on the effect of photocatalytic coatings, but the results are contradictory and there are still many unanswered questions. This report provides a summary of the results of scientific articles that have examined the effect of photocatalytic coatings. This work has primarily focused on field studies, where the results have been used to assess the effect of photocatalytic coatings on air quality.

The results are also reported in a review article published in a peer-reviewed international journal ([Russell et al., 2021](#)).

2.2 Method

To assess the effect of photocatalytic coatings, an extensive literature search has been performed. Scientific articles have been identified in the *Web of Science* and *Scopus* from 2005 to 2020 by direct searches on the keywords: "photocatalytic surfaces", "photocatalytic materials", "ambient air NO_x removal", and " TiO_2 ". Furthermore, the publication lists of selected authors, who has worked in the field, was reviewed as well as the reference lists from a number of key articles. The articles examined are divided into two main categories; laboratory studies and field studies. Thereafter, the studies are divided according to their main focus within the following categories:

Laboratory studies examining:

- Improvements to the photocatalytic materials
- Impact of physical parameters on photocatalytic efficiency
- The durability of the photocatalytic material and its effect

Field studies examining the effect on air quality of the following:

- Photocatalytic coatings on horizontal surfaces (e.g. streets and pavements)
- Photocatalytic coatings on vertical surfaces (e.g. walls and facades)
- Photocatalytic coatings in semi-enclosed areas (e.g. tunnels and car parks)

In this report, the main focus is on the field studies, as the goal is to assess the effect of the photocatalytic coatings on air quality in the real world, in the outdoor environment. This is in contrast to the laboratory studies, which are mainly performed under conditions that are unrealistic for real outdoor environments.

The report is thus based on 115 scientific papers, which deal with laboratory studies, field studies, computational studies, review papers and studies that combine all of the aforementioned.

2.3 The effect of photocatalytic coatings for air purification

Photocatalytic materials and coatings are an active area of research where improvements in selectivity and activity continue to be explored. Field studies give very different results for the effect of the photocatalytic coatings on air quality. Many studies have observed insignificant reductions in NO_x . In contrast, other but fewer studies observed reductions of up to 80% in the concentration of NO_x in the air near the photocatalytic coating. Under realistic, standardized conditions, the available field studies show that photocatalytic materials used in a street space can be re-evaluated to have an upper limit of about 4% removal efficiency in daytime hours and 2% or less if diurnal averages are considered.

Studies have generally shown that the photocatalytic materials reduce NO more efficiently than NO_2 . When all factors have been considered, there are no convincing results for documentation of significant NO_2 removal. The studies that report a reduction in NO_x are most often driven by the reduction in NO and not the reduction in the more harmful NO_2 . In addition, it has been shown in many studies that the use of unmodified TiO_2 , for example, reference materials P25 (Evonik Degussa), will typically result in a production of NO_2 when NO is introduced on the surface. This has also been confirmed in field studies, for example, in Folli et al. (2015), where the total NO_x reduction was 30%, while insignificant changes were seen in the NO_2 concentration.

A crucial point in assessing the effect of the photocatalytic materials is the durability of the photocatalytic effect. The durability of the effect has been studied, but many of the durability studies do not quantify clear changes in effect over time or exposure. Instead only some removal is shown after a longer exposure period. From the available studies, which make quantitative comparisons of performance before and after exposure to NO_x in the laboratory or before and after installation in the field, it is clear that durability is a problem for the photocatalytic materials. It is shown that their lifespan is in months rather than years, and in some cases days. There are short-term losses of performance, which is mainly due to nitrate buildup, which is at least partially reversible, e.g. through nitrate removal by precipitation or road cleaning. There are also long-term, irreversible losses due to wear and tear and poisoning. Poisoning refers to chemical compounds causing permanent damage, thus preventing the photocatalytic material from functioning properly.

There is generally great uncertainty about the performance of photocatalytic materials across the field studies examined. This can be partly attributed to the lack of standardized protocols and the use of various photocatalytic materials and underlying materials. Based on the studies investigated, there is insufficient evidence that the photocatalytic materials can have a long-term effect on the improvement of air quality with regard to the reduction of NO_x in outdoor environments. This is due to uncertainties regarding:

- The surface must be sufficiently active under outdoor conditions to continuously reduce the concentration of NO_x. The outdoor conditions may include high relative humidity, low concentration levels of the pollutant components, high wind speed and low light intensities, which are unfavorable conditions for photocatalytic reduction of NO_x.
- The durability of the surface is sufficient to withstand outdoor conditions without losing significant losses of photocatalytic activity.
- The surface area to volume ratio is large enough so that enough air comes into contact with the surface, thus ensuring a significant NO_x reduction.
- The photocatalytic process does not form by-products that could potentially degrade air quality.

The reason for the mixed results is partly the lack of protocol or standardization of the field studies. Therefore, the studies are difficult to compare as many are performed with different methods and different materials with or without modifications. The main differences are:

- The distance between the photocatalytic material and the area where the pollutant concentrations are measured.
- Different photocatalytic materials and surfaces.
- The length of the study and time resolution.
- Surface area to volume ratio at the test site.
- Meteorological conditions.
- Errors in method, for example, by comparing an 'active' area with a control area where the areas are not directly comparable.

Recent laboratory studies are more directly comparable as many are performed using the same ISO protocols. Approximately half of the laboratory studies examined are performed under an ISO protocol, the remainder being performed under a wide variety of test and quantification methods, which makes them difficult to compare. However, it should be mentioned that the ISO protocol is not optimal for comparison with field studies, as it is based on an initial concentration of 1 ppm NO, which is unrealistic for outdoor conditions where the NO concentration is much lower (typically 10 to 50 ppb), i.e. a factor of 100 to 20 lower. If accurate, standardized field tests are performed with new and improved materials, then it is more likely that the implementation of photocatalytic surfaces in the urban environment will be possible based on a consensus on the effect the photocatalytic coatings can have on air quality.

It has been shown in both laboratory and field studies that physical parameters such as temperature, relative humidity, solar radiation and airflow/wind speed are of great importance for efficiency. This means that in colder, more

humid and cloudy climates or areas with higher wind speeds, the photocatalytic materials will be less efficient. These are meteorological conditions that characterize Denmark.

The transition from documenting removal efficiency in laboratories to documenting efficacy for a specific area is a complicated process as a large number of known and unknown parameters are involved. Therefore, more studies are still needed that perform the experiments on a larger scale following improved standardized methods to demonstrate the effectiveness of the materials under realistic conditions, and assess the durability of the photocatalytic coatings over time.

Additional problems with the photocatalytic materials are related to deactivation, production of harmful by-products (such as nitric acid and O₃), the release of TiO₂ particles and conversion of NO to the more harmful NO₂. However, many studies have developed and investigated modifications to the photocatalytic materials to improve performance, including selectivity, activity, longevity, and greater absorption in visible light. It has been shown that in specific cases, e.g. tunnels (Table 2.1), where the surface area to volume ratio is huge and the UV radiation can be controlled and increased, then there can be a reduction of NO_x of 20% in the air in the tunnel compared to before the application. However, it has also been shown that heavily polluted environments (such as a heavily trafficked tunnel) can deactivate the photocatalytic materials relatively quickly.

Table 2.1. Studies examining the efficiency of photocatalytic materials in tunnels and a parking garage. More details are shown in Table 6 in Russell et al. (2021).

Location	Unit	Light intensity	Reduction	SA/V ratio	REF
Umberto Tunnel, Italy	Comparison with air quality monitoring station in the city and before and after application	UV-Vis = 20 W m ⁻²	23% (NO _x); 'real' effect > 50% (NO _x)	0.23 m ⁻¹	Guerrini et al., 2012
Koningstunnel, The Netherlands	Comparison between the start and end of the test area and nitrate accumulation strips	UV-A = 1.6 W m ⁻²	20% (NO)	-	Kerrod et al., 2004
Leopold II Tunnel, Belgium	NO _x removal normalised with NO _x :CO ₂ ratio, comparison of measurements before and after application, up and downwind of active section and in active section with UV on and off	1 W m ⁻² (wall) 0.6 W m ⁻² (ceiling)	< 2% (NO _x)	0.4 m ⁻¹	Gallus et al., 2015A
Parking house, France	Difference between start and end concentration	1 W m ⁻²	0.09 to 0.16 µg m ⁻² s ⁻¹ (NO ₂)	0.35 m ⁻¹	Maggos et al., 2007

2.4 Photocatalytic coatings as a tool for air purification

Although low NO_x reductions are generally reported across field studies, photocatalytic coatings cannot be depreciated as they are relatively inexpensive to implement.

So far, however, there is a fundamental problem with photocatalytic coatings as a tool, the effect is very modest, very variable and, above all, uncertain. For the vast majority of other tools, there is not the same uncertainty as to how large the effect of the tool is.

Finally, there is great uncertainty about how durable a given NO_x reducing effect is over a longer period of time, which has practical significance for using the instrument, and assessment of the significance for health effects and derived effect on the economy.

In connection with an assessment of the use of photocatalytic coatings as tools, the technology should be compared with other methods to improve the air quality in the urban environment. Some of the things that should be weighed are the following:

- An advantage of photocatalytic coatings compared to many other instruments is that they can be implemented relatively quickly, where most other instruments take longer to implement. On the other hand, there are problems with the durability of the effect of the photocatalytic agents, which is not the case for most other types of agents.
- Photocatalytic coatings have the potential to reduce NO_x in a street space but do not reduce greenhouse gases such as CO₂, whereas other means, such as electrification of road transport do. This may speak in favor of using other means rather than photocatalytic coatings if both air pollution and climate are to be addressed.

All in all, it is assessed that today there is no consistent knowledge base, which documents that catalytic coatings can be considered as an effective tool for improving the air quality of NO_x in the outdoor environment.

Future research should focus on improving the efficiency of the photocatalytic coatings against both NO and NO₂, as well as the durability of the effect. Furthermore, the focus should be on developing laboratory methods that come as close to the conditions in the outdoor environment as possible, so that it becomes possible on the basis of these to give realistic assessments of the effect in the outdoor environment. In addition, models should be developed that can assess the effect of photocatalytic coatings in different outdoor environments.

3 Metode

I det følgende beskrives den metode, som DCE har anvendt i litteratursøgningen af artikler om fotoaktive overflader til fjernelse af NO_x i udeluft. I analysen af litteraturen foretages ikke en vurdering af selve den fotokatalytiske teknologi, men alene en vurdering af dens betydning i form af fjernelse af blandt andet NO_x og eventuelt dannelse af skadelige biprodukter.

Der er en generel enighed om, at TiO₂ kan oxidere NO_x fotokatalytisk, når det exciteres af UV-lys under kontrollerede laboratorieforhold, men effektiviteten afhænger af det fotokatalytiske materiale, overfladematerialet samt de gældende testbetingelser. Derfor vil denne rapport sammenfatte nyere og relevante laboratorieundersøgelser, men hovedfokus for rapporten er resultater fra feltundersøgelser, der vedrører om overfladerne kan give betydelig NO_x-fjernelse under virkelige forhold i udemiljøer. I dette område er der ikke en generel enighed, da der af lignede studier rapporteres meget varierende fjernelseseffektiviteter, ubetydelige reduktioner af NO_x, reduktion af NO_x på over 80% ift. et kontrolområde eller stigninger i koncentrationen af NO_x efter anvendelsen af de fotokatalytiske materialer.

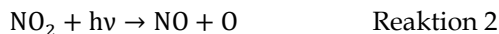
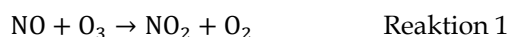
Rapporten blev udført ved først at analysere alle relaterede artikler fra *Web of Science* database fra 2017 og fremefter ved hjælp af følgende nøgleord: "photocatalytic surfaces", "photocatalytic materials", "ambient air NO_x removal" og "TiO₂". Efter analyse af artiklerne blev det konkluderet, at dette ikke indeholdt et tilstrækkeligt antal feltundersøgelser, og søgningen blev udvidet til at omfatte alle artikler fra *Web of Science* - og *Scopus*-databaser fra 2005 og frem, der matchede nøgleordene. Referencelisterne fra de udvalgte artikler, publikationslisterne fra udvalgte forfattere samt artikler, som citerede nøgleartiklerne, blev derefter gennemgået manuelt for at identificere relevante referencer. Oprindeligt var intensionen kun at anvende peer-reviewede internationale artikler, men en række citerede, relevante feltstudier er udgivet i 'grå litteratur' (afhandlinger, tekniske rapporter og konference artikler), og disse feltstudier er ligeledes blevet inddraget i analysen.

Rapportens litteraturliste omfatter 115 referencer, som behandler laboratoriestudier, feltstudier, beregningsstudier, review-artikler samt studier, der kombinerer alt det førnævnte.

4 Fotokatalytisk reduktion

4.1 Baggrund for fotokatalytisk reduktion

Udledninger fra transport spiller en stor rolle for luftkvaliteten. Blandt de helbredsskadelige forureningskomponenter fra trafik er kvælstofoxider (NO_x) bestående af kvælstofdioxid (NO_2) og kvælstofmonooxid (NO), hvor NO_2 er den helbredsskadelige komponent (Stocker et al., 2013). Denne forurening er især et problem i byerne, hvor mange mennesker udsættes for NO_2 . NO_2 omdannes i lungerne til nitrat, nitrit, salpetersyring og salpetersyre, som er luftvejsirriterende, derudover kan NO_2 nedsætte lungefunktionen samt lungernes modstandsevne mod infektioner. NO_x -udledninger opstår ved forbrænding ved høje temperature som f.eks. i en bilmotor. Ved forbrændingen ved høje temperature iltes luftens indhold af frit kvælstof hovedsagelig til NO . For vejtrafik ligger den direkte NO_2 andel af NO_x på omkring 10-15% (Carslaw et al., 2016). På grund af luftens indhold af ozon (O_3) sker der dog hurtigt en videre omdannelse af den forholdsvis ufarlige NO til NO_2 (Reaktion 1). Ved forbrændingen dannes også NO_2 , som betegnes "direkte NO_2 ". NO_2 kan via fotolyse deles i NO og et frit iltatom (O) (Reaktion 2), hvorefter O_3 også gendannes via reaktion mellem O og luftens ilt, O_2 (Reaktion 3) (Stockwell et al., 2012). Dermed bidrager NO_x til dannelsen af ozon og partikler i atmosfæren, og derfor kan luftkvaliteten yderligere forværres ud over den direkte helbredseffekt af NO_2 .



Det samlede antal tilfælde af for tidlige dødsfald, som følge af luftforurening er beregnet til omkring 4.600 tilfælde i Danmark i 2019. Helbredseffekten af eksponering for kvælstofdioxid (NO_2) resulterer i omkring 360 tilfælde af for tidlige dødsfald, og udgør således knap 8% af alle for tidlige dødsfald relateret til luftforurening (Ellermann et al., 2021). Der er altså adskillige grunde til at reducere koncentrationen af NO_2 i bymiljøerne. EU har vedtaget grænseværdier for NO_2 i udeluft, som er defineret som hhv. en gennemsnitsværdi og en spidsværdi. NO_2 har en grænseværdi på $40 \mu\text{g m}^{-3}$ (21 ppb) som en gennemsnitlig koncentration over et fuldt kalenderår og $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (104 ppb) som en gennemsnitlig koncentration over én time, som kun må overskrides 18 gange på et år som timeværdi. Den 19. højeste time må således ikke overskride $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (Directive 1999/30/EC; Directive 2008/50/EC; WHO, 2006). Grænseværdien for årsmiddelværdien for NO_2 var igennem en årrække frem til 2016 overskredet på målestationer i trafikerede gader i København (Ellermann et al., 2021).

Mulige reduktionsmetoder omfatter reduktion af NO_x ved at mindske udledningerne fra kilderne ved at efterbehandle udstødningen fra køretøjerne, skifte til elektroniske køretøjer eller ved adfærdsændring, hvor en stigende del af befolkningen cykler eller tager offentlig transport. Disse metoder kan dog have høje omkostninger og effekten kan være langsom (Environmental Industries Commission, 2015). En anden mulig reduktionsmetode er anvendelsen af fotokatalytiske overflader, som er en ikke-kildebaseret tilgang, hvor

det er selve udeluften som renses (Byrne et al., 2018). Disse overflader kan være mange typer materialer, men mest almindelige er asfalt eller beton, hvor titaniumdioxid (TiO_2) enten er iblandet eller sprøjtet på, eller maling som indeholder TiO_2 og kan blive påført mure, tunneler eller andre vertikale overflader (Cassar et al., 1997; Murata et al., 1996).

Fotokatalytisk reduktion af NO_x fremhæves som en mulig løsning for både private virksomheder og myndigheder på grund af brugervenlighed, øjeblikkelig virkning og relativt lave omkostninger sammenlignet med andre virkemidler. Desuden kan de fotokatalytiske aktive overflader potentielt være effektive til at behandle NO_x -udledninger fra trafik, da de kan placeres tæt på kilden på overfladen af for eksempel fortove og veje (Chen et al., 2009). Et stort antal produkter markedsføres som effektive til at reducere koncentrationen af NO_x , men den videnskabelige litteratur viser meget blandende resultater, specielt for udendørs anvendelse af fotokatalytiske overflader.

Der er fortsat mange ubesvarede spørgsmål i forhold til fotokatalytiske overflader. Man kan diskutere, om det er bedre med en fjernelse ved kilden frem for fjernelse af forurening efter udledning, som det f.eks. er tilfældet med fotokatalytiske belægninger. Endvidere er det usikkert, hvorvidt de fotokatalytiske processer danner skadelige biprodukter såsom salpetersyring og formaldehyd, om de konverterer NO til NO_2 uden eller med begrænset fjernelse, hvor stor holdbarheden er af materialerne, samt om tilstrækkelige mængder luft rammer overfladerne, så der sker en betydelig reduktion af NO_x/NO_2 (Gandolfo et al., 2015).

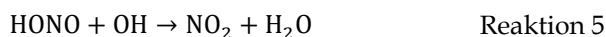
I tillæg til de NO_x -reducerende egenskaber anvendes TiO_2 også kommercielt inden for fødevarerindustrien, i kosmetik, i maling og generelt til belægning af overflader på bygninger på grund af belægningens selvrensende effekt. Når UV-lyset rammer overfladen med TiO_2 -belægning, så dannes stærkt reaktive radikaler, der kan nedbryde fedt og bakterier på overfladen under dannelse af kuldioxid (CO_2) og vand. Ud over at være fotokatalytisk aktiv, bliver TiO_2 -belægningen under UV-belysning mere hydrofil, hvilket betyder, at vand på overfladen vil lægge sig som en tynd film frem for som dråber på overfladen. Dette anvendes f.eks. til dugfri sidespejle.

4.2 Princippet i fotokatalytisk reduktion

Fotokatalytiske materialer er et felt i hurtig udvikling, der spås stort potentiale, og ifølge nogle kilder anses som en lovende metode til blandt andet reduktion af NO_x -koncentrationer (Renz et al., 1921). Den NO_x -reducerende effekt i belægningsoverfladen er baseret på TiO_2 , der under påvirkning af lys kan omdanne NO_x til nitrat (NO_3^-). TiO_2 fungerer udelukkende som katalysator i processen, og belægningen bliver derfor ikke forbrugt over tid. Den dannende nitrat formodes at blive udvasket med regnvand. Den fotokatalytiske nedbrydning af NO_x sker, når det fotokatalytiske materiale rammes af lys med en bølgelængde under 400 nm, dvs. UV-lys. Dette UV-lys 'aktiverer' den fotoaktive TiO_2 -belægning på overfladen af materialet. Efterfølgende bliver forureningskomponenterne oxideret og udfælder på overfladen af materialet. De udfældede forbindelser fjernes fra overfladen under regn eller vaskes aktivt af med vand (Sopyan et al., 1996).

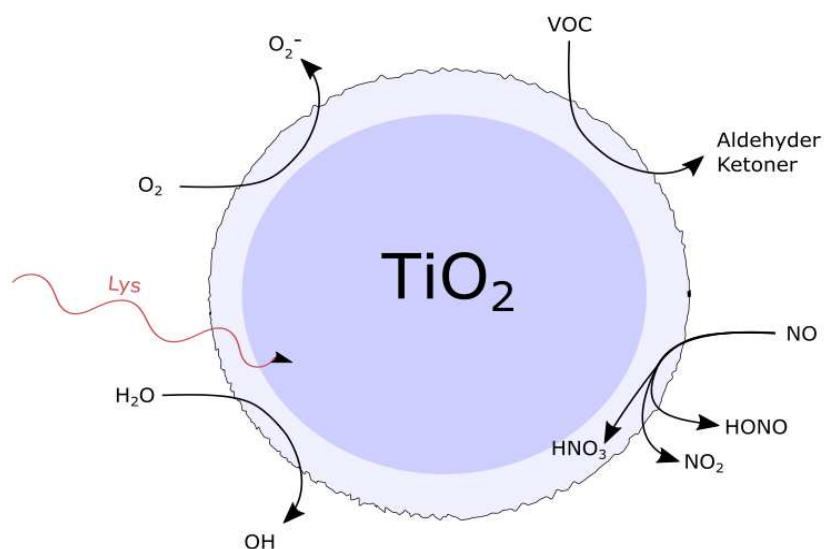
Den eksakte mekanisme for den fotokemiske oxidation af NO er diskuteret i adskillige studier (Schneider et al., 2014; Chen et al., 2012; Nakata et al., 2012), hvoraf de fleste foreslår, at den fotokatalytiske omdannelse af NO foregår ved en overfladereaktion mellem NO og en oxiderende forbindelse adsorberet på

overfladen af materialet (Dillert et al., 2012). UV-lys (i UV-A spektret) er nødvendig til at aktivere fotokatalysatoren (Monks 2016). Den adsorberede oxiderende forbindelse kan være et hydroxyl radikal (OH), som danner salpetersyrling (HONO) (Reaktion 4), og efterfølgende NO₂ (Reaktion 5) som også oxideres af hydroxylradikalet resulterende i salpetersyre (HNO₃) (Reaktion 6), som udfælder til nitrat, når det kommer i kontakt med vand (Beeldens et al., 2008; Chen et al., 2009; Ohama et al., 2011). Hvis det faste HNO₃ når at akkumulere på overfladen, kan det mindske den fotokatalytiske effektivitet.



Når NO-oxidationen sker langsomt, f.eks. under forekomst af høj luftfugtighed (RH > 70%), kan NO₂ frigøres, før det omdannes til HNO₃. NO₂ kan også udledes via tilbagereaktion af opbygget nitrat (Patzsch et al., 2017).

Andre reaktionsveje er også mulige, f.eks. kan der ske en direkte oxidation af NO to HNO₃ ved reaktion med hydroperoxyradikalet (HO₂) (Laufs et al., 2010; Commission 2017). Adskillige studier, som har undersøgt NO-oxidationen i udendørs luft med umodificeret TiO₂, har vist, at der kan dannes uønskede sideprodukter udover NO₂ såsom HONO, H₂O₂, N₂O og O₃ (Monge et al., 2010A; Langridge et al 2009; Beaumont et al., 2009). Disse sideprodukter er enten direkte skadelige for luftkvaliteten, forhindrer reduktionen af NO_x og/eller bidrager til ozonproduktion (Monge et al., 2010B). Siden TiO₂-overfladen ikke er selektiv til reaktionen med NO_x, kan de forskellige producerede radikaler reagere med andre forureningskomponenter, som er tilstede i udendørsmiljøer, og danne uønskede biprodukter. For eksempel vil oxidationen af ammoniak resultere i frigivelsen af HONO, og oxidationen af VOC'er vil lede til aldehyder, som kan forurene overfladen med luftvejsirriterende stoffer og måske samtidig forhindre reduktionen af NO_x. Dette komplicerer vurderingen af effekten af overfladen til forbedring af luftkvaliteten. Princippet i fotokatalytisk reduktion med dets mulige produkter er illustreret på Figur 4.1.



Figur 4.1. Illustration af princippet i fotokatalytisk reduktion med dets mulige produkter.

Reduktionen af NO_x og dermed effektiviteten af de fotokatalytiske materialer afhænger af de fysiokemiske samt produktrelaterede parametre. Gennem et godt kendskab til virkningen af de fotokatalytiske materialer, og hvordan fysiokemiske parametre påvirker disse materialer, så kan forbedringer til aktiviteten af overfladerne udvikles. Hovedområderne til forbedringen er selektiviteten af NO-oxidationen, aktiviteten i det synlige område af lys, modstand over for forgiftning og forbedring af holdbarheden. Studier har vist, at det er muligt at skifte absorptionen til det synlige område af lys, og dermed forbedre den fotokatalytiske aktivitet udendørs ([Papailias et al., 2017](#); [Papoulis et al., 2019](#)). Dette er blandt andet opnået ved doping med metaller og ikke-metaller, modifikationer af overfladen og af det fotokatalytiske materialer samt metoden, hvormed det fotokatalytiske materiale er implementeret eller påført ([Martinez-Oviedo et al., 2020](#)).

Disse forskellige forbedringer har dog ikke ført til publicering af studier, der rykker ved det samlede billede af disse belægnings effektivitet som NO_x -fjernende virkemiddel til luftforurening i bygader.

5 Effekter af katalytisk reduktion

Den undersøgte litteratur kan groft kategoriseres i laboratorie- og feltstudier. Laboratoriestudierne undersøger hovedsagligt nye modificeringer til de anvendte materialer eller studerer effekten af fysiske parametre, hvorimod feltstudierne er forsøgt anvendt til at dokumentere effekten af de fotokatalytiske overflader, når de anvendes i den virkelige verden udendørs. I dette kapitel listes de undersøgte artikler afhængigt af deres formål, hvor første halvdel af kapitlet behandler laboratoriestudierne, og anden halvdel behandler feltstudierne. Nogle studier indeholder både laboratorie- og feltkomponenter og er hovedsagelig inkluderet i det afsnit, hvor det virker mest relevant. De analyserede laboratoriestudier er kategoriseret efter om de primært behandler: (1) påvirkningen af fysiske parametre, (2) modificeringer eller (3) holdbarheden af de fotokatalytiske materialer. Derefter gennemgås feltstudierne, som er opdelt efter hvor de fotokatalytiske overflader er anvendt: (1) horisontale overflader, (2) vertikale overflader eller (3) halvlukkede områder som for eksempel tunneler og parkeringshuse.

5.1 Laboratoriestudier

Forskellige laboratoriestudier er udført for at studere effekten af fotokatalytiske materialer under forskellige specifikke forhold. For at sammenligne studierne er det vigtigt, at de er udført under tilsvarende betingelser, eller at det i det mindste fremgår, ved hvilke betingelser eksperimenterne er udført, så dette kan tages i betragtning ved sammenligningen (Ohama et al., 2011). Der eksisterer forskellige metoder til at bestemme effekten af fotokatalytiske materialer, men ISO-protokollen 22197-1:2007 er specifikt udviklet til at bestemme effekten af et fotokatalytisk materiale i forhold til NO-reduktion (ISO 22197-1). Ved denne metode føres en luftstrøm (3 L min^{-1}) med en koncentration af NO på 1 ppm hen over en fotokatalytisk prøve ($49.5 \pm 0.5 \text{ mm} \times 99.5 \pm 0.5 \text{ mm}$), samtidig med at der lyses med en UV-lampe (10 W m^{-2}). Derefter måles koncentrationen af NO_x ved luftstrømmens udgang, og den procentvise reduktion bestemmes. Desuden er før-behandlingen af prøven vigtig for at opnå reproducerbare resultater, og afhænger hovedsageligt af materialet hvor i eller på det fotokatalytiske materiale er påført. Omtrent halvdelen af laboratoriestudierne anvender denne protokol, hvor effekten af de fotokatalytiske materialer (evt. inkl. modificeringer) sammenlignes med referencematerialer, såsom P25 (Evonik Degussa). Et mindre antal studier anvender den lignede protokol Japanese Standards Association (JSA) standard JIS R 1701-1:2004 (Motohashi et al., 2011).

Effekten af en fotokatalytiske overflade er oftest bestemt ved en fjernelseseffektivitet, beregnet som

$$r = \left(1 - \frac{C_{\text{slut}}}{C_{\text{start}}}\right) \cdot 100 \quad (4)$$

hvor r er fjernelseseffektiviteten, C_{start} er startkoncentrationen, og C_{slut} er slutkoncentrationen efter interaktionen med overfladen har fundet sted. Denne fremgangsmåde vanskeliggør sammenligninger på tværs af studier, da bestemmelsen er relativ, og effekten afhænger af både anvendt materiale og eksperimentets betingelser. Derfor kan fjernelseseffektiviteter kun sammenlig-

nes direkte, hvis studierne er udført under præcis ensartede betingelser. Derudover er denne fjernelseseffektivitet kun defineret med hensyn til koncentrationen af NO, NO₂ eller NO_x, hvilket kan give meget forskellige resultater afhængigt af hvilken forureningskomponent, der undersøges. Derfor er det vigtigt at differentiere mellem aktivitet (samlet konvertering) og selektiviteten af konverteringen mod nitrat på overfladen i modsætning til konverteringen mellem NO og NO_x eller NO_y forbindelser. NO_y forbindelser er kvælstofoxider bestående af NO, NO_x og deres reaktionsprodukter. Mange laboratoriestudier rapporterer, at NO er konverteret til andre forbindelser, men dette fjerner ikke nødvendigvis NO_x eller forbedrer luftkvaliteten. Studier har også opgivet effekten som en fjernelse i stof pr. tid og pr. areal (mg h⁻¹ m⁻²), hvilket gør studierne mere sammenlignelige, men samtidig også gør forståelsen af resultaterne mindre intuitiv.

5.1.1 Fysiske parametre

Det er muligt, at en forbedret effekt af fotokatalytiske materialer kan opnås gennem kendskab til, hvordan fysiske parametre påvirker den fotokatalytiske proces. Eksperimenter med ændringer af disse faktorer er fundamentet til en general vurdering af de fotokatalytiske materiales anvendelighed. Tabel 5.1 opsummerer resultater fra laboratoriestudier, hvor diverse faktorer er undersøgt. Overordnet er der generel enighed om, at relativ fugtighed, luftstrømningshastighed, lysintensitet og startkoncentration af forureningskomponenten påvirker effektivitet og selektivitet af fotokatalytiske materialer signifikant. Det er ligeledes evident fra studierne, at kontakttiden, som er kontrolleret af overfladearealet og strømningshastigheden, og tilstedeværelsen af andre forureningskomponenter såsom VOC'er, kan påvirke effekten. Derimod ses varierende resultater, når det gælder temperaturens påvirkning på effekten, hvor hovedparten af studierne ikke tilskriver denne parameter stor betydning. I det følgende gives en kort sammenfatning af de påvirkende faktorerens betydning baseret på de undersøgte studier.

Tabel 5.1. Studier der har undersøgt de fysiske parametres påvirkning af effekten af fotokatalytiske materialer. For flere detaljer se Tabel 1 i Russell et al. (2021).

Materiale	Fjernelse	Kommentar	REF
N-400	15% (5-10% NP-400); 70% (20% NP-400) (NO)	I = 10 W m ⁻² , T = 25°C og RF = 50%	Rhee et al. (2018)*
Protectam FN2	75 μmol m ⁻² h ⁻¹ (NO); 50 μmol m ⁻² h ⁻¹ (NO ₂)	I = 1,0 mW m ⁻² , T = 25°C og RF = 50%	Zouzelka et al. (2017)*
Italcementi, TX-Active	< 2% (NO _x)	I = 0,6 til 1,6 W m ⁻² og RF = 70 til 90%	Gallus et al. (2015)
0.59 wt% TiO ₂	39% (NO) under optimale forhold	I = 10 W m ⁻² , T = 25°C og RF = 50%	Ballari et al. (2013)*
TiO ₂ nanopartikler	31 til 55% (NO _x)	Afhængig af flow, RF og I	Hassan et al. (2013)
Mørtel med TiO ₂	24 til 69 mg h ⁻¹ m ⁻²	RF = 30 til 70% og I = 10 til 40 W m ⁻²	de Melo et al. (2012)
Anatase TiO ₂	15 til 50% (NO _x)	I = 5,8 W m ⁻² , T = 25°C og RF = 0 til 75%	Martinez et al. (2011)
Beton med TiO ₂	Produktion af NO ₂	I = 2 til 11 W m ⁻² og RF = 10 til 70%	Ballari et al. (2011)
Brolægning med TiO ₂	0 til 68,4% (NO)	I = 0 til 15 W m ⁻² og RF = 10 til 80%	Hüsken et al. (2009)

* ISO-standard

Relativ fugtighed

Påvirkningen af relativ fugtighed afhænger i høj grad af typen af anvendt produkt og materialeoverflade, som det er iblandet eller påført. Der er rapporteret et lineært fald i fjernelseseffektiviteten af NO_x, når den relative fugtighed stiger mellem 10% til 80% (Hüsken et al., 2009; de Melo et al., 2012). Dette kan for eksempel ses i Hassan et al. (2013), hvor fjernelseseffektiviteten af NO_x faldt fra 85% til under 10%, når den relative fugtighed steg fra 20% til 80%. Der er ligeledes dokumenteret en reduktion af selektivitet ved høj relativ fugtighed (> 70%), hvilket blandt andet kan resultere i en produktion af NO₂ (Ballari et al., 2011; Folli et al., 2015). Derudover kan det fotokatalytiske materiale deaktiveres ved en høj relativ fugtighed, da vandet adsorberes på overfladen og derved forhindrer reaktion med forureningskomponenter (Zouzelka et al., 2017).

Strømningshastighed og opholdstid

Strømningshastigheden og den deraf afledte opholdstid af den forurenende luft i kontakt med den aktive overflade kan variere, da vindhastighed såvel som vindretning ændrer sig meget over tid. En svagere strømning over overfladen vil således resultere i forøget kontakttid mellem det forurenede luft og overfladen af det fotokatalytiske materiale, hvilket sandsynligvis forøger effekten (Hassan et al., 2013; de Melo et al., 2012). Eksempelvis rapporterer Hüsken et al. (2009), at fjernelseseffektiviteten stiger fra 22% til 67%, når strømmingen falder fra 5 til 1 L min⁻¹. For feltstudier er strømmingen defineret ved vindretning og vindhastighed.

Lysintensitet

Lysintensiteten kan have stor betydning for effekten af fotokatalytiske materialer. Baseret på den fotokatalytiske proces af umodificeret TiO₂ er lys med bølgelængde i UV-A området det mest egnede lys til aktivering af overfladen (Ballari et al., 2011; Hassan et al., 2013). Imidlertid er ikke kun bølgelængden en faktor for systemets effekt; også lysintensiteten (eller bestrålingen) påvirker nedbrydningshastigheden (de Melo et al., 2012; Peral et al., 1992). Ifølge Herrmann et al. (2007) bør stigning i fotokatalytisk aktivitet som følge af lysintensitet opdeles i området over og under 250 W m⁻², hvor effekten under denne lysintensitet vokser lineært, mens den over denne lysintensitet vokser med kvadratroden af lysintensiteten. Derimod finder Lim et al. (2000), at overgangen fra lineær til ikke-lineær sammenhæng sker allerede ved 10-20 W m⁻². Værdien for overgangen fra lineær til ikke-lineær sammenhæng defineres af Obee og Brown (1995), som en solækvivalent. En forklaring af de to forskellige områder gives af Jacoby et al. (1995). Gallus et al. (2015B) understreger, at hvis niveauet af stråling i det forurenede miljø er under 4 W m⁻², så kan akkumuleringen af forurenende stoffer på det fotokatalytiske materiales overflade resultere i en deaktivering af materialet.

Startkoncentration

Der er betydelig sammenhæng mellem startkoncentrationen af forureningskomponenten og fjernelseseffektiviteten. Når startkoncentrationen stiger, vil fjernelseseffektiviteten falde betydeligt (Hüsken et al., 2009; Herrmann et al., 2007). Martinez et al. (2011) har bl.a. vist, hvordan stigningen i startkoncentrationen af NO fra 100 til 2.000 ppb, resulterede i et fald i fjernelseseffektiviteten af NO_x fra 44% til 14%, samtidig med at NO₂-produktionen steg, hvilket gav en fjernelseseffektivitet af NO₂ på -20% ved 2.000 ppb NO. Det skal dog nævnes, at niveauerne på 2.000 ppb NO mange gange overstiger de niveauer, som man finder i udemiljøet f.eks. i bygader.

Andre forureningskomponenter

Tilstedeværelsen af andre forureningskomponenter såsom VOC'er kan ligeledes påvirke effekten af fotokatalytiske materialer. Dette er dog ikke særligt velbeskrevet i laboratoriestudier, og det skyldes sandsynligvis, at det er vanskeligt at fremstille de nøjagtige blandinger af forurenende stoffer m.h.p. at repræsentere varierede udemiljøer. Derudover kan det være svært at adskille effekten af medforurenende stoffer fra andre faktorer.

I feltstudier, hvor effektiviteten er markant anderledes end effektiviteten bestemt fra laboratoriet, bliver det ofte forklaret ud fra høje VOC-niveauer (Chen et al., 2011; Maggos et al., 2007). Der er blevet vist i studier omhandlende indendørs luftrensning, at VOC'er interagerer og kan fjernes af fotokatalytiske materialer (Byrne et al., 2018; Peral et al., 1992; Auvinen et al., 2008). Fotokatalytiske materialer for indendørs luftrensning er ikke i fokus i denne rapport, men de benævnte studier fremhæver, at disse overflader ikke er inerte til VOC'er, og at en forøget koncentration af VOC muligvis forhindrer fjernelse af NO_x (Ao et al., 2003; Ao et al., 2004). Et andet problem relateret til interaktionen mellem VOC'er og overfladen af det fotokatalytiske materiale er muligheden for dannelsen af skadelige biprodukter såsom diverse aldehyder og ketoner. Disse stoffer kan være direkte skadelige for luftkvaliteten, da mange af dem er kræftfremkaldende, og indirekte, da de kan bidrage til dannelsen af ozon og fotokemisk smog.

Temperatur

Der er relativt få studier om temperaturens påvirkning på effektiviteten, og dem der er giver modstridende resultater. Dette skyldes blandt andet, at det kan være vanskeligt at bestemme, om hvorvidt ændringen af effektiviteten skyldes en ændring i temperaturen eller andre faktorer. For eksempel er det rapporteret af Chen et al. (2011), at det fotokatalytiske materiale ikke var effektivt under forhøjede temperature, dog kunne dette også skyldes andre faktorer, som ændrede sig under feltstudiet.

5.1.2 Forbedringer af de fotokatalytiske materialer

Udviklingen af de fotokatalytiske materialer er et aktivt forskningsområde, og mange forskellige metoder undersøges med det formål at forbedre materialernes effektivitet. Generelt kan metoderne kategoriseres som enten doping af TiO₂ eller optimering af det underliggende materiale samt metoden, som inkorporerer det fotokatalytiske materiale. Hovedområderne, som skal forbedres, er blandt andet selektiviteten ift. nitrat, højere aktivitet under synligt lys, forhindring af deaktivering og bedre holdbarhed. Eftersom den fotokatalytiske aktivitet kun sker på overfladen af TiO₂, er den fotokatalytiske kapacitet afhængig af overfladearealet og dets struktur. Tabel 5.2 opsummerer studier, som undersøger forbedringer af de fotokatalytiske materialer.

Doping

TiO₂ kan dopes med både metaller og ikke-metaller, hvor ædelmetaller, metaloxider og kulstof (C) er de mest brugte. Doping har i vid udstrækning haft til formål at modificere TiO₂, så det får en højere effektivitet under synligt lys. Generelt har der været omfattende forskning i dette felt, hvor der er undersøgt doping med for eksempel jern (Martinez-Oviedo et al., 2020; Ma et al., 2015), kobber (Martinez-Oviedo et al., 2020), tin (Martinez-Oviedo et al., 2019), zink (Zhao et al., 2008), zink-svovl (Papoulis et al., 2019), guld-kvælstof (Luna et al., 2019), aluminiumoxid (Soylu et al., 2014), platin (Hu et al., 2015), platin / guld (Hernández Rodríguez et al., 2017), palladium (Fujiwara et al., 2016, 2017 og 2018), sølv (Xu et al., 2017), kulstofnitrid (Ma et al., 2016;

Papailias et al., 2017), grafen (Trapalis et al., 2016), tin og cerium/mangan-grafen (Lu et al., 2015) og mineraler fra ler (Todorova et al., 2014). Martinez-Oviedo et al. (2019) og (2020) har sammenfattet mange af disse studier i tabeller. Stofferne kan inkorporeres i de fotokatalytiske materialer via forskellige metoder. Specielt dannelsen af nanoklynger bestående af den dopede forbindelse på overfladen er attraktiv, da der dermed bruges en minimal mængde.

Mange af laboratoriestudierne har lovende resultater for dopet TiO_2 , men kun en lille del af de modificerede materialer har været anvendt i feltstudier. Dette skyldes, at mange af dem er nyligt udviklede samt at doping med blandt andet ædelmetaller som palladium, platin, guld og sølv, gør de fotokatalytiske materialer dyrere og dermed ikke brugbare på større skala. Derimod hvis dannelsen af nanoklynger eller spredning af atomerne over overfladen giver tilfredsstillende resultater, vil dette være en mulighed for at opnå det bedste forhold mellem overfladetilgængeligheden og omkostningerne (Fujiwara et al., 2017). Doping med materialer, som findes i større mængder, som for eksempel jern eller kulstof, vil dog stadig (hvis det virker) være et bedre alternativ. Laboratorieundersøgelser har bekræftet fordelene ved kulstoffodoping, herunder forbedringer af tabet af selektivitet typisk set ved høj luftfugtighed og høje koncentrationer af de forurenende stoffer (Ao et al., 2004). Kulstoffodopet TiO_2 blev anvendt i feltstudierne af Ballari et al. (2013) og Fan et al. (2017), som er nogle af de eneste feltstudier, som anvender dopet TiO_2 . Det var dog kun Ballari et al., som fandt en betydelig fjernelseeffektivitet.

Overfladematerialet

Materialet, som det fotokatalytiske produkt er påført eller inkorporeret i, har stor betydning for den samlede effektivitet. Dette betyder, at det samme fotokatalytiske materiale kan opføre sig markant anderledes alt afhængigt af, hvad det er påført på, og hvordan det er påført (Martinez et al., 2011; Hüsken et al., 2009). Optimeringer af overfladematerialet er oftest relateret til holdbarheden, overfladearealet, porøsitet, aktivitet og selektivitet. Overfladen kan påvirke aktiviteten ved at have en ru overflade, der forbedrer aflejringsskistigheden. Overfladematerialet har en stor betydning for selektiviteten, og med det optimale materiale kan NO_2 -produktionen under NO -oxidationen blive stoppet (Kaja et al., 2019). For eksempel kan beton og zeolitter produceres med en porestørrelse i en størrelsesorden, så den eventuelt produceret NO_2 kan adsorberes i porerne (Tawari et al., 2016; Gauvin et al., 2018). Overfladematerialets pH-værdi kan også ændres ved brug af forskellige aggregatblandinger og med additiver såsom kalk, aluminiumoxid og kalciumkarbonat. Ved at gøre overfladen mere basisk, øges oxidation af NO_2 til nitrat og forbedrer dermed selektiviteten (Papailias et al., 2017). I disse henseender er beton bedre end asfalt og langt bedre end glas (Jiménez-Relinque et al., 2019).

Inkorporations metoden er ligeledes en vigtig parameter at tage i betragtning ved fremstillingen af de fotokatalytiske overflader. Jiménez-Relinque et al. (2019) viste betydelige tab af aktivitet for emulsioner på asfalt i forhold til cementopslæmninger på asfalt og TiO_2 inkorporeret i betonfliser. Hüsken et al. (2009) undersøgte hvordan brugen af suspensioner og finere TiO_2 -partikler kunne forbedre aktiviteten.

Tabel 5.2. Studier som undersøger forbedringer af de fotokatalytiske materialer. For flere detaljer se Tabel 3 i Russell et al. (2021).

Materiale	Δ Aktivitet	Kommentar	REF
BiOX mørtel i forhold til P25	BiOX = 7,6% (NO); 4% (NO ₂) P25 = 4,3% (NO); 1% (NO ₂)	Selektivitet BiOX = 83% Selektivitet P25 = 24%	Nava-Núñez et al. (2020)*
Blåt TiO ₂ Blåt jern-TiO ₂ Blåt kobber TiO ₂ P25	NO-oxidation: Blåt TiO ₂ = 54,6% Blåt jern-TiO ₂ = 70% Blåt kobber TiO ₂ = 57,7% P25 = 35%	NO ₂ -selektivitet: Blåt TiO ₂ = 21,7% Blåt jern-TiO ₂ = 11,7% Blåt kobber-TiO ₂ = 4,3% P25 = 36,1%	Martinez-Oviedo et al. (2020)*
BiOBr/BiOI	'Forøget'	Stort overfladeareal	Shi et al. (2019)
Silica-TiO ₂ ; P25; KRONOClean 7000 TiO ₂	Silica forbedrer aktiviteten efter karbonisering	Forbedring af aktivitet og selektivitet efter karbonisering	Kaja et al. (2019)*
Kulstofnitrid-TiO ₂	37,5 til 227,3 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (NO _x)		Yang et al. (2019)
KRONOClean 7050 TiO ₂	360% (NO _x) sammenlignet med normal beton		Jin et al. (2019)*
Blår tin-TiO ₂ i forhold til P25	Blå tin-TiO ₂ = 72% (NO _x) P25 = 42% (NO _x)	Produktion af NO ₂ : Blå tin-TiO ₂ = 29,4% P25 = 125,2 %	Martinez-Oviedo et al. (2019)*
Forskellige produkter med TiO ₂	Større fjernelse i beton end asfalt. RF har stor påvirkning	RFs påvirkning afhænger af hygroskopiciteten af materialet	Jiménez-Relinque et al. (2019)
CNTs/RGO-TiO ₂	1,5 \times fjernelse af ikke-modificeret TiO ₂		Huang et al. (2018)
Kulstof-TiO ₂ i forhold til P25	For 2 g m ² efter 3 timer: Kulstof-TiO ₂ = 90% (NO _x) P25 = 55% (NO _x)		Fan et al. (2017)*
Jern og vanadium-TiO ₂	Jern giver bedre resultater end vanadium	Høj NO-selektivitet (>60%).	Pérez-Nicolás et al. (2017)
Palladium-TiO ₂	10 \times fjernelse med 1wt% Pd relativt til P25		Fujiwara et al. (2017)*
Evonik med kulstofnitrid og kalciumkarbonat	5 \times fjernelse end ikke-modificeret TiO ₂ under synligt lys	Kalciumkarbonat reducerer NO ₂ -produktion. Absorption tættere på det synlige område	Papailias et al. (2017)*
Zeolit-TiO ₂ i forhold til TiO ₂ og P25	Zeolit-TiO ₂ = 41% (NO) TiO ₂ = 32% (NO) P25 = 45% (NO)	NO ₂ -selektivitet: Zeolit-TiO ₂ = 19%; P25 = 65%. Zeolit gør overfladen mere tilgængelig og fungerer som HNO ₃ -reservoir	Tawari et al. (2016)*
Jernoxid-TiO ₂	Mindre aktiviteten for jernoxid-TiO ₂ end P25	Selektivitet: Jernoxid-TiO ₂ = 63 %; P25 = 25%	Balbuena et al. (2016)
Anatase, Evonik W740X på glas og mørtel	Højere aktivitet på mørtel end glas	Lavere selektivitet på glas end mørtel, og på mørtlen bliver produceret NO ₂ absorberet	Martinez et al. (2011)
Kulstof-TiO ₂	Forøget fjernelse for kulstof-TiO ₂ sammenlignet med TiO ₂	Jo mere ru overflade og finere pulver, jo større fjernelse	Hüsken et al. (2009)

* ISO-standard

5.1.3 Holdbarheden af fotokatalytisk effekt

Helt afgørende i forhold til vurdering af effekten af fotokatalytiske materialer er holdbarheden af den fotokatalytiske effekt. Der er en blanding af laboratorie- og feltstudier, som har undersøgt dette, hvor de mest omfattende omfatter en laboratoriedel udført før og efter (Gallus et al., 2015; de Melo et al., 2012) eller samtidig (Jiménez-Relinque et al., 2019) med feltstudiet, for at bestemme ændringen af effekten over tid. Den samlede holdbarhed af de fotokatalytiske

materialer afhænger af diverse faktorer, ud over selve den aktive fotokatalytiske komponent, da de bidrager til overfladens samlede aktivitet. Disse inkluderer både den strukturelle holdbarhed af materialet, typen og vægtprocenten af det fotokatalytiske materiale, overfladehårdheden, pH-værdien, porøsiteten og mikrostrukturen af materialet, samt hvordan og hvor grundigt det fotokatalytiske materiale er iblandet eller påført.

Holdbarheden undersøges på forskellige måder; enten i en laboratorietest, hvor fotokatalysatoren på overfladen udsættes for en accelereret slitage, eller i felttestninger, hvor effektiviteten måles over tid. Optimalt set burde begge testtyper undersøges, når et fotokatalytisk materiale testes. Feltesten giver sandsynligvis det mest sande billede af holdbarheden af den fotokatalytiske effekt, da der er flere parametre, som kan påvirke effekten.

Overfladens fysiske form har stor betydning for tilgængeligheden af overfladen for oxidation, samt hvor stor en del af mellemproduktet NO₂, som frigives eller adsorberes (Poon og Cheung 2007; Gauvin et al., 2018). For eksempel vil calciumoxidet i betonoverflader over tid reagere med CO₂ i atmosfæren og danne calciumcarbonat. Dette kan ændre pH-værdien, overfladearealet og porøsiteten, og dermed ændre det fotokatalytiske materiales effekt (Kaja et al., 2019).

Inkorporationsmetoden af det fotokatalytiske materiale påvirker også holdbarheden. For det første skal fotokatalysatoren kunne udsættes for de forurenede stoffer sammen med tilstedeværelsen af vand, ilt og lys for at de fotokatalytiske redoxreaktioner kan finde sted. For det andet er en asfalt/betonbelagt vej normalt udsat for barske betingelser med trafik og naturlig aflejring fra vejr og vind, så vedhæftningen mellem fotokatalysatoren og asfaltoverfladen er udsat for store påvirkninger. For det tredje er der af sikkerhedsmæssige grunde strenge krav til fysiske egenskaber ved asfaltveje, blandt andet friktion, elasticitet, anti-revne egenskaber og endda farven. Introduktionen af en fotokatalysator må ikke forringe disse egenskaber (Fan et al., 2018).

Den mest simple inkorporationsmetode er at blande katalysatoren direkte ind i asfalt/betonblandingen før belægningen lægges. Selvom denne metode er nem at implementere, så er det meste af det fotokatalytiske materiale dækket og er ude af stand til at fungere på grund af fraværet af lys, hvilket resulterer i en lav omkostningseffektivitet.

Alternativt kan et lag af fotokatalytisk materiale iblandet for eksempel mørtel lægges som et lag oven på asfalt/betonoverfladen. Denne metode er relativt nem at implementere og mere omkostningseffektiv, da fotokatalysatoren på overfladen er mere tilgængelig og dermed effektiv. Der er dog risiko for, at såfremt laget er forskelligt fra asfalt/betonbelægningen, så kan der opstå revner på grund af forskelle i termiske ekspansioner, hvilket vil forværre holdbarheden. En anden fordel ved de to ovennævnte metoder er, at på grund af slitage af overfladen vil nye TiO₂-holdige overflader blive frigivet løbende og sikre en langvarig fotokatalytisk effektivitet.

En tredje strategi er, at sprøjte fotokatalysatoren direkte på overfladen. Denne løsning har den højeste aktivitet, da de fleste af fotokatalysatorpartiklerne udsættes for det omgivende miljø. En stor udfordring er dog at styrke bindingen mellem fotokatalysatorpartiklerne og overfladen. På grund af slitage fra trafik og naturlig forvitring kan katalysatorerne blive slidt af, hvilket resulterer i en dårlig holdbarhed af NO_x-reduktionseffektiviteten (Fan et al., 2018).

For at bestemme den mest holdbare inkorporationsmetode skal der tages højde for, hvor de fotokatalytiske materialer skal anvendes, da det er de aktuelle forhold, såsom koncentrationen af forureningskomponenterne og slidagehastigheden, som bestemmer holdbarheden. For eksempel slides overflader hurtigere, hvis de anvendes som en del af en vej frem for til fortove, cykelstier eller maling (de Melo et al., 2012; Gallus et al., 2015A).

I laboratoriet kan holdbarheden af den fotokatalytiske belægning undersøges med en accelereret slidtest (Hassan et al., 2013). Hassan et al. observerede et gennemsnitligt fald i fjernelseseffektiviteten af NO_x på 68% efter 20.000 cykler. Denne slidage er sandsynligvis overdreven i forhold til, hvad der ville forekomme naturligt, ikke desto mindre er slidage kun én af flere faktorer, som bidrager til tabet af effektivitet.

Det er vigtigt, at der skelnes mellem midlertidigt tab af effektivitet versus permanent tab af effektivitet. Det er vist, at effektiviteten falder betydeligt efter en signifikant eksponering med NO_x, men effekten kan genvindes ved at vaske nitraterne af overfladen. Derimod vil tabet af effekt pga. slidage eller forgiftning være permanent (Boonen et al., 2015; Chen et al., 2011). Tabel 5.3 sammenfatter studier, som undersøger holdbarheden af den fotokatalytiske effekt. Der er listet både laboratoriestudier og feltstudier, og det kan ses, at der er brugt en række forskellige metoder og materialer samt testperioder, hvilket har ledt til meget forskellige resultater. På tværs af studierne ses dog en reduceret aktivitet af de fotokatalytiske materialer over tid, og at levetid er i en størrelsesorden af måneder snarere end år.

Tabel 5.3. Studier som undersøger holdbarheden af fotokatalytiske materialer. For flere detaljer se Tabel 2 i Russell et al. (2021).

Materialer	Setup	Tid målt	Δ Aktivitet	Kommentar	REF
TiO ₂	Kirkemure	16 år	Stadig aktiv	Kirkegeometri og lokale vejforhold	Cardellicchio et al. (2019)
TiO ₂ (P25)	Reaktor	18 timer	32% aktivitet mistet	Danner HNO ₃ og NO ₃ ⁻	Araña et al. (2019)
TiO ₂	Cykelsti	7 år	4 til 45% mindre aktivitet	Absorption af dannet NO ₃ på overfladen	Witkowski et al. (2019)
BiOBr/BiOI	Reaktor	6 timer	Ubetydelig ændring	Absorption af dannet NO ₃ på overfladen	Shi et al. (2019)
Asfalt og beton med TiO ₂	Reaktor	5 måneder	50% aktivitet efter 2,5 måneder	Slid på belægningerne	Osborn et al. (2014)
Beton med 0,59 wt% TiO ₂	Blokke på en vej	2,5 måneder	Ingen aktivitet efter 1,5 måneder	Jordaflejring. Slid af belægning fra køretøjer og vej	Ballari et al. (2013)
Asfaltbelægning med TiO ₂	Accelereret slidtest	20.000 cykler	68% mindre fjernelse af NO _x	Tortur test'	Hassan et al. (2013)
Beton med TiO ₂	Reaktor	-	Reduceret aktivitet	Regenerer aktivitet ved at vaske med (H ₂ O)	Chen et al. (2011)

5.2 Feltstudier

En række feltstudier er udført for at demonstrere effekten af fotokatalytiske materialer under 'reelle' forhold. Der kan være stor variation mellem effekten af et fotokatalytisk materiale i en laboratorietest sammenlignet med effekten af et materiale anvendt i felten. I felten er der ekstra parametre, som kan påvirke den fotokatalytiske proces, deriblandt trafik, gadekonfigurationen, vindhastighed, lysintensitet og relativ fugtighed. De undersøgte studier er kategoriseret baseret efter, hvor de fotokatalytiske materialer er anvendt. Dette

har resulteret i tre overordnede kategorier, som er (1) horisontale overflader, hvor det fotokatalytiske materiale er i eller på vejoverfladen (f.eks. betonblokke eller asfalt), (2) vertikale overflader, hvor fotokatalytisk maling påføres omkringliggende bygninger eller barrierer, og (3) halvt-lukkede områder, som hovedsageligt er tunneller og parkeringshuse.

5.2.1 Horisontale overflader

Potentialet for de fotokatalytiske aktive materialer i forhold til reduktion af luftforurening fra trafik er undersøgt i en række feltstudier. Materialerne har mulighed for at komme tæt på forureningskilden, da de kan anvendes på overfladen af for eksempel fortove og bygningsmaterialer (Chen et al., 2009). I forhold til trafikemissioner er det vigtigt at udstødningsgasserne forbliver i kontakt med den aktive overflade så længe som muligt. Derudover påvirker gadekonfigurationen, hastigheden af trafikken, vindretningen og vindhastigheden den endelige fjernelseseffektivitet af for eksempel NO₂. Studierne, hvori de fotokatalytiske materialer er anvendt på veje og lignende, er meget forskellige og svært sammenlignelige. De er udført i gadeslugter, kunstige gadeslugter, brolægninger med mere. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer på horisontale overflader er samlet i Tabel 5.4 og opsummeret nedenfor.

Jiménez-Relinque et al., 2019 (Spanien)

Dette studie har til formål at udvikle et mobilt apparat, som er valideret i et ISO-standardiseret laboratorie, til at evaluere den fotokatalytiske aktivitet af materialer anvendt i felten. Dermed kan betydningen af mange af de ukontrollerede faktorer i felten kvantificeres. I modsætning til de andre feltstudier kvantificerer Jiménez-Relinque et al. ikke de fotokatalytiske materialers påvirkning på udendørs NO_x-koncentrationer; i stedet gives et kvantitativt bud på ændringen i effekten af en overfalde over tid samt påvirkningen af de aktuelle udendørs betingelser. Dette er også forsøgt af Suarez et al. i 2014.

Jiménez-Relinque et al. testede ni fotokatalytiske materialer over 17 måneder. Resultaterne viste, at materialer, der hører til samme type fotokatalytisk produkt og underliggende materiale, opfører sig på samme måde. Et betydeligt tab i effekten blev observeret for asfalt med sprøjtebelagt TiO₂, hvorimod asfalt og beton med iblandet TiO₂ havde en relativt konstant aktivitet over tid. Variationen i aktiviteten over perioden var stærkt korreleret med fugtigheden i asfalten/betonen, som afhænger af fugtighedsniveauet de foregående dage. Dette blev kvantificeret til 28 dage for asfalt og kun 3 dage for beton.

Fan et al., 2018 (Kina)

I 2018 undersøgte Fan et al. NO_x-fjernelseseffektiviteten af asfalt, som var påsprøjtet kulstofdopet TiO₂. Først blev materialet undersøgt i et kammer (ikke udført mht. en ISO-protokol), hvor det blev sammenlignet med det konventionelle P25. Det blev observeret, at efter tre timer havde kulstofdopet TiO₂ fjernet 88% af NO_x, hvorimod P25 kun havde fjernet 50%. Derefter blev materialet testet i felten. En 30 meter lang asfalteret gade blev ligeligt opdelt i et kontrolområde og et område som blev gjort aktiv med kulstofdopet TiO₂. Gaden var placeret langt fra normal trafik for at undgå forstyrrelser. Testen blev udført i løbet af solrige dage, og to køretøjer blev kørt frem og tilbage som forureningskilder. Resultaterne viste, at NO_x-koncentrationerne var betydeligt lavere over det aktive område sammenlignet med kontrolområdet, dog blev der ikke set en betydelig ændring i koncentrationen af NO₂. Det er ikke nævnt af Fan et al., hvor langt målingsinstrumentet er fra overfladen af gaden. Fan et al. observerede slitage på overfladen efter kun to dages slid fra køretøjerne og

for at forbedre holdbarheden, blev overfladen varmebehandlet. Forbedringen med denne behandling blev dog ikke kvantificeret.

Folli et al., 2015 (Danmark)

Folli et al., 2015 undersøgte en fotokatalytisk brolægning på en gade i København. Den ene side af gaden blev belagt med en fotokatalytisk belægning, hvor de øverste 10 mm af belægningen bestod af beton blandet med TiO_2 , og den anden side var belagt med almindelig beton. I de første to måneder af feltstudiet blev NO_x -koncentrationen undersøgt uden anvendelsen af fotokatalytiske materialer, hvilket fungerede som en kontroltest, og efter det fotokatalytiske materiale blev påført, blev 14 måneder undersøgt. Der blev observeret en gennemsnitlig (dag og nat) NO-reduktion på 22% i sommermånederne, hvilket nåede op på 45% ved middagstid, resulterende i en fjernelseseffektivitet af NO_x på 30%. Derimod blev der ikke registreret nogen betydelig reduktion i NO_2 . Det blev nævnt, at forskellene i de meteorologiske forhold samt trafikthedens ved de to forskellige områder potentielt set kunne resultere i de forskellige NO-resultater, især i dagstimerne.

Gallus et al., 2015 (Italien)

Som en del af PhotoPAQ projektet i 2015 undersøgte Gallus et al. effektiviteten af et fotokatalytisk materiale til fjernelsen af NO_x , VOC, O_3 og partikler i en modelgadeslugt. Der blev bygget to gadeslugter med samme dimensioner (5×5×53 meter), hvor den ene fungerede som kontrol og den anden indeholdte det aktive fotokatalytiske materiale. De to gadeslugter blev sammenlignet dag og nat for at kvantificere den fotokatalytiske aktivitet. Der blev udført laboratorietest af materialet før installationen i felten. Disse test var ikke udført i henhold til en ISO-protokol, men blev derimod udført under realistiske udendørsbetingelser. Laboratorieresultaterne viste, at materialet var effektivt til at fjerne NO og NO_2 , men feltresultaterne viste ingen betydelig reduktion af hverken NO_x eller de andre forureningskomponenter.

Gallus et al. beregnede en øvre grænse af fjernelsen af NO_x på under 2%. På grund af mistanken om passivering, som er observeret i andre undersøgelser udført i forurenede miljøer (Boonen et al., 2015; Ballari et al., 2013), blev materialer testet i laboratoriet efter anvendelsen i felten. Der blev dog ikke set et tab i effektivitet efter feltundersøgelsen, hvilket også var forventet, siden materialet kun havde været eksponeret i relativt kort tid (3 uger), og koncentrationerne af de forurenende stoffer var lavere end i de førnævnte feltstudier. Den lave fjernelseseffektivitet kunne heller ikke forklares ud fra overfladeareal til volumenforholdet, da modelgadeslugten havde et relativt højt overfladeareal til volumenforhold ($0,6 \text{ m}^{-1}$).

Ballari et al., 2013 (Holland)

I 2013 i Holland undersøgte Ballari et al. betonblokke, hvor de øverste fem millimeter var blandet med TiO_2 . Studiet omfattede en vej, som blev delt i to, hvor den ene ende blev brolagt med fotokatalytisk beton (150 meter) og den anden ende med almindelig beton (100 meter). Studiet blev udført over et år med i alt 26 dages prøvetagning. Ud over NO_x -koncentrationen blev koncentrationen af ozon, temperatur, fugtighed, vindhastighed og -retning, trafikdensitet samt lysintensitet målt. Derudover blev laboratorietests udført før og efter installation i felten. De første tests viste ikke noget betydeligt fald i koncentrationen af NO_x , så et ekstra lag bestående af kulstofdotet TiO_2 blev sprøjtet på vejen for at øge effekten af den fotokatalytiske beton. Derefter viste det aktive område en fjernelseseffektivitet af NO_x på op til 45% under ideelle betingelser (høj lysintensitet og lav relativ fugtighed) og en dagligt gennemsnits-

effektivitet på 19%. Det blev dog observeret, at belægningen mistede sin effektivitet efter cirka to en halv måned, hvilket forklares ud fra slitage fra naturlig forvitring samt køretøjer og aflejrede materialer på overfladen.

Hassan et al., 2013 (USA)

Et lignende feltstudie blev udført af Hassan et al. (2013), hvor asfalt med et sprøjtebelagt lag af TiO_2 blev undersøgt. Dette studie blev udført ved at måle udendørskoncentrationerne i 10 dage, før det fotokatalytiske materiale blev sprøjtet på asfalten. Dermed var forskellen mellem koncentrationer de forskellige dage estimeret til at være reduktionen af NO_x . Der blev observeret en signifikant reduktion i koncentrationen af NO umiddelbart efter påføringen af TiO_2 på asfalten. Målingerne viste dog stor variation på grund af ændringer i vindhastighed, typer af køretøjer, fugtighed og temperatur. Derudover blev der i løbet af studiet opsamlet nitrater fra den ubehandlede overflade samt overfladen efter påføringen af TiO_2 . Der blev set en højere koncentration af nitrat på den fotokatalytiske overflade, hvilket indikerer den fotokatalytiske oxidation af NO_x .

Chen og Chu 2011 (Kina)

I 2011 undersøgte Chen og Chu effektiviteten af beton med påsprøjtet TiO_2 og kulstofdopet TiO_2 til fjernelsen af NO_x . I laboratoriet blev der observeret høje fjernelseseffektiviteter for både NO (78,2%) og NO_2 (58,5%), men ved gentagelsen af forsøgene faldt fjernelseseffektiviteterne til 42,6% (NO) og 34,3% (NO_2) på grund af opbygning af nitrat. Ved at vaske med vand kunne en del af aktiviteten gendannes til 63,1 (NO) og 43,3% (NO_2). Derudover blev overfladerne kunstigt slidt, og fjernelseseffektiviteterne faldt til 37,4% for NO og 25,8% for NO_2 .

Chen og Chu undersøgte også materialet i felten, hvor en vej blev opdelt i et kontrolområde og et aktivt område med synkroniseret prøveudtagning 0,5 m fra overfladen. Koncentrationerne blev målt over 3 måneder og meteorologiske parametre samt trafikintensitet blev også noteret. De resulterede NO_x -fjernelseseffektiviteter fra feltundersøgelsen var i intervallet 12,4 til 24,1% for de forskellige steder ved kun at inkludere dagstimerne. Denne nedsatte effektivitet tilskrives tilstedeværelsen af VOC'er.

Guerrini og Peccati 2007 (Italien)

En undersøgelse af et fortov med fotokatalytiske betonblokke blev udført i Italien af Guerrini og Peccati i 2007. Fortovsblokkene blev påført langs en 500 m lang vej, resulterende i et aktivt overfladeareal på 12.000 m^2 . Koncentrationen af NO_x , køretøjsfrekvensen samt meteorologiske parametre blev registreret under feltstudiet, som blev foretaget over to uger: En uge i november 2006 og en uge i januar 2007. Disse blev sammenlignet med målinger fra en referencegade uden fotokatalytisk aktivt materiale, som havde vist tidligere at have lignende NO_x -niveauer. Målinger blev udført ved 0,3, 1 og 1,8 m fra overfladen i de to kampagner. I den første kampagne rapporterer de daglige forskelle i NO_x på 26 til 56% mellem de aktive gader og referencegaderne (målt ved 1 m). I den anden uge registrerede de i gennemsnit (vurderet i dagstimerne fra 8:00 til 18:00) en forskel på 30% (0,3 m fra overfladen) og 20% (1,8 m fra overfladen). Den lavere fjernelseseffektivitet i den anden uge tilskrives ugunstige meteorologiske forhold og tilstedeværelsen af lastbiler.

Tabel 5.4. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer på veje. For flere detaljer se Tabel 4 i Russell et al. (2021).

Lokation	Dimension	Fjernelse (NO _x)	Parametre	Kommentar	REF
Spanien	-	1 to 32%	I, VH, RF	9 materialer testet, og målte nedbrydning af aktivitet over tid	Jiménez-Relinque et al. (2019)
Kina	30 x 3 m	'ubetydelig'	-	NO _x -kilden er to køretøjer. Problemer med selektivitet og holdbarhed	Fan et al. (2018)
Danmark	200 x 5 m	30%	T	NO _x -konvertering falder med RH, stiger med T. Selektivitet er et problem	Folli et al. (2015)
Italien	5 x 5 x 53 m	< 2%	I, VH	OA/V = 0,6 m ⁻¹ . God holdbarhed.	Gallus et al. (2015B)
USA	Vej før og efter anvendelse	< 2 %	RF, I	Måling før og efter anvendelse af det fotokatalytiske materiale	Hassan et al. (2013)
Holland	150 x 5 m	19 to 45%	I, VH, T, RF	Målt ved 5, 30 og 150 cm. Hurtig fald af ydeevne. Ubetydelig fjernelse ved regnvej	Ballari et al. (2013)
Kina	Vej opdelt i test og kontrol områder	12 to 24%	VH	Høj T og tilstedeværelsen af VOC. Lavere fjernelse underdørs end indendørs. Forskelle i sommer og vinter	Chen og Chu (2011)
Italien	500 m (12.000 m ²)	26 til 66%	VH	UV-A op til 40 W m ⁻² . Analyse beskrevet i Gallus et al. (2015A) og Flassak og Bolte (2012)	Guerrini og Peccati (2007)

5.2.2 Vertikale overflader

De fotokatalytiske materialer kan anvendes på mure, da man dermed kan forhøje forholdet mellem den aktive overflade og volumen. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer på vertikale overflader er samlet i Tabel 5.5 og opsummeret nedenfor.

Kim et al., 2018 (Korea)

Kim et al. (2018) udførte et studie i Korea, hvor TiO₂-maling blev påført støttemuren langs en motorvej. Reduktionen af NO_x-koncentrationen induceret af det fotokatalytiske materiale blev beregnet ved at sammenligne det malede område med et kontrolområde. Studiet viste en betydelig reduktion af NO_x på 13%. Det skal dog nævnes, at de 13% kun tager højde for den del af dagen, hvor overfladen vil være mest aktiv, det vil sige mellem kl. 12:00 og 15:00. Desuden var prøveudtagningsområdet oven på muren, hvilket sandsynligvis vil vise en større effekt, end hvis prøveudtagningsområdet var 1,5 m fra muren.

Tremper og Green 2016 (England)

I 2016 udførte Tremper og Green et studie i *Artworks Elephant* i London, som havde til formål at forbedre feltstudierne udført af Barratt et al. (2012) og Gallus et al. (2015). I studiet blev NO_x koncentrationen målt før (9 måneder) og efter påføringen af malingen med det fotokatalytiske materiale (6 måneder) i en baggård. Der blev undersøgt en større overflade med fotokatalytisk maling end i Barratt et al. (2012) og et område med større gennemsnitlig NO_x-koncentration blev valgt for at få en mere betydelig reduktion; Der blev dog ikke observeret en betydelig fjernelse af NO₂ eller NO_x.

Dutch Air Quality Innovation program 2010 (Holland)

Formålet for rapporten fra det hollandske luftkvalitetsinnovationsprogram (IPL) ([Dutch Air Quality 2010](#)) er at identificere de bedste metoder til forbedring af luftkvaliteten og opfyldelse af EU-standarder for PM og NO_x. Det er ikke en peer-reviewed rapport, men der beskrives forsøg udført i stor skala af IPL. Den indeholder seks forskellige potentielle metoder til forebyggelse af forurening langs veje, herunder tilføjelse af TiO₂-belagte paneler til eksisterende støjskærme langs en vejbane og en efterfølgende undersøgelse af en porøs barriere designet til reduktion af luftforurening. Der blev ikke observeret nogen signifikant forbedring af luftkvaliteten. Rapporten gennemgår ikke den gennemførte analyse, men der beskrives, hvordan ugunstige meteorologiske forhold og kort kontakttid var ansvarlig for de ubetydelige reduktioner.

Borlaza et al., 2012 (Filippinerne)

I 2009 udførte Borlaza et al. et stort feltforsøg med fotokatalytisk maling (indeholdende 7,5 wt% TiO₂) i og omkring Guadalupe MRT stationen i Manila, Filippinerne, hvor cirka 6.000 m² blev belagt med fotokatalytisk maling. NO_x-koncentrationen blev målt ved atten forskellige områder, hvoraf tretten var belagt med den fotokatalytiske maling, og de resterende fem var dækket med normal maling. De forskellige placeringer havde varierede geometrier samt forskellige eksponering af vind og sollys. Næsten alle stederne var valgt, så de reflekterede den luft, som folk indånder enten som fodgængere, pendlere eller arbejdere. Undersøgelsesområdet var stærkt forurenet med mellem 138.000 og 184.000 køretøjer passerende igennem dagligt, resulterende i cirka 80% af NO_x-emissionerne i Metro Manila. De gennemsnitlige NO₂-niveauer i dette område er 126 µg m⁻³. Det blev vist af Borlaza et al., at de fotokatalytiske belægninger reducerede NO₂-koncentrationen gennemsnitligt 10% (3-25%). I den indendørs parkeringsplads blev der dog observeret en stigning i koncentrationen af NO₂ på 51%.

Maggos et al., 2008 (Frankrig)

I et studie med kunstige gadeslugter i Frankrig udført af Maggos et al. (2008), blev der observeret en betydelig fjernelse af NO_x (36.7 til 82%) for en gadeslugt belagt med TiO₂ sammenlignet med en referencegadeslugt. Studiet har målt et omfattende antal forurenende stoffer (NO, NO_x, SO₂, CO, CO₂ og VOC'er) og meteorologiske parametre (VH, T, RF, VR og lysintensitet). Studiet blev udført med tre forskellige kunstige gadeslugter, som blev bygget ved at placere to mure med to meters afstand. Tre forskellige scenarier blev undersøgt: (1) Cement med TiO₂, (2) cement uden TiO₂ (kontrol) og (3) ingen cement. På specifikke tidspunkter blev en forureningskilde tilføjet til de kunstige gadeslugter. Koncentrationen af NO_x i den TiO₂ behandlede gadeslugt var 40 til 80% lavere end i kontrollen. Det skal nævnes, at volumen af gadeslugterne er større end en gennemsnitlig gadeslugt, da murene er fem meter høje og 20 meter lange med en relativ lille afstand mellem hinanden. Derfor har studiet fået kritik for at have et overfladeareal til volumenforhold, som er en størrelsesorden højere end de reelle gadeslugter, og dermed ikke repræsenterer et realistisk miljø.

Barratt et al., 2007 (England)

Studiet udført af Barratt et al. (2007) undersøgte en mur på en skole, hvor fotokatalytisk maling var påført. I seks måneder blev den omgivende NO_x-koncentrationen målt 2,5 m fra muren, derefter blev der målt ni måneder efter belægningen af den fotokatalytiske maling var påført. Der blev observeret en reduktion af koncentrationen af NO_x, men denne reduktionen var sammen-

lignelig med reduktionen, som blev observeret om natten. Dermed kunne reduktionen ikke tilskrives anvendelsen af det fotokatalytiske materiale, men er sandsynligvis på grund af sæsonvariationer og ændringer i vindhastighed og retning. Det blev desuden vist via modellering, at en reduktion kun ville være betydelig i et tyndt luftlag tæt på den malede overflade. Hvis koncentrationen var blevet målt tættere på muren, ville de måske have fået et bedre resultat, dog ville det kun være relevant, hvis personerne, som gør brug af området, er så tæt på muren.

Desuden udførte Barratt et al. et andet feltstudie i 2012, hvor effektiviteten af maling med inkorporeret TiO_2 blev undersøgt. Dette blev gjort ved at male en vestlig mur (135 m^2) i en baggård, hvor relativt høje NO_x -koncentrationer var observeret. NO_x -koncentrationen blev undersøgt 16 måneder før malingen blev påført, og i 9 måneder efter påføringen. Umiddelbart var der ingen betydelig reduktion. Det blev dog konstateret, at under nordvestlig vind ville luftmasserne være i kontakt med den behandlede overflade i lang nok tid til at en reduktion kunne finde sted. Ved kun at analysere datasættene med koncentrationsniveauerne under nordvestlig vind og tidsperioden fra 6:00 til 24:00 sås en 5 til 10% reduktion af NO_x -koncentrationen.

Tabel 5.5. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer på mure. For flere detaljer se Tabel 5 i Russell et al. (2021).

Lokation	Set up	Fjernelse	Kommentar	REF
Korea	Støttemure ved motorvej	13% i dagstimerne (NO_x)	Mængden af sollys. Målingerne var taget direkte over overfladen.	Kim et al. (2018)
England	Countyrd	Ubetydelig (NO_x)	Ændringer i trafik densitet og sæson.	Tremper et al. (2016)
Holland	Lydbariere ved motorvej	Ubetydelig (NO_x)	Kort kontakt tid og ugunstige meteorologiske forhold	Dutch Air Quality 2010
Filippinerne	Gaudalupe station og indendørs parkeringsplads	10% udendørs; -51% indendørs (NO_2)	Tvivlsom kvantiserings-metode af fjernelseseffektiviteterne. UV-lys lavere indendørs end udendørs.	Borlaza et al. (2012)
Frankrig	Mure i kunstig gadeslugt	36 til 82 % (NO_x)	Forskellige vægorienteringer og urealistisk O/V forhold	Maggos et al. (2008)
England	Baggård	Ubetydelig (NO_x)	Målingslængde og metrologiske påvirkninger	Barratt et al. (2007)

5.2.3 Halvlukkede områder

Halvlukkede områder såsom tunneller og parkeringshuse er lovende områder at teste de fotokatalytiske overflader, da det har potentialet for mere kontrollerede forhold end for eksempel på veje og mure. Der kan tilføjes en stabil lyskilde, som ikke afhænger af metrologiske betingelser, og desuden kan være aktiv om natten, hvilket også vil gøre overfladen effektiv dér. Tunneller, som har et stort overfladeareal til volumenforhold, vil være de bedste kandidater til brugen af fotokatalytiske overflader. Ikke desto mindre har halvlukkede områder også deres egne ulemper, såsom potentialet for hurtig opbygning af forurenende stoffer som partikler og VOC'er, hvilket kan resultere i en deaktivering af overfladerne. Derudover vil regnvand ikke være tilstede, hvilket fungerer som en rensning af overfladen ved at fjerne akkumulerede nitrater. Tabel 5.6 sammenfatter studier, som undersøger fotokatalytiske materialer i halvlukkede områder. Resultaterne fra de undersøgte studier reflekterer blandingen af konkurrerende faktorer, hvor effektiviteten for fjernelsen af de forurenende stoffer ses i intervallet fra en ubetydelig reduktion til 23%.

Guerrini 2012 -- Umberto Tunnel (Italien)

Et feltstudie blev udført i Umberto tunnelen af Guerrini (2012), hvor der blev målt NO_x , trafikdensitet, lysintensitet, vindhastighed og andre meteorologiske parametre som relativ fugtighed, temperatur og tryk, på hverdage fra 8:00 til 16:00. NO_x -koncentrationen blev målt en meter fra overfladen i indgangen og i midten af tunnelen. For at vurdere fjernelseseffektiviteten sammenlignes målingerne fra midten af tunnellen før og efter de fotokatalytiske materialer blev anvendt. Derudover sammenlignes med målinger fra officielle målestationer i byen. To lag af fotokatalytisk cement blev sprøjtet på et område (9.000 m^2) inde i tunnellen. Desuden blev en UV-lampe installeret (20 W m^{-2}). Eksperimenter udført i laboratoriet (ikke ISO-protokol) havde vist, at disse belægninger kunne reducere koncentrationen af NO_x op til 90%. Der blev observeret en 23% absolut gennemsnitlig reduktion af koncentrationen af NO_x og 19% absolut gennemsnitlig reduktion af NO_2 . Ved at korrigere for ændringer i koncentrationsniveauer registreret på de officielle målestationer i byen blev der observeret en effektivitet på over 50%. Dette studie rapporterer den højeste effektivitet af de fotokatalytiske materialer anvendt i tunneller.

Kerrod og McIntyre 2004 -- Kroningstunnel (Holland)

Kerrod og McIntyre udførte et feltstudie i Kroningstunnelen i Hague, Holland, hvor et 150 m område (både vægge og loft) af en 650 m lang tunnel blev belagt med TiO_2 og belyst med UV-stråling. Denne rapport er produceret af CRISTAL og er ikke peer-reviewed. Imidlertid er der både undersøgt NO_x før og efter påføringen af det fotokatalytiske materiale samt RF, T, VH og frekvensen af køretøjer gennem tunnelen. Feltforsøget viste, at de fotokatalytiske belægninger reducerede NO -niveauer med 20%, men viste ingen mærkbar reduktion i NO_2 . Desuden blev akkumuleret nitrat målt på strimler anbragt i tunnelen, og ud fra dette blev det estimeret at mellem 10 og 55% af NO blev reduceret, hvilket også stemte overens med studiets målinger. Forfatterne nævner, at det er vanskelige at bestemme påvirkningen af det fotokatalytiske materiale, når NO_x -koncentrationen er lav til at starte med.

Gallus et al., 2015 -- Leopold II Tunnel (Belgien)

Et studie blev udført i Leopold II tunnelen i Brussels, Belgien, fra juni 2011 til januar 2013. Testningen er nøjagtigt beskrevet i Boonen et al. (2015) og analysen er detaljeret beskrevet i Gallus et al. (2015A) og (2015B). Et fotokatalytisk cementbaseret belægningsmateriale blev påført væggene og loftet (ca. 2.700 m^2) af en tunnelsektion på cirka 160 m i længden, ledende til byens centrum. Der blev anvendt en række forskellige enheder til at kvantificere effektiviteten af den fotokatalytiske overflade. Disse enheder inkluderer (1) måling af NO_x i begge ender af testområdet før og efter anvendelsen af materialet, (2) måling ud fra vindretningen i tunnelen, (3) måling med og uden tændt UV-lys, når vinden kommer fra en retning og (4) normering relativt i forhold til koncentrationen af CO_2 . Derudover, var der udført laboratoriestudier ifølge ISO-protokollen 22197-1:2007 (ISO 22197-1:2007) for at undersøge deaktivering af overfladen (Boonen et al., 2015). I modsætning til laboratorieresultaterne blev der ikke observeret nogen betydelig reduktion af NO_x i tunnellen.

Der er brugt den samme fotokatalytiske maling som i Umberto Tunnelen. Imidlertid ses meget forskellige resultater i de to studier med en absolut reduktion af NO_x på omkring 20% i Umberto tunnelen og en ubetydelig reduktion i Leopold II tunnelen. Resultaterne fra Leopold Tunnelen er forklaret ud fra høj vindhastighed (op til 3 m s^{-1}), middel UV-stråling (1,6 W m^{-2}) og høj relativ fugtighed (70 til 90%) samtidig med en deaktivering af overfladen af de fotokatalytiske materialer. Deaktivering blev også illustreret i laboratoriet og var sandsynligvis forårsaget af tilstedeværelsen af VOC'er, sod og støv. Desuden viste laboratorieresultaterne, at de fotokatalytiske belægninger var

blevet oversvømmet af NO_x. Aktiviteten af disse belægninger kunne imidlertid genvindes ved (1) udsættelse for UV-lys i flere dage, eller (2) vask med vand. Ved at behandle tunnelen som en flowreaktor og bruge optagelseskoeficienterne fra laboratorietesten blev den øvre grænse af fjernelseffektiviteten beregnet til 0,4% under de faktiske betingelser. Det blev beregnet, at en reduktion på 20% for NO ville være mulig, hvis studiet var udført under optimale betingelser og uden deaktivering.

Maggos et al., 2007 – Parkeringshus (Frankrig)

Fotokatalytisk maling blev testet i større skala i et parkeringshus. UV-A lamper med intensiteten fra 0,01 til 0,47 mW cm⁻² blev installeret, og 320 m² loft blev dækket med maling indeholdende TiO₂. Det lukkede område blev eksponeret af udstødningsgasser, og efter en ligevægt blev opnået blev lamperne tændt. Reduktionen blev ikke beregnet ud fra en standard som for eksempel en flowreaktor, og derfor er resultaterne besværlige at sammenligne med andre. Generelt viste resultaterne, at modeller, som er baseret på laboratorieresultater, overestimerer effektiviteten af den aktuelle test, hvilket kan være på grund af hæmning af overfladen af blandt andet VOC'er, som var til stede på parkeringspladsen men ikke i laboratoriet.

Tabel 5.6. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer i tunneller og et parkeringshus. For flere detaljer se Tabel 6 i Russell et al. (2021).

Lokation	Enhed	Lysintensitet	Reduktion	AO/V ratio	REF
Umberto Tunnel, Italien	Sammenligning med målestationer i byen og koncentrationen før og efter anvendelse	UV-Vis = 20 W m ⁻²	23% (NO _x); 'reel' effekt > 50% (NO _x)	0,23 m ⁻¹	Guerrini et al. (2012)
Koningstunnel, Holland	Sammenligning mellem starten og slutningen af prøveområdet og nitrat akkumuleringsstrip	UV-A = 1,6 W m ⁻²	20% (NO)	-	Kerrod et al. (2004)
Leopold II Tunnel, Belgien	NO _x -fjernelse normeret med NO _x : CO ₂ forhold, sammenligning af målinger før og efter anvendelse, med og mod vinden af det aktive område og med og uden UV-lys	1 W m ⁻² (væg) 0,6 W m ⁻² (loft)	< 2% (NO _x)	0,4 m ⁻¹	Gallus et al. (2015A)
Parkeringshus, Frankrig	Forskel mellem start- og slutkoncentrationen	1 W m ⁻²	0,09 til 0,16 µg m ⁻² s ⁻¹ (NO ₂)	0,35 m ⁻¹	Maggos et al. (2007)

6 Diskussion

6.1 Opsummering af feltstudier

I de seneste to årtier er der udført studier omhandlede fotokatalytiske belægninger til forbedring af luftkvaliteten i bymiljøet. En væsentlig del af studierne måler ikke effektiviteten i overensstemmelse med en ISO-protokol, og der blev i nogle studier observeret og diskuteret produktion af NO₂. Nogle studier var grundige og målte effektiviteten ud fra en ISO-protokol og en række metrologiske parameter såsom relativ fugtighed, lysintensiteter, strømningshastigheder samt NO- til NO₂-forholdet og koncentrationer af ekstra forureningskomponenter som ozon. Der skal dog nævnes, at de fleste studier ikke målte holdbarheden af de fotokatalytiske belægninger, eller om skadelige biprodukter som salpetersyring og ozon blev dannet.

6.1.1 Horisontale overflader

Otte ud af de atten undersøgte feltstudier drejede sig om fotokatalytiske belægninger, som var blevet påført veje og fortove. Materialet var enten sprøjtet på overfladen eller inkorporeret. Inkorporationen af det fotokatalytiske materiale sikrer, at selv efter slitage fra trafik og vejr kan TiO₂ være tilstede på overfladen og opretholde den fotokatalytiske aktivitet ([Cassar et al., 1997](#); [Murata et al., 1996](#)).

Studierne udført af Fan et al., 2018 (Kina), Folli et al., 2015 (Danmark), Ballari et al., 2013 (Holland), Chen og Chu 2011 (Kina) samt Guerrini og Peccati 2007 (Italien) havde lignende studiedesign, hvor den undersøgte vej blev opdelt i et kontrolområde og et aktivt område, hvilket kaldes en splittest. Det skal dog nævnes, at selvom Folli et al. havde et splittest design, så blev målinger for kontrol og test ikke gennemført samtidigt. Folli et al., og Fan et al., observerede betydelige reduktioner af NO_x men ingen betydelig reduktion af NO₂, hvorimod Ballari et al., Chen og Chu samt Guerrini og Peccati rapporterede en gennemsnitlig daglig reduktion af NO_x på henholdsvis 19, 12,4 til 24,1 og 26 til 66%, men de nævner ikke, om en reduktion af NO₂ fandt sted.

I Guerrini og Peccati 2007 rapporteres en betydelig reduktion af NO_x-koncentrationen. Dog kan der sættes spørgsmålstegn ved resultaterne. Studiedesignet er tvivlsomt på grund af målingen af NO_x tæt på den fotokatalytiske overflade (0,3, 1 og 1,8 m) og den betydelige afstand mellem de aktive områder og kontrol området, hvilket giver større usikkerhed som følge af forskelle i forureningskilder og dermed udledning og spredning ([Gallus et al., 2015B](#)). NO_x-reduktion blev estimeret af Bolte og Flassak i 2012 ([Bolte og Flassak 2012](#); [Flassak 2012](#)), under hensyntagen til forskellene mellem placeringerne og blev estimeret til 4 til 14%. Det argumenteres af Gallus et al., 2015B, at den nedre grænse på 4% bør reduceres til under 2% for at tage hensyn til gennemsnittet over døgnet og transportbegrænsninger, hvilket ville bringe denne undersøgelse i overensstemmelse med en række andre, der hævder NO_x-fjernelse under 2% ([Gallus et al., 2015B](#); [Hassan et al., 2013](#)). Chen og Chu måler NO_x-koncentrationen 0,5 m fra overfladen, og Ballari et al. måler koncentrationen 0,05, 0,3 og 1,5 m fra overfladen. Disse afstande er også relativt tæt på den fotokatalytiske overflade. Folli et al. målte 2 m fra overfladen, og det er ikke nævnt af Fan et al., hvor langt måleinstrumentet var fra overfladen.

Studiet udført af Folli et al. (2015) er diskuteret af Kleffmann i 2016. Kleffmann estimerede den øvre grænse for den fotokatalytiske reduktion af NO til at være under 1% for den undersøgte gadeslugt med de givne betingelser. Det skiftende NO/NO_x-forhold mellem kontrolområdet og det aktive område blev forklaret ud fra gasfasekemien i atmosfæren, hvor udledt NO oxideres til NO₂ af ozon (Finlayson-Pitts og Pitts, 2000). Den gennemsnitlige lokale vindretning blev antaget af Kleffmann til at være fra nordvest til sydøst, baseret på typiske europæiske vindforhold. Hvis denne antagelse er sand, vil køretøjsudledninger med et højt NO/NO_x-forhold (typisk ~0,85, Kurtenbach et al., 2012) passere kontrolområdet på vej mod det aktive område, hvor det lavere forhold (~0,50) er målt. Dermed falder NO/NO_x-forholdet kontinuerligt under transporten fra kontrolområdet til det aktive område.

Ozonkoncentrationer i bymiljøet kan variere, hvor de højeste koncentrationer ses (1) i dagstimerne sammenlignet med nattetimerne, (2) om sommeren sammenlignet med vinteren, (3) på solrige dage sammenlignet med regnfulde dage og (4) på varme dage sammenlignet med kolde dage. Denne kendsgerning forklarer alle observationer vist af Folli et al. (2015). Det er muligt, at det samme gør sig gældende i Fan et al. (2018).

De resterende studier: Hassan et al., 2013 (USA), Gallus et al., 2015B (Italien) og Jiménez-Relinque et al., 2019 (Spanien) er svære at sammenligne med de øvrige, da deres studiedesign er markant anderledes. Hassan et al. undersøgte effektiviteten ved at måle før og efter påføringen af det fotokatalytiske materiale. Gallus et al. (2015B) byggede to gadeslugter af samme dimensioner, hvor den ene fungerede som kontrol og den anden indeholdte det aktive fotokatalytiske materiale. De to gadeslugter blev sammenlignet dag og nat for at bestemme den fotokatalytiske effekt. Begge studier viste ubetydelige reduktioner af NO_x, og Gallus et al. beregnede den øvre grænse for reduktion af NO_x til under 2%.

Jiménez-Relinque et al. 2019 undersøgte ændringen i effekt over tid og ved udsættelse for aktuelle udendørsbetingelser i modsætning til at andre studier, som undersøgte effekten på udendørskoncentrationen af NO_x eller NO₂. Studiet viste, at materialer, der hører til samme type fotokatalytisk produkt og benytter samme type overflademateriale, har lignende resultater. Det blev vist, at variationen i aktiviteten over perioden er afhængig af fugtigheden i overfladematerialet (for eksempel asfalt eller beton), hvilket bestemmes af det udendørs fugtighedsniveau de foregående dage. Det største tab i effekt blev observeret for asfalt med sprøjtebelagt TiO₂, hvorimod asfalt og beton med iblandet TiO₂ viste en bedre holdbarhed.

6.1.2 Vertikale overflader

Der er fundet seks studier, som undersøger effekten af fotokatalytisk maling. Tremper og Green, 2016 (England) samt Barrat et al., 2007 (England) undersøgte effekten af belægninger ved måle før og efter påføringen af fotokatalytisk maling. Ingen af studierne fandt betydelige reduktioner af NO_x. Kim et al., 2018 (Korea), Borlaza et al., 2012 (Filippinerne) og Dutch Air Quality Innovation Programme 2010 (Holland) bruger den såkaldte splittest, hvor de opdeler det undersøgte område i et kontrolområde og et aktivt område, hvor det fotokatalytiske materiale er anvendt. Effekten af den fotokatalytiske belægning er beregnet ved forskellen mellem de to områder. Maggos et al., 2008 (Frankrig) har et lignende design, men i stedet for at vælge et studieområde byggede forfatterne tre identiske gadeslugter, hvor de undersøgte fjernelsen

af NO_x , når (1) cement med TiO_2 blev anvendt, (2) cement uden TiO_2 blev anvendt og (3) ingen cement blev anvendt.

Kun Kim et al., Borlaza et al. og Maggos et al. rapporterer betydelige reduktioner af NO_x . I Kim et al. ses en reduktion på 13%, men det skal bemærkes, at målingerne er udført direkte over muren (i stedet for eksempelvis 1,5 meter fra muren), samt de opgiver kun fjernelseseffektiviteten i delen af dagen, hvor overfladen vil være mest aktiv på grund af høje lysintensiteter, hvilket vil sige mellem kl. 12:00 og 15:00. Maggos et al. rapporterede en reduktion af NO_x på 36 til 82%, men de har fået kritik for at have et overfladeareal til volumen forhold, som er en størrelsesorden højere end de reelle gennemsnitlige gadeslugter (bredde = 2 m, højde = 5,2 m og længde = 18,2 m) og dermed ikke repræsenterer et realistisk miljø. I Borlaza et al. blev der observeret en gennemsnitlig udendørs reduktion af NO_2 på 10%, men en 51% stigning i NO_2 koncentrationen indendørs. I studiet anvendes Ogawa passive prøvesamlere til at måle koncentrationen af NO_x i stedet for et instrument, som måler med høj tidsopløsning. Der er ikke klart, hvordan der er taget højde for forskellig trafik og meteorologi imellem perioderne. Stigningen på 51% i NO_2 -koncentrationen indendørs gør metoden tvivlsom. Borlaza et al. forklarer stigningen i NO_2 -koncentrationen ud fra, at måleperioden indeholdt nationale helligdage, hvor betydeligt flere mennesker besøgte den indendørs parkeringsplads. Ud fra dette kan det argumenteres, om hvorvidt faldet udenfor var grundet mindre trafik eller eksempelvis større vindhastigheder.

De resterende studier rapporterer ubetydelig reduktion af NO_x . Generelt på tværs af studierne skyldes dette utilstrækkelig aktiv overflade til den fotokatalytiske proces samt at vertikale overflader generelt får mindre sollys sammenlignet med en horisontal overflade. Desuden er dette modelleret af blandt andet Colvile et al. (2007) og Barratt et al. (2007), hvor begge studier konkluderer, at NO_x -reduktion fra belægningen på en enkelt bygning vil være begrænset til et meget tyndt luftlag tæt på bygningens overflade.

6.1.3 Halvlukkede områder

Der blev opnået forskellige resultater i de tre identificerede tunnelstudier: Umberto tunnelen i Rom (Guerrini et al., 2012), Kroningstunnellen i Hague (Kerrod et al., 2014) og Leopold II tunnelen i Bruxelles (Boonen et al., 2015; Gallus et al., 2015).

Undersøgelsen i Umberto tunnelen viste betydelige reduktioner af både koncentrationen af NO og NO_2 . Hvorimod, der kun blev set tydelige reduktioner i koncentrationen i Kroningstunnellen, og resultaterne fra Leopold II tunnelen viste ikke betydelige reduktioner af hverken NO eller NO_2 . Selvom studierne lignende hinanden på mange områder, var der forskel i betingelserne, hvorunder eksperimenterne blev udført. Der var mere gunstige forhold (lav vindhastighed og relativ fugtighed) i Umberto-tunnelen. Desuden var der betydelig forskel mellem lysniveauerne (Umberto tunnelen = 20 W m^{-2} , Kroningstunnellen = 1 (væg) og $0,6 \text{ (loft)}$ W m^{-2} samt Leopold II tunnelen = $1,6 \text{ W m}^{-2}$).

Efter undersøgelsen i Leopold II tunnelen blev en prøve fra tunnelen genanalyseret i laboratoriet. Her blev det konstateret, at sod, støv og andre partikler havde akkumuleret på overfladen og resulteret i en deaktivering og dermed tab af ydeevne (Boonen et al., 2015). Den fotokatalytiske evne kunne genskabes ved behandlinger med UV-lys eller vask med vand. Gallus et al. anbefalede at bruge UV-lys intensiteter over 10 W m^{-2} i fremtidige tunnelstudier.

Derudover tilføjer Gallus et al., at det er essentielt at teste de fotokatalytiske produkter på en lille skala under realistiske forhold, før et feltstudie udføres. I Leopold II tunnelen blev det beregnet, at en fjernelseseffektivitet lignende den fundet i Umberto Tunnelen (20%) kunne opnås, dog kun for NO.

Generelt illustrerer disse studier, at det ikke fuldstændig kan udelukkes, at fotokatalytiske overflader kan være en brugbar løsning til at reducere koncentrationen af NO_x i meget specifikke situationer, hvor stedsspecifik testning før et eventuelt studie er altafgørende. Det skal nævnes, at på trods af akkumulering af forureningskomponenter på overfladen, repræsenterer tunnelerne stort set ideale betingelser for fotokatalytiske belægnings, da de (oftest) har højere overfladeareal til volumenforhold end gadeslugter samt muligheden for at tilføje en UV-lyskilde. Hvis det fotokatalytiske materiale ikke virker under disse omstændigheder, er det usandsynligt, at det vil have betydelig effekt på luftkvaliteten i en gadeslugt. Dog er en betydelig reduktion ikke mulig under høje vindhastigheder og høje fugtighedsniveauer samt under stærkt forurenede forhold.

6.2 Sammenligning af feltstudier

Der stor variation i reduktionen af NO_x i alle kategorierne af feltstudierne; ≤ 2 til 66% i gadestudier, ubetydelig til 82% i vægstudier og fra ubetydelig til 23% for halvlukkede områder, hvor en reel effekt blev beregnet til > 50%, samt -51% (dvs. en tilvækst i koncentrationen) for et indendørs parkeringshus. Denne variation er delvist grundet forskelle i TiO₂-overfladen, forskelle i eksterne parametre som vindhastighed, fugtighed, lysintensitet og forureningsniveauer. Derudover skyldes en del af variationen forskelle i designet af eksperimenterne, og hvordan reduktionen af NO_x er beregnet.

Det kan være svært at forudsige effekten af materialerne baseret på feltstudierne, da de er udført under forskellige betingelser. Generelt ses betydeligt højere reduktioner af NO_x i laboratoriet sammenlignet med, hvad der måles i felten. Dette kan tilskrives varierende faktorer fundet i felten, såsom generelt lavere koncentration af NO_x, lavere UV-stråling, højere niveauer af relativ fugtighed og vindhastighed.

Det er vanskeligt at sammenligne feltstudierne direkte, da de bruger forskellige undersøgelsesdesign og målemetoder samt beregningsmetoder. Den mest almindelige måde at rapportere reduktionen er som en fjernelseseffektivitet i procent, men denne afhænger betydeligt af diverse faktorerne i undersøgelsen og er relativ, dermed svær at sammenligne på tværs af studierne. Andre måder at kvantificere effektiviteten inkluderer:

- Fotokatalytisk hastighed og aktivitet (fjernelse i stof pr. tid og pr. areal)
- Målinger af koncentrationen af forureningskomponenten (NO, NO₂ eller NO_x) før og efter anvendelsen af fotokatalytiske materialer
- Målinger af koncentrationer af forureningskomponenter (NO, NO₂ eller NO_x) sammenlignet med luftkvalitetsmålestationer
- Målinger af koncentration af forureningskomponenter afhængig af vindretningen
- Nedfældningshastigheder ved overfladen
- Forholdet mellem NO_x og CO₂

- Dannelse af nitrat på overfladen
- Produktionen af NO₂

Undersøgelserdesignene er blandt andet forskellige i forhold til prøvetagningsposition, prøvetagningsperiode, samt overfladeareal til volumen forhold i området. Ændringer af disse faktorer kan resultere i markant anderledes resultater for effekt af de fotokatalytiske belægninger. For eksempel rapporterede Maggos et al. (2008) høje fjernelseseffektiviteter på 20 til 80%, dog er overfladeareal til volumenforholdet (1 m⁻¹) en størrelsesorden større end en realistisk gadeslugt (0,1 m⁻¹) (Laufs et al., 2010). Dette er sandsynligvis grunden til at feltstudier, som anvender fotokatalytiske overflader på barrierer langs motorveje har rapporteret lave eller ubetydelige reduktioner (Poulsen et al., 2016; Pepin, L., 2009; Dutch Air Quality 2010). Barrierene har typisk et lavere overfladeareal til volumen forhold ift. en gadeslugt og kontakttiden for de forurenende stoffer på de fotokatalytiske overflader er sandsynligvis også lavere. Laufs et al. (2010) beskriver, hvordan reduktionen af NO_x optagelsen er begrænset af transporten af de forurenende stoffer, og yderligere forbedringer af de fotokatalytiske overflader vil ikke væsentligt forbedre ydeevnen.

Prøveudtagningspositionen er ligeledes vigtig, da effekten af den fotokatalytiske belægning afhænger af hvor tæt på overfladen prøven opsamles. Barratt et al. (2007) målte eksempelvis 2,5 m fra en mur og så ingen fald i koncentrationen af NO_x eller NO₂. Det blev estimeret, at det kun ville være muligt at se en reduktion i det tynde luftlag tæt på den aktive overflade. Andre studier har målt 0,05 til 1,5 m (Ballari et al., 2013), 0,3 til 1,8 m (Guerrini et al., 2007), 0,5 m (Chen og Chu 2011), 2 m (Folli et al., 2015) fra overfladen, og i nogle studier er prøveudtagningspositionen ikke nævnt (Fan et al., 2018; Kim et al., 2018). Ballari et al. (2013) demonstrerede, hvordan fjernelseseffektiviteten ændres med prøveudtagningspositionen. I studiet blev der målt 0,05, 0,3 og 1,5 m fra den fotokatalytiske overflade, og det blev vist, at under de givne betingelser, steg fjernelseseffektiviteten med 30 og 37%, når prøveudtagningspositionen sænkes fra 1,5 m til henholdsvis 0,3 og 0,05 m.

Prøvetagningsperiode og tid hvori effekten betragtes er ligeledes meget varierende mellem studierne. Det er altafgørende, at studierne tager forbehold for sæsonvariationer samt ændringer i fysiske parametre over tid. Hvis materialerne skal bruges til at opfylde EU's krav om en årlig gennemsnitlig koncentration på under 40 µg m⁻³, så skal der ses en reduktion på daglig basis og ikke kun i et par timer om eftermiddagen på solrige dage. Hvis en rapporteret fjernelseseffektivitet er et gennemsnit over en kort måleperiode, som for eksempel kun i sollys eller i dagstimerne, så vil reduktionen højst sandsynlig være mindre, når der betragtes hele dage (Gallus et al., 2015). Hvis en reduktion kun er beregnet for dagstimerne, som oftest er defineret som mellem 8 og 16 timer, kan en reduktion på 20% reduceres til 10%, hvis hele dagsgennemsnit betragtes, eller endnu lavere, hvis den er beregnet fra en kortere periode med høj lysintensitet. Dette er tilfældet i Kim et al. (2018), hvor reduktionen er beregnet mellem 12:00 og 15:00.

Hvis formålet er at udjævne periodiske toppe i NO₂-koncentrationen og overholde EU's krav om en timelig gennemsnitlig koncentration på under 200 µg m⁻³, kan der ses på kortere perioder, men for klarhedens skyld skal det notes sammen med den beregnede reduktion, hvilket også burde beregnes ud fra målinger på tværs af alle årstider. Dette kan betyde forskellen mellem en succesrig eller mislykket feltundersøgelse.

De undersøgte feltstudier bruger en række forskellige metoder til at kvantificere effekten af de fotokatalytiske overflader. En af metoderne er, at det samme areal sammenlignes før og efter påføringen af den fotokatalytiske belægning eller med og uden lys (hvilket er situationen for tunnelerne). Denne metode er problematisk, da der kan være store forskelle i meteorologiske forhold mellem perioderne. Det er vanskeligt at separere de relativt små ændringer i NO_x-koncentrationen induceret af de fotokatalytiske belægninger fra variationerne, som skyldes ændringer i lokale udledninger eller meteorologi (Tremper og Green 2012, Folli et al., 2015). Derfor fører denne tilgang ofte til ufyldstgørende resultater og påstande, som ikke er robuste (Barratt 2007; Borlaza 2012).

En anden tilgang er split metoden, hvor man sammenligner to forskellige områder, og det ene fungerer som et kontrolområde, og det andet er det aktive område. Her er der dog problemer med forskelle i lokale luftforureningskilder og forskellig omgivende arkitektur og dermed også spredning (Monks 2016). Variationer mellem to områder gør, at ingen af de nævnte metoder er perfekte, dog er samtidige målinger med kontrol- og aktive områder at foretrække, da der da trods alt tages højde for variationer i sæsonen og ændringer af fysiske parametre.

Overordnet set kan de relativt høje NO_x-reduktioner set i nogle studier sandsynligvis forklares ved forskelle i geometrien på feltstudierne, forskelle i prøveudtagningspositionen og ved generelle forskelle mellem aktive områder og kontrolområder. Hvis der tages højde for alle disse faktorer, og de forskellige feltstudier er ekstrapoleret til realistiske byforhold, så vil en realistisk daglig reduktion af NO_x ligge på under 2% (Gallus et al., 2015A). Generelt er der adskillige faktorer, som påvirker effektiviteten af de fotokatalytiske materialer, og de er listet nedenfor.

- Transportbegrænsning af luften til det aktive materiale
- Geometrien af stedet hvor det fotokatalytiske materiale undersøges
- Forholdet mellem overfladeareal og volumen
- Prøveudtagningspositionen
- Trafikforhold (lokale kilder til luftforurening)
- Meteorologiske betingelser såsom relativ fugtighed, temperatur, vindhastighed og styrke samt styrken af UV-stråling
- Prøvetagningsperiode og tidsopløsning
- Graden af blanding og spredning af forureningskomponenterne
- Egenskaber ved det fotokatalytiske materiale
- Egenskaber ved det underliggende materiale
- Måden hvorved det fotokatalytiske materiale er inkluderet i eller på det underliggende materiale
- Om der bliver udført vedligeholdelse (naturligt eller ej)

6.3 Overgangen fra laboratoriestudier til feltstudier

Der er mange studier som forbedrer og undersøger fotokatalytiske materialer i laboratoriet. Laboratoriestudier, som ikke er udført under ISO-protokoller, er svære at sammenligne direkte, eftersom forskellige metoder er anvendt, og

det endelige resultat kan være opgivet ved forskellige mål og enheder. Laboratorieundersøgelser giver ofte højere reduktioner af NO_x sammenlignet med feltstudier, hvilket er forventeligt, da undersøgelser som regel er udført under mere kontrollerede forhold, og er mere homogene end det man ser i feltstudier. Derudover er laboratoriestudier oftest udført under optimale forhold, hvilket vil sige uden ekstra forureningskomponenter og under højere koncentrationer af NO_x, større lysintensiteter, lavere strømningshastigheder over overfladen samt lavere relativ fugtighed (Commission 2017). Deaktivering af de fotokatalytiske belægninger grundet blandt andet VOC'er er velbeskrevet i laboratoriestudierne, hvor tilstedeværelse af VOC'er optager adsorptionsområder på overfladen (Ao et al., 2003 og 2004; Colvile et al., 2007).

Selvom laboratoriestudierne udføres under mere kontrollerede forhold og er mere homogene end feltstudierne, så kan det være svært at overføre en effekt bestemt under ISO-protokollen i laboratoriet til et feltstudie. Hvis der anvendes en ISO-protokol, som indeholder mere realistiske fysiske betingelser, deriblandt koncentrationsniveauer som stemmer mere overens med, hvad der ses i miljøet, så kan situationen forbedres. Samtidig skal der tages højde for ekstra parametre i feltstudier såsom ekstra forureningskomponenter, regnvejrr og slitage. Disse faktorer kan være vanskelige at reproducere i et laboratorium og vil variere afhængigt af området, hvor feltstudie skal udføres; derfor er områdespecifik evaluering af de fotokatalytiske materialer altafgørende.

6.4 Selektivitet

Et gennemgående problem i mange studier (både laboratoriestudier og feltstudier) er, at der ofte kun beregnes en fjernelseshastighed for NO, NO₂ eller NO_x. Afhængig af selektiviteten kan dette give særdeles forskellige resultater for det samme materiale. Eftersom NO₂ er betragtet som en langt mere skadelig forbindelse og kan være vanskeligere at fjerne med et fotokatalytisk materiale end NO, så kan fjernelseshastigheden af NO₂ eller NO_x være mere relevante at beregne. I mange laboratoriestudier, inklusiv dem som følger en ISO-protokol, er kun NO brugt som forureningskomponent, så fjernelsen af NO₂ kan kun være negativ eller nul. Hvis man beregner fjernelsen af NO_x, vil konversionen af NO til NO₂ blive ignoreret.

I mange undersøgelser overses denne konvertering fuldstændigt, og det har vist sig, at brugen af umodificeret TiO₂, for eksempel reference materialet P25 (Evonik Degussa), typisk vil resultere i en produktion af NO₂, når NO introduceres på overfladen (Martinez et al., 2011; Bloh et al., 2014). Dette er i overensstemmelse med andre TiO₂-undersøgelser (Ballari et al., 2011; Toro et al., 2016; Todorova et al., 2014; Ballari et al., 2010; Angelo et al., 2014; Folli et al., 2011). Dette er også bekræftet i feltstudier, for eksempel i Folli et al. (2015), hvor den samlede NO_x-reduktion var 30%, men der sås ubetydelige ændringer i NO₂-koncentrationen. Lignende resultater blev også set i feltstudierne udført af Kerrod et al. (2014) og Fan et al. (2018).

En alternativ enhed er 'DeNO_x'-indekset, som er introduceret i Bloh et al. (2014). Denne enhed har til formål at kombinere målingerne af både selektivitet og aktivitet til et enkelt tal ved at tildele toksicitetsværdier til NO og NO₂, og dermed udtrykkes en ændring i toksicitet i stedet for koncentrationsændringen. NO og NO₂ har de relative toksicitetsværdier på henholdsvis 1 og 3, hvilket er estimeret af Bloh et al. Estimeringen er baseret på overvejelser om skadeligheden af NO og NO₂ samt deres forbundet kemi. Selvom NO ikke er skadeligt i sig selv, betragtes det som en skadelig forbindelse på grund af dens tendens til at danne NO₂, som yderligere giver risiko for ozondannelse.

DeNO_x-indekset er dimensionsløst og vil være positiv, hvis det fotokatalytiske materiale sænker den totale NO_x-toksicitet. Indekset er ikke blevet anvendt af mange studier, men det har muligheden for at give en mere præcist billede af effekten af fotokatalytiske materialer. Det giver også muligheden for at afsløre, om materialer er testet under en ISO-protokol, hvor kun NO anvendes i stedet for en blanding af NO og NO₂.

Selvom der ikke er en direkte sundhedsmæssig fordel ved at reducere NO i bymiljøer, er der indirekte sundhedsmæssige fordele forbundet med konverteringen til nitrat. NO₂ dannes hurtigt fra NO gennem dets reaktion med O₃ (Reaktion 1), og ved typiske koncentrationer i bymiljøer finder denne reaktion sted på en tidsskala på kun få minutter afhængt af koncentrationer og temperatur. Om natten under typiske byforhold vil NO omdannes til NO₂, indtil enten alt NO er konverteret til NO₂, eller alt O₃ er forbrugt. Ud over konverteringen af NO til NO₂ er fotolysen af NO₂ en betydelig reaktion i dagstimerne (Reaktion 2). Denne reaktionshastighed kan også være ret hurtig (10-30 min) i solrige omgivelser. Derfor kan et afbalanceret fotokemisk NO₂-budget nå inden for en time, således at produktionen af NO₂ er afbalanceret af dets ødelæggelse.

I bymiljøer med relativt lave NO-koncentrationer, som i Danmark, vil reduktioner af NO fra de aktive fotokatalytiske overflader sandsynligvis føre til lavere koncentrationer af NO₂ (så længe overfladerne er selektive over for nitrat). I løbet af mange timer om dagen vil der være nok O₃ tilstede til at oxidere NO til NO₂, da O₃ ikke er den begrænsende faktor for dannelse af NO₂, hvilket det var for årtier siden, da NO-niveauerne var meget højere. I bymiljøer med relativt høje NO-niveauer, vil O₃ stadig være en begrænsende faktor for dannelse af NO₂, og derfor vil reduktioner i NO ikke føre til reduktioner i NO₂. VOC'er også kan interagere med de fotokatalytiske overflader og nedbrydes til formaldehyd og acetaldehyd, som kan bidrage til O₃-dannelsen og den fotokemiske smog cyklus.

Selvom NO ikke oxideres til NO₂ i bymiljøet, vil reduktionen af NO resultere i mindre dannelse af sekundære partikler (såsom nitrat) i atmosfæren og dermed mindske de negative helbredseffekter forårsaget af PM_{2.5}. Dette vil dog ske langt fra anvendelsen af fotokatalytiske materialer, da dannelsen af nitrat fra NO er langsom.

Den hurtige konvertering mellem NO og NO₂ gør effekten af de fotokatalytiske overflader på den fotokemiske balance af NO_x kompleks. Der er behov for mere arbejde for at etablere en nøjagtig enhed for nettoeffekten af de fotokatalytiske materialer samt en standardiseret testmetode, der anvender realistiske forhold. Det virker dog klart, at når der anvendes konventionel TiO₂, vil der sandsynligvis være en generel negativ effekt på luftkvaliteten, og dopedede eller på anden måde modificerede TiO₂-produkter er nødvendige.

6.5 Fysiske parametre

De undersøgte studier stemmer generelt overens i forhold til påvirkningen fra fysiske parametre, specielt fugtighed, luftstrømning, lufthastighed, startkoncentration og niveauet af stråling (Martinez et al., 2011; de Melo et al., 2013). Dog ses varierende resultater i forhold til, hvordan relativ fugtighed påvirker de fotokatalytiske materialer. Ved at formindske den relative fugtighed ved overfladen til 10% forringes effektiviteten af det fotokatalytiske materiale, men over dette niveau forbedres effektiviteten (Balleri et al., 2013; Ao et al.,

2004). Ved høje fugtighedsniveauer vil vandet begynde at konkurrere med NO_x om adsorptionsområderne på overfladen, resulterende i en lavere effektivitet. Det er dog stadig nødvendigt at have vand tilstede til dannelse af OH.

Det nøjagtige fugtighedsniveau, hvor det skifter fra at fremme til at hæmme NO_x -fjernelse er relateret til det fotokatalytiske materiale, materialet som det fotokatalytiske materiale er inkorporeret i og miljøforholdene (Gallus et al., 2015A). Derudover ved lavere fugtighedsniveauer er fjernelseseffektiviteten oftest højest, men hvis det ikke regner, vil nitrat akkumulere på overfladen af materialet. Dette resulterer i en forringelse af aktiviteten og en ændring i selektiviteten af materialet, hvilket betyder, at en større del af NO konverteres til NO_2 relativt til NO, som er konverteret til NO_3^- . Ved at vaske overfladen enten manuelt eller ved regnvejr kan overfladenitraterne samt aflejrede partikler fjernes og dermed gendanne noget af selektiviteten og aktiviteten (Hüsken et al., 2009). Det er dog vist i forskellige studier, at NO_x -fjernelsen er ubetydelig, når det regner, når overfladen er dækket af dug, eller når den relative fugtighed er 70 til 80% (Zouzelka et al., 2017; Ballari et al., 2011; Hassan et al., 2013). Dette gør anvendelsen af de fotokatalytiske materialer begrænset i store dele af verdenen.

Laboratoriestudier viser, at en stigende startkoncentration af NO vil sænke effektiviteten af de fotokatalytiske materialer, dog skal det huskes, at laboratorieforsøg generelt udføres under relativt høje koncentrationsniveauer (for eksempel 1 ppm), hvor udendørskoncentrationer oftest er i ppb. Testning af materialerne under disse høje koncentrationer kan give et forkert billede af effekten ved anvendelser udendørs. Det er også vist af Jiménez-Relinque et al. (2019), at materialets hygroskopicitet bestemmer overfladens fugtighed. Den aktuelle målte fugtighed i luften kan være anderledes end materialets fugtighed, hvilket afhænger af den gennemsnitlige luftfugtighed over de testede dage. Antallet af dage som skal overvejes afhænger af den specifikke hygroskopicitet af materialet, hvilket også skal tages i betragtning i modellering og design af testområdet.

Lysintensitet, især i UV-regionen, påvirker også effektiviteten af de fotokatalytiske materialer. Dette varierer afhængigt af, hvor materialerne er anvendt på grund af for eksempel højden af de omkringliggende bygninger og især afstanden til ækvator. Mcaphee og Folli (2016) beskriver, hvordan UV-lys typisk er 3 til 5% af den samlede solstråling, men dette gælder kun specifikke tidspunkter på dagen og for breddegrader under 35° , hvilket fjerner Europa, halvdelen af Asien og størstedelen af USA. Denne analyse er baseret på et studie af Folli et al. (2014), hvor der blev undersøgt, hvilke breddegrader og årstider, det er muligt for fotokatalytiske overflader at fjerne NO effektivt. I undersøgelsen sammenlignes modelleret lysintensitet med observeret fjernelse af NO fra en fotokatalytisk overflade i København, Danmark (55.68°N) fra 2012 til 2013. Resultaterne viser, at overfladen kun målbart sænkede NO koncentrationer, når procenten af UV-lys er større end 2,5%, og at det var kun tilfældet i 6 måneder af året. Dette viser, at breddegrader og den tilsvarende UV-procent er vigtigt at tage med i overvejselsen, før de fotokatalytiske materialer installeres.

Samlet er miljøparametre, især lysintensitet og relativ fugtighed, nøglen til ydeevnen. Hvis disse ikke er korrekt integreret i modeller og ved rapportering af resultater fra relativt kortvarige studier, kan der forekomme betydelige overestimeringer af ydeevnen.

6.6 Holdbarheden af den fotokatalytiske effekt

Tabet af fotokatalytisk effektivitet har vist sig at være et væsentligt problem i en række af laboratorie- og feltstudierne. Dette er både i form af et længerevarende tab (måneder) på grund af blandt andet slitage, forgiftning og forvitring, og et midlertidigt tab grundet for eksempel nitratopbygning (dage). Størrelsen af tabet i det specifikke tilfælde afhænger blandt andet af den aktive overflade, overfladematerialet, inkorporeringsmetoden samt de omgivende betingelserne. Det er vist, at TiO_2 , der er støbt i beton eller i cement, vil være mere holdbart end en TiO_2 -suspension sprøjtet på en overflade (Osborn et al., 2014; de Melo et al., 2012; Jiménez-Relinque et al. 2019; Fan et al. 2018).

Der er uenighed i studierne, om hvilket overflademateriale er der bedst i forhold til holdbarheden. Det er både vist, at beton giver til en øget holdbarhed i forhold til asfalt- og glasmaterialer (Pérez-Nicolás et al., 2015), og at asfaltbelagte overflader har en bedre holdbarhed end beton (Osborn et al., 2014).

Det midlertidige tab af selektivitet og aktivitet på grund af ophobning af nitrater og muligvis andre forbindelser fra det omgivende miljø kan i det mindste delvist genvindes ved at vaske materialerne (Patzsch et al., 2017; Boonen et al., 2015; Chen et al., 2011). I nogle studier hævdes, at periodisk nedbør er tilstrækkelig til at fjerne disse nitrater fuldstændigt, men i studier, hvor prøver blev fjernet fra feltet og manuelt vasket, blev fjernelseseffektiviteten betydeligt forbedret, hvilket viser, at nedbør alene ikke er tilstrækkelig til at opretholde høj effektivitet (Witkowski et al., 2019; de Melo et al., 2012). I tunnelundersøgelsen udført af Boonen et al. (2015), var det nødvendigt at skylle med vand, anvende høj UV-stråling samt rent luft for at gendanne aktiviteten efter eksponeringen i felten. De Melo et al. (2012) konkluderer, at hverken regnvand eller standardrensning er tilstrækkelig til at genaktivere de fotokatalytiske materialer, og at kraftige stråler er nødvendige.

Der kræves lav fugtighed for en effektiv fotokatalytisk reduktion, men vand er også nødvendigt for at opretholde effektiviteten. Dette undersøges detaljeret af Patzsch et al. (2017), der konkluderer, at nitrat ikke kun blokerer for aktive steder, men forgifter fotokatalysatoren og sænker både selektivitet og aktivitet. Patzsch et al. foreslår, at man undersøger hyppigheden af nedbør på et muligt installationssted, så man kan teste det fotokatalytiske materiale med overfladenitratniveauer, der bedre repræsenterer det omgivende miljø.

Samlet set afhænger holdbarheden af mange faktorer. Disse faktorer er relateret til både det fotokatalytiske materiale, overfladematerialet og installationsstedet, og derfor kan det være vanskeligt at modellere, men det er nøglen til at vurdere levedygtigheden af de fotokatalytiske materialer. Resultaterne har vist, at brugen af TiO_2 -maling i stærkt forurenede områder (Boonen et al., 2015) samt TiO_2 -suspensioner sprøjtet på eksisterende vejbaner er ikke en levedygtig metode med hensyn til holdbarhed (Ballari et al., 2013; Osborn et al., 2014; Fan et al., 2018).

Generelt er vurderingen af holdbarheden blevet overset i mange studier. Det burde være en standardprocedure, især når det er vist, at effektiviteten falder med 50% efter 2,5 måneder (Osborn et al., 2014), går helt tabt efter 2,5 måneder og 11 måneder (Ballari et al., 2013) eller mister 87% fjernelseseffektivitet inden for et år (de Melo et al., 2012). Mere forskning skal udføres inden for dette område for at kunne give en fyldestgørende vurdering af de fotokatalytiske materialer. At kende de nøjagtige holdbarheder af de fotokatalytiske materi-

aler vil have en stor effekt på fremtidige modeller, samfundsøkonomiske analyser og vurderingen om de fotokatalytiske materialer skal bruges som et virkemiddel til luftrensning (Monks et al., 2016).

6.7 Effektiviteten til luftrensning

Hvis det overordnede formål er at reducere gennemsnitskoncentrationen af NO_2 , så skal der tages højde for fjernelseshastigheder for hele dagen og ikke kun i dagstimerne med mest sol. Derudover er det altafgørende, at studierne tager forbehold for sæsonvariationer samt ændringer i fysiske parametre over tid, hvis materialerne skal bruges til at opfylde EU's krav om en årlig gennemsnitlig koncentration på under $40 \mu\text{g m}^{-3}$.

Da de fotokatalytiske materials formål er at forbedre luftkvaliteten, er det essentielt, at der ikke produceres skadelige biprodukter. Det kan diskuteres, om hvorvidt en fjernelseshastighed på få procent vil ændre noget på stor skala, og om hvorvidt en reduktion er mulig visse steder i verden. Det er vist, at de fotokatalytiske materialer mister deres effekt, når det regner og er tåget samt ved høje vindhastigheder. En effektiv fjernelse vil kun kunne ses, mens det er solrigt, men hvis det er for solrigt, kan nitrat akkumulere på overfladen.

Derudover er holdbarheden en vigtig faktor. Materialerne kan hurtigt miste deres fotokatalytiske effektivitet på grund af slitage eller aflejring overfladen. Effektiviteten afhænger også af det omkringliggende miljø, hvilket kan give tilfælde af optimale forhold givende minimal deaktivering eller hæmmende forhold. Der er brug for flere ISO-protokoller, som tager holdbarhed, mulig akkumulering og andre meteorologiske betingelser i betragtning. Især overfladeareal af det testede sted er vigtigt. Størstedelen af de undersøgte studier har ikke undersøgt holdbarheden af de anvendte fotokatalytiske materialer. Dette er et problem, da der i visse tilfælde er blevet observeret et 50% fald i effektiviteten over 2,5 måneder eller et fuldstændig tab af effektivitet efter 1,5 måneder.

Selvom der generelt er rapporteret lave reduktioner af NO_x på tværs af feltstudierne, kan fotokatalytiske belægninger ikke afskrives, men teknologien bør sammenlignes med andre metoder til at forbedre luftkvaliteten i bymiljøet. En fordel ved fotokatalytiske belægninger i forhold til mange andre virkemidler er, at de kan implementeres relativt hurtigt.

Fremtidig forskning bør fokusere på forbedring af effektiviteten af de fotokatalytiske belægninger over for både NO og NO_2 , samt holdbarheden af effekten. Endvidere bør der fokuseres på at udvikle laboratoriemetoder, som kommer så tæt på forholdene i udemiljøet som muligt, således at det bliver muligt ud fra disse at give realistiske vurderinger af effekten i udemiljøet. Derudover bør der udvikles modeller, som kan vurdere effekten af fotokatalytiske belægninger i forskellige udemiljøer.

7 Referencer

Ângelo, J.; Andrade, L. og Mendes, A. Highly Active Photocatalytic Paint for NO_x Abatement under Real-Outdoor Conditions. *Applied Catalysis A: General*. 2014, 484, 17–25.

Ao, C. H.; Lee, S. C.; Mak, C. L. og Chan, L. Y. Photodegradation of Volatile Organic Compounds (VOCs) and NO for Indoor Air Purification Using TiO₂: Promotion versus Inhibition Effect of NO. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003, 42, 119–129.

Ao, C. H.; Lee, S. C.; Zou, S. C. og Mak, C. L. Inhibition Effect of SO₂ on NO_x and VOCs during the Photodegradation of Synchronous Indoor Air Pollutants at Parts per Billion (Ppb) Level by TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004, 49, 187–193.

Araña, J.; Sousa, D. G.; Díaz, O. G.; Melián, E. og Rodríguez, D. J. M. Effect of NO₂ and NO₃⁻/HNO₃ Adsorption on NO Photocatalytic Conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019, 244, 660.

Balbuena, J.; Carraro, G.; Cruz, M.; Gasparotto, A.; Maccato, C.; Pastor, A.; Sada, C.; Barreca, D. og Sánchez, L. Advances in Photocatalytic NO_x Abatement through the Use of Fe₂O₃/TiO₂ Nanocomposites. *RSC Advances*. 2016, 6, 74878–74885.

Ballari, M. M.; Yu, Q. L. og Brouwers, H.J.H. Experimental Study of the NO and NO₂ Degradation by Photocatalytically Active Concrete. *Catalysis Today*. 2011, 161(1), 175–180.

Ballari, M. M. og Brouwers, H.J.H. Full Scale Demonstration of Air-Purifying Pavement. *Journal of Hazardous Materials*. 2013, 254–255, 406–414.

Barratt, B. Statistical Analysis of Monitoring Results from the City of London's NO_x-Reducing Paint Study. King's College London. 2007. 21.

Barratt, B.; Carslaw, D.; Green, D. High Holborn D-NO_x Paint Trial -Report 3 (Updated). Client: London Borough of Camden Report 3, King's College London, 2012

Beaumont, S. K.; Gustafsson, R. J.; Lambert, R. M. Heterogeneous Photochemistry Relevant to the Troposphere: H₂O₂ Production during the Photochemical Reduction of NO₂ to HONO on UV-Illuminated TiO₂ Surfaces. *ChemPhysChem*. 2009, 10, 331–333.

Beeldens, A. (2008). Air Purification by Pavement Blocks: Final Results of the Research at the BRRC. In *Proceedings of Transport Research Arena*. 2008, Ljubljana, Slovenia, 21–24.

Bloh, J. Z.; Folli, A. og Macphee, D. E. Photocatalytic NO_x Abatement: Why the Selectivity Matters. *RSC Advances*. 2014, 4, 45726–45734.

Bolte, G. og Flassak, T. Numerical simulation of the effectiveness of photocatalytically active concrete surfaces. *International Building Materials Conference*. 2012, 18, 548–558.

Boonen, E.; Akylas, V.; Barmpas, F.; Boréave, A.; Bottalico, L.; Cazaunau, M.; Chen, H.; Daële, V.; De Marco, T.; Doussin, J.F.; Gaimoz, C.; Gallus, M.; George, C.; Grand, N.; Grosselin, B.; Guerrini, G.L.; Herrmann, H.; Ifang, S.; Kleffmann, J.; Kurtenbach, R.; Maille, M.; Manganelli, G.; Mellouki, A.; Miet, K.; Mothes, F.; Moussiopoulos, N.; Poulain, L.; Rabe, R.; Zapf, P. og Beeldens, A. Construction of a Photocatalytic De-Polluting Field Site in the Leopold II Tunnel in Brussels. *Journal of Environmental Management*. 2015, 636 155, 136–144.

Boonen, E. og Beeldens, A. Recent Photocatalytic Applications for Air Purification in Belgium. *Coatings*. 2014, 628, 4, 553–573.

Borlaza, L. J. S. Evaluation of the efficiency of an ultrafine titanium dioxide-based paint for removing nitrogen oxides in an indoor and outdoor environment. Master's thesis, Manila University, 2012.

Byrne, C.; Subramanian, G.; Pillai, S.C. Recent Advances in Photocatalysis for Environmental Applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018, 6, 3531–3555.

Cardellicchio, L. Self-Cleaning and Colour-Preserving Efficiency of Photocatalytic Concrete: Case Study of the Jubilee Church in Rome. *Building Research and Information*. 2019, 48, 1-20.

Carslaw, D. C.; Murrells, T. P.; Andersson, J. og Keenan, M. Have vehicle emissions of primary NO₂ peaked? *Faraday Discuss*. 2016, 189, 439-454.

Cassar, L. og Pepe, C. Paving Tile Comprising an Hydraulic Binder and Photocatalyst Particles. EP-Patent 1600430 A1, 1997.

Chen, H.; Nanayakkara, C. E.; Grassian, V. H. Titanium Dioxide Photocatalysis in Atmospheric Chemistry. *Chemical Reviews*. 2012, 112, 5919–5948.

Chen, J. og Poon, C. Photocatalytic Construction and Building Materials: From Fundamentals to Applications. *Building and Environment*. 2009, 44, 1899–1906.

Chen, M. og Chu, J.-W. NO_x Photocatalytic Degradation on Active Concrete Road Surface - From Experiment to Real-Scale Application. *Journal of Cleaner Production*. 2011, 19, 1266.

Colvile, R.; Barmpas, P.; Ossanlis, I. og Moussiopoulos, N. Assessment of the Effectiveness of NO_x Absorbing Paint at the Sir John Cass Primary School. Technical report, Imperial College, London, 2007.

Commission, E. I. Towards Purer Air: A Review of the Latest Evidence of the Effectiveness of Photocatalytic Materials and Treatments in Tackling Local Air Pollution. Technical report, EIC, 2017.

Cordero, J. M.; Hingorani, R.; Jimenez-Relinque, E.; Grande, M.; Borge, R.; Narros, A. og Castellote, M. NO_x Removal Efficiency of Urban Photocatalytic Pavements at Pilot Scale. *Science of the Total Environment*. 2020, 719, 137459.

de Melo, J.V.S. og Trichês, G. Evaluation of the Influence of Environmental Conditions on the Efficiency of Photocatalytic Coatings in the Degradation of Nitrogen Oxides (NO_x). *Building and Environment*. 2012, 49, 117–123.

Dillert, R.; Stötzner, J.; Engel, A. og Bahnemann, D. W. Influence of Inlet Concentration and Light Intensity on the Photocatalytic Oxidation of Nitrogen(II) oxide at the Surface of Aeroxide® TiO₂ P25. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, 211–212, 240–246.

Directive 1999/30/EC of the European Parliament and the Council. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:31999L0030&from=EN>.

Directive 2008/50/EC of the European Parliament and the Council. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050&from=en>

Ellermann, T.; Nordstrøm, C.; Brandt, J.; Christensen, J.; Ketzel, M.; Massling, A.; Bossi, R.; Frohn, L. M.; Geels, C.; Jensen, S.S.; Nielsen, O.-K.; Winther, M.; Poulsen, M.B.; Nygaard, J. og Nøjgaard, J. K. 2021. Luftkvalitet 2019. Status for den nationale luftkvalitetsovervågning. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 128 s. - Videnskabelig rapport nr. 410. <http://dce2.au.dk/pub/SR410.pdf>

Environmental Industries Commission. A Clear Choice for the UK: Technology Options for Tackling Air Pollution. Technical report, EIC, 2015.

Fan, W.; Chan, K. Y.; Zhang, C.; Zhang, K.; Ning, Z. og Leung, M. K. H. Solar Photocatalytic Asphalt for Removal of Vehicular NO_x: A Feasibility Study. *Applied Energy* 2018, 225, 535–541.

Finlayson-Pitts, B. J. og Pitts Jr., J. N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Academic Press (2000)

Flassak, T. Numerical simulation of the depollution effectiveness of photocatalytic coverings in street canyons. Photocatalysis: science and application for urban Air quality. The LIFE+ PhotoPaq conference, Corse, France, 2012.

Folli, A.; Campbell, S. B.; Anderson, J. A.; Macphee, D. E. Role of TiO₂ Surface Hydration on NO Oxidation Photo-Activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2011, 220, 85–93.

Folli, A.; Strøm, M.; Madsen, T. P.; Henriksen, T.; Lang, J.; Emenius, J.; Klevebrant, T. og Nilsson, Å. Field Study of Air Purifying Paving Elements Containing TiO₂. *Atmospheric Environment*. 2015, 107, 44–51

Fujiwara, K. og Pratsinis, S. E. Single Pd Atoms on TiO₂ Dominate Photocatalytic NO_x Removal., *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018, 226, 127–134.

Fujiwara, K. og Pratsinis, S.E. Atomically Dispersed Pd on Nanostructured TiO₂ for NO Removal by Solar Light. *AIChE Journal*., 2017, 63, 139–146.

- Fujiwara, K.; Müller, U. og Pratsinis, S. E. Pd Subnano-Clusters on TiO₂ for Solar-Light Removal of NO. *ACS Catalysis*. 2016, 6, 1887–1893.
- Gallus, M.; Akylas, V.; Barmpas, F.; Beeldens, A.; Boonen, E.; Boréave, A.; Cazaunau, M.; Chen, H.; Daële, V.; Doussin, J. F.; Dupart, Y.; Gaimoz, C.; George, C.; Grosselin, B.; Herrmann, H.; Ifang, S.; Kurtenbach, R.; Maille, M.; Mellouki, A.; Miet, K.; Mothes, F.; Moussiopoulos, N.; Poulain, L.; Rabe, R.; Zapf, P. og Kleffmann, J. Photocatalytic De-Pollution in the Leopold II Tunnel in Brussels: NO_x Abatement Results. *Building and Environment*. 2015A, 84, 125.
- Gallus, M.; Ciuraru, R.; Mothes, F.; Akylas, V.; Barmpas, F.; Beeldens, A.; Bernard, F.; Boonen, E.; Boreave, A.; Cazaunau, M.; Charbonnel, N.; Chen, H.; Daële, V.; Dupart, Y.; Gaimoz, C.; Grosselin, B.; Herrmann, H.; Ifang, S.; Kurtenbach, R. og Kleffmann, J. Photocatalytic Abatement Results from a Model Street Canyon. *Environmental science and pollution research international*. 2015B, 22.
- Gauvin, F.; Caprai, V.; Yu, Q. L. og Brouwers, H. J. H. Effect of the Morphology and Pore Structure of Porous Building Materials on Photocatalytic Oxidation of Air Pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018, 227, 123–131.
- Guerrini, G.L. Photocatalytic Performances in a City Tunnel in Rome: NO_x Monitoring Results. *Construction and Building Materials*. 2012, 27, 165.
- Guerrini, G.L. og Peccati, E. TUNNEL “UMBERTO I”, IN ROME Monitoring Program Results. Technical Report 24, CTG Italcementi Group, 2008.
- Hassan, M.; Mohammad, L.N.; Asadi, S.; Dylla, H. og Cooper, S. Sustainable Photocatalytic Asphalt Pavements for Mitigation of Nitrogen Oxide and Sulfur Dioxide Vehicle Emissions. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2013, 25, 365–371.
- Hassan, M.; Louay N. M.; Asadi, S.; Dylla, H. og Cooper, S. Evaluation of the Durability of Titanium Dioxide Photocatalyst Coating for Concrete Pavement. *Construction and Building Materials*. 2010, 24 (8), 1456.
- Hernández Rodríguez, M. J.; Pulido Melián, E.; García Santiago, D.; González Díaz, O.; Navío, J.A.; Doña Rodríguez, J. M. NO Photooxidation with TiO₂ Photocatalysts Modified with Gold and Platinum. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017, 205, 148–157.
- Herrmann, J. M.; Péruchon, L.; Puzenat, E. og Guillard, C. Photocatalysis: From fundamentals to self-cleaning glass application. *Proceedings international RILEM symposium on photocatalysis, environment and construction materials*, 2007, 41–48.
- Hu, Y.; Song, X.; Jiang, S. og Wei, C. Enhanced Photocatalytic Activity of Pt-Doped TiO₂ for NO_x Oxidation Both under UV and Visible Light Irradiation: A Synergistic Effect of Lattice Pt⁴⁺ and Surface PtO. *Chemical Engineering Journal*. 2015, 274, 102–112.
- Huang, Y.; Chen, D.; Hu, X.; Qian, Y. og Li, D. Preparation of TiO₂/Carbon Nanotubes/Reduced Graphene Oxide Composites with Enhanced Photocatalytic Activity for the Degradation of Rhodamine B. *Nanomaterials*. 2018, 8, 431.

Hüsken, G.; Hunger, M. og Brouwers, H.J.H. Experimental Study of Photocatalytic Concrete Products for Air Purification. *Building and Environment*. 2009, 44, 2463–2474.

IPL. Dutch Air Quality Innovation Programme Concluded. Technical report, Rijkswaterstaat, 2010.

ISO 22197-1:2007, Fine Ceramics (Advanced Ceramics, Advanced Technical Ceramics) – Test Method for Air Purification Performance of Semiconducting Photocatalytic Materials – Part 1: Removal of Nitric Oxide, first edition, 2007.

Jacoby, W. A.; Blake, D. M.; Noble, R. D.; Koval, C.A. Kinetics of the Oxidation of Trichloroethylene in Air via Heterogeneous Photocatalysis. *Journal of Catalysis*. 1995, 157, 87–96.

Jensen, S. S.; Winther, M.; Plejdrup, M. S.; Nielsen, O.-K.; Brandt, J.; Ketznel, M.; Ellermann, T. (2020): Virkemiddelkatalog for begrænsning af luftforurening i Odense Kommune, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 91 s. - Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 412, <http://dce2.au.dk/pub/SR412.pdf>

Jiménez-Relinque, E.; Hingorani, R.; Rubiano, F.; Grande, M.; Castillo, Á. og Castellote, M. In Situ Evaluation of the NO_x Removal Efficiency of Photocatalytic Pavements: Statistical Analysis of the Relevance of Exposure Time and Environmental Variables. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019, 26, 36088–36095.

Jin, Q.; Saad, E. M.; Zhang, W.; Tang, Y. og Kurtis, K. E. Quantification of NO_x Uptake in Plain and TiO₂-Doped Cementitious Materials. *Cement and Concrete Research*. 2019, 122, 251–256.

Kaja, A. M.; Brouwers, H. J. H. og Yu, Q. L. NO_x Degradation by Photocatalytic Mortars: The Underlying Role of the CH and C-S-H Carbonation. *Cement and Concrete Research*. 2019, 125.

Kerrod, J. og McIntyre, R. The Effectiveness of CristalACTiVTM for Depollution in Tunnels with Low Levels of Light, 2014.

Kim, Y. K.; Hong, S. J.; Kim, H. B. og Lee, S. W. Evaluation of In-Situ NO_x Removal Efficiency of Photocatalytic Concrete in Expressways. *KSCE Journal of Civil Engineering*. 2018, 22, 2274.

Kleffmann, J. Discussion on “field study of air purification paving elements containing TiO₂” by Folli et al., (2015). *Atmospheric Environment*. 2016, 129, 95-97.

Kurtenbach, R; Kleffmann, J.; Niedojadlo, A. og Wiesen, P. Primary NO₂ emissions and their impact on air quality in traffic environments in Europe. *Environmental Sciences Europe*. 2012, 24 (21), 1-8.

Langridge, J. M.; Gustafsson, R.J.; Griffiths, P.T.; Cox, R.A.; Lambert, R.M.; Jones, R.L. Solar Driven Nitrous Acid Formation on Building Material Surfaces Containing Titanium Dioxide: A Concern for Air Quality in Urban Areas? *Atmospheric Environment*. 2009, 43, 5128–5131.

Laufs, S.; Burgeth, G.; Duttlinger, W.; Kurtenbach, R.; Maban, M.; Thomas, C.; Wiesen, P. og Kleffmann, J. Conversion of Nitrogen Oxides on Commercial Photocatalytic Dispersion Paints. *Atmospheric Environment*. 2010, 44, 2341–2349.

Lim, T. H.; Jeong, S. M.; Kim, S. D. og Gyenis, J. Photocatalytic Decomposition of NO by TiO₂ Particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2000, 134, 209–217

Lu, X.; Song, C.; Jia, S.; Tong, Z.; Tang, X. og Teng, Y. Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over Cerium and Manganese Oxides Supported on TiO₂-Graphene. *Chemical Engineering Journal*. 2015, 260, 776–784.

Luna, M.; Gatica, J. M.; Vidal, H. og Mosquera, M. J. Au-TiO₂/SiO₂ Photocatalysts with NO_x Depolluting Activity: Influence of Gold Particle Size and Loading. *Chemical Engineering Journal*. 2019, 368, 417–427.

Ma, J.; Wang, C. og He, H. Enhanced Photocatalytic Oxidation of NO over G-C₃N₄-TiO₂ under UV and Visible Light. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016, 184, 28–34.

Ma, J.; He, H. og Liu, F. Effect of Fe on the Photocatalytic Removal of NO_x over Visible Light Responsive Fe/TiO₂ Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, 179, 21–28.

Macphee, D. E. og Folli, A. Photocatalytic Concretes – The Interface between Photocatalysis and Cement Chemistry. *Cement and Concrete Research*. 2016, 85, 48–54.

Maggos, T.; Bartzis, J.G.; Liakou, M. og Gobin, C. Photocatalytic Degradation of NO_x Gases Using TiO₂-Containing Paint: A Real Scale Study. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 146, 668–673.

Martinez, T.; Bertron, A.; Ringot, E. og Escadeillas, G. Degradation of NO Using Photocatalytic Coatings Applied to Different Substrates. *Building and Environment*. 2011, 46, 1808–1816.

Martinez-Oviedo, A. Enhancement of NO_x Photo-Oxidation by Fe- and Cu-Doped Blue TiO₂. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020, p. 12.

Martinez-Oviedo, A.; Ray, S. K.; Gyawali, G.; Rodriguez-Gonzalez, V. og Lee, S.W. Enhancement of NO_x Photo-Oxidation by Fe-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2019A, 20, 222–230.

Martinez-Oviedo, A.; Ray, S. K.; Nguyen, H. P. og Lee, S. W. Efficient Photo-Oxidation of NO_x by Sn Doped Blue TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2019B, 370, 18–25.

Monge, M. E.; D'Anna, B. og George, C. Nitrogen Dioxide Removal and Nitrous Acid Formation on Titanium Oxide Surfaces – an Air Quality Remediation Process? *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010A, 12, 8991.

Monge, M. E.; George, C.; D'Anna, B.; Doussin, J. F.; Jammoul, A.; Wang, J.; Eyglunent, G.; Solignac, G.; Daële, V. og Mellouki, A. Ozone Formation from

- Illuminated Titanium Dioxide Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*. 2010B, 132, 8234–8235.
- Monks, P. Paints and Surfaces for the Removal of Nitrogen Oxides. Technical report, Air Quality Expert Group, 2016.
- Motohashi, K.; Dehn, F. og Ohama, Y. Standardization of Testing Methods for Construction Materials with TiO₂ Photocatalyst. In Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP; Ohama, Y.; Van Gemert, D., Eds.; RILEM State of the Art Reports, Springer Netherlands: Dordrecht, 2011. 37–41.
- Murata, Y.; Tawara, H.; Obata, H. og Murata, K. NO_x-Cleaning Paving Block. EP-Patent 0786283 A1, 1996.
- Nakata, K. og Fujishima, A. TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012, 13, 169–189.
- Nava-Núñez, M. Y.; Jimenez-Relinque, E.; Grande, M.; Martínez-de la Cruz, A. og Castellote, M. Photocatalytic BiOX Mortars under visible light irradiation: compatibility, NO_x efficiency and nitrate selectivity. *Catalysts*. 2020, 10, 226.
- Obee, T. N. og Brown, R. T. TiO₂ photocatalysis for indoor air applications: Effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1, 3-butadiene. *Environmental Science and Technology*. 1995, 29 (5), 1223–1231
- Ohama, Y. og Van Gemert, D. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2011.
- Osborn, D.; Hassan, M.; Asadi, S. og White, J. R. Durability Quantification of TiO₂ Surface Coating on Concrete and Asphalt Pavements. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2014, 26, 331–337.
- Papailias, I.; Todorova, N.; Giannakopoulou, T.; Yu, J.; Dimotikali, D. og Trapalis, C. Photocatalytic Activity of Modified G-C₃N₄/TiO₂ Nanocomposites for NO_x Removal. *Catalysis Today*. 2017, 280, 37–44.
- Papoulis, D.; Somalakidi, K.; Todorova, N.; Trapalis, C.; Panagiotaras, D.; Sygkridou, D.; Stathatos, E.; Gianni, E.; Mavrikos, A. og Komarneni, S. Sepiolite/TiO₂ and Metal Ion Modified Sepiolite/TiO₂ Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity in Abatement of NO_x Gases. *Applied Clay Science*. 2019, 179.
- Patzsch, J.; Folli, A.; Macphee, D. E.; Bloh, J. Z. On the Underlying Mechanisms of the Low Observed Nitrate Selectivity in Photocatalytic NO_x Abatement and the Importance of the Oxygen Reduction Reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017, 19, 32678–32686.
- Pepin, L. Etude. In Situ des Propriétés Purificatrices de Revêtements Photocatalytiques sur la Pollution Atmosphérique; Technical Report 1; TERA Environment: Rhône-Alpes, Frankrig, 2009.

- Pérez-Nicolás, M.; Navarro-Blasco, I.; Fernández, J. M. og Alvarez, J. I. Atmospheric NO_x Removal: Study of Cement Mortars with Iron- and Vanadium-Doped TiO₂ as Visible Light-Sensitive Photocatalysts. *Construction and Building Materials*. 2017, 149, 257–271.
- Poon, C. S. og Cheung, E. NO Removal Efficiency of Photocatalytic Paving Blocks Prepared with Recycled Materials. *Construction and Building Materials*. 2007, 21, 1746–1753.
- Poulsen, S.; Svec, O.; Kaasgaard, M. og Folli, A. Visible LIGHT Active Photocatalytic Concretes for Air Pollution Treatment; Technical Report Version 2; DTI: Taastrup, Danmark, 2016.
- Renz, C. (1921) Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren. *Helvetica Chimica Acta*, 4, 961–968.
- Rhee, I.; Lee, J. S.; Kim, J. B. og Kim, J. H. Nitrogen Oxides Mitigation Efficiency of Cementitious Materials Incorporated with TiO₂. *Materials*. 2018, 11(6): 877.
- Russell, H. S.; Frederickson, L. B.; Ellermann, T.; Hertel, O.; Jensen, S. S. 2021. A Review of Photocatalytic Materials for Urban NO_x Remediation. *Catalysts*. 2021, 11(6), 675.
- Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M. og Bahnemann, D.W. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*. 2014, 114, 9919–9986.
- Shi, X.; Wang, P.; Li, W.; Bai, Y.; Xie, H.; Zhou, Y. og Ye, L. Change in Photocatalytic NO Removal Mechanisms of Ultrathin BiOBr/BiOI via NO₃⁻ Adsorption. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019, 243, 322
- Sopyan, I.; Watanabe, M.; Murasawa, S.; Hashimoto, K. og Fujishima, A. An Efficient TiO₂ Thin-Film Photocatalyst: Photocatalytic Properties in Gas-Phase Acetaldehyde Degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1996, 98, 79–86.
- Soylu, A. M.; Polat, M.; Erdogan, D. A.; Say, Z.; Yıldırım, C.; Birer, Ö.; Ozensoy, E. TiO₂-Al₂O₃ Binary Mixed Oxide Surfaces for Photocatalytic NO_x Abatement. *Applied Surface Science*. 2014, 318, 142–149.
- Stocker, T. F.; Qin, D.; Plattner, G. K.; Tignor, M.; Allen, S. K.; Boschung, J.; Nauels, A.; Xia, Y.; Bex, V. og Midgley, P. M. IPCC: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. 2013
- Stockwell, W. R.; Lawson, C. V.; Saunders, E. og Goliff, W. S. A review of tropospheric atmospheric chemistry and gas-phase chemical mechanisms for air quality modeling. *Atmosphere*, 3(1):1–32, 2012.
- Suarez, S.; Portela, R; Hernández-Alonso, M. D; Sánchez, B. Development of a versatile experimental setup for the evaluation of the photocatalytic properties of construction materials under realistic outdoor conditions. *Environmental Science and Pollution Research*. 2014. 21, 11208–11217

- Tawari, A.; Einicke, W. D. og Gläser, R. Photocatalytic Oxidation of NO over Composites of Titanium Dioxide and Zeolite ZSM-5. *Catalysts*. 2016, 6, 31.
- Trapalis, A.; Todorova, N.; Giannakopoulou, T.; Boukos, N.; Speliotis, T.; Dimotikali, D. og Yu, J. TiO₂/Graphene Composite Photocatalysts for NO_x Removal: A Comparison of Surfactant-Stabilized Graphene and Reduced Graphene Oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016, 180, 637–647.
- Todorova, N.; Giannakopoulou, T.; Karapati, S.; Petridis, D.; Vaimakis, T. og Trapalis, C. Composite TiO₂/Clays Materials for Photocatalytic NO_x Oxidation. *Applied Surface Science*. 2014, 319, 113–120.
- Toro, C.; Jobson, B. T.; Haselbach, L.; Shen, S. og Chung, S. H. Photoactive Roadways: Determination of CO, NO and VOC Uptake Coefficients and Photolabile Side Product Yields on TiO₂. *Treated Asphalt and Concrete. Atmospheric Environment*. 2016, 139, 37–45.
- Tremper, A. og Green, D. (2016). Artworks D-NO_x Paint Trial Report. King's College London. 2007. 24.
- WHO. Air Quality Guidelines: Global Update 2005: Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide, and Sulfur Dioxide; World Health Organization, 2006.
- Witkowski, H.; Jackiewicz-Rek, W.; Chilmon, K.; Jarosławski, J.; Tryfon-Bojarska, A. og Gąsiński, A. Air Purification Performance of Photocatalytic Concrete Paving Blocks after Seven Years of Service. *Applied Sciences*. 2019, 9, 1735.
- Xu, M.; Wang, Y.; Geng, J. og Jing, D. Photodecomposition of NO_x on Ag/TiO₂ Composite Catalysts in a Gas Phase Reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2017, 307, 181–188.
- Yang, Y.; Ji, T.; Su, W.; Yang, B.; Zhang, Y. og Yang, Z. Photocatalytic NO_x Abatement and Self-Cleaning Performance of Cementitious Composites with g-C₃N₄ Nanosheets under Visible Light. *Construction and Building Materials*. 2019, 225, 120–131.
- Zhao, J.; Yang, X. Photocatalytic Oxidation for Indoor Air Purification: A Literature Review. *Building and Environment*. 2003, 38, 645–654.
- Zhao, Y.; Li, C.; Liu, X.; Gu, F.; Du, H. L. og Shi, L. Zn-Doped TiO₂ Nanoparticles with High Photocatalytic Activity Synthesized by Hydrogen-Oxygen Diffusion Flame. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008, 79, 208–215.
- Zouzelka, R. og Rathousky, J. Photocatalytic abatement of NO_x pollutants in the air using commercial functional coating with porous morphology. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017, 217, 466–476.

EFFEKT FOR LUFTKVALITETEN AF FOTOKATALYTISKE BELÆGNINGER

Denne rapport sammenfatter et videnskabeligt grundlag for vurdering af fotokatalytiske belægningers effekt for luftkvaliteten af kvælstofdioxid (NO₂) med udgangspunkt i publicerede internationale artikler. Rapporten skaber et opdateret videnskabeligt grundlag for rådgivning af myndigheder om fotokatalytiske belægningers effekt for luftkvaliteten, som en del af virkemidler over for reduktion af luftforurening.



Notat

Til Teknik- og miljøudvalget

Forklæde med læsevejledning til bilag med svar fra Photocat

Mandag den 22. august blev dagsorden for Teknik- og Miljøudvalgets møde den 29. august 2022 publiceret på kommunens hjemmeside.

Forvaltningen modtaget har den 23. august 2022, efter publicering, modtaget en henvendelse der omhandler punktet "Sager til orientering".

Det drejer sig om et indlæg/svar fra firmaet Photocat til punktet "Orientering om afrapportering på pilotforsøg med fotokatalyse ved Nørrebro Park Skole".

Indlægget fra Photocat er lagt efter forvaltningens fremlæggelse af sagen og begynder på notats s. 165, Det består af:

Brev fra Photocats direktion/ledelse	s. 165
Kommentering (med rødt) af forvaltningens notat (bilag 1 og 2) af 15. august 2022 (orienteringssagen)	s. 169
Fire vedlagte bilag:	
Bilag 1: Udtalelse CKE Environment, Lars Gjedde - Kvalitet og relevans af målemetode	s. 262
Bilag 2: Udtalelse University of Modena, Lilje Dahl - Effekt af fotokatalyse belægninger	s. 264
Bilag 3: Udtalelse fra Københavns Universitet, Michael Pittelkow - Målmethode bestemmelse af holdbarhed	s. 268
Bilag 4: Presentation_NOxOFF_Durability_20220711	s. 269

24. august 2022

Sagsnummer
2022-0212845

Dokumentnummer
2022-0212845-12

Rådhussekretariatet
Københavns Rådhus,
Rådhuspladsen 1
Postboks 444
1550 København V

EAN-nummer
5798009809452

<http://www.kk.dk/teknik-og-miljøforvaltningen>

Roskilde, tirsdag den 23. august 2022

Til Teknik- og Miljøudvalget, Københavns Kommune.

SVAR PÅ - Notat om resultat af forsøg med fotokatalyse på belægninger på Nørrebro

Photocat har fredag den 19. august modtaget forvaltningens notat af 15. august 2022.

I den forbindelse, er vi særdeles uenige i forvaltningens 3 hovedkonklusioner:

- **Målemetoder** - Der er fra såvel leverandør af data og Universitetet i Modena udtrykt forbehold overfor forvaltningens datakritik
- **Produktets levetid** - Photocat finder det uacceptabelt at forvaltningen udtaler sig om holdbarheden af teknologien uden relevant dokumentation
- **Luftforurening bedst løses ved kilden** - Forvaltningen er naturligvis fri til at foreslå sine virkemidler som den finder relevant, dog uden at usagligt nedgøre en teknologi som bevisligt har leveret, hvilket bestyrkes nedenfor.

Vi fastholder afslutningsrapportens konklusioner om, at fotokatalyse er en nem, hurtig og giver en relativ hurtigt positiv return on Investment ved bekæmpelse af luftforurening i byer.

Vi kan på et evidensbaseret grundlag og med fagekspertisen i ryggen entydigt afvise forvaltningens påstand om, at "det [er] forvaltningens vurdering, at effekten af fotokatalytiske belægninger på indholdet af NOx-partikler i luften samt produktets slidstyrke er begrænset."

1

Mere præcist er gevinsterne ved fotokatalyse:

- **Videnskabeligt dokumenteret effektiv luftrensningsteknologi:** Fotokatalyse fjerner dokumenteret 28 % af NOx'en i luften, jf. afrapportering af projektet på Jagtvej ved Nørrebro Skole.
- **Levetid på minimum 10 år:** Fotokatalyse virker som minimum i en periode på 10 år– uden tilførsel af energi eller nye materialer. Der anvendes en levetid på 10 år i "Life Cycle Analysis'en" for asfaltbelægning. Accelererede data og data fra Roskilde-projektet har vist markant fotokatalytisk effekt efter 4-5 år og ingen tegn på markant fald herefter. Se også vedlagte præsentation "Presentation_NOxOFF_Durability_20220711", slide 16: "10 years durability with a remaining 75 % activity after 10 years."
- **Meromkostninger tjent ind kort efter etablering:** Den lave meromkostning bevirker, at investeringen allerede er tjent ind få år efter etablering som følge af de positive sundheds- og samfundsøkonomiske gevinster.
- **Frederiksberg Kommune – 1-4 % i merpris for at prioritere grønt:** Frederiksberg Kommune har beregnet, at for en merpris på 1-4% kan fortovsfliser blive luftrensende og fjerne op mod 30% af Nox-forureningen i byen i 15 år eller så længe fliserne ligger i byen, se også https://www.frederiksberg.dk/sites/default/files/meetings-appendices/1454/punkt_244_bilag_1_orientering_bmu_photokatalyse.pdf
- **Luftrensning gennem naturlige processer drevet af solens lys:** Teknologien renser luften gennem naturlige processer, der accelereres vha. en kemisk katalysator, der virker gennem energien fra solen. Når teknologien er integreret i byggematerialet, skal der ikke tilføres flere ressourcer til at drive processen, da solens lys indeholder nok energi til at aktivere katalysatoren

1

- **En grøn og bæredygtig kemisk katalysator (et kæmpe "luftfilter"):** Fotokatalyse er en effektiv og grøn måde at forbedre den luftkvalitet, som mennesker eksponeres for i byrummet.
- **Integreres i facader og overflader i byrummet:** Teknologien kan integreres i overfladerne i byen (asfalt, fortove, bygningsfacader m.v.), hvorved der skabes en by med aktive overflader, der hjælper med at reducere luftforeningen.

Tilbagevisning af forvaltningens 'Notat om resultat af forsøg med fotokatalyse på belægninger på Nørrebro' punkt for punkt. Vi vil således i det følgende gennemgå forvaltningens notat afsnit for afsnit og tilbagevise forvaltningens mange fejlbehæftede konklusioner. Dette med afsæt i evidens og med opbakning fra 3 uafhængige eksperter, hvis ekspertudtalelser (vedlagt) går i rette med forvaltningen vedr. punkterne målemetode, måleopsamling og validitet af data og dataanalyse samt kommenterer på holdbarhedsdata

Mere præcist har Photocat som leverandør af projektet, i samarbejde med det relevante faglige miljø indenfor fotokatalyse, gennemgået forvaltningens notat af 15. august 2022 med sagsnummer 2022-0157096 efter at Photocat A/S er blevet opfordret hertil af forvaltningen.

Der er således, efter vores opfattelse tale om ufærdige, og til tider fejlbehæftede og decideret urigtige kommentarer, fakta og udtalelser.

Set i lyset af Photocats samarbejde med kommunen omkring Nørrebro Park Skolen, er det derfor vores forventning at notatet rettes for disse fejl, ligesom vi hermed, med følgende skrivelse anmoder om et fagligt møde med forvaltning allerede senere i indeværende uge samt anmoder om foretræde for Teknik og Miljøudvalget (TMU) på det møde, hvor forvaltningens notat er på dagsordenen. Vi ser os samtidigt nødsaget til at dele nærværende skrivelse med samtlige medlemmer af Teknik og Miljøudvalget (TMU), da forvaltningens fejlbehæftede notat – for faglighedens skyld – ikke må stå uimodsagt.

2

Indledende om projektets tilblivelse

Københavns Kommune henvendte sig til Photocat med henblik på at byde på et projekt på 135 kvm ved en skole i København. Photocat afstår fra at foreslå en løsning, da vi ikke fandt omfanget relevant i forhold til proportionalitet mellem at måle på teknologiens værdi i fri luft med så lille en overflade. Derfor oplyste Københavns Kommune, at de havde modtaget et andet tilbud og arbejdede derfor videre med dette tilbud. Der var derfor andre udbydere af den fotokatalytiske teknologi end Photocat. Men efter at omfanget af projektet blev ændret til 3.000 kvm, bød Photocat på projektet og vandt udbuddet.

Baggrund for dette notat.

Photocat har afrapporteret på projektet kvartalsmæssigt og afleveret den endelige slutrapport efter det etårige projektforsløb, som aftalt i det indgåede samarbejde mellem Københavns Kommune og Photocat. I den forbindelse spurgte Photocat forvaltningen om der var et ønske om at dokumentere effekten længere ved at beholde måleren på skolen opsat og idriftsat. Dette ønskede Københavns Kommune ikke.

Projektet er herefter afsluttet og kan nu indgå i dialog om relevans til forbedring af luftkvalitet i København, herunder ikke mindst ved skoler og institutioner i København. Dette er så meget desto mere relevant forlængelse af, at WHO i 2021 kom med nye retningslinjer for luftkvalitet. Med udgangspunkt i disse retningslinjer er der fortsat behov for indsatser for bedre luftkvalitet. Det er samtidigt væsentligt, at luftkvaliteten i København er et resultat af både forurening som kommer udefra samt fra byens egen aktivitet.

Det sidstnævnte kan kommunen bekæmpe ved at reducere den aktivitet som fører til forureningen, mens den første del må bekæmpes i selve byrummet, hvis der ønskes en effekt.

2

Photocat finder det derfor ikke alene uacceptabelt, men også uden afsæt i evidens, at forvaltningen konkluderer, at "det [er] forvaltningens vurdering, at effekten af fotokatalytiske belægninger på indholdet af NO_x-partikler i luften samt produktets slidstyrke er begrænset." Ligeledes finder Photocat – med opbakning fra uafhængige eksperter – det uacceptabelt, at forvaltningen udtaler sig om holdbarheden af teknologien uden relevant dokumentation. Endvidere kan Photocat ikke acceptere, at validiteten / kvaliteten af målingerne (effekten) beklækkes uden at have et fagligt argument herfor. For så vidt det mere ideologiske synspunkt, at forurening skal fjernes ved kilden, er Photocat jo netop skabt med det idegrundlag – efter at have været en aktivitet hos FLS-miljø, der byggede røggasrensingsanlæg på kraftværker – at der er et behov for bedre luftkvalitet i nærmiljøet, og at det er vanskeligt at nå tilstrækkelig god luftkvalitet med fjernelse ved kilden, når luftforening er grænseløs. Forvaltningen er naturligvis fri til at foreslå sine virkemidler, som den finder det relevant, dog uden på usaglig og udokumenteret vis at nedgøre en teknologi, som beviseligt har leveret, hvilket bestyrkes nedenfor.

Forvaltningens vurdering af leverandørens kvartalsrapporter.

Photocat valgte i forbindelse med tildeling af projektet at anvende en uvildig data- og måleleverandør til at opsætte, idriftsætte og vedligeholde NO_x-målingerne. Endvidere er samme leverandør anvendt til dataopsamling og data-validering. Leverandøren er anerkendt og bredt accepteret som den førende kompetence inden for sit område i Danmark. Al data har været tilgængelig i skyen under hele projektet, så hvis forvaltningen havde nogen opfattelse af, at data burde være håndteret på en anden måde med højere kvalitet, ville proportionalitetsprincippet have foreskrevet at kommunen havde gjort opmærksom herpå. Således er det derfor intet mindre end et irrelevant kritikpunkt og bør streges af forvaltningens notat, at hævde at målingerne har givet anledning til en lang række bemærkninger. Specielt og blandt andet fordi forvaltningen anvender samme målinger af samme type til at vurdere luftkvalitet i København.

Udover den tekniske del af analyserne, har University of Modena været tilknyttet projektet med Københavns Kommune, der nyder udbredt anerkendelse for sin atmosfære kemiske kompetencer. Der er fra såvel leverandør af data og universitetet i Modena udtrykt forbehold overfor forvaltningens datakritik. Den er simpelthen forfejlet og bør ikke deles – hverken blandt medlemmerne af Teknik- og Miljøudvalget (TMU) eller offentligt.

De forbehold, der er udtrykt af forvaltningen, er i bilag 1 og 2 nedenfor tilbagevist. Endvidere fremgår det af vores fælles kontrakt pkt. 6 (underskrevet 7. maj 2021), at Københavns Kommune inden for 2 dage skal anmelde eventuelle fejl og mangler. Det har ikke været tilfældet. Vi forlanger derfor at udsagnet om, at det ikke har været muligt at konkludere om de fotokatalytiske belægninger har reduceret NO_x-partikler i forsøgsområdet fjernes fra forvaltningens notat. Det har vi naturligvis en klar forventning om, at forvaltningen vil imødekomme. Men sker det ikke, vil Photocat naturligvis overveje yderligere skridt ad den forvaltningsretlige vej.

Undersøgelse af levetiden af det udlagte fotokatalytiske materiale

Den metode kommunen har anvendt til at teste belægningerne for fotokatalytisk aktivitet med, er simpelthen ikke relevant. Dette, fordi detektionsgrænsen ligger på et niveau, hvor man ikke burde kunne finde de koncentrationer af fotokatalytisk materiale. Dette anføres nedenfor i bilag 3. Herudover er det forkert at udtrykke et fald i en koncentration, når man ikke har nogen referencebestemmelser. Endvidere skal der være en stikprøvestørrelse i forhold til areal, som giver anledning til at kunne kalde den repræsentativ. Samtidigt må der også være et antal datapunkter, som er tilstrækkeligt til at kunne foretage en statistikberegning. Dette er ikke tilfældet. Forvaltningen bør derfor rette sine kommentarer vedrørende holdbarhed og dermed også spørgsmålstegnet vedrørende det økonomisk relevante. Kort sagt er det naturligvis evident, at der for Københavns Kommune er en solid business case i at investere i fotokatalyse

som led i fx diverse genopretningsprojekter: Det vil både være sundt, grønt og omkostningseffektivt at prioritere fotokatalyse. Og så vil det i øvrigt understøtte kommunens grønne ambitioner.

Erfaringer med fotokatalytisk materiale fra Frederiksberg og Roskilde kommune.

I begge tilfælde er det simpelthen faktisk forkert hvad forvaltningen anfører i sit notat. I Roskilde kommune er der lavet udbud, der specificerer fotokatalytiske fortovsfliser efter forsøg med fotokatalytisk materiale på parkeringspladser blev gennemført. Udbuddet blev vundet af virksomheden Gammelrand A/S. For Frederiksberg kommune bliver der leveret løsninger til både vejbelægnings og fortovsfliser. Endvidere er det ikke korrekt, at DCE (engageret af Roskilde Kommune, som efterfølgende har bedt dem fjerne deres arbejde fra DCE-hjemmeside) fandt en lavere NOx reduktion end opført i afrapporteringen. Så de anførte bemærkninger i notatet til ovenstående punkt, er simpelthen faktisk forkerte, hvorfor Photocat også forventer at forvaltningen vil slette disse.

I gennemgang af litteraturen har DCE valgt det lidt besynderlige princip, at ældre undersøgelser er mere relevante end nyere undersøgelser. Endvidere har datagennemgangen været præget af observationer på laveste forskelle i NOx niveauer på enkelt tidspunkter i forhold til samlede effekter, hvilket er det relevante når NOx reduktion skal kvantificeres. Dette er formentligt mere et religiøst argument, DCE anvender, end et videnskabeligt dokumenteret argument. Argumentet kan således betragtes som et partsindlæg og ikke andet, på ingen måde et udtryk for en underbygget sandhed. Og det er faktisk overraskende og en anelse skuffende, at forvaltningen blindt videreformidler et sådant argument.

Udvikling af luftforureningen i København og Danmark

Det er korrekt, som det anføres, at NOx-forureningen i absolutte koncentrationer er faldet. Det er imidlertid væsentligt at pointere, at der efter vores forståelse af NOx forureningen, er sket en forøgelse af omkostningerne og følgevirkningerne. NO2 må antages at være markant mere giftigt - særligt for børn - end hidtidigt antaget. For nyligt er det yderligere opdaget, at effekter som eksempelvis demens og indlæringsvanskeligheder er forbundet til luftforurening.

4

Konklusion

Photocat har ikke politiske holdninger til hvordan luftforureningen håndteres.

Vi fastholder, og det vil vi anerkendes for, at vores produkt er effektivt og et virkemiddel til reduktion af luftforurening med den omtalte holdbarhed. Hvorledes kommunen prioriterer og indkøber med afsæt i ideologiske principper, er vi helt trygge ved. Det er ikke desto mindre altafgørende, at medlemmerne af Teknik og Miljøudvalget (TMU) har mulighed for at træffe beslutning, der vedrører et grønnere København på et fagligt funderet og oplyst grundlag. I den henseende er ligeledes altafgørende at fotokatalyse ikke nedvurderes med kunstige argumenter, fordi man hellere vil noget andet. Tillad os at gøre opmærksom på, at Københavns Kommune med sin underskrift af C40-aftalen forpligtede sig til at følge WHO's retningslinjer, som ikke kan nås alene ved at arbejde med trafikløsninger i København.

Photocat er ligeledes fra politisk hånd blevet opfordret til at demonstrere sin teknologi i København, idet der er et politisk ønske om at København skal være udstillingsvindue for danskudviklede grønne teknologier - både hvad angår kort og lang sigt.

Med venlig hilsen



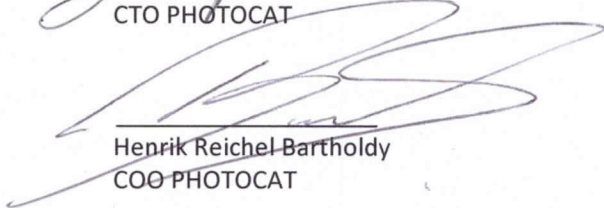
Michael Humle
CEO PHOTOCAT



Henrik Jensen
CTO PHOTOCAT



Jesper Elsgaard
CBO PHOTOCAT



Henrik Reichel-Bartholdy
COO PHOTOCAT

- | | |
|---------|--|
| Bilag 1 | Udtalelse CKE Environment, Lars Gjedde – Kvalitet og relevans af Målinger og målemetode |
| Bilag 2 | Udtalelse University of Modena, Lilje Dahl, - Effekt af fotokatalyse belægninger |
| Bilag 3 | Udtalelse Københavns Universitet, Michael Pittelkow – Målemetode bestemmelse af holdbarhed |
| Bilag 4 | Presentation_NOxOFF_Durability_20220711 |



Notat

Til Teknik- og Miljøudvalget

Notat om resultat af forsøg med fotokatalyse på belægnings på Nørrebro

15. august 2022

Sagsnummer
2022-0157096

Dokumentnummer
2022-0157096-1

Forvaltningen har gennemført et etårigt pilotforsøg med udlægning af fotokatalytisk materiale ved Nørrebro Park Skole på Jagtvej for at undersøge, om det havde en effekt på indholdet af NO_x-partikler. Med udgangspunkt i den videnskabelige litteratur om fotokatalyse, leverandørens afrapportering af pilotforsøget samt forvaltningens egne undersøgelser af materialets levetid, er det forvaltningens vurdering, at effekten af fotokatalytiske belægnings på indholdet af NO_x-partikler i luften samt produktets slidstyrke er begrænset.

Baggrund

I Budget 2019 (A, B, C, F, I, O og V) (BR 4. oktober 2018) blev der afsat 1,0 mio. kr. til pilotprojekt om brug af fotokat-teknologi til at nedbringe luftforureningen ved en enkelt daginstitution eller skole. Fotokatalyse er en kemisk proces, hvor der anvendes et katalytisk materiale, som ved hjælp af lys er i stand til at nedbryde skadelig NO_x-forurening til nitrat og vand. Projektet skulle undersøge reduktionen af NO_x-partikler som følge af påføring af fotokatalytisk materiale på en fast belægning på en ca. 100 meter lang fortovsstrækning svarende til ca. 135 m².

Forvaltningen konstaterede efterfølgende, at det ikke var muligt at udføre det oprindeligt tænkte projekt inden for bevillingen. Ifølge leverandøren af fotokatalytisk materiale kræver valide måleresultater et minimumsareal på 3.000 m². På baggrund heraf godkendte Teknik- og Miljøudvalget den 12. april 2021 et revideret forsøgsprojekt. I forsøgsprojektet er der den 6. juni 2021 udlagt fotokatalytisk materiale på et areal på ca. 3.000 m² i området omkring Nørrebro Park Skole i Københavns Kommune. Projektets formål er fortsat at undersøge, om påføring af fotokatalytisk materiale på en fast belægning kan give en indikator på effekten på indholdet af NO_x i luften ved skolen.

Som beskrevet i indstilling til Teknik- og Miljøudvalget den 12. april 2021 er forsøget behæftet med en række usikkerheder og begrænsninger. Det har således bl.a. ikke været muligt indenfor projektets økonomi at lave et uvildigt videnskabeligt målesetup. Den eneste leverandør af fotokatalytisk materiale i Danmark fik derfor tildelt opgaven med at gennemføre, måle og afrapportere forsøget på Jagtvej ved Nørrebro Park

Mobilitet, Klimatilpasning og
Byvedligehold
Park og Byrum
Islands Brygge 37
Postboks 339
2300 København S

EAN-nummer
5798009809452

Skole. Som det fremgår af indstillingen, kan forsøget derfor alene anvendes som en indikator af effekten af det fotokatalytiske materiale på NO_x-indholdet i luften.

Materialet har været udlagt et år. Der blev opsat måleudstyr ved skolen til registrering af NO_x-indholdet i luften. Med udgangspunkt i målinger fra det opsatte måleudstyr samt fra Miljøstyrelsens eksisterende målestation på Jagtvej har leverandøren foretaget en vurdering af effekten af det fotokatalytiske materiale på NO_x-indholdet i luften. Forsøget er blevet afleveret i fire kvartalsrapporter.

I det følgende evaluerer forvaltningen forsøget, herunder de fire kvartalsrapporter fra leverandøren. Bilag 1 indeholder en mere detaljeret kommenteret gennemgang af de fire kvartalsrapporter. Bilag 2 indeholder en undersøgelse af slidstyrken af fotokatalytisk materiale, som Københavns Kommune har gennemført. Bilag 3 indeholder en liste over den litteratur, som forvaltningen har gennemgået i forbindelse med projektforsøget, og som indgår i konklusionerne og anbefalingerne i notatet.

Forvaltningens vurdering af leverandørens kvartalsrapporter

Som beskrevet ovenfor muliggjorde projektets økonomi ikke inddragelse af eksternt laboratorium eller rådgiver til målinger og vurdering af disse. Det er forvaltningens vurdering, at valide effektmålinger af materialets evne til reduktion af NO_x forudsætter et eksternt valideret målesetup.

Til projektet på Nørrebro Park Skolen er anvendt uvildig underleverandør til at opsætte, idriftsætte og vedligeholde NO_x målingerne. Derudover er samme underleverandør også anvendt til dataopsamling og data validering. Tilmed er al data været tilgængelig i skyen under hele projektet, hvortil Københavns Kommune har haft adgang. Se bl.a. vedhæftede udtalelse fra CEO fra CK Environment. Derudover har Photocat for egen regning inkluderet University of Modena til at validere databehandlingen efter modtagelse af dette notat. Se vedhæftede udtalelse fra Lilja Dahl, Atmosfære Kemiker og Ph.D. Studerende ved University of Modena, angående databehandlingen.

Forvaltningens gennemgang af leverandørens kvartalsrapporter har givet anledning til en række bemærkninger til leverandørens metode til at foretage målinger og vurderinger heraf, jf. bilag 1 for en detaljeret gennemgang af kvartalsrapporterne.

Vi er overordnet ikke enig i størstedelen af bemærkningerne og vi vil gennemgå dem en for en i bilag 1. Derudover vil vi gerne referere til kontrakten indgået mellem Københavns Kommune og Photocat dateret og underskrevet af Københavns Kommune forvaltning d. 7/5-21 (Dokument nr.: 2021-0122972-3, sagsnr.: 2021-0122971). I kontrakten står det meget tydeligt, hvad leverancen var ifm. projektet, hvilket er leveret til fulde. Derudover står der også i kontrakten, at forvaltningen skal komme med indsigelser indenfor 2 dage, hvis de finder fejl og mangler. Det er ikke

sket. Så vi er lidt uforstående overfor dette notat og bemærkningerne heri.

Det er forvaltningens vurdering, at det på baggrund af det gennemførte forsøg ikke er muligt entydigt at konkludere, om de fotokatalytiske belægninger har reduceret koncentrationen af NO_x-partikler i forsøgsområdet.

Undersøgelse af levetiden af det udlagte fotokatalytiske materiale
Københavns Kommune har henholdsvis ca. halvvejs i forsøgsperioden og ved forsøgsperiodens udløb undersøgt indholdet af TiO₂, som er den aktive komponent i det fotokatalytiske materiale, i asfaltprøver på og uden for forsøgsområdet.

Der blev udtaget prøver fra seks punkter begge gange. Prøvetagningsstederne kan betragtes som identiske, idet de blev udtaget i umiddelbar nærhed af hinanden. Der blev udtaget fire prøver inden for forsøgsområdet. Der kunne påvises et indhold af TiO₂ ved den første prøvetagning i alle fire prøver, mens det kun var tilfældet for den ene af prøverne ved den anden prøvetagning. Der blev desuden udtaget to prøver uden for forsøgsområdet som referenceprøver. Analyserne viste, at der i den ene af disse to prøver blev påvist indhold af TiO₂. Dette kan skyldes, at TiO₂ indgår som en komponent i vejafstribningerne.

Vi mener holdbarhedsbestemmelsen er kritisabel. Blot prøvetagningen, prøveforberedelse, mangel på start reference samt manglende beskrivelse bør være nok til at det skal udelades af konklusionen. Derudover anfører DTI, at detektionsgrænsen er 0.5 %. Hvis vi tager vores tal fra LCA artiklen, så har vi en 3.5 wt% TiO₂ opløsning. Vi påfører 100 g/m², dvs. 3.5 g/m² TiO₂. NCC oplyser at 1 cm tyk asfalt vejer 23.5 kg/m², hvilket giver ca. 10 kg/m², hvis vi antager at de har brugt en 2 mm tyk prøve til EDXRF (det angives ikke). Det giver en koncentration af TiO₂ på 0.035 wt %, dvs. langt under grænseværdien på apparatet. Denne metode kan derfor ikke anvendes til det valgte formål og bør udelades for evalueringen og konklusionen. Vi vil også gerne bemærke, at det oprindelige forslag fra Photocat gik på at måle direkte på overfladen, altså en mere holdbarhedsanalyse end en luftkvalitetsvurdering. Men det var forvaltningen meget pålæggende, at det var en analyse af forbedringen i luftkvalitet, der skulle leveres, hvilket også står i kontrakten indgået imellem Photocat og Kbh K. Det undrer os tilmed meget når forvaltningen, så alligevel vil teste på prøvefladen ikke bruger de metoder, som er anerkendt og valideret til netop dette formål, se bl.a. Pedersen et al. 2021 og det EU funded Life-Photoscaling projektet fra Madrid afsluttet i 2019.

Forvaltningen vurderer, at holdbarheden af det påførte fotokatalytiske materiale i forsøgsområdet ligger i intervallet mellem ½-1 år. Dette er i overensstemmelse med en rapport fra Nationalt Center for Miljø og Energi (DCE) på Århus Universitet, som vurderer, at NO_x-reducerende belægningers "levetid er i størrelsesordenen måneder snarere end år, og i nogle tilfælde dage" (bilag 3, 14). Den begrænsede holdbarhed skyldes ifølge DCE mange faktorer, herunder slitage, optagelse af NO_x i katalysatoren, appliceringsmåden samt manglende rengøring, regn og kemisk regenerering mv. Resultatet af undersøgelsen indikerer, at der vil være behov for gentagne påføringer af materialet.

Jævnfør ovenstående vurdering af holdbarheds analysen, så bør ovenstående evaluering og konklusion udelades fra notatet, da prøvemethoden anvendt ikke kan bruges til det valgte formål. Derudover, så vil vi gerne påpege, at DCE intet kendskab har til at evaluere fotokatalytiske holdbarhed. Hvis I insisterer på at anvende DCE til denne 3. parts udtalelse vil vi bede om at se deres erfaringer og forsøg med dette.

Erfaringer med fotokatalytisk materiale fra Frederiksberg og Roskilde Kommune

Frederiksberg Kommune har afsat 200.000 kr. årligt til brug af fotokatalytiske belægninger som en del af deres "Strategi for ren luft - 2030", bilag 3, 13. I 2020 har Frederiksberg Kommune foretaget et forsøg i samarbejde med Københavns Universitet og samme leverandør som i nærværende forsøg, som endnu ikke er endelig afrapporteret, med henblik på at dokumentere effekten.

Forsøget på Frb. er analyseret og valideret af University of Modena under ledelse af Prof. Gharmandi. Artiklen er i review fase og forsøget viste en reduktion på 24 % af NOx på Roskildevej på Frederiksberg. Se også vedhæftede udtalelse fra Lilja Dahl, University of Modena, angående Frederiksberg forsøget.

Roskilde Kommune udførte i 2015 og 2016 et forsøg med fotokatalytiske belægninger på to parkeringsarealer med et samlet areal på i alt 5.000 m². DCE vurderede på baggrund af forsøget i 2018 bl.a., at virkningen er lille, og at den sparede NOx på 5.000 m² fotokatalytisk overflade svarer til omkring 15% af NOx-udledningerne fra en enkelt bus pr. år. DCE fandt desuden, at evnen til at fjerne NOx over en længere årrække er væsentligt lavere, end leverandøren vurderer. Med baggrund i disse vurderinger har Roskilde Kommune besluttet ikke at anvende fotokatalytiske belægninger.

Det er ikke korrekt, at DCE fandt evnen til at fjerne NOx markant lavere. I den første rapport blev der rapporteret stort set uændret aktivitet over tid. Men sammen med DCE blev den konklusion ændret til en ændring på 10 %. De 10 % blev også anvendt til den samfundsmæssige gevinst udregnet i projektet, hvor der af forsigtighedsprincip blev anvendt et fald på 10 % for hvert år. I samme projekt blev asfalt prøver også test ved accelererede ældningstest og efter 2 års accelererede test blev der stadig detekterede en høj aktivitet og kun et fald på 17 %.

Rapport fra Nationalt Center for Miljø og Energi (DCE) om effekt for luftkvaliteten af fotokatalytiske belægninger

DCE har i juni 2021 udgivet rapporten 'Effekt for luftkvaliteten af fotokatalytiske belægninger' (bilag 3). I rapporten konkluderes det, at "der i dag ikke foreligger et konsistent vidensgrundlag, som dokumenterer, at katalytiske belægninger kan anses som effektivt virkemiddel til forbedring af luftkvaliteten af NOx i udemiljøet".

Det er korrekt, at der findes personer som ikke mener fotokatalyse har en stor nok effekt til at gøre en forskel i bymiljøet. Dog er størsteparten af disse påstande relativt gamle referencer, mens bl.a. det store

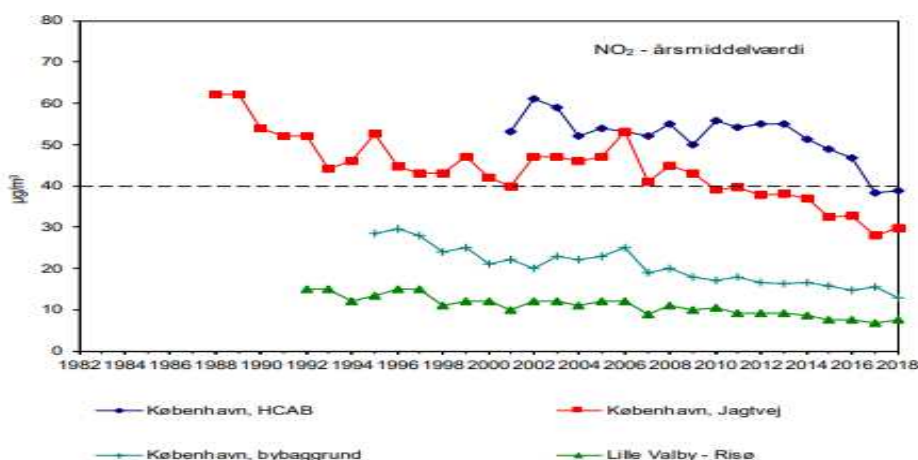
Photoscaling projekt i Madrid konkluderer, at fotokatalyse vil, hvis det aktivt indtænkes i infrastruktur, kunne reducere NOx niveauet med 15 % i Madrid. Projektet i Madrid var ledet af Prof. Castellote fra CSIC, Madrid. Imperial College of London har studeret effekten af fotokatalyse til forbedring af luftkvalitet. Konklusionen er, at fotokatalytisk teknologi er et højest kosteffektiv værktøj til at forbedre luftkvalitet. Derover vil vi også gerne referere til en review artikel publiceret i samarbejde med Aarhus Universitet, der viser markant NOx fjernelse vha fotokatalyse. I review artiklen gennemgås de sidste 15 års fotokatalytiske real life studier og erfaringerne udtages derfra, hvilket ligger til grundlag for set-up'et i Nørrebro Park projektet .

Det nævnes endvidere i rapporten, at de tilgængelige feltundersøgelser peger på, at fotokatalytiske belægninger anvendt i et gaderum kan sammenstilles til at have en øvre grænse på 4% effektivitet ift. at fjerne NOx-partikler i dagtimerne og 2% eller mindre, hvis døgngennemsnittet betragtes. DCE anfører desuden, at levetiden af NOx-reducerende belægninger i nogle tilfælde har været få måneder. Den samlede rapport kan ses i bilag 3.

Igen vil vi gerne henlede opmærksomheden på nyere studier og ikke referencer 10-15 år tilbage i tiden og modelberegninger. Bl.a. Photoscaling projektet i Madrid (7.5 mill € EU projekt) og Imperial College of London rapporten "Towards Purer Air - A review of the latest evidence of the effectiveness of photocatalytic materials and treatments in tackling local air pollution". Derudover har Photocat også været involveret i 5 større real life test, som alle viste significant NOx fjernelse. Fælles for disse er, at de alle er blevet peer-reviewet og publiceret i internationale videnskabelige tidsskrifter (Frb. forsøget er i review fase og Kbh forsøget er afrapporteret i slut rapporten til Kbh K).

Udviklingen af luftforureningen i København og Danmark

Siden 1988 er NOx-koncentrationen i luften på Jagtvej halveret fra godt 60 til knapt 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, det vil sige med godt 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per år, jævnfør nedenstående graf fra Miljøstyrelsen/DCE. Reduktionen skyldes blandt andet EU's krav til motorer samt indførelse af miljøzonen.



Figur 3.2. Udviklingen i årsmiddelværdien af NO₂ for målestationer i Københavnsområdet. NO₂ målestationer i københavnsområdet er de to gadestationer: H.C. Andersens Boulevard (HCAB) og Jagtvej, en bybaggrundsstation på taget af H.C. Ørsted Institutet, samt en regional station ved Rise. Stigningen i koncentrationen på H. C. Andersens Boulevard i 2010 skyldes nedlæggelse af en busbane, hvilket flyttede trafikken tættere på målestationen. Faldet i 2017 skyldes flytning af målestationen, således at afstanden til vejbanerne blev reetableret set i forhold til situationen før busbaneændringen (Ellermann et al., 2019).

Kilde: Helbredseffekter og eksterne omkostninger af luftforurening i Københavns kommune, DCE 2020 (bilag 3).

Tilsvarende har NO_x-forureningen været faldende i hele Danmark over de seneste 30 år, og med bedre motorer (EU-norm) og stigende el-bil-drift mm. vurderes denne fortsat at falde.

Det er korrekt, at den absolutte koncentration af NO_x i byrummet er faldet i Kbh over de sidste 30 år, men problemerne er til gengæld steget støt. Derudover har forskningen indenfor bl.a. de sundhedsmæssige konsekvenser af luftforurening og NO_x vist at NO₂ er markant mere giftigt end politisk vedtaget tidligere. Derudover har de seneste studier også vist effekter, som ikke tidligere var kendt, bl.a. demens, kognitiv indlæring osv.

Konklusion

Det er forvaltningens vurdering, at udfordringerne med luftforurening bedst løses ved kilden, fordi koncentrationen her er størst, fx udstødningen fra biler eller røgen fra skibe og affaldsforbrænding. Problemet med luftforurening med NO_x er desuden ved at blive løst som følge af EU-regulering og som følge af indførelse af el-biler, miljøzoner m.m., hvilket understøttes af, at NO₂-forureningen i København er faldende.

Photocat har ikke politiske holdninger til hvordan luftforurening skal håndteres, men appellerer bare til, og på vegne af de 48 Københavnerne, der hvert år dør pga. NO_x forurening, at der skal gøres markant mere end det er tilfældet pt. Kbh K som medunderskriver af C40 aftalen forpligter også Kbh til at følge WHO retningslinjer og da baggrundmålingerne i Kbh ligger over disse, så skal der bruges alle de værktøjer der findes for at komme i mål.

Peter Højer
Vicedirektør

Bilag 1

Forvaltningens kommentering af leverandørens 4 kvartalsrapporter fra pilotforsøget på Jagtvej

Herunder følger Teknik- og Miljøforvaltningens kommenterede gennemgang af de fire kvartalsrapporter, som er udarbejdet af leverandøren af det fotokatalytiske materiale i forbindelse med forsøget ved Nørrebro Park Skole på Jagtvej i 2021-2022. Kvartalsrapporterne kan ses nedenfor. Kommentarerne følger rapporternes opbygning i afsnit.

Forvaltningens vurdering af kvartalsrapporterne har givet anledning til følgende overordnede bemærkninger:

- Der foretages sammenligning af målinger lavet med tre forskellige metoder, uden at der redegøres for, hvad denne forskel betyder for resultaterne.
Det er korrekt, at der anvendes forskellige dataopsamlings kilder til at sammenholde effekten på luftkvaliteten i Nørrebro Park Skole projektet. Det skal dog pointeres, at alle 3 kilder (den officielle måler, Google bilen og målemetoden i projektet) alle anvender kommercielt tilgængelige apparater, der alle er anerkendt og valideret til at måle NOx i luften. Det er derfor antageligt, at alle 3 målemetoder giver valide og sammenlignelige koncentrationsdata.
- Rapporterne har ikke medtaget målingernes rådata. Det er derfor ikke muligt at vurdere årsagen til de ændringer, der konstateres.
I kontrakten indgået med Københavns Kommune indgår det, at data skal være online tilgængelige. Det er også blevet leveret. Data har ligget tilgængelig i skyen, og Kbh embedsværk har haft adgang til data i hele forsøget. Det er også inkluderet i kvartalsrapporterne og bl.a. også udlevet til Københavns Kommunes projektleder på statusmøde i d. 2. november 2021.
- Der er ikke foretaget en statistisk analyse af størrelsen af måleusikkerhederne.
Lars Gjedde, CKE, har beskrevet måleusikkerhederne i vedlagte udtalelse fra CKE angående målemetode.
- Luftens indhold af NOx udfor skolen på Jagtvej forud for forsøget er ikke undersøgt.
Der er inkluderet få dage med NOx målinger inden forsøget blev igangsat som er i overensstemmelse med kontrakten indgået med København Kommune. Der anvendes kommunens egne data og Google bilens NOx målinger som reference data og de krydstjekkes med kommunens egne modeller, som er blevet anvendt de sidste mange år.
- Der mangler dokumentation for, at trafikbelastningen er sammenlignelig ved de to målepunkter, der inddrages i rapporternes konklusioner.
Der er brugt offentligt tilgængelige data til at beskrive trafikbelastningen.
- Der skelnes ikke mellem de kemiske betegnelser NOx, NO og NO₂, hvorfor der kan være tvivl om, hvad der konkret menes i de enkelte afsnit i rapporterne.
Det er rigtigt, at der anvendes både begreberne NO og NO₂ som samlet giver NOx i rapporten. Det angives tydeligt, når der tales om det ene eller det andet.

Ad 1. Introduktion

I rapporterne henvises til en livscyklusanalyse (bilag 3, 16) om fotokatalytisk belægning. Den anførte livscyklusanalyses konklusion er baseret på, at holdbarheden af en fotokatalytisk vejbelægning er 15 år. Miljøstyrelsens faglige rådgiver DCE (Nationalt Center for Miljø og Energi) vurderer i en rapport om NOxOFF (produkt navn for det anvendte fotokatalytiske materiale leverandøren anvender som den aktive komponent i fotokatalytiske belægnings), at materialets "levetid er i størrelsesordenen måneder snarere end år, og i nogle tilfælde dage" (bilag 3, 14). Den begrænsede holdbarhed skyldes ifølge DCE slitage, optagelse af NOx, appliceringsmåden, manglende rengøring, regn og kemisk regenerering mv.

Det er ikke korrekt gengivet, at LCA analysen anvender en holdbarhed på 15 år for efterbehandling af asfalt. Der anvendes en levetid på 10 år i LCA'en for asfalt belægning. Accelererede data og data fra Roskilde projektet har vist markant fotokatalytisk effekt efter 4-5 år og ingen tegn på markant fald herefter. DCE har så vidt vides ikke udført forsøg på langtidsholdbarheden af fotokatalytiske belægnings, så vi henstiller til, at man ikke bruger denne kilde.

En holdbarhed på få år frem for 15 år gør ifølge DCE den samfundsøkonomiske gevinst

Bilag 1

negativ.

Se ovenstående bemærkning omkring brug af DCE til ekspert udtalelser om holdbarhed af fotokatalytiske belægninger.

Ad 2.3 NOx målinger

Forsøgsopstillingen og metoden er efter forvaltningens vurdering ikke dokumenteret i tilstrækkelig grad, idet udstyrets målemetode og omfanget af usikkerhed i målingerne ikke er beskrevet. Måleværdierne kan derfor ikke valideres og kan ikke sammenlignes med målingerne fra Miljøstyrelsens målestation ved Jagtvej 106 ved krydset til Tagensvej ca. 1 km fra forsøgsområdet. Jf. indstilling til Teknik- og Miljøudvalget 12. april 2021 kan forsøget derfor alene anvendes som en foreløbig indikator af produktets evne til at nedbringe luftforurening med NOx.

Det er korrekt, at der ikke er en fyldestgørende beskrivelse af NOx måle set-up'et i afslutningsrapporten. Vi henviser derfor til vedhæftede erklæring fra Lars Gjedde, CKE, omkring måleprogrammet i Nørrebro Park Skole projektet. Derudover vil vi gerne henstille til at embedsværket ved Københavns kommune var med ved idriftsætning af måle set-up'et og påføring af den fotokatalytiske coating. Og da der ingen indsigelser kom er både applicering og målemetode accepteret af Københavns Kommune jf. aftale mellem Københavns Kommune og Photocat.

Ad 2.3.1 Data Cleaning

I afsnittet gennemgås målingerne fra forsøgsområdet. Det fremgår af afsnittets grafer, at NOx-forureningen topper om morgenen og derefter falder. Dette er i modfase med sollysets intensitet, som er det, der driver den katalytiske proces. Der synes derfor efter forvaltningens vurdering at mangle en vurdering af, hvorfor luftforureningen ikke stiger om eftermiddagen.

Vi har i rapporten ikke gået ind og forklaret ej heller beskrevet NOx'ens bevægelse i byrummet og atmosfæren. De målte grafer i rapporten stemmer overens med hvordan NOx'ens udvikling over døgnet som følge af menneskelige påvirkninger og naturens indvirkning. Vi referer til Lilja Dahls erklæring omkring NOx i byrummet, som er vedlagt for yderlig fordybning.

Der er ikke gennemført en før-måling af luftforureningen med NOx på forsøgsområdet. Det betyder, at der ikke kan foretages en sammenligning af målingerne ved skolen før og efter påføring af NOxOFF. I rapporten inddrages i stedet målinger fra Google-bilen (bilag 3, 14) og teoretiske beregninger fra "Luften på din vej" (bilag 3, 17). Der mangler efter forvaltningens vurdering en redegørelse for, hvordan sammenstilling af disse forskelligartede data håndteres.

Der er inkluderet enkelte måledage inden applicering i overensstemmelse med kontrakten indgået mellem Photocat og Københavns Kommune. Skulle der have været anvendt en målt reference periode ville forsøget have blevet forlænget med minimum 12 måneder, da et helt års reference målinger er nødvendige som minimum. Det dette ikke var muligt jf. projektbeskrivelse, så har vi valgt både at bruge Kommunens egne model data, Google bilens NOx målinger over 18 måneder, samt sammenlignet relativt op mod den officielle måler på Jagtvej, hvor der ligger en lang række af måledata bag. Det er selvfølgelig beklageligt, at Københavns Kommune nedtog måleren på Jagtvej 2/3 dele inde i projektet, men der er trods alt reference data fra d. 4/6-21 til og med d. 16/1-22. Derudover bruges model data og Google data alle målt med validerede og kalibrerede analyse apparater.

2.3.2 Sammenligning med Miljøstyrelsens NOx-målestation på Jagtvej

Data fra den opsatte målestation ved skolen sammenlignes i rapporterne med Miljøstyrelsens målestation på Jagtvej ca. 1 km fra forsøgsområdet. Der mangler en redegørelse for forskellene på de to måleres placering (højde over jorden og afstand fra væg), sollys, vindforhold og af, hvorvidt arealerne omkring er sammenlignelige, og hvad det betyder for vurderingen af måleresultaterne. Det er ikke oplyst, om der er brugt samme måleudstyr på begge lokationer.

Se venligst erklæring fra Lars Gjedde, CKE, omkring måle set-up'et, som er fuldt ud sammenlignelig med det der bruges på den officielle målestation på Jagtvej.

Der savnes data for trafikbelastningen på de to målelokationer, herunder fordelingen på

Bilag 1

døgnet og året.

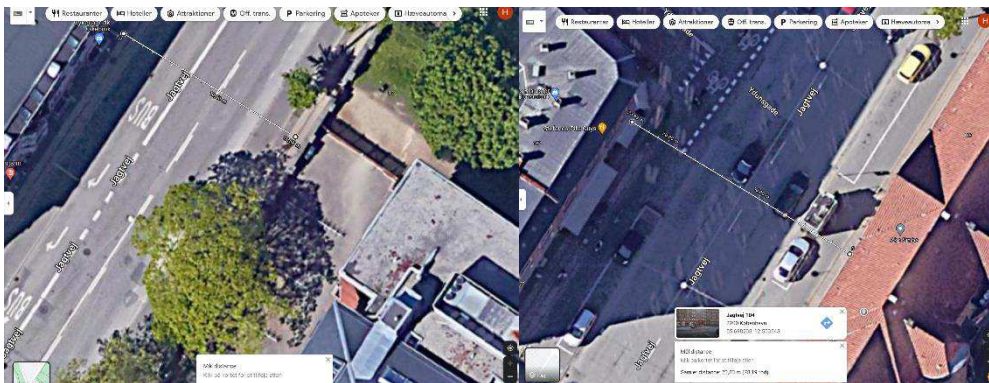
Find og referer til kommunens egne trafik data.

Rapportens Tabel 3 viser ”en forskel på 28,9 % mellem måleren på Jagtvej og den på Nørrebro Park Skolen, hvor der er anvendt en fotokatalytisk belægning indenfor anden måleperiode fra september til og med november.” Tilsvarende viser Figur 17 i rapporten ”en sammenligning af NOx niveauerne på Jagtvej (rød) og Nørrebro Park Skolen (blå).” Da der ikke er gennemført målinger forud for påføring af NOxOFF, kan målingerne efter forvaltningens vurdering ikke bruges til vurdering af, om der er sket et fald i NOx-koncentrationen.

Enig i at de to målinger op imod hinanden ikke er fyldestgørende til at vurdere forbedringen i luftkvalitet. Men da der ligger historiske data og Kommunens model beregninger gennem de sidste mange år alle viser, at niveaet af NOx historisk er højere ved Nørrebro Park Skolen end ved den officielle måler, så kan man vurdere, at der er sket en forbedring. Gående fra samme niveau (konservativ vurdering) eller højere (hvad Google bilen og modellerne viser) så kan de to aktuelle målinger bruges relativt til hinanden og en reduktion i NOx niveauet kan observeres, hvilket har givet en bedre luftkvalitet ved skolen.

I rapportererne anføres det, at: ”Der kører ca. samme antal biler forbi måleren på Jagtvej og Nørrebro Park skolen. Dog er der 4 spor til biler omkring bilerne på Jagtvej modsat 2 spor på Jagtvej ved Nørrebro Park Skolen. Det gør, at der er mere canyon effekt ved Nørrebro Park Skolen end ved Jagtvej måleren.” Det konkluderes på denne baggrund, at koncentrationen af NOx burde være højst ved skolen, fordi der er flere biler per vejbane og luften mellem husfacaderne har sværere ved at blive ført bort pga. den ringe afstand mellem dem (såkaldt Canyon-effekt). Forvaltningen bemærker i den forbindelse, at antallet af kørebaner er korrekt, men afstanden mellem skolens facade og den modstående husrække er 4 meter større ved skolen end ved Miljøstyrelsens målestation.

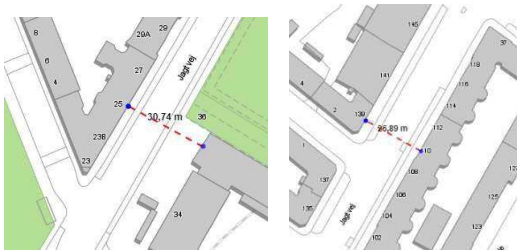
Det er korrekt at hvis man måler fra skolens facade, så er afstanden længere end hvis man måler hvor canyon effekten starter, altså ved muren der omkranser Assistentens kirkegården. Måler man afstanden fra kirkemuren over til modsatte facade, så bliver afstanden 17,6 m (målt med Google Map), hvorimod afstanden ved den officielle måler ved Jagtvej er 23,8 m (målt med Google Map). Målinger indsat nedenfor. Så vi vil umiddelbart stadig hævde, at der er en større canyon effekt ved Nørrebro Park Skolen. Det skal dog siges, at denne observation ikke bruges i vurderingen af luftkvaliteten kun til at bekræfte kommunens egen modeller og Google bilens målinger, der begge viser højere NOx værdier ved skolen end ved den officielle måler inden den fotokatalytiske belægning blev introduceret.



I rapportererne angives det, at luftforureningen ved skolen burde være højere, end den faktisk er, og at årsagen til den lavere NOx-koncentration er anvendelsen af NOxOFF. Forvaltningen vurderer, at de anførte måledata ikke er anvendelige til at påvise, hvorvidt NOxOFF har haft en positiv påvirkning af NOx-forureningen, idet Googlebilens målinger af NOx-forureningen viser, at NOx-forureningen var lavere ved skolen end ved Miljøstyrelsens målestation allerede før forsøget, se nedenfor.

Vi mener stadig at måle metoden, data opsamling og data analysen er videnskabelig sober og vi står ved konklusionerne om forbedret luftkvalitet ved Nørrebro Park Skolen.

Bilag 1



Figur 1 Bredde mellem facader ved hhv. skolen og ved Miljøstyrelsens målestation på Jagtvej

Derudover bemærker forvaltningen, at der ikke findes et kort/luftfoto, som viser den eksakte placering af de to centrale målestationer i rapporterne. Der er i rapporterne vedlagt to luftfotos (fig. 15), men disse er uden angivelse af målerne. Det ene foto viser Jagtvejs Kollegium, som ligger 100 meter fra Miljøstyrelsens målestation.

Der er i rapporten vist både et google kort og et google map billede af placeringerne. Selve placeringen på kortet af den officielle måler er desværre ikke korrekt, det beklager vi. Derudover så var Kommunens egen projektleder med til igangsættelse af projektet, hvor NOx måle set-up'et ved Nørrebro Park skolen også blev gennemgået.

Sammenfattende vurderer forvaltningen, at sammenligningen mellem den i projektet opsatte måler ved skolen og den officielle måler ikke er foretaget på et videnskabeligt grundlag. Det betyder, at det ikke er muligt at konkludere entydigt, at produktet har en positiv virkning på koncentrationen af NOx-partikler i forsøgsområdet.

Vi er uenig i forvaltningens vurdering. Vi mener derimod at måle metoden, dataopsamling og datanalysen er udført som best practice og følger de guidelines der er udarbejdet omkring test af forbedret luftkvalitet med fotokatalyse. Vi refererer også til udtalelserne fra 3. parts underleverandør, som har leveret NOx målingerne og dataopsamlingen, samt udtalelse fra Lilja Dahl, University of Modena, omkring validiteten i dataanalysen.

2.3.3 Sammenligning med NOx værdier fra andre kilder

Med henblik på at kompensere for de manglende målinger før undersøgelsen og for at uddybe målingerne, der er foretaget under forsøget, er der i rapporterne sammenlignet med målinger fra andre kilder. Det anføres i rapporterne, at "Gennemgang af NOx værdierne på Jagtvej viser, at niveauet generelt er lavere der, hvor der er anvendt en fotokatalytisk belægning til at reducere NOx." Det er forvaltningens vurdering, at dette ikke er dokumenteret.

Vi er uenig med forvaltningens vurdering og mener derimod, at der ligger en god og videnskabelig dokumentation bag. Se bl.a. de ovenstående kommentarer på de enkelte punkter.

Det angives, at "der viser årsmiddelværdierne, at NO₂ niveauet skulle være henholdsvis 27 og 29 µg/m³ for målestationen på den officielle målestation på Jagtvej (27) og i krydset ved Nørrebro Park Skolen (29)." Usikkerheden på tallene er ikke oplyst, og forskellen på de to enkelttal er så lille, at forvaltningen vurderer, at de ikke er anvendelige som dokumentation for en effekt.

Rapporten *Luften på din vej* fra DCE (bilag 3, 17) bliver brugt som reference, men den er baseret på beregning af luftens og forureningens spredning udover København. Den tager udgangspunkt i konkrete målinger foretaget andre steder i København. Det betyder, at fejlmarginen er stor og ukendt.. Det er derfor forvaltningens vurdering, at rapporten *Luften på din vej* ikke kan anvendes som sammenligningsgrundlag i forhold til de konkrete målinger på Jagtvej eller til belysning af NO₂-forureningens niveauer før og efter påføring af NOxOFF på Jagtvej.

Luften på din vej er anvendt, da kommunen selv bruger dette værktøj i deres arbejde med luftkvalitet og det er en tilbagevendende rapport, som må antages at være både videnskabelig og sober.

Googlebilen har målt NO₂ og andre forureningskomponenter i København i 2018-2020 (bilag 3, 14). Der er bl.a. foretaget mange og gentagne målinger på Jagtvej. I rapporterne anføres det, at, "Googles indsamlede data bekræfter også antagelsen om, at NOx

Bilag 1

værdierne ved den officielle NO_x målinger på Jagtvej er sammenlignelige med NO_x værdierne ved Nørrebro Park Skolen og data indikerer, at NO_x niveauet burde være højere ved Nørrebro Park Skolen." Det er dog forvaltningens vurdering, at Googlemålingerne snarere indikerer, at koncentrationen er højere ved Miljøstyrelsens målestation end ved skolen. Alle googlemålinger er desuden lavet før påføring af NO_xOFF.

Google data derfor brugt som reference data, da Google bilen kørte i perioden op til Nørrebro Park Skolen projektet og derfor er en god indikation på NO_x niveauet før projektet begyndte.

Googles tal er tilnærmede værdier, som er baseret på et antal stikprøver på strækningen, hvorfor Google ikke angiver NO₂-koncentrationen som et absolut tal, men et interval. Det betyder, at Miljøstyrelsens, Googles og leverandørens måleværdier ikke umiddelbart kan sammenlignes.

DCE skriver på hjemmesiden om usikkerheden for 2019-data : *"I 2019 ligger beregningerne af årsmiddelværdierne inden for 0% til 27% for NO₂, -8% til 8% for PM_{2.5} og -13% til 0% for PM₁₀"* (bilag 3, 17). Som det fremgår af ovenstående, har modellen efter forvaltningens vurdering en tendens til at overvurdere NO₂ i 2019. Overvurderingen er mindst i de trafikerede gader og størst i baggrundsområderne, hvor koncentrationerne er mindst.

NO₂-værdierne er beregnet med en model og ikke målt konkret i enkeltpunkter. Usikkerheden på beregningsværdierne for NO₂ er fra 0 til +27 %, dvs. at de værdier, man ville have målt på stedet, kan være op til 27 % lavere end de beregnede værdier på kortet.

I runde tal betyder det, at værdien ved skolen ligger i et interval mellem 16 og 26 µg/m³ og ved målestationen mellem 18 og 28 µg/m³. Det betyder efter forvaltningens vurdering, at man ikke med sikkerhed kan vurdere, om der er forskel i koncentrationen af NO₂ på de to lokaliteter. De ovenstående beregninger er fra 2019, og siden er NO₂-koncentrationen i luften i København faldet yderligere.

I rapportererne anføres: *"Sammenligner vi de målte data fra Nørrebro Park Skolen med data fra Årsrapport 2019 [Københavns Kommune, 2020] og 'Luften på din vej' [DCE, 2019], så kan vi se, at årsgennemsnittet for Nørrebro Park Skolen var 26 µg/m³ i 2019, hvilket er et fald fra 2018 på 10 %. Hvilket kan sammenlignes med et fald fra 2019 til 2021/22, hvor der er kommet fotokatalytiske belægninger på 32 %."*

Tallet fra 2019 stammer fra *Luften på din vej*-beregningerne (bilag 3, 17), som kan være mellem 16 og 26 µg/m³, jf. ovenfor. Tallet fra 2021/22 er baseret på de målinger, som er foretaget i forsøget. Da målingernes usikkerhed er ukendt, kan de efter forvaltningens vurdering ikke bruges som dokumentation på en nedgang i NO₂-koncentrationerne ved skolen.

I rapportererne skelnes ikke mellem de kemiske betegnelser NO_x, NO og NO₂, hvorfor der kan være tvivl om, hvad der konkret menes i de enkelte afsnit i rapportererne.

Der rapporteres på forskellig vis fra forskellige kilder og vi anvender derfor den kemiske betegnelse som er nødvendig, derfor anvender vi både NO_x, NO og NO₂. Vi beklager hvis de mange betegnelser i NO_x begrebet har forvirret, det var ikke hensigten.

3 Konklusion og vurdering

Det er i rapportens konklusion angivet, at *"Luftrensningsteknologier er nødvendige værktøjer for at mindske de økonomiske og sundhedsmæssige konsekvenser af dårlig luftkvalitet, hvilket er blevet endnu mere tydeligt efter WHO's nye anbefalinger fra september 2021, hvor grænseværdien for NO₂ er nedsat til 10 µg/m³."*

WHO's nyeste retningslinje for NO₂ er 40 µg/m³, mens WHO anbefaler et niveau på 10 µg NO₂/m³ engang i fremtiden. Ydermere er de 40 µg/m³ beregnet som gennemsnit over et helt år. WHO's anbefalede maksimumsværdi for et døgn er 120 µg/m³ (og 25 µg /m³ en gang i fremtiden). Alle WHO's grænseværdier er anbefalinger, som Københavns Kommune lever op til. Luften skal være så ren, at borgernes sundhed ikke belastes.

Reference til nyeste rapport (på agendaen på mandag d. 22/8), hvor Kbh forpligter sig til WHO's grænseværdier jf. underskrivelsen af C40 aftalen.

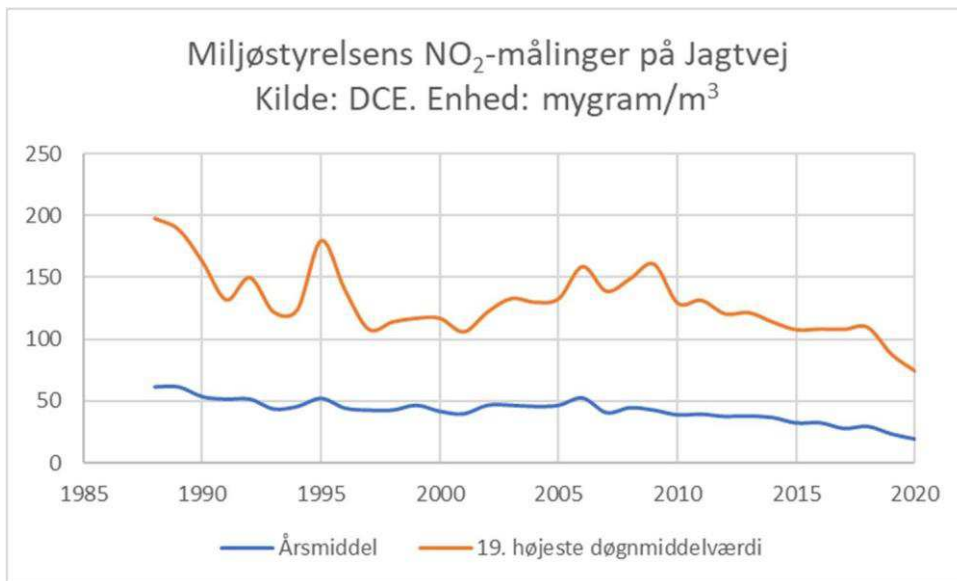
På bl.a. Københavns Kommunes hjemmeside (bilag 3, 15) fremgår det, at *"I 2017 opfylder*

Bilag 1

København alle EU's grænseværdier for luftens indhold af partikler og kvælstofdioxid (NO₂)". Det bekræftes af Miljøstyrelsens målinger for luftforurening på Jagtvej, at indholdet af NO₂ er kraftigt og konstant faldende, og at også WHO's døgnmiddelværdier overholdes.

Figuren nedenfor viser Miljøstyrelsens måledata for NO_x og NO₂ på Jagtvej som årsmiddelværdi og 19. højeste døgnmiddelværdi:

Bilag 1



DCE/Miljøstyrelsen skriver:

"Grænseværdierne for NO₂ er fastlagt på grundlag af en helbredsmæssig vurdering.

Grænseværdierne er:

- 40 µg/m³ for årgennemsnittet
- 200 µg/m³ for timemiddelværdien, som højst må overskrides 18 gange på et år.

De anførte grænseværdier gælder fra 1. januar 2010." (bilag 3, 14)

De faldende NO₂-koncentrationer skyldes med overvejende sandsynlighed indførelse af EU's regler for luftforurening fra køretøjer, og at bilparken i stigende omfang lever op til disse krav sammen med indførelse af miljøzonen.

Det er korrekt at NO_x niveauet har været faldende, hvis man sammenligner tal fra 1990 og 2020, men problemet og omkostninger vedrørende luftforurening er steget markant, bl.a. pga. den megen forskning om de sundhedsmæssige omkostninger ved luftforurening. Så vi synes det er ærgerligt, at diskussionen retter sig mod om der har været et fald i NO_x over de sidste 30 år, når diskussionen burde gå på, hvordan vi forhindrer de mange dødsfald og sygdomsrelaterede gener og udgifter ved NO_x forurening.

Rapporterne har ikke medtaget målingernes rådata. Det er derfor efter forvaltningens vurdering ikke muligt at vurdere årsagen til de ændringer, der konstateres.

Som der er beskrevet i det ovenstående, så har rådata været tilgængelig i skyen siden projektet start og også tilgængelig for kommunen. Se også erklæring fra Lars Gjedde, CKE.

Bilag 2

Resultater af Københavns Kommunes undersøgelse af indholdet af fotokatalytisk materiale i forsøget på Jagtvej, Nørrebro

Målemetoden som Københavns kommune har anvendt til at vurdere holdbarheden af den fotokatalytiske coating er ikke anvendelig og vi må på det kraftigste anmode om, at hele ansnittet omkring holdbarheden af belægningen fjernes fra notatet sammen med de konklusioner, der ligger op af denne analyse. Photocat forbeholder sig retten til at komme tilbage til dette punkt og metoden. Analysen er sendt til 3. parts karakteriseringseksperter, som vil komme med en uvildig erklæring omkring dette.

Vi hæfter os ved, at der anvendes et mikroprobe-instrument til at detektere TiO_2 i overfalden. Et apparat som normalt anvendes til sporstofanalyse. Selve målemetoden og beskrivelsen heraf er mangelfuld. Det er ikke muligt at gennemskue, hvordan prøvehåndteringen har været og hvilken standard, der er fulgt. Der refereres til en intern DTI standard, som ikke er offentligt tilgængeligt.

Det vi bl.a. mangler svar på er, om der er anvendt prøverotation eller andet, så der er en midling af bestrålingen ud over et større område, eller om analysen de facto konkluderer en holdbarhed ud fra $\varnothing 0,1$ mm statiske arealer. Vi finder det dybt kritisabelt, hvis analysen bruger et så lille areal som repræsentativt for den fotokatalytiske belægning på 3000 m². Hvordan er I sikker på, at I har ramt den fotokatalytiske belægning med så lille areal og så få prøver? Og at det er et repræsentativt område der analyseres på? Hvordan ser prøvetagningsstatistikken ud?

Vi mangler også en beskrivelse af prøveforberedelsen. Hvad menes med "Grundet højde på prøverne blev prøverne neddelte på Teknologisk Instituts asfaltlaboratorium". Hvilket tykkelse og hvordan. Er der på nogen måde sket en kontaminering af overfladen ved denne neddeling? Er der sket en homogenisering af den fotokatalytiske coating ud i en væsentlig større masse i denne forbehandling. Det er essentielt, at overfladen bevares intakt.

Endelig så bliver vi nødt til at forkaste jeres måde at vurdere holdbarhed ud fra detektionsgrænsen på udstyret. I rapporten anføres en detektionsgrænse på 0,5 %, men indholdet af den fotokatalytiske belægninger ligger under denne detektionsgrænse, hvilket betyder, at denne analysemetode ikke kan anvendes til formålet.

Hvis vi tager udgangspunkt i LCA artiklen omhandlende den fotokatalytiske asfalt belægning, så har vi en 3.5 wt% TiO_2 opløsning. Der blev påført 100 g/m², dvs. 3.5 g/m² TiO_2 , på Jagtvej. NCC oplyser, at 1 cm tyk asfalt vejer 23.5 kg/m², hvilket giver ca. 10 kg/m², hvis vi antager, at I har brugt en 2 mm tyk prøve til EDXRF (det angives ikke). Det giver en koncentration af TiO_2 på 0.035 wt %, dvs. langt under grænseværdien på apparatet.

Texas A&M Transportation Institute udarbejdede i 2018 en analyse af fotokatalytisk asfalt. Men en rigtig høj NO_x aktivitet, målte de indholdet af TiO_2 i prøverne med XRF til ca. 1000 ppm - altså 0.1 % - igen under detektionsgrænsen på apparatet anvendt i notatet.

Vi mangler også svar i analysen på hvor meget TiO_2 , der er i reference asfalten. Der er udviklet meget i bl.a. at tilføje TiO_2 i bindemidlet i asfalt. Så potentielt er der allerede i TiO_2 i reference asfalten. Vi mangler en uddybende forklaring på, hvordan man håndterer dette i de anvendte analyser.

Det er derfor tydeligt, at denne holdbarhedsanalyse er udarbejdet på

Bilag 2

baggrund af en analysemetode, som ikke er anvendelig. Vi må derfor på det kraftigste anmode om, at al analyse og konklusion i notatet som refererer til denne analyse bliver udeladt fra notatet.

Herunder afrapporteres den undersøgelse, som Københavns Kommune har gennemført på forsøgsområdet på Nørrebro på og ved Jagtvej mhp. at finde indholdet af fotokatalytisk materiale i udvalgte asfaltprøver. Prøverne er taget i starten af forsøgsperioden og ved afslutningen.

Der er udtaget prøver i to omgange, henholdsvis den 25. november 2021 (svarende til ca. ½ år efter påføring af NOxOFF) og den 7. juni 2022 svarende til ca. 1 år efter påføringen fandt sted.

Placering af forsøgsområdet samt de 6 prøvetagningspunkter er angivet på kort i nedenstående bilag 1A, 1B og 1C. Som det ses af kortene, er prøverne 2, 3, 4 og 5 udtaget indenfor forsøgsområdet, mens prøverne 1 og 6 er udtaget udenfor området som referenceprøver. Prøvetagningsstederne kan betragtes som identiske, idet de blev udtaget i umiddelbar nærhed af hinanden. Laboratorieanalyserne er foretaget af Teknologisk Institut ved Aarhus Universitet. Analyserapporterne er vedlagt sidst i dette notat.

De udtagne prøver er analyseret for TiO₂ (titanoxid), som er den aktive komponent i NOxOFF.

Af nedenstående tabel ses resultaterne af de foretagne analyser.

Prøve	TiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)
Dato	25.11.21	07.06.22
1	<LOD - 0,7	0,6
2	1,5 - 7,9	<LOD
3	0,9 - 5,1	0,8 - 1,2
4	<LOD - 0,6	<LOD
5	0,6 - 0,9	<LOD
6	<LOD	<LOD



<LOD: Mindre end detektionsgrænsen (0,5 %)

Det ses af tabellen, at der for den ene af de to prøver, som er udtaget udenfor forsøgsområdet, er påvist et indhold af TiO₂ i intervallet fra under detektionsgrænsen til 0,7% i den første af prøverne og på 0,6 % i prøven udtaget efter forsøgsperiodens udløb. I den anden af prøverne, som blev udtaget udenfor forsøgsområdet, blev der ikke påvist indhold af TiO₂.

Hvad angår de fire prøver, som er udtaget indenfor forsøgsområdet, blev der ved den første prøvetagning påvist indhold af TiO₂ i alle prøverne på niveauer i intervallerne <LOD-0,6 til 1,5-7,9 %. Ved den seneste prøveudtagning er der kun påvist indhold af TiO₂ i den ene af prøverne, og her er indhold reduceret i forhold til den første måling, der blev lavet.

Bilag 2



-  Fortov / beton
-  Vej eller cykelsti / asfalt

NØRREBRO PARK SKOLE
Nørrebro
Påført NOxOFF
BILAG 1A



Bilag 2



① Boring

NØRREBRO PARK SKOLE
Nørrebro
1. Prøvetagning
BILAG 1B



Bilag 2



① Boring

NØRREBRO PARK SKOLE
Nørrebro
2. Prøvetagning
BILAG 1C



5/1

LOJ-14067

25.11.21

Analyserapport

Rapportnummer:
111739-1



TEKNOLOGISK
INSTITUT

Kongsvang Allé 29
DK-8000 Aarhus C
+45 72 20 20 00
info@teknologisk.dk
www.teknologisk.dk

Side 1 af 3
Init: EKRA/A71
Opgavenr.: 111739
Antal bilag: 0

Rekvirent:	Luft og Sensorteknologi
Emne:	Analyse af asfaltprøver for TiO_2 ved EDXRF
Udtagning:	Rekvirenten oplyser at have udtaget prøven. Prøven er fremsendt af rekvirenten og modtaget på Teknologisk Institut den 1. december 2021.
Periode:	Analysen er gennemført fra 1. december 2021 til 16. december 2021.
Procedure:	Anvendte metoder er beskrevet i afsnittet om analysemetoder på side 3.
Resultat:	Resultatet af analysen fremgår af side 2.
Vilkår:	Analysen er udført i henhold til internationale krav (ISO/IEC 17025:2017) og i henhold til Teknologisk Instituts almindelige vilkår. Analyseresultaterne gælder udelukkende for det analyserede materiale. Analyserapporten må kun gengives i uddrag, hvis Teknologisk Institut skriftligt har godkendt uddraget.
Sted:	Teknologisk Institut, Aarhus, Miljøteknologi
Underskrift:	Dette dokument er kun gyldigt med digital signatur fra Teknologisk Institut. Udstedelsesdato fremgår af den digitale signatur. Bente Krabbe Specialist



DIGITALT SIGNEDT DOKUMENT

16. december 2021

TEKNOLOGISK INSTITUT



Indledning

Det oplyses at 6 asfaltprøver modtaget til analyse er blevet overfladebehandlet med Titaniumdioxid (TiO_2). Overfladen ønskes undersøgt med EDX/RF-analyse for TiO_2 . En underside blev til sammenligning undersøgt for TiO_2 , hvor der ikke forventes at være behandlet med TiO_2 .

Prøvemærkning

Laboratoriemærke	Referencemærke
111739-1	1
111739-2	2
111739-3	3
111739-4	4
111739-5	5
111739-6	6

Resultater

Laboratoriemærke	TiO_2 [%]
111739-1	<LOD - 0,7
111739-2	1,0 - 2,8
111739-3	0,9 - 5,1
111739-4	<LOD - 0,6
111739-5	<LOD - 1,0
111739-6	0,6 - 0,9
underside	<LOD

<LOD: Mindre end detektionsgrænsen



Analysemetode

Bestemmelse af TiO_2 ved μ -probe EDXRF

Prøven blev analyseret ved energidispersiv mikroprobe-røntgenfluorescens (EDXRF) på instrumentet EDAX Eagle III. Diameteren på det undersøgte område er 100 μm . 3 mørke områder blev undersøgt for hver prøve. Analysedybden er matrix- og grundstofafhængig. Grundstoffer med højere atomnummer end neon (Ti) kan direkte ses. Analysen er sem kvantitativ. De målte indhold er relative til det totale detekterede indhold.

Prøverne er analyseret efter Teknologisk Instituts metode: UA-291

Detektionsgrænse: 0,5 %

Usikkerhed: 10 %RSD

Grundet højde på prøverne, blev prøverne nedbet ved Teknologisk Instituts Asfaltlaboratorium

Bemærkninger

Der ses varierende mængde af TiO_2 på op til 7,9 % på oversiden af de undersøgte områder af prøverne. Der findes ikke TiO_2 på undersiden af det undersøgte område for prøve 111739-6.

UDTAGET 07-06-22

Analyserapport

Rapportnummer:
143647-1



TEKNOLOGISK
INSTITUT

Kongens Lyngby A-lé 29
DK-8000 Aarhus C
+45 77 20 20 00
info@teknologisk.dk
www.teknologisk.dk

Side 1 af 2
Init: BKRA/SRV
Opgavenr.: 143647
Antal bilag: 0

Rekvirent:	Telit og Sensorteknologi
Emne:	Analyse af asfaltprøver ved EDXRF
Udtagning:	Rekvirenten oplyser at have udtaget prøven. Prøven er fremsendt af rekvirenten og modtaget på Teknologisk Institut den 14. juni 2022.
Periode:	Analysen er gennemført fra 13. juni 2022 til 24. juni 2022.
Procedure:	Anvendte metoder er beskrevet i afsnittet om analysemetoder på side 2.
Resultat:	Resultatet af analysen fremgår af side 2.
Vilkår:	Analysen er udført i henhold til internationale krav (ISO/IEC 17025:2017) og i henhold til Teknologisk Instituts almindelige vilkår. Analyseresultaterne gælder udelukkende for det analyserede materiale. Analyserapporten må kun gengives i uddrag, hvis Teknologisk Institut skriftligt har godkendt uddraget.
Sted:	Teknologisk Institut, Aarhus, Miljøteknologi
Underskrift:	Dette dokument er kun gyldigt med digital signatur fra Teknologisk Institut. Lidstedsesdato fremgår af den digitale signatur. Bente Krabbe Specialist



Indledning

Seks prøver af asfalt blev modtaget til analyse. Overfladen af prøverne blev analyseret for TiO_2 ved EDXRF-analyse. 3 områder af hver prøve blev analyseret, et interval af TiO_2 i de 3 områder rapporteres.

Prøvemærkning

Laboratiemærke	Rekvirentmærke
143647-1	1
143647-2	2
143647-3	3
143647-4	4
143647-5	5
143647-6	6

Resultater

Laboratiemærke	TiO_2 [%]
143647-1 ^A	0,6
143647-2	<LOD
143647-3	0,8 - 1,2
143647-4	<LOD
143647-5	<LOD
143647-6	<LOD

<LOD: Mindre end detektionsgrænsen

^A For prøve 143647-1 blev TiO_2 beregnet i alle de 3 undersøgte områder.

Analysemetode

Bestemmelse af TiO_2 ved μ -probe EDXRF

Prøven blev analyseret ved energidispersiv mikroprobe-røntgenfluorescens (EDXRF) på instrumentet ED4X Eagle III. Diameteren på det undersøgte område er 100 μ m. Analysedybden er matrix- og grundstofafhængig. Grundstoffer med højere atomnummer end neon (10) kan detekteres. Analysen er semikvantitativ.

Prøverne er analyseret efter Teknologisk Instituts metode: UA-291

Detektionsgrænse: 0,5%

Usikkerhed: Likend

Bilag 3 Litteraturliste

Litteratur, som er gennemgået i forbindelse med projektforsløbet og som ligger til grund for konklusionerne i notatet.

1. Assessment of the air quality after the execution of the photocatalytic structures, DTI, 30.10.2015
2. NO_x-reducerende belægninger, Vurdering af rapport fra Photocat om fotokatalytisk belægning på 2 parkeringspladser i Roskilde, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, 04.05.2018
3. Visible LIGHT Active PhotoCATalytic Concretes for Air pollution Treatment, EU, 30.10.2014
4. Titandioxid, datablad, Miljøstyrelsen, december 1996
5. Hovedrapportvurdering af luft og støj, Kortlægning og virkemiddelkatalog, Cowi, April 2018
6. Frederiksberg Kommune, Referat til møde i By- og Miljøudvalg, 19.08.2019
7. Real-life Field Studies of the NO_x Removing Properties of Photocatalytic Surfaces in Roskilde and Copenhagen Airport, Denmark, Photocat A/S, Journal of Photocatalysis, 2020
8. Removing NO_x Pollution by Photocatalytic Building Materials in Real-Life: Evaluation of Existing Field Studies, Photocat A/S, Department of Engineering, Aarhus University, Journal of Photocatalysis, 2019
9. Miljøprojekt med fokus på Nox-forurening på Skt. Peder / Skt. Ols Stræde Parkeringsplads og Bønnelyckes Parkeringsplads, Afslutningsrapport, Photocat A/S, 15.02.2018
10. Virkemiddelkatalog for begrænsning af luftforurening i Frederiksberg Kommune, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 2020
11. Ren luft i København med fotokatalytiske belægninger, 4 kvartalsrapporter, Photocat A/S, 2021/22
12. Helbredseffekter og eksterne omkostninger af luftforurening i Københavns Kommune, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 2020
13. Strategi for ren luft – 2030, Frederiksberg Kommune, Juli 2021
14. Effekt for luftkvaliteten af fotokatalytiske belægninger, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 2021 (Vedlagt næste side)
15. Luftforurening i København | Københavns Kommunes hjemmeside (kk.dk)
16. Bisinella, V. et al. (2021) Environmental Profile of NO_x Reduction by a Photocatalytic Surface Coating and a Vehicle Catalytic Converter. Journal of Environmental Protection, 12, 590-623.
17. Luften på din vej, <https://mst.dk/service/nyheder/nyhedsarkiv/2021/maj/se-luftkvaliteten-paa-din-vej/>



EFFEKT FOR LUFTKVALITETEN AF FOTOKATALYTISKE BELÆGNINGER

Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 448

2021

AU

AARHUS
UNIVERSITET

DCE - NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

EFFEKT FOR LUFTKVALITETEN AF FOTOKATALYTISKE BELÆGNINGER

Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 448

2021

Louise Bøge Frederickson^{1,2,4}

Hugo Savill Russell^{1,2,4}

Ole Hertel^{3,2}

Thomas Ellermann¹

Steen Solvang Jensen¹

¹Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab

²Aarhus Universitet, Danish Big Data Centre for Environment and Health (BERTHA)

³Aarhus Universitet, Institut for Bioscience

⁴AirLabs, Danmark

Datablad

Serietitel og nummer: Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 448

Kategori: Rådgivningsrapporter

Titel: Effekt for luftkvaliteten af fotokatalytiske belægninger

Forfattere: Louise Bøge Frederickson^{1,2,4}, Hugo Savill Russell^{1,2,4}, Ole Hertel^{3,2}, Thomas Ellermann¹, Steen Solvang Jensen¹

Institutioner: ¹Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab. ²Aarhus Universitet, Danish Big Data Centre for Environment and Health (BERTHA). ³Aarhus Universitet, Institut for Bioscience. ⁴AirLabs, Danmark

Udgiver: Aarhus Universitet, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi ©

URL: <http://dce.au.dk>

Udgivelsesår: Juni 2021

Redaktion afsluttet: Juni 2021

Faglig kommentering: Matthias Ketzler

Kvalitetssikring, DCE: Vibeke Vestergaard

Sproglig kvalitetssikring: Vibeke Vestergaard

Finansiel støtte: DCE

Bedes citeret: Frederickson, L. B., Russell H. S., Hertel, O., Ellermann, T., Jensen S. S. 2021. Effekt for luftkvaliteten af fotokatalytiske belægninger. Aarhus Universitet, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, 58 s. - Videnskabelig rapport nr. 448
<http://dce2.au.dk/pub/SR448.pdf>

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse

Sammenfatning: Denne rapport sammenfatter et videnskabeligt grundlag for vurdering af fotokatalytiske belægningers effekt for luftkvaliteten af kvælstofdioxid (NO₂) med udgangspunkt i publicerede internationale artikler. Rapporten skaber et opdateret videnskabeligt grundlag for rådgivning af myndigheder om fotokatalytiske belægningers effekt for luftkvaliteten, som en del af virkemidler over for reduktion af luftforurening.

Emneord: Fotokatalyse, belægning, luftkvalitet, kvælstofdioxid, effekt, litteraturstudie.

Layout: Majbritt Ulrich

Foto forside: Colourbox

ISBN: 978-87-7156-602-4

ISSN (elektronisk): 2244-9981

Sideantal: 58

Internetversion: Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) som

<http://dce2.au.dk/pub/SR448.pdf>

Indhold

Forord	4
Forkortelser	5
1 Sammenfatning	6
1.1 Baggrund og formål	6
1.2 Metode	7
1.3 Effekten af fotokatalytiske belægninger til luftrensning	8
1.4 Fotokatalytiske belægninger som virkemiddel til luftrensning	10
2 Summary	12
2.1 Background and purpose	12
2.2 Method	13
2.3 The effect of photocatalytic coatings for air purification	14
2.4 Photocatalytic coatings as a tool for air purification	16
3 Metode	18
4 Fotokatalytisk reduktion	19
4.1 Baggrund for fotokatalytisk reduktion	19
4.2 Princippet i fotokatalytisk reduktion	20
5 Effekter af katalytisk reduktion	23
5.1 Laboriestudier	23
5.1.1 Fysiske parametre	24
5.1.2 Forbedringer af de fotokatalytiske materialer	26
5.1.3 Holdbarheden af fotokatalytisk effekt	28
5.2 Feltstudier	30
5.2.1 Horisontale overflader	31
5.2.2 Vertikale overflader	34
5.2.3 Halvlukkede områder	36
6 Diskussion	39
6.1 Opsummering af feltstudier	39
6.1.1 Horisontale overflader	39
6.1.2 Vertikale overflader	40
6.1.3 Halvlukkede områder	41
6.2 Sammenligning af feltstudier	42
6.3 Overgangen fra laboriestudier til feltstudier	44
6.4 Selektivitet	45
6.5 Fysiske parameter	46
6.6 Holdbarheden af den fotokatalytiske effekt	48
6.7 Effektiviteten til luftrensning	49
7 Referencer	50

Forord

Formålet med denne rapport er at sammenfatte et videnskabeligt grundlag for vurdering af fotokatalytiske belægningsers effekt for luftkvaliteten af kvælstofdioxid (NO₂) med udgangspunkt i gennemgang af publicerede internationale artikler. Rapporten skaber et opdateret videnskabeligt grundlag for rådgivning af myndigheder om fotokatalytiske belægningsers effekt for luftkvaliteten, som en del af virkemidler over for reduktion af luftforurening.

Målgruppen for rapporten er myndigheder, industri og forskningsverdenen med interesse for dette område, men også den interesserede borger og interesseorganisationer inden for miljø.

Rapporten er udarbejdet af DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, Aarhus Universitet.

Forkortelser

C	Kulstof
CO ₂	Kuldioxid
HO ₂	Hydroperoxyradikal
HONO	Salpetersyrling
I	Lysintensitet
NO	Kvælstofmonooxid
NO ₂	Kvælstofdioxid
NO _x	Kvæstofoxider bestående af NO og NO ₂
NO _y	Kvæstofoxider bestående af NO _x og deres reaktionsprodukter
O ₃	Ozon
OA/V	Overfladeareal til volumenforhold
PM _{2,5}	Partikler med en diameter under 2,5 µm
ppm	Milliontedele
ppb	Milliardtedel
RF	Relativ fugtighed
SA/V	Surface area to volume ratio
SO ₂	Svovldioxid
T	Temperatur
TiO ₂	Titaniumdioxid
UV	Ultraviolet
VH	Vindhastighed
VOC	Flygtig organisk forbindelse
VR	Vindretning

1 Sammenfatning

1.1 Baggrund og formål

Luftforurening har signifikante negative effekter på menneskers helbred og velbefindende, og dette har væsentlige samfundsøkonomiske konsekvenser, ligesom luftforureningen har negative effekter på miljøet.

Det samlede antal tilfælde af for tidlige dødsfald, som følge af luftforurening er beregnet til omkring 4.600 tilfælde i Danmark i 2019 (Ellermann et al., 2021). Helbredseffekten af eksponering for kvælstofdioxid (NO₂) resulterer i omkring 360 tilfælde af for tidlige dødsfald, og udgør således knap 8% af alle luftforureningsrelaterede for tidlige dødsfald (Ellermann et al., 2021).

Der er opstillet grænseværdier for NO₂, hvor grænseværdien for årsmiddelværdien frem til 2016 var overskredet på målestationer i trafikerede gader i København. Siden 2016 har der ikke været målt overskridelser og i 2019 lå årsmiddelværdien omkring 20% under grænseværdien (Ellermann et al., 2021).

En mulig løsning til at forbedre luftkvaliteten i byerne er fotokatalytisk reduktion af kvælstofoxider (NO_x). Det aktive stof i fotokatalytisk reduktion er titanium dioxid (TiO₂) som indlejret eller påført belægninger kan omdanne NO_x til nitrat i en katalytisk proces. Nitrat er et fast stof, som afsættes på belægningen og udvaskes ved nedbør.

Brugen af fotokatalytiske overflader er et eksempel på et virkemiddel, som reducerer forureningen i luften. Det er derfor et virkemiddel, der ikke er kildebaseret, dvs. et virkemiddel, som ikke reducerer selve emissionen fra f.eks. en bil, men i stedet efterfølgende reducerer indholdet i udendørsluft (Jensen et al., 2020).

Kvælstofoxider består af kvælstofmonooxid (NO) og NO₂, hvor NO₂ udgør den helbredsskadelige komponent. I udeluften indgår NO i en ligevægt med ozon (O₃) og NO₂ under indflydelse af solindstråling og temperatur. NO kan således omdannes til NO₂ i reaktion med O₃ (Reaktion 1), og NO₂ kan via fotolyse deles i NO og et frit iltatom (O) (Reaktion 2), hvorefter O₃ også gendannes via reaktion mellem O og luftens ilt, O₂ (Reaktion 3) (Stockwell et al., 2012).



I et gaderum med udledninger af NO_x fra trafikken vil omkring 10-15% af NO_x-udledningerne være i form af NO₂ og resten NO (Carslaw et al., 2016). Tilstedeværelse af O₃ vil omdanne en del af den udledte NO til NO₂. I relativt stærkt trafikerede gader var denne omdannelse til NO₂ tidligere begrænset af tilstedeværelsen af O₃, således at meget NO ikke blev omdannet til NO₂. Tidligere har det således været sådan, at i forhold til at reducere NO₂ i udeluften i byer var fotokatalytiske belægningers evne til at reducere NO₂ derfor langt vigtigere end deres evne til at føre til reduktion af NO. Når dette ikke længere

gør sig gældende, så skyldes det, at NO_x -koncentrationerne i de danske byer efterhånden er reduceret tilstrækkeligt meget til, at der som oftest er tilstrækkeligt med O_3 i luften til at omdanne den udledte NO fra trafikken i bygaden til NO_2 . Dette betyder, at reduktioner i NO også vil føre til reduktion i NO_2 i de fleste tilfælde.

NO_x omdannes med tiden i atmosfæren til salpetersyre og ender som nitrat på partikelform. Det sker ved, at salpetersyre optages på overfladen af eksisterende partikler i atmosfæren, eller det sker ved reaktioner i gasfase mellem salpetersyre og ammoniak. Nitrat er indeholdt i en stor del af luftens partikler med en diameter under $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$), og $\text{PM}_{2,5}$ udgør det største bidrag til de samlede helbredseffekter af luftforurening. Da omdannelsen fra luftforurening på gasform til partikler i atmosfæren tager tid, vil udledning af NO_x i f.eks. en by føre til dannelse af nitrat langt fra byen, og tilsvarende vil en reduktion af NO_x i byen ikke føre til reduktion i helbredseffekter relateret til partikler i selve byen, men derimod langt fra byen, hvor udledningerne fandt sted; det kan f.eks. være i andre byer. Til gengæld betyder en nedgang i lokal NO_2 naturligvis en reduktion i helbredseffekter relateret til NO_2 . I forhold til storskalaeffekter (dvs. effekter der ses på en stor geografisk skala – for eksempel på europæiske plan), så bidrager NO_x ligeledes til dannelsen af O_3 i atmosfæren, og også O_3 medfører helbredseffekter. Det er dog relativt komplekst, da udledningerne af NO_x også reducerer O_3 i selve byen, hvor udledningerne finder sted.

Den potentielle effekt af fotokatalytiske belægnings er således reduktion af NO_x i udeluft i gader og byer, og reduktion af $\text{PM}_{2,5}$ på større geografisk skala.

Der er udført mange studier omhandlende effekten af fotokatalytiske belægnings, men resultaterne er modstridende, og der er stadig mange ubesvarede spørgsmål. Denne rapport giver en sammenfatning af resultaterne fra videnskabelige artikler, som har undersøgt effekten af fotokatalytiske belægnings. Der er i dette arbejde primært fokuseret på feltstudier, hvor resultaterne er brugt til at vurdere fotokatalytiske belægningers effekt for luftkvaliteten.

Resultaterne er også afrapporteret i en review-artikel, som er udgivet i et internationalt anerkendt tidsskrift ([Russell et al., 2021](#)).

1.2 Metode

For at vurdere effekten af fotokatalytiske belægnings er der udført en omfattende litteratursøgning. Videnskabelige artikler er identificeret i *Web of Science* og *Scopus* fra 2005 og frem til 2020 ved direkte søgninger på nøgleordene: "photocatalytic surfaces", "photocatalytic materials", "ambient air", " NO_x removal", og " TiO_2 ". Endvidere er der lavet en gennemgang af publikationslisterne for udvalgte forfattere, som har arbejdet inden for området, og referencelisterne fra en række nøgleartikler er gennemgået. De undersøgte artikler er opdelt i to overordnede kategorier; laboratoriestudier og feltstudier. Derefter er studierne opdelt efter deres hovedfokus inden for følgende kategorier:

Laboratoriestudier som undersøger:

- Forbedringer af de fotokatalytiske materialer
- Fysiske parametres indvirkning på den fotokatalytiske effektivitet
- Holdbarheden af det fotokatalytiske materiale og dets effekt

Feltstudier som undersøger effekt for luftkvaliteten af følgende:

- Fotokatalytiske belægninger på horisontale overflader (f.eks. vej og fortov)
- Fotokatalytiske belægninger på vertikale overflader (f.eks. husfacader)
- Fotokatalytiske belægninger i halvlukkede områder (f.eks. tunneler og parkeringshuse)

I denne rapport er hovedfokus på feltstudierne, da målet er at vurdere effekten for luftkvaliteten af fotokatalytiske belægninger i den virkelige verden i udemiljøet. Dette er i modsætning til laboratoriestudierne, som hovedsagligt er udført under forhold, som er urealistiske for de virkelige udendørsmiljøer.

Rapporten er således baseret på 115 videnskabelige artikler, som behandler laboratoriestudier, feltstudier, beregningsstudier, review-artikler samt studier, der kombinerer alt det førnævnte.

1.3 Effekten af fotokatalytiske belægninger til luftrensning

Fotokatalytiske materialer og belægninger er et aktivt forskningsområde, hvor forbedringer af selektiviteten og aktiviteten fortsat undersøges. Feltundersøgelser giver meget forskellige resultater for de fotokatalytiske belægningers effekt på luftkvaliteten. Mange studier har observeret ubetydelige reduktioner af NO_x , mens andre men færre studier observerede op til 80% reduktion i koncentrationen af NO_x i luften i umiddelbar nærhed til den fotokatalytiske belægning. Under realistiske, standardiserede betingelser viser de tilgængelige feltundersøgelser, at fotokatalytiske materialer anvendt i et gaderum kan sammenstilles til at have en øvre grænse på omkring 4% fjernelseseffektivitet i dagstimerne og 2% eller mindre, hvis døgn gennemsnit betragtes.

Studierne har generelt vist, at de fotokatalytiske materialer reducerer NO mere effektivt end NO_2 . Når alle faktorer er overvejet, er der ikke overbevisende resultater, som dokumenterer en betydelig fjernelse af NO_2 . Studierne, som rapporterer en reduktion af NO_x , er oftest drevet af reduktionen af NO og ikke reduktionen af det mere skadelige NO_2 . Derudover er det vist i mange studier, at brugen af umodificeret TiO_2 , for eksempel referencematerialer P25 (Evonik Degussa), typisk vil resultere i en produktion af NO_2 , når NO introduceres på overfladen. Dette er også bekræftet i feltstudier, for eksempel i Folli et al. (2015), hvor den samlede NO_x -reduktion var 30%, mens der sås ubetydelige ændringer i NO_2 -koncentrationen.

Et afgørende punkt i forbindelse med vurderingen af effekten af de fotokatalytiske materialer er holdbarheden af den fotokatalytiske effekt. Holdbarheden af effekten er undersøgt, men mange af holdbarhedsstudierne kvantificerer ikke tydelige ændringer i effekt over tid eller eksponering, i stedet vises kun 'en vis fjernelse' efter en længere eksponeringsperiode. Fra de tilgængelige undersøgelser, som foretager kvantitative sammenligninger af ydeevne før og efter eksponering for NO_x i laboratoriet eller før og efter installation i felten, er det klart, at holdbarheden er et problem for de fotokatalytiske materialer. Det er vist, at deres levetid er i størrelsesordenen måneder snarere end år, og i nogle tilfælde dage. Der er kortsigtede tab af ydeevnen, hvilket hovedsagligt er på grund af nitratoptygning, hvilket dog er delvis reversibelt, f.eks. gennem udvaskning med nedbør eller vejrensning. Der er også langsigtede, irreversible tab på grund af slid og forgiftning. Forgiftning refererer til, at forskellige kemiske forbindelser forårsager permanent skade, og dermed forhindrer det fotokatalytiske materiale i at fungere korrekt.

Der er generelt stor usikkerhed omkring ydeevnen af fotokatalytiske materialer på tværs af de undersøgte feltstudier. Dette kan delvist tilskrives manglen på standardiserede protokoller og brugen af forskellige fotokatalytiske materialer og underliggende materialer. Ud fra de undersøgte studier er der ikke tilstrækkelig dokumentation for at de fotokatalytiske materialer kan give en langsigtet effekt til forbedringen af luftkvaliteten mht. reduktion af NO_x i udendørsmiljøer. Dette er grundet usikkerheder omhandlende:

- Overfladen skal være tilstrækkelig aktiv under udendørsbetingelser til kontinuerligt at kunne reducere koncentrationen af NO_x. Udendørsbetingelserne kan inkludere høj relativ fugtighed, lave koncentrationsniveauer af forureningskomponenterne, høj vindhastighed og lave lysintensiteter, som er ugunstige forhold for fotokatalytisk reduktion af NO_x.
- Overfladens holdbarhed er tilstrækkelig til at modstå udendørsbetingelser uden at miste betydelige tab af fotokatalytisk aktivitet.
- Overfladearealet til volumen forholdet er tilstrækkeligt stort, så nok luft kommer i kontakt med overfladen, og dermed sikrer en betydelig NO_x reduktion.
- Den fotokatalytiske proces danner ikke biprodukter, som potentielt kunne forværre luftkvaliteten.

Årsagen til de blandende resultater er til dels manglen på protokol eller standardisering af feltundersøgelserne. Derfor er studierne vanskelige at sammenligne, da mange er udført med forskellige metoder og forskellige materialer med eller uden modificeringer. De væsentligste forskelle er:

- Afstanden fra det fotokatalytiske materiale og det område, hvor luftkoncentrationerne måles
- Forskellige fotokatalytiske overflader og materialer
- Længden af undersøgelsen og tidsopløsning
- Overfladeareal til volumen forholdet på prøvestedet
- Meteorologiske forhold
- Fejl i metode, for eksempel ved at sammenligne et 'aktivt' område med et kontrolområdet, hvor områderne ikke er direkte sammenlignelige

Nyere laboratoriestudier er mere direkte sammenlignelige, da de er udført ud fra de samme ISO-protokoller. Omtrent halvdelen af de undersøgte laboratoriestudier er udført under en ISO-protokol, hvor resten er udført under en lang række forskellige test- og kvantificeringsmetoder, som gør dem vanskelige at sammenligne. Det skal dog nævnes, at ISO-protokollen ikke er optimal for feltstudier, da den tager udgangspunkt i en startkoncentration på 1 ppm NO, hvilket er urealistisk for udendørsbetingelser, hvor NO koncentrationen er langt lavere (typisk 10 til 50 ppb), dvs. en faktor 100 til 20 lavere. Hvis nøjagtige, standardiserede felttestninger bliver udført med nye og forbedrede materialer, så er der større sandsynlighed for, at implementering af fotokatalytiske overflader i bymiljøet vil kunne foretages ud fra en konsensus om den effekt de fotokatalytiske belægninger kan have på luftkvaliteten.

Det er vist i både laboratorie- og feltstudier, at fysiske parametre som temperatur, relativ fugtighed, lysstyrke og luftstrømning/vindhastighed har stor betydning for effektiviteten. Dette betyder, at i koldere, mere fugtige og over-

skyede klimaer eller områder med højere vindhastighed, vil de fotokatalytiske materialer være mindre effektive. Dette er meteorologiske forhold som kendetegner Danmark.

Overgangen fra at dokumentere effekt i laboratorierne til at dokumentere en effektivitet for et specifikt område er en kompliceret proces, da et stort antal af kendte og ukendte parametre er involveret. Derfor er der stadig brug for flere studier efter forbedrede standardiserede metoder, der udfører eksperimenterne på større skala for at demonstrere effektiviteten af materialerne under realistiske forhold, og vurderer holdbarheden af de fotokatalytiske belægnings over tid.

Yderligere problemer med de fotokatalytiske materialer er relateret til deaktivering, produktion af skadelige biprodukter (såsom salpetersyrling og O_3), frigivelse af TiO_2 -partikler og omdannelse af NO til det mere skadelige NO_2 . Mange studier har dog udviklet og undersøgt modificeringer til de fotokatalytiske materialer, så ydeevnen forbedres, herunder selektivitet, aktivitet, levetid og større absorption i det synlige lys. Det er vist, at i specifikke tilfælde f.eks. tunneller (Tabel 1.1), hvor overfladearealet til volumenforholdet er stort og UV-strålingen kan kontrolleres og forhøjes, så kan der være en reduktion af NO_x på 20% i luften i tunnelen set i forhold til før anvendelsen. Det er imidlertid også vist, at stærkt forurenede miljøer (som f.eks. en stærkt trafikeret tunnel) kan deaktivere de fotokatalytiske materialer relativt hurtigt.

Tabel 1.1. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer i tunneller og et parkeringshus. For flere detaljer se Tabel 6 i Russell et al. (2021).

Lokation	Enhed	Lysintensitet	Reduktion	OAV-forhold	REF
Umberto Tunnel, Italien	Sammenligning med målestationer i byen og koncentrationen før og efter anvendelse	UV-Vis = 20 W m ⁻²	23% (NO_x); 'reel' effekt > 50% (NO_x)	0,23 m ⁻¹	Guerrini et al. (2012)
Koningstunnel, Holland	Sammenligning mellem starten og slutningen af prøveområdet og nitrat akkumuleringsstrip	UV-A = 1,6 W m ⁻²	20% (NO)	-	Kerrod et al. (2004)
Leopold II Tunnel, Belgien	NO_x -fjernelse normeret med $NO_x:CO_2$ -forhold, sammenligning af målinger før og efter anvendelse, med og mod vinden af det aktive område og med og uden UV-lys	1 W m ⁻² (væg) 0,6 W m ⁻² (loft)	< 2% (NO_x)	0,4 m ⁻¹	Gallus et al. (2015A)
Parkeringshus, Frankrig	Forskel mellem start- og slutkoncentrationen	1 W m ⁻²	0,09 til 0,16 $\mu g m^{-2} s^{-1}$ (NO_2)	0,35 m ⁻¹	Maggos et al. (2007)

1.4 Fotokatalytiske belægnings som virkemiddel til luftrensning

Selvom der generelt rapporteres lave reduktioner af NO_x på tværs af feltstudierne, så kan fotokatalytiske belægnings ikke afskrives, da de er relativt billige af implementere.

Der er imidlertid indtil videre et grundlæggende problem ved fotokatalytiske belægnings som virkemiddel, og det er, at effekten er meget beskedent, meget varierende og først og fremmest usikker. For langt de fleste andre virkemidler er der ikke samme usikkerhed i forhold til, hvor stor effekten af virkemidlet er.

Endelig er der stor usikkerhed om, hvor holdbar en given reducerende NO_x-effekt er over længere tid, hvilket har praktisk betydning for anvendelse af virkemidlet, og vurdering af betydningen for helbredseffekter og afledt effekt på samfundsøkonomien.

I forbindelse med en vurdering af anvendelsen af fotokatalytiske belægninger som virkemidler, bør teknologien sammenlignes med andre metoder til at forbedre luftkvaliteten i bymiljøet. Nogle af de ting, der bør afvejes, er følgende:

- En fordel ved fotokatalytiske belægninger i forhold til mange andre virkemidler er, at de kan implementeres relativt hurtigt, hvor de fleste andre virkemidler tager længere tid at implementere. Det er til gengæld problemet med holdbarheden af effekten af de fotokatalytiske virkemidler, hvilket der ikke er for de fleste andre typer af virkemidler.
- Fotokatalytiske belægninger har potentiale til at reducere NO_x i et gaderum, men reducerer ikke drivhusgasser som CO₂, som f.eks. andre virkemidler, som elektrificering af vejtransport gør. Dette kan tale til fordel for anvendelse af andre virkemidler frem for fotokatalytiske belægninger, hvis både luftforurening og klima skal adresseres.

Alt i alt vurderes det, at der i dag ikke foreligger et konsistent vidensgrundlag, som dokumenterer, at katalytiske belægninger kan anses som effektivt virkemiddel til forbedring af luftkvaliteten af NO_x i udemiljøet.

Fremtidig forskning bør fokusere på forbedring af effektiviteten af de fotokatalytiske belægninger over for både NO og NO₂, samt holdbarheden af effekten. Endvidere bør der fokuseres på at udvikle laboratoriemetoder, som kommer så tæt på forholdene i udemiljøet som muligt, således at det bliver muligt ud fra disse at give realistiske vurderinger af effekten i udemiljøet. Derudover bør der udvikles modeller, som kan vurdere effekten af fotokatalytiske belægninger i forskellige udemiljøer.

2 Summary

2.1 Background and purpose

Air pollution has significant negative effects on human health, environment, and well-being, having significant socio-economic consequences. The total number of cases of premature deaths due to air pollution is estimated at around 4,600 for in Denmark in 2019 (Ellermann et al., 2021). The health effects related to exposure to nitrogen dioxide (NO₂) result in approximately 360 premature deaths, which makes up almost 8% of all air pollution-related premature deaths (Ellermann et al., 2021).

Limit values have been set for NO₂, the annual average concentration limit was exceeded at measuring stations in busy streets in Copenhagen until 2016. Since 2016, no exceedances have been measured, and in 2019, the annual average value was about 20% below the limit value (Ellermann et al., 2021).

One possible solution to further improve urban air quality is photocatalytic reduction of nitrogen oxides (NO_x). The active substance in photocatalytic reduction is titanium dioxide (TiO₂), which, once embedded or applied as a coating to surfaces, can convert NO_x to nitrate in a catalytic process. Nitrate is a solid which is deposited on the coating and leached by precipitation.

The use of photocatalytic surfaces is an example of a tool that reduces air pollution. It is therefore a tool that is not source-based, i.e. it does not reduce the actual emission from e.g. a car, but instead reduces the content of outdoor air afterwards (Jensen et al., 2020).

Nitrogen oxides consist of nitrogen monoxide (NO) and NO₂, where NO₂ constitutes the harmful component to health. In the outdoor air, NO is in an equilibrium with ozone (O₃) and NO₂ under the influence of solar radiation and temperature. NO can thus be converted to NO₂ in reaction with O₃ (Reaction 1), and NO₂ can be divided via photolysis into NO and a free oxygen atom (O) (Reaction 2), after which O₃ is also recovered via reaction between O and the oxygen in the air, O₂ (Reaction 3) (Stockwell et al., 2012).



In a street with NO_x emissions from traffic, about 10-15% of NO_x emissions will be in the form of NO₂ and the rest NO (Carslaw et al., 2016). The presence of O₃ will convert part of the emitted NO to NO₂. In relatively busy streets, this conversion to NO₂ was previously limited by the presence of O₃, so that much of the NO was not converted to NO₂. In the past, it has been the case that in relation to reducing NO₂ in the outdoor air in cities, the ability of photocatalytic coatings to reduce NO₂ was therefore far more important than their ability to lead to a reduction of NO. When this no longer applies, it is because the NO_x concentrations in the Danish cities have gradually been reduced sufficiently that there is usually enough O₃ in the air to convert the emitted NO

from the traffic in the city street to NO₂. This means that reductions in NO will also lead to a reduction in NO₂ in most cases.

NO_x is converted over time in the atmosphere to nitric acid and ends up as nitrate in particulate form. This is done by nitric acid being taken up on the surface of existing particles in the atmosphere, or it is done by gas-phase reactions between nitric acid and ammonia. Nitrate is contained in a large proportion of air particles with a diameter below 2.5 μm (PM_{2.5}), and PM_{2.5} makes the largest contribution to the overall health effects of air pollution.

As the conversion from gaseous air pollution to particles in the atmosphere takes time, the emission of NO_x in e.g. a city lead to the formation of nitrate far from the city, and similarly, a reduction of NO_x in the city will not lead to a reduction in health effects related to particles in the city itself, but rather far from the city where the emissions took place; it can e.g. be in other cities. On the other hand, a decrease in local NO₂ naturally means a reduction in health effects related to NO₂.

In relation to large-scale effects, seen on a large geographical scale - for example at European level, NO_x also contributes to the formation of O₃ in the atmosphere, and O₃ also has health effects. However, it is relatively complex, as the emissions of NO_x also reduce O₃, in the city itself, where the emissions take place.

The potential effect of photocatalytic coatings is thus reduction of NO_x in outdoor air in streets and cities, and reduction of PM_{2.5} on a larger geographical scale.

Many studies have been performed on the effect of photocatalytic coatings, but the results are contradictory and there are still many unanswered questions. This report provides a summary of the results of scientific articles that have examined the effect of photocatalytic coatings. This work has primarily focused on field studies, where the results have been used to assess the effect of photocatalytic coatings on air quality.

The results are also reported in a review article published in a peer-reviewed international journal ([Russell et al., 2021](#)).

2.2 Method

To assess the effect of photocatalytic coatings, an extensive literature search has been performed. Scientific articles have been identified in the *Web of Science* and *Scopus* from 2005 to 2020 by direct searches on the keywords: "photocatalytic surfaces", "photocatalytic materials", "ambient air NO_x removal", and "TiO₂". Furthermore, the publication lists of selected authors, who has worked in the field, was reviewed as well as the reference lists from a number of key articles. The articles examined are divided into two main categories; laboratory studies and field studies. Thereafter, the studies are divided according to their main focus within the following categories:

Laboratory studies examining:

- Improvements to the photocatalytic materials
- Impact of physical parameters on photocatalytic efficiency
- The durability of the photocatalytic material and its effect

Field studies examining the effect on air quality of the following:

- Photocatalytic coatings on horizontal surfaces (e.g. streets and pavements)
- Photocatalytic coatings on vertical surfaces (e.g. walls and facades)
- Photocatalytic coatings in semi-enclosed areas (e.g. tunnels and car parks)

In this report, the main focus is on the field studies, as the goal is to assess the effect of the photocatalytic coatings on air quality in the real world, in the outdoor environment. This is in contrast to the laboratory studies, which are mainly performed under conditions that are unrealistic for real outdoor environments.

The report is thus based on 115 scientific papers, which deal with laboratory studies, field studies, computational studies, review papers and studies that combine all of the aforementioned.

2.3 The effect of photocatalytic coatings for air purification

Photocatalytic materials and coatings are an active area of research where improvements in selectivity and activity continue to be explored. Field studies give very different results for the effect of the photocatalytic coatings on air quality. Many studies have observed insignificant reductions in NO_x . In contrast, other but fewer studies observed reductions of up to 80% in the concentration of NO_x in the air near the photocatalytic coating. Under realistic, standardized conditions, the available field studies show that photocatalytic materials used in a street space can be re-evaluated to have an upper limit of about 4% removal efficiency in daytime hours and 2% or less if diurnal averages are considered.

Studies have generally shown that the photocatalytic materials reduce NO more efficiently than NO_2 . When all factors have been considered, there are no convincing results for documentation of significant NO_2 removal. The studies that report a reduction in NO_x are most often driven by the reduction in NO and not the reduction in the more harmful NO_2 . In addition, it has been shown in many studies that the use of unmodified TiO_2 , for example, reference materials P25 (Evonik Degussa), will typically result in a production of NO_2 when NO is introduced on the surface. This has also been confirmed in field studies, for example, in Folli et al. (2015), where the total NO_x reduction was 30%, while insignificant changes were seen in the NO_2 concentration.

A crucial point in assessing the effect of the photocatalytic materials is the durability of the photocatalytic effect. The durability of the effect has been studied, but many of the durability studies do not quantify clear changes in effect over time or exposure. Instead only some removal is shown after a longer exposure period. From the available studies, which make quantitative comparisons of performance before and after exposure to NO_x in the laboratory or before and after installation in the field, it is clear that durability is a problem for the photocatalytic materials. It is shown that their lifespan is in months rather than years, and in some cases days. There are short-term losses of performance, which is mainly due to nitrate buildup, which is at least partially reversible, e.g. through nitrate removal by precipitation or road cleaning. There are also long-term, irreversible losses due to wear and tear and poisoning. Poisoning refers to chemical compounds causing permanent damage, thus preventing the photocatalytic material from functioning properly.

There is generally great uncertainty about the performance of photocatalytic materials across the field studies examined. This can be partly attributed to the lack of standardized protocols and the use of various photocatalytic materials and underlying materials. Based on the studies investigated, there is insufficient evidence that the photocatalytic materials can have a long-term effect on the improvement of air quality with regard to the reduction of NO_x in outdoor environments. This is due to uncertainties regarding:

- The surface must be sufficiently active under outdoor conditions to continuously reduce the concentration of NO_x. The outdoor conditions may include high relative humidity, low concentration levels of the pollutant components, high wind speed and low light intensities, which are unfavorable conditions for photocatalytic reduction of NO_x.
- The durability of the surface is sufficient to withstand outdoor conditions without losing significant losses of photocatalytic activity.
- The surface area to volume ratio is large enough so that enough air comes into contact with the surface, thus ensuring a significant NO_x reduction.
- The photocatalytic process does not form by-products that could potentially degrade air quality.

The reason for the mixed results is partly the lack of protocol or standardization of the field studies. Therefore, the studies are difficult to compare as many are performed with different methods and different materials with or without modifications. The main differences are:

- The distance between the photocatalytic material and the area where the pollutant concentrations are measured.
- Different photocatalytic materials and surfaces.
- The length of the study and time resolution.
- Surface area to volume ratio at the test site.
- Meteorological conditions.
- Errors in method, for example, by comparing an 'active' area with a control area where the areas are not directly comparable.

Recent laboratory studies are more directly comparable as many are performed using the same ISO protocols. Approximately half of the laboratory studies examined are performed under an ISO protocol, the remainder being performed under a wide variety of test and quantification methods, which makes them difficult to compare. However, it should be mentioned that the ISO protocol is not optimal for comparison with field studies, as it is based on an initial concentration of 1 ppm NO, which is unrealistic for outdoor conditions where the NO concentration is much lower (typically 10 to 50 ppb), i.e. a factor of 100 to 20 lower. If accurate, standardized field tests are performed with new and improved materials, then it is more likely that the implementation of photocatalytic surfaces in the urban environment will be possible based on a consensus on the effect the photocatalytic coatings can have on air quality.

It has been shown in both laboratory and field studies that physical parameters such as temperature, relative humidity, solar radiation and airflow/wind speed are of great importance for efficiency. This means that in colder, more

humid and cloudy climates or areas with higher wind speeds, the photocatalytic materials will be less efficient. These are meteorological conditions that characterize Denmark.

The transition from documenting removal efficiency in laboratories to documenting efficacy for a specific area is a complicated process as a large number of known and unknown parameters are involved. Therefore, more studies are still needed that perform the experiments on a larger scale following improved standardized methods to demonstrate the effectiveness of the materials under realistic conditions, and assess the durability of the photocatalytic coatings over time.

Additional problems with the photocatalytic materials are related to deactivation, production of harmful by-products (such as nitric acid and O_3), the release of TiO_2 particles and conversion of NO to the more harmful NO_2 . However, many studies have developed and investigated modifications to the photocatalytic materials to improve performance, including selectivity, activity, longevity, and greater absorption in visible light. It has been shown that in specific cases, e.g. tunnels (Table 2.1), where the surface area to volume ratio is huge and the UV radiation can be controlled and increased, then there can be a reduction of NO_x of 20% in the air in the tunnel compared to before the application. However, it has also been shown that heavily polluted environments (such as a heavily trafficked tunnel) can deactivate the photocatalytic materials relatively quickly.

Table 2.1. Studies examining the efficiency of photocatalytic materials in tunnels and a parking garage. More details are shown in Table 6 in Russell et al. (2021).

Location	Unit	Light intensity	Reduction	SA/V ratio	REF
Umberto Tunnel, Italy	Comparison with air quality monitoring station in the city and before and after application	UV-Vis = 20 W m ⁻²	23% (NO_x); 'real' effect > 50% (NO_x)	0.23 m ⁻¹	Guerrini et al., 2012
Koningstunnel, The Netherlands	Comparison between the start and end of the test area and nitrate accumulation strips	UV-A = 1.6 W m ⁻²	20% (NO)	-	Kerrod et al., 2004
Leopold II Tunnel, Belgium	NO_x removal normalised with $NO_x:CO_2$ ratio, comparison of measurements before and after application, up and downwind of active section and in active section with UV on and off	1 W m ⁻² (wall) 0.6 W m ⁻² (ceiling)	< 2% (NO_x)	0.4 m ⁻¹	Gallus et al., 2015A
Parking house, France	Difference between start and end concentration	1 W m ⁻²	0.09 to 0.16 $\mu g m^{-2} s^{-1}$ (NO_2)	0.35 m ⁻¹	Maggos et al., 2007

2.4 Photocatalytic coatings as a tool for air purification

Although low NO_x reductions are generally reported across field studies, photocatalytic coatings cannot be depreciated as they are relatively inexpensive to implement.

So far, however, there is a fundamental problem with photocatalytic coatings as a tool, the effect is very modest, very variable and, above all, uncertain. For the vast majority of other tools, there is not the same uncertainty as to how large the effect of the tool is.

Finally, there is great uncertainty about how durable a given NO_x reducing effect is over a longer period of time, which has practical significance for using the instrument, and assessment of the significance for health effects and derived effect on the economy.

In connection with an assessment of the use of photocatalytic coatings as tools, the technology should be compared with other methods to improve the air quality in the urban environment. Some of the things that should be weighed are the following:

- An advantage of photocatalytic coatings compared to many other instruments is that they can be implemented relatively quickly, where most other instruments take longer to implement. On the other hand, there are problems with the durability of the effect of the photocatalytic agents, which is not the case for most other types of agents.
- Photocatalytic coatings have the potential to reduce NO_x in a street space but do not reduce greenhouse gases such as CO₂, whereas other means, such as electrification of road transport do. This may speak in favor of using other means rather than photocatalytic coatings if both air pollution and climate are to be addressed.

All in all, it is assessed that today there is no consistent knowledge base, which documents that catalytic coatings can be considered as an effective tool for improving the air quality of NO_x in the outdoor environment.

Future research should focus on improving the efficiency of the photocatalytic coatings against both NO and NO₂, as well as the durability of the effect. Furthermore, the focus should be on developing laboratory methods that come as close to the conditions in the outdoor environment as possible, so that it becomes possible on the basis of these to give realistic assessments of the effect in the outdoor environment. In addition, models should be developed that can assess the effect of photocatalytic coatings in different outdoor environments.

3 Metode

I det følgende beskrives den metode, som DCE har anvendt i litteratursøgningen af artikler om fotoaktive overflader til fjernelse af NO_x i udeluft. I analysen af litteraturen foretages ikke en vurdering af selve den fotokatalytiske teknologi, men alene en vurdering af dens betydning i form af fjernelse af blandt andet NO_x og eventuelt dannelse af skadelige biprodukter.

Der er en generel enighed om, at TiO₂ kan oxidere NO_x fotokatalytisk, når det exciteres af UV-lys under kontrollerede laboratorieforhold, men effektiviteten afhænger af det fotokatalytiske materiale, overfladematerialet samt de gældende testbetingelser. Derfor vil denne rapport sammenfatte nyere og relevante laboratorieundersøgelser, men hovedfokus for rapporten er resultater fra feltundersøgelser, der vedrører om overfladerne kan give betydelig NO_x-fjernelse under virkelige forhold i udemiljøer. I dette område er der ikke en generel enighed, da der af lignede studier rapporteres meget varierende fjernelseseffektiviteter, ubetydelige reduktioner af NO_x, reduktion af NO_x på over 80% ift. et kontrolområde eller stigninger i koncentrationen af NO_x efter anvendelsen af de fotokatalytiske materialer.

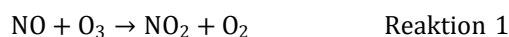
Rapporten blev udført ved først at analysere alle relaterede artikler fra *Web of Science* database fra 2017 og fremefter ved hjælp af følgende nøgleord: "photocatalytic surfaces", "photocatalytic materials", "ambient air NO_x removal" og "TiO₂". Efter analyse af artiklerne blev det konkluderet, at dette ikke indeholdt et tilstrækkeligt antal feltundersøgelser, og søgningen blev udvidet til at omfatte alle artikler fra *Web of Science* - og *Scopus*-databaser fra 2005 og frem, der matchede nøgleordene. Referencelisterne fra de udvalgte artikler, publikationslisterne fra udvalgte forfattere samt artikler, som citerede nøgleartiklerne, blev derefter gennemgået manuelt for at identificere relevante referencer. Oprindeligt var intentionen kun at anvende peer-reviewed internationale artikler, men en række citerede, relevante feltstudier er udgivet i 'grå litteratur' (afhandlinger, tekniske rapporter og konference artikler), og disse feltstudier er ligeledes blevet inddraget i analysen.

Rapportens litteraturliste omfatter 115 referencer, som behandler laboratoriestudier, feltstudier, beregningsstudier, review-artikler samt studier, der kombinerer alt det førnævnte.

4 Fotokatalytisk reduktion

4.1 Baggrund for fotokatalytisk reduktion

Udledninger fra transport spiller en stor rolle for luftkvaliteten. Blandt de helbredsskadelige forureningskomponenter fra trafik er kvælstofoxider (NO_x) bestående af kvælstofdioxid (NO_2) og kvælstofmonooxid (NO), hvor NO_2 er den helbredsskadelige komponent (Stockler et al., 2013). Denne forurening er især et problem i byerne, hvor mange mennesker udsættes for NO_2 . NO_2 omdannes i lungerne til nitrat, nitrit, salpetersyring og salpetersyre, som er luftvejsirriterende, derudover kan NO_2 nedsætte lungefunktionen samt lungernes modstandsevne mod infektioner. NO_x -udledninger opstår ved forbrænding ved høje temperature som f.eks. i en bilmotor. Ved forbrændingen ved høje temperature iltens luftens indhold af frit kvælstof hovedsagelig til NO . For vejtrafik ligger den direkte NO_2 andel af NO_x på omkring 10-15% (Carslaw et al., 2016). På grund af luftens indhold af ozon (O_3) sker der dog hurtigt en videre omdannelse af den forholdsvis ufarlige NO til NO_2 (Reaktion 1). Ved forbrændingen dannes også NO_2 , som betegnes "direkte NO_2 ". NO_2 kan via fotolyse deles i NO og et frit iltatom (O) (Reaktion 2), hvorefter O_3 også gendannes via reaktion mellem O og luftens ilt, O_2 (Reaktion 3) (Stockwell et al., 2012). Dermed bidrager NO_x til dannelsen af ozon og partikler i atmosfæren, og derfor kan luftkvaliteten yderligere forværres ud over den direkte helbredseffekt af NO_2 .



Det samlede antal tilfælde af for tidlige dødsfald, som følge af luftforurening er beregnet til omkring 4.600 tilfælde i Danmark i 2019. Helbredseffekten af eksponering for kvælstofdioxid (NO_2) resulterer i omkring 360 tilfælde af for tidlige dødsfald, og udgør således knap 8% af alle for tidlige dødsfald relateret til luftforurening (Ellermann et al., 2021). Der er altså adskillige grunde til at reducere koncentrationen af NO_2 i bymiljøerne. EU har vedtaget grænseværdier for NO_2 i udeluft, som er defineret som hhv. en gennemsnitsværdi og en spidsværdi. NO_2 har en grænseværdi på $40 \mu\text{g m}^{-3}$ (21 ppb) som en gennemsnitlig koncentration over et fuldt kalenderår og $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (104 ppb) som en gennemsnitlig koncentration over én time, som kun må overskrides 18 gange på et år som timeværdi. Den 19. højeste time må således ikke overskride $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (Directive 1999/30/EC; Directive 2008/50/EC; WHO, 2006). Grænseværdien for årsmiddelværdien for NO_2 var igennem en årrække frem til 2016 overskredet på målestationer i trafikerede gader i København (Ellermann et al., 2021).

Mulige reduktionsmetoder omfatter reduktion af NO_x ved at mindske udledningerne fra kilderne ved at efterbehandle udstødningen fra køretøjerne, skifte til elektroniske køretøjer eller ved adfærdsændring, hvor en stigende del af befolkningen cykler eller tager offentlig transport. Disse metoder kan dog have høje omkostninger og effekten kan være langsom (Environmental Industries Commission, 2015). En anden mulig reduktionsmetode er anvendelsen af fotokatalytiske overflader, som er en ikke-kildebaseret tilgang, hvor

det er selve udeluften som renses (Byrne et al., 2018). Disse overflader kan være mange typer materialer, men mest almindelige er asfalt eller beton, hvor titaniumdioxid (TiO_2) enten er iblandet eller sprøjtet på, eller maling som indeholder TiO_2 og kan blive påført mure, tunneler eller andre vertikale overflader (Cassar et al., 1997; Murata et al., 1996).

Fotokatalytisk reduktion af NO_x fremhæves som en mulig løsning for både private virksomheder og myndigheder på grund af brugervenlighed, øjeblikkelig virkning og relativt lave omkostninger sammenlignet med andre virkemidler. Desuden kan de fotokatalytiske aktive overflader potentielt være effektive til at behandle NO_x -udledninger fra trafik, da de kan placeres tæt på kilden på overfladen af for eksempel fortove og veje (Chen et al., 2009). Et stort antal produkter markedsføres som effektive til at reducere koncentrationen af NO_x , men den videnskabelige litteratur viser meget blandende resultater, specielt for udendørs anvendelse af fotokatalytiske overflader.

Der er fortsat mange ubesvarede spørgsmål i forhold til fotokatalytiske overflader. Man kan diskutere, om det er bedre med en fjernelse ved kilden frem for fjernelse af forurening efter udledning, som det f.eks. er tilfældet med fotokatalytiske belægninger. Endvidere er det usikkert, hvorvidt de fotokatalytiske processer danner skadelige biprodukter såsom salpetersyring og formaldehyd, om de konverterer NO til NO_2 uden eller med begrænset fjernelse, hvor stor holdbarheden er af materialerne, samt om tilstrækkelige mængder luft rammer overfladerne, så der sker en betydelig reduktion af NO_x/NO_2 (Gandolfo et al., 2015).

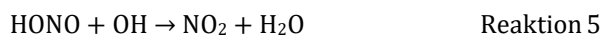
I tillæg til de NO_x -reducerende egenskaber anvendes TiO_2 også kommercielt inden for fødevarerindustrien, i kosmetik, i maling og generelt til belægning af overflader på bygninger på grund af belægningens selvrensende effekt. Når UV-lyset rammer overfladen med TiO_2 -belægning, så dannes stærkt reaktive radikaler, der kan nedbryde fedt og bakterier på overfladen under dannelse af kuldioxid (CO_2) og vand. Ud over at være fotokatalytisk aktiv, bliver TiO_2 -belægningen under UV-belysning mere hydrofil, hvilket betyder, at vand på overfladen vil lægge sig som en tynd film frem for som dråber på overfladen. Dette anvendes f.eks. til dugfri sidespejle.

4.2 Princippet i fotokatalytisk reduktion

Fotokatalytiske materialer er et felt i hurtig udvikling, der spås stort potentiale, og ifølge nogle kilder anses som en lovende metode til blandt andet reduktion af NO_x -koncentrationer (Renz et al., 2021). Den NO_x -reducerende effekt i belægningsoverfladen er baseret på TiO_2 , der under påvirkning af lys kan omdanne NO_x til nitrat (NO_3^-). TiO_2 fungerer udelukkende som katalysator i processen, og belægningen bliver derfor ikke forbrugt over tid. Den dannende nitrat formodes at blive udvasket med regnvand. Den fotokatalytiske nedbrydning af NO_x sker, når det fotokatalytiske materiale rammes af lys med en bølgelængde under 400 nm, dvs. UV-lys. Dette UV-lys 'aktiverer' den fotoaktive TiO_2 -belægning på overfladen af materialet. Efterfølgende bliver forureningskomponenterne oxideret og udfælder på overfladen af materialet. De udfældede forbindelser fjernes fra overfladen under regn eller vaskes aktivt af med vand (Sopyan et al., 1996).

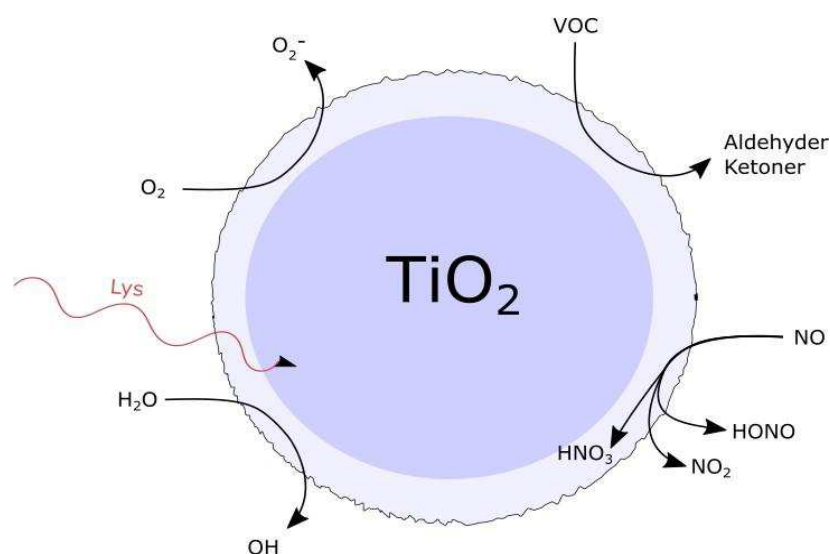
Den eksakte mekanisme for den fotokemiske oxidation af NO er diskuteret i adskillige studier (Schneider et al., 2014; Chen et al., 2012; Nakata et al., 2012), hvoraf de fleste foreslår, at den fotokatalytiske omdannelse af NO foregår ved en overfladereaktion mellem NO og en oxiderende forbindelse adsorberet på

overfladen af materialet (Dillert et al., 2012). UV-lys (i UV-A spektret) er nødvendig til at aktivere fotokatalysatoren (Monks 2016). Den adsorberede oxiderende forbindelse kan være et hydroxyl radikal (OH), som danner salpetersyrling (HONO) (Reaktion 4), og efterfølgende NO₂ (Reaktion 5) som også oxideres af hydroxylradikalet resulterende i salpetersyre (HNO₃) (Reaktion 6), som udfælder til nitrat, når det kommer i kontakt med vand (Beeldens et al., 2008; Chen et al., 2009; Ohama et al., 2011). Hvis det faste HNO₃ når at akkumulere på overfladen, kan det mindske den fotokatalytiske effektivitet.



Når NO-oxidationen sker langsomt, f.eks. under forekomst af høj luftfugtighed (RH > 70%), kan NO₂ frigøres, før det omdannes til HNO₃. NO₂ kan også udledes via tilbagereaktion af opbygget nitrat (Patzsch et al., 2017).

Andre reaktionsveje er også mulige, f.eks. kan der ske en direkte oxidation af NO to HNO₃ ved reaktion med hydroperoxyradikalet (HO₂) (Laufs et al., 2010; Commission 2017). Adskillige studier, som har undersøgt NO-oxidationen i udendørs luft med umodificeret TiO₂, har vist, at der kan dannes uønskede sideprodukter udover NO₂ såsom HONO, H₂O₂, N₂O og O₃ (Monge et al., 2010A; Langridge et al 2009; Beaumont et al., 2009). Disse sideprodukter er enten direkte skadelige for luftkvaliteten, forhindrer reduktionen af NO_x og/eller bidrager til ozonproduktion (Monge et al., 2010B). Siden TiO₂-overfladen ikke er selektiv til reaktionen med NO_x, kan de forskellige producerede radikaler reagere med andre forureningskomponenter, som er tilstede i udendørsmiljøer, og danne uønskede biprodukter. For eksempel vil oxidationen af ammoniak resultere i frigivelsen af HONO, og oxidationen af VOC'er vil lede til aldehyder, som kan forurene overfladen med luftvejsirriterende stoffer og måske samtidig forhindre reduktionen af NO_x. Dette komplicerer vurderingen af effekten af overfladen til forbedring af luftkvaliteten. Princippet i fotokatalytisk reduktion med dets mulige produkter er illustreret på Figur 4.1.



Figur 4.1. Illustration af princippet i fotokatalytisk reduktion med dets mulige produkter.

Reduktionen af NO_x og dermed effektiviteten af de fotokatalytiske materialer afhænger af de fysiokemiske samt produktrelaterede parametre. Gennem et godt kendskab til virkningen af de fotokatalytiske materialer, og hvordan fysiokemiske parametre påvirker disse materialer, så kan forbedringer til aktiviteten af overfladerne udvikles. Hovedområderne til forbedringen er selektiviteten af NO-oxidationen, aktiviteten i det synlige område af lys, modstand over for forgiftning og forbedring af holdbarheden. Studier har vist, at det er muligt at øge absorptionen til det synlige område af lys, og dermed forbedre den fotokatalytiske aktivitet udendørs (Papailias et al., 2017; Papoulis et al., 2019). Dette er blandt andet opnået ved doping med metaller og ikke-metaller, modifikationer af overfladen og af det fotokatalytiske materialer samt metoden, hvormed det fotokatalytiske materiale er implementeret eller påført (Martinez-Oviedo et al., 2020).

Disse forskellige forbedringer har dog ikke ført til publicering af studier, der rykker ved det samlede billede af disse belægningsers effektivitet som NO_x -fjernende virkemiddel til luftforurening i bygader.

5 Effekter af katalytisk reduktion

Den undersøgte litteratur kan groft kategoriseres i laboratorie- og feltstudier. Laboratoriestudierne undersøger hovedsagligt nye modificeringer til de anvendte materialer eller studerer effekten af fysiske parametre, hvorimod feltstudierne er forsøgt anvendt til at dokumentere effekten af de fotokatalytiske overflader, når de anvendes i den virkelige verden udendørs. I dette kapitel listes de undersøgte artikler afhængigt af deres formål, hvor første halvdel af kapitlet behandler laboratoriestudierne, og anden halvdel behandler feltstudierne. Nogle studier indeholder både laboratorie- og feltkomponenter og er hovedsagelig inkluderet i det afsnit, hvor det virker mest relevant. De analyserede laboratoriestudier er kategoriseret efter om de primært behandler: (1) påvirkningen af fysiske parametre, (2) modificeringer eller (3) holdbarheden af de fotokatalytiske materialer. Derefter gennemgås feltstudierne, som er opdelt efter hvor de fotokatalytiske overflader er anvendt: (1) horisontale overflader, (2) vertikale overflader eller (3) halvlukkede områder som for eksempel tunneler og parkeringshuse.

5.1 Laboratoriestudier

Forskellige laboratoriestudier er udført for at studere effekten af fotokatalytiske materialer under forskellige specifikke forhold. For at sammenligne studierne er det vigtigt, at de er udført under tilsvarende betingelser, eller at det i det mindste fremgår, ved hvilke betingelser eksperimenterne er udført, så dette kan tages i betragtning ved sammenligningen (Ohama et al., 2011). Der eksisterer forskellige metoder til at bestemme effekten af fotokatalytiske materialer, men ISO-protokollen 22197-1:2007 er specifikt udviklet til at bestemme effekten af et fotokatalytisk materiale i forhold til NO-reduktion (ISO 22197-1). Ved denne metode føres en luftstrøm (3 L min^{-1}) med en koncentration af NO på 1 ppm hen over en fotokatalytisk prøve ($49.5 \pm 0.5 \text{ mm} \times 99.5 \pm 0.5 \text{ mm}$), samtidig med at der lyses med en UV-lampe (10 W m^{-2}). Derefter måles koncentrationen af NO_x ved luftstrømmens udgang, og den procentvise reduktion bestemmes. Desuden er før-behandlingen af prøven vigtig for at opnå reproducerbare resultater, og afhænger hovedsageligt af materialet hvor i eller på det fotokatalytiske materiale er påført. Omtrent halvdelen af laboratoriestudierne anvender denne protokol, hvor effekten af de fotokatalytiske materialer (evt. inkl. modificeringer) sammenlignes med referencematerialer, såsom P25 (Evonik Degussa). Et mindre antal studier anvender den lignende protokol Japanese Standards Association (JSA) standard JIS R 1701-1:2004 (Motohashi et al., 2011).

Effekten af en fotokatalytiske overflade er oftest bestemt ved en fjernelseseffektivitet, beregnet som

$$r = \left(1 - \frac{C_{\text{slut}}}{C_{\text{start}}}\right) \cdot 100 \quad (4)$$

hvor r er fjernelseseffektiviteten, C_{start} er startkoncentrationen, og C_{slut} er slutkoncentrationen efter interaktionen med overfladen har fundet sted. Denne fremgangsmåde vanskeliggør sammenligninger på tværs af studier, da bestemmelsen er relativ, og effekten afhænger af både anvendt materiale og eksperimentets betingelser. Derfor kan fjernelseseffektiviteter kun sammenlig-

nes direkte, hvis studierne er udført under præcis ensartede betingelser. Derudover er denne fjernelseeffektivitet kun defineret med hensyn til koncentrationen af NO, NO₂ eller NO_x, hvilket kan give meget forskellige resultater afhængigt af hvilken forureningskomponent, der undersøges. Derfor er det vigtigt at differentiere mellem aktivitet (samlet konvertering) og selektiviteten af konverteringen mod nitrat på overfladen i modsætning til konverteringen mellem NO og NO_x eller NO_y forbindelser. NO_y forbindelser er kvælstofoxider bestående af NO, NO_x og deres reaktionsprodukter. Mange laboratoriestudier rapporterer, at NO er konverteret til andre forbindelser, men dette fjerner ikke nødvendigvis NO_x eller forbedrer luftkvaliteten. Studier har også opgivet effekten som en fjernelse i stof pr. tid og pr. areal (mg h⁻¹ m⁻²), hvilket gør studierne mere sammenlignelige, men samtidig også gør forståelsen af resultaterne mindre intuitiv.

5.1.1 Fysiske parametre

Det er muligt, at en forbedret effekt af fotokatalytiske materialer kan opnås gennem kendskab til, hvordan fysiske parametre påvirker den fotokatalytiske proces. Eksperimenter med ændringer af disse faktorer er fundamentet til en general vurdering af de fotokatalytiske materiales anvendelighed. Tabel 5.1 opsummerer resultater fra laboratoriestudier, hvor diverse faktorer er undersøgt. Overordnet er der generel enighed om, at relativ fugtighed, luftstrømningshastighed, lysintensitet og startkoncentration af forureningskomponenten påvirker effektivitet og selektivitet af fotokatalytiske materialer signifikant. Det er ligeledes evident fra studierne, at kontakttiden, som er kontrolret af overfladearealet og strømningshastigheden, og tilstedeværelsen af andre forureningskomponenter såsom VOC'er, kan påvirke effekten. Derimod ses varierende resultater, når det gælder temperaturens påvirkning på effekten, hvor hovedparten af studierne ikke tilskriver denne parameter stor betydning. I det følgende gives en kort sammenfatning af de påvirkende faktors betydning baseret på de undersøgte studier.

Tabel 5.1. Studier der har undersøgt de fysiske parametres påvirkning af effekten af fotokatalytiske materialer. For flere detaljer se Tabel 1 i Russell et al. (2021).

Materiale	Fjernelse	Kommentar	REF
N-400	15% (5-10% NP-400); 70% (20% NP-400) (NO)	I = 10 W m ⁻² , T = 25°C og RF = 50%	Rhee et al. (2018)*
Protectam FN2	75 μmol m ⁻² h ⁻¹ (NO); 50 μmol m ⁻² h ⁻¹ (NO ₂)	I = 1,0 mW m ⁻² , T = 25°C og RF = 50%	Zouzelka et al. (2017)*
Italcementi, TX-Active	< 2% (NO _x)	I = 0,6 til 1,6 W m ⁻² og RF = 70 til 90%	Gallus et al. (2015)
0.59 wt% TiO ₂	39% (NO) under optimale forhold	I = 10 W m ⁻² , T = 25°C og RF = 50%	Ballari et al. (2013)*
TiO ₂ nanopartikler	31 til 55% (NO _x)	Afhængig af flow, RF og I	Hassan et al. (2013)
Mørtel med TiO ₂	24 til 69 mg h ⁻¹ m ⁻²	RF = 30 til 70% og I = 10 til 40 W m ⁻² I = 5,8 W m ⁻² , T = 25°C og RF = 0	de Melo et al. (2012)
Anatase TiO ₂	15 til 50% (NO _x)	til 75% I = 2 til 11 W m ⁻² og RF = 10 til	Martinez et al. (2011)
Beton med TiO ₂	Produktion af NO ₂	70%	Ballari et al. (2011)
Brolægning med TiO ₂	0 til 68,4% (NO)	I = 0 til 15 W m ⁻² og RF = 10 til 80%	Hüsken et al. (2009)

* ISO-standard

Relativ fugtighed

Påvirkningen af relativ fugtighed afhænger i høj grad af typen af anvendt produkt og materialeoverflade, som det er iblandet eller påført. Der er rapporteret et lineært fald i fjernelseseffektiviteten af NO_x , når den relative fugtighed stiger mellem 10% til 80% (Hüsken et al., 2009; de Melo et al., 2012). Dette kan for eksempel ses i Hassan et al. (2013), hvor fjernelseseffektiviteten af NO_x faldt fra 85% til under 10%, når den relative fugtighed steg fra 20% til 80%. Der er ligeledes dokumenteret en reduktion af selektivitet ved høj relativ fugtighed (> 70%), hvilket blandt andet kan resultere i en produktion af NO_2 (Ballari et al., 2011; Folli et al., 2015). Derudover kan det fotokatalytiske materiale deaktiveres ved en høj relativ fugtighed, da vandet adsorberes på overfladen og derved forhindrer reaktion med forureningskomponenter (Zouzelka et al., 2017).

Strømningshastighed og opholdstid

Strømningshastigheden og den deraf afledte opholdstid af den forurenende luft i kontakt med den aktive overflade kan variere, da vindhastighed såvel som vindretning ændrer sig meget over tid. En svagere strømning over overfladen vil således resultere i forøget kontakttid mellem det forurenede luft og overfladen af det fotokatalytiske materiale, hvilket sandsynligvis forøger effekten (Hassan et al., 2013; de Melo et al., 2012). Eksempelvis rapporterer Hüsken et al. (2009), at fjernelseseffektiviteten stiger fra 22% til 67%, når strømmingen falder fra 5 til 1 L min^{-1} . For feltstudier er strømmingen defineret ved vindretning og vindhastighed.

Lysintensitet

Lysintensiteten kan have stor betydning for effekten af fotokatalytiske materialer. Baseret på den fotokatalytiske proces af umodificeret TiO_2 er lys med bølglængde i UV-A området det mest egnede lys til aktivering af overfladen (Ballari et al., 2011; Hassan et al., 2013). Imidlertid er ikke kun bølglængden en faktor for systemets effekt; også lysintensiteten (eller bestrålingen) påvirker nedbrydningshastigheden (de Melo et al., 2012; Peral et al., 1992). Ifølge Herrmann et al. (2007) bør stigning i fotokatalytisk aktivitet som følge af lysintensitet opdeles i området over og under 250 W m^{-2} , hvor effekten under denne lysintensitet vokser lineært, mens den over denne lysintensitet vokser med kvadratroden af lysintensiteten. Derimod finder Lim et al. (2000), at overgangen fra lineær til ikke-lineær sammenhæng sker allerede ved $10\text{-}20 \text{ W m}^{-2}$. Værdien for overgangen fra lineær til ikke-lineær sammenhæng defineres af Obee og Brown (1995), som en solækvivalent. En forklaring af de to forskellige områder gives af Jacoby et al. (1995). Gallus et al. (2015B) understreger, at hvis niveauet af stråling i det forurenede miljø er under 4 W m^{-2} , så kan akkumuleringen af forurenende stoffer på det fotokatalytiske materiales overflade resultere i en deaktivering af materialet.

Startkoncentration

Der er betydelig sammenhæng mellem startkoncentrationen af forureningskomponenten og fjernelseseffektiviteten. Når startkoncentrationen stiger, vil fjernelseseffektiviteten falde betydeligt (Hüsken et al., 2009; Herrmann et al., 2007). Martinez et al. (2011) har bl.a. vist, hvordan stigningen i startkoncentrationen af NO fra 100 til 2.000 ppb, resulterede i et fald i fjernelseseffektiviteten af NO_x fra 44% til 14%, samtidig med at NO_2 -produktionen steg, hvilket gav en fjernelseseffektivitet af NO_2 på -20% ved 2.000 ppb NO . Det skal dog nævnes, at niveauerne på 2.000 ppb NO mange gange overstiger de niveauer, som man finder i udemiljøet f.eks. i bygader.

Andre forureningskomponenter

Tilstedeværelsen af andre forureningskomponenter såsom VOC'er kan ligeledes påvirke effekten af fotokatalytiske materialer. Dette er dog ikke særligt velbeskrevet i laboratoriestudier, og det skyldes sandsynligvis, at det er vanskeligt at fremstille de nøjagtige blandinger af forurenende stoffer m.h.p. at repræsentere varierede udemiljøer. Derudover kan det være svært at adskille effekten af medforurenende stoffer fra andre faktorer.

I feltstudier, hvor effektiviteten er markant anderledes end effektiviteten bestemt fra laboratoriet, bliver det ofte forklaret ud fra høje VOC-niveauer (Chen et al., 2011; Maggos et al., 2007). Der er blevet vist i studier omhandlende indendørs luftrensning, at VOC'er interagerer og kan fjernes af fotokatalytiske materialer (Byrne et al., 2018; Peral et al., 1992; Auvinen et al., 2008). Fotokatalytiske materialer for indendørs luftrensning er ikke i fokus i denne rapport, men de benævnte studier fremhæver, at disse overflader ikke er inerte til VOC'er, og at en forøget koncentration af VOC muligvis forhindrer fjernelse af NO_x (Ao et al., 2003; Ao et al., 2004). Et andet problem relateret til interaktionen mellem VOC'er og overfladen af det fotokatalytiske materiale er muligheden for dannelsen af skadelige biprodukter såsom diverse aldehyder og ketoner. Disse stoffer kan være direkte skadelige for luftkvaliteten, da mange af dem er kræftfremkaldende, og indirekte, da de kan bidrage til dannelsen af ozon og fotokemisk smog.

Temperatur

Der er relativt få studier om temperaturens påvirkning på effektiviteten, og dem der er giver modstridende resultater. Dette skyldes blandt andet, at det kan være vanskeligt at bestemme, om hvorvidt ændringen af effektiviteten skyldes en ændring i temperaturen eller andre faktorer. For eksempel er det rapporteret af Chen et al. (2011), at det fotokatalytiske materiale ikke var effektivt under forhøjede temperature, dog kunne dette også skyldes andre faktorer, som ændrede sig under feltstudiet.

5.1.2 Forbedringer af de fotokatalytiske materialer

Udviklingen af de fotokatalytiske materialer er et aktivt forskningsområde, og mange forskellige metoder undersøges med det formål at forbedre materialernes effektivitet. Generelt kan metoderne kategoriseres som enten doping af TiO₂ eller optimering af det underliggende materiale samt metoden, som inkorporerer det fotokatalytiske materiale. Hovedområderne, som skal forbedres, er blandt andet selektiviteten ift. nitrat, højere aktivitet under synligt lys, forhindring af deaktivering og bedre holdbarhed. Eftersom den fotokatalytiske aktivitet kun sker på overfladen af TiO₂, er den fotokatalytiske kapacitet afhængig af overfladearealet og dets struktur. Tabel 5.2 opsummerer studier, som undersøger forbedringer af de fotokatalytiske materialer.

Doping

TiO₂ kan dopes med både metaller og ikke-metaller, hvor ædelmetaller, metaloxider og kulstof (C) er de mest brugte. Doping har i vid udstrækning haft til formål at modificere TiO₂, så det får en højere effektivitet under synligt lys. Generelt har der været omfattende forskning i dette felt, hvor der er undersøgt doping med for eksempel jern (Martinez-Oviedo et al., 2020; Ma et al., 2015), kopper (Martinez-Oviedo et al., 2020), tin (Martinez-Oviedo et al., 2019), zink (Zhao et al., 2008), zink-svovl (Papoulis et al., 2019), guld-kvælstof (Luna et al., 2019), aluminiumoxid (Soylu et al., 2014), platin (Hu et al., 2015), platin / guld (Hernández Rodríguez et al., 2017), palladium (Fujiwara et al., 2016, 2017 og 2018), sølv (Xu et al., 2017), kulstofnitrid (Ma et al., 2016;

Papailias et al., 2017), grafen (Trapalis et al., 2016), tin og cerium/mangan-grafen (Lu et al., 2015) og mineraler fra ler (Todorova et al., 2014). Martinez-Oviedo et al. (2019) og (2020) har sammenfattet mange af disse studier i tabeller. Stofferne kan inkorporeres i de fotokatalytiske materialer via forskellige metoder. Specielt dannelsen af nanoklynger bestående af den dopede forbindelse på overfladen er attraktiv, da der dermed bruges en minimal mængde.

Mange af laboratoriestudierne har lovende resultater for dopet TiO_2 , men kun en lille del af de modificerede materialer har været anvendt i feltstudier. Dette skyldes, at mange af dem er nyligt udviklede samt at doping med blandt andet ædelmetaller som palladium, platin, guld og sølv, gør de fotokatalytiske materialer dyrere og dermed ikke brugbare på større skala. Derimod hvis dannelsen af nanoklynger eller spredning af atomerne over overfladen giver tilfredsstillende resultater, vil dette være en mulighed for at opnå det bedste forhold mellem overfladetilgængeligheden og omkostningerne (Fujiwara et al., 2017). Doping med materialer, som findes i større mængder, som for eksempel jern eller kulstof, vil dog stadig (hvis det virker) være et bedre alternativ. Laboratorieundersøgelser har bekræftet fordelene ved kulstofdoping, herunder forbedringer af tabet af selektivitet typisk set ved høj luftfugtighed og høje koncentrationer af de forurenende stoffer (Ao et al., 2004). Kulstofdopet TiO_2 blev anvendt i feltstudierne af Ballari et al. (2013) og Fan et al. (2017), som er nogle af de eneste feltstudier, som anvender dopet TiO_2 . Det var dog kun Ballari et al., som fandt en betydelig fjernelseeffektivitet.

Overfladematerialet

Materialet, som det fotokatalytiske produkt er påført eller inkorporeret i, har stor betydning for den samlede effektivitet. Dette betyder, at det samme fotokatalytiske materiale kan opføre sig markant anderledes alt afhængigt af, hvad det er påført på, og hvordan det er påført (Martinez et al., 2011; Hüsken et al., 2009). Optimeringer af overfladematerialet er oftest relateret til holdbarheden, overfladearealet, porøsitet, aktivitet og selektivitet. Overfladen kan påvirke aktiviteten ved at have en ru overflade, der forbedrer aflejringsskivningen. Overfladematerialet har en stor betydning for selektiviteten, og med det optimale materiale kan NO_2 -produktionen under NO -oxidationen blive stoppet (Kaja et al., 2019). For eksempel kan beton og zeolitter produceres med en porestruktur i en størrelsesorden, så den eventuelt produceret NO_2 kan adsorberes i porerne (Tawari et al., 2016; Gauvin et al., 2018). Overfladematerialets pH-værdi kan også ændres ved brug af forskellige aggregatblandinger og med additiver såsom kalk, aluminiumoxid og calciumkarbonat. Ved at gøre overfladen mere basisk, øges oxidation af NO_2 til nitrat og forbedrer dermed selektiviteten (Papailias et al., 2017). I disse henseender er beton bedre end asfalt og langt bedre end glas (Jiménez-Relinque et al., 2019).

Inkorporations metoden er ligeledes en vigtig parameter at tage i betragtning ved fremstillingen af de fotokatalytiske overflader. Jiménez-Relinque et al. (2019) viste betydelige tab af aktivitet for emulsioner på asfalt i forhold til cementopløsninger på asfalt og TiO_2 inkorporeret i betonfliser. Hüsken et al. (2009) undersøgte hvordan brugen af suspensioner og finere TiO_2 -partikler kunne forbedre aktiviteten.

Tabel 5.2. Studier som undersøger forbedringer af de fotokatalytiske materialer. For flere detaljer se Tabel 3 i Russell et al. (2021).

Materiale	Δ Aktivitet	Kommentar	REF
BiOX mørtel i forhold til P25	BiOX = 7,6% (NO); 4% (NO ₂) P25 = 4,3% (NO); 1% (NO ₂)	Selektivitet BiOX = 83% Selektivitet P25 = 24%	Nava-Núñez et al. (2020)*
Blåt TiO ₂ Blåt jern-TiO ₂ Blåt kobber TiO ₂ P25	NO-oxidation: Blåt TiO ₂ = 54,6% Blåt jern-TiO ₂ = 70% Blåt kobber TiO ₂ = 57,7% P25 = 35%	NO ₂ -selektivitet: Blåt TiO ₂ = 21,7% Blåt jern-TiO ₂ = 11,7% Blåt kobber-TiO ₂ = 4,3% P25 = 36,1%	Martinez-Oviedo et al. (2020)*
BiOBr/BiOI	'Forøget'	Stort overfladeareal	Shi et al. (2019)
Silica-TiO ₂ , P25; KRONOClean 7000 TiO ₂ Kulstofnitrid-TiO ₂	Silica forbedrer aktiviteten efter karbonisering 37,5 til 227,3 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (NO _x)	Forbedring af aktivitet og selektivitet efter karbonisering	Kaja et al. (2019)* Yang et al. (2019)
KRONOClean 7050 TiO ₂	360% (NO _x) sammenlignet med normal beton		Jin et al. (2019)*
Blår tin-TiO ₂ i forhold til P25	Blå tin-TiO ₂ = 72% (NO _x) P25 = 42% (NO _x)	Produktion af NO ₂ : Blå tin-TiO ₂ = 29,4% P25 = 125,2 %	Martinez-Oviedo et al. (2019)*
Forskellige produkter med TiO ₂ CNTs/RGO-TiO ₂	Større fjernelse i beton end asfalt. RF har stor påvirkning 1,5 \times fjernelse af ikke-modificeret TiO ₂ For 2 g m ⁻² efter 3 timer:	RFs påvirkning afhænger af hygroskopiciteten af materialet	Jiménez-Relinque et al. (2019) Huang et al. (2018)
Kulstof-TiO ₂ i forhold til P25	Kulstof-TiO ₂ = 90% (NO _x) P25 = 55% (NO _x)		Fan et al. (2017)*
Jern og vanadium-TiO ₂	Jern giver bedre resultater end vanadium	Høj NO-selektivitet (>60%).	Pérez-Nicolás et al. (2017)
Palladium-TiO ₂	10 \times fjernelse med 1wt% Pd relativt til P25		Fujiwara et al. (2017)*
Evonik med kulstofnitrid og kalciumkarbonat	5 \times fjernelse end ikke-modificeret TiO ₂ under synligt lys	Kalciumkarbonat reducerer NO ₂ -produktion. Absorption tættere på det synlige område	Papailias et al. (2017)*
Zeolit-TiO i forhold til TiO ₂ og P25 ²	Zeolit-TiO ₂ = 41% (NO) TiO ₂ = 32% (NO) P25 = 45% (NO)	NO ₂ -selektivitet: Zeolit-TiO ₂ = 19%; P25 = 65%. Zeolit gør overfladen mere tilgængelig og fungerer som HNO ₃ -reservoir	Tawari et al. (2016)*
Anatase, Evonik W740X på glas og mørtel	Højere aktivitet på mørtel end glas	Lavere selektivitet på glas end mørtel, og på mørtlen bliver produceret NO ₂ absorberet	Martinez et al. (2011)
Kulstof-TiO ₂	Forøget fjernelse for kulstof-TiO ₂ sammenlignet med TiO ₂	Jo mere ru overflade og finere pulver, jo større fjernelse	Hüsken et al. (2009)

* ISO-standard

5.1.3 Holdbarheden af fotokatalytisk effekt

Helt afgørende i forhold til vurdering af effekten af fotokatalytiske materialer er

holdbarheden af den fotokatalytiske effekt. Der er en blanding af laboratorie- og feltstudier, som har undersøgt dette, hvor de mest omfattende omfatter en laboratoriedel udført før og efter ([Gallus et al., 2015](#); [de Melo et al., 2012](#)) eller samtidig ([Jiménez-Relinque et al., 2019](#)) med feltstudiet, for at bestemme ændringen af effekten over tid. Den samlede holdbarhed af de fotokatalytiske

materialer afhænger af diverse faktorer, ud over selve den aktive fotokatalytiske komponent, da de bidrager til overfladens samlede aktivitet. Disse inkluderer både den strukturelle holdbarhed af materialet, typen og vægtprocenten af det fotokatalytiske materiale, overfladehårdheden, pH-værdien, porøsiteten og mikrostrukturen af materialet, samt hvordan og hvor grundigt det fotokatalytiske materiale er iblandet eller påført.

Holdbarheden undersøges på forskellige måder; enten i en laboratorietest, hvor fotokatalysatoren på overfladen udsættes for en accelereret slitage, eller i felttestninger, hvor effektiviteten måles over tid. Optimalt set burde begge testtyper undersøges, når et fotokatalytisk materiale testes. Feltesten giver sandsynligvis det mest sande billede af holdbarheden af den fotokatalytiske effekt, da der er flere parametre, som kan påvirke effekten.

Overfladens fysiske form har stor betydning for tilgængeligheden af overfladen for oxidation, samt hvor stor en del af mellemproduktet NO_2 , som frigives eller adsorberes (Poon og Cheung 2007; Gauvin et al., 2018). For eksempel vil kalciumoxidet i betonoverflader over tid reagere med CO_2 i atmosfæren og danne kalciumcarbonat. Dette kan ændre pH-værdien, overfladearealet og porøsiteten, og dermed ændre det fotokatalytiske materiales effekt (Kaja et al., 2019).

Inkorporationsmetoden af det fotokatalytiske materiale påvirker også holdbarheden. For det første skal fotokatalysatoren kunne udsættes for de forurenede stoffer sammen med tilstedeværelsen af vand, ilt og lys for at de fotokatalytiske redoxreaktioner kan finde sted. For det andet er en asfalt/betonbelagt vej normalt udsat for barske betingelser med trafik og naturlig aflejringer fra vej og vind, så vedhæftningen mellem fotokatalysatoren og asfaltoverfladen er udsat for store påvirkninger. For det tredje er der af sikkerhedsmæssige grunde strenge krav til fysiske egenskaber ved asfaltveje, blandt andet friktion, elasticitet, anti-revne egenskaber og endda farven. Introduktionen af en fotokatalysator må ikke forringe disse egenskaber (Fan et al., 2018).

Den mest simple inkorporationsmetode er at blande katalysatoren direkte ind i asfalt/betonblandingen før belægningen lægges. Selvom denne metode er nem at implementere, så er det meste af det fotokatalytiske materiale dækket og er ude af stand til at fungere på grund af fraværet af lys, hvilket resulterer i en lav omkostningseffektivitet.

Alternativt kan et lag af fotokatalytisk materiale iblandet for eksempel mørtel lægges som et lag oven på asfalt/betonoverfladen. Denne metode er relativt nem at implementere og mere omkostningseffektiv, da fotokatalysatoren på overfladen er mere tilgængelig og dermed effektiv. Der er dog risiko for, at såfremt laget er forskelligt fra asfalt/betonbelægningen, så kan der opstå revner på grund af forskelle i termiske ekspansioner, hvilket vil forværre holdbarheden. En anden fordel ved de to ovennævnte metoder er, at på grund af slitage af overfladen vil nye TiO_2 -holdige overflader blive frigivet løbende og sikre en langvarig fotokatalytisk effektivitet.

En tredje strategi er, at sprøjte fotokatalysatoren direkte på overfladen. Denne løsning har den højeste aktivitet, da de fleste af fotokatalysatorpartiklerne udsættes for det omgivende miljø. En stor udfordring er dog at styrke bindingen mellem fotokatalysatorpartiklerne og overfladen. På grund af slitage fra trafik og naturlig forvitring kan katalysatorerne blive slidt af, hvilket resulterer i en dårlig holdbarhed af NO_x -reduktionseffektiviteten (Fan et al., 2018).

For at bestemme den mest holdbare inkorporationsmetode skal der tages højde for, hvor de fotokatalytiske materialer skal anvendes, da det er de aktuelle forhold, såsom koncentrationen af forureningskomponenterne og slitagehastigheden, som bestemmer holdbarheden. For eksempel slides overflader hurtigere, hvis de anvendes som en del af en vej frem for til fortove, cykelstier eller maling (de Melo et al., 2012; Gallus et al., 2015A).

I laboratoriet kan holdbarheden af den fotokatalytiske belægning undersøges med en accelereret slidtest (Hassan et al., 2013). Hassan et al. observerede et gennemsnitligt fald i fjernelseeffektiviteten af NO_x på 68% efter 20.000 cykler. Denne slitage er sandsynligvis overdreven i forhold til, hvad der ville forekomme naturligt, ikke desto mindre er slitage kun én af flere faktorer, som bidrager til tabet af effektivitet.

Det er vigtigt, at der skelnes mellem midlertidigt tab af effektivitet versus permanent tab af effektivitet. Det er vist, at effektiviteten falder betydeligt efter en signifikant eksponering med NO_x, men effekten kan genvindes ved at vaske nitraterne af overfladen. Derimod vil tabet af effekt pga. slitage eller forgiftning være permanent (Boonen et al., 2015; Chen et al., 2011). Tabel 5.3 sammenfatter studier, som undersøger holdbarheden af den fotokatalytiske effekt. Der er listet både laboratoriestudier og feltstudier, og det kan ses, at der er brugt en række forskellige metoder og materialer samt testperioder, hvilket har ledt til meget forskellige resultater. På tværs af studierne ses dog en reduceret aktivitet af de fotokatalytiske materialer over tid, og at levetid er i en størrelsesorden af måneder snarere end år.

Tabel 5.3. Studier som undersøger holdbarheden af fotokatalytiske materialer. For flere detaljer se Tabel 2 i Russell et al. (2021).

Materialer	Setup	Tid målt	Δ Aktivitet	Kommentar	REF
TiO ₂	Kirkemure	16 år	Stadig aktiv	Kirkegeometri og lokale vejforhold	Cardellicchio et al. (2019)
TiO ₂ (P25)	Reaktor	18 timer	32% aktivitet mistet	Danner HNO ₃ og NO ₃ ⁻	Araña et al. (2019)
TiO ₂	Cykelsti	7 år	4 til 45% mindre aktivitet	Absorption af dannet NO ₃ på overfladen	Witkowski et al. (2019)
BiOBr/BiOI	Reaktor	6 timer	Ubetydelig ændring	Absorption af dannet NO ₃ på overfladen	Shi et al. (2019)
Asfalt og beton med TiO ₂	Reaktor	5 måneder	50% aktivitet efter 2,5 måneder	Slid på belægningerne	Osborn et al. (2014)
Beton med 0,59 wt% TiO ₂	Blokke på en vej	2,5 måneder	Ingen aktivitet efter 1,5 måneder	Jordaflejring. Slid af belægning fra køretøjer og vej	Ballari et al. (2013)
Asfaltbelægning med TiO ₂	Accelereret slidtest	20.000 cykler	68% mindre fjernelse af NO _x	Tortur test	Hassan et al. (2013)
Beton med TiO ₂	Reaktor	-	Reduceret aktivitet	Regenerer aktivitet ved at vaske med (H ₂ O)	Chen et al. (2011)

5.2 Feltstudier

En række feltstudier er udført for at demonstrere effekten af fotokatalytiske materialer under 'reelle' forhold. Der kan være stor variation mellem effekten af et fotokatalytisk materiale i en laboratorietest sammenlignet med effekten af et materiale anvendt i felten. I felten er der ekstra parametre, som kan påvirke den fotokatalytiske proces, deriblandt trafik, gadekonfigurationen, vindhastighed, lysintensitet og relativ fugtighed. De undersøgte studier er kategoriseret baseret efter, hvor de fotokatalytiske materialer er anvendt. Dette

har resulteret i tre overordnede kategorier, som er (1) horisontale overflader, hvor det fotokatalytiske materiale er i eller på vejoverfladen (f.eks. beton- blokke eller asfalt), (2) vertikale overflader, hvor fotokatalytisk maling påføres omkringliggende bygninger eller barrierer, og (3) halvt-lukkede områder, som hovedsageligt er tunneller og parkeringshuse.

5.2.1 Horisontale overflader

Potentialet for de fotokatalytiske aktive materialer i forhold til reduktion af luftforurening fra trafik er undersøgt i en række feltstudier. Materialerne har mulighed for at komme tæt på forureningskilden, da de kan anvendes på overfladen af for eksempel fortove og bygningsmaterialer (Chen et al., 2009). I forhold til trafikemissioner er det vigtigt at udstødningsgasserne forbliver i kontakt med den aktive overflade så længe som muligt. Derudover påvirker gadekonfigurationen, hastigheden af trafikken, vindretningen og vindhastigheden den endelige fjernelseseffektivitet af for eksempel NO₂. Studierne, hvori de fotokatalytiske materialer er anvendt på veje og lignende, er meget forskellige og svært sammenlignelige. De er udført i gadeslugter, kunstige gadeslugter, brolægninger med mere. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer på horisontale overflader er samlet i Tabel 5.4 og opsummeret nedenfor.

Jiménez-Relinque et al., 2019 (Spanien)

Dette studie har til formål at udvikle et mobilt apparat, som er valideret i et ISO-standardiseret laboratorie, til at evaluere den fotokatalytiske aktivitet af materialer anvendt i felten. Dermed kan betydningen af mange af de ukontrollerede faktorer i felten kvantificeres. I modsætning til de andre feltstudier kvantificerer Jiménez-Relinque et al. ikke de fotokatalytiske materialers påvirkning på udendørs NO_x-koncentrationer; i stedet gives et kvantitativt bud på ændringen i effekten af en overfalde over tid samt påvirkningen af de aktuelle udendørs betingelser. Dette er også forsøgt af Suarez et al. i 2014.

Jiménez-Relinque et al. testede ni fotokatalytiske materialer over 17 måneder. Resultaterne viste, at materialer, der hører til samme type fotokatalytisk produkt og underliggende materiale, opfører sig på samme måde. Et betydeligt tab i effekten blev observeret for asfalt med sprøjtebelagt TiO₂, hvorimod asfalt og beton med iblandet TiO₂ havde en relativt konstant aktivitet over tid. Variationen i aktiviteten over perioden var stærkt korreleret med fugtigheden i asfalten/betonen, som afhænger af fugtighedsniveauet de foregående dage. Dette blev kvantificeret til 28 dage for asfalt og kun 3 dage for beton.

Fan et al., 2018 (Kina)

I 2018 undersøgte Fan et al. NO_x-fjernelseseffektiviteten af asfalt, som var påsprøjtet kulstofdopet TiO₂. Først blev materialet undersøgt i et kammer (ikke udført mht. en ISO-protokol), hvor det blev sammenlignet med det konventionelle P25. Det blev observeret, at efter tre timer havde kulstofdopet TiO₂ fjernet 88% af NO_x, hvorimod P25 kun havde fjernet 50%. Derefter blev materialet testet i felten. En 30 meter lang asfalteret gade blev ligeligt opdelt i et kontrolområde og et område som blev gjort aktiv med kulstofdopet TiO₂. Gaden var placeret langt fra normal trafik for at undgå forstyrrelser. Testen blev udført i løbet af solrige dage, og to køretøjer blev kørt frem og tilbage som forureningskilder. Resultaterne viste, at NO_x-koncentrationerne var betydeligt lavere over det aktive område sammenlignet med kontrolområdet, dog blev der ikke set en betydelig ændring i koncentrationen af NO₂. Det er ikke nævnt af Fan et al., hvor langt målingsinstrumentet er fra overfladen af gaden. Fan et al. observerede slid på overfladen efter kun to dages slid fra køretøjerne og

for at forbedre holdbarheden, blev overfladen varmebehandlet. Forbedringen med denne behandling blev dog ikke kvantificeret.

Folli et al., 2015 (Danmark)

Folli et al., 2015 undersøgte en fotokatalytisk brolægning på en gade i København. Den ene side af gaden blev belagt med en fotokatalytisk belægning, hvor de øverste 10 mm af belægningen bestod af beton blandet med TiO_2 , og den anden side var belagt med almindelig beton. I de første to måneder af feltstudiet blev NO_x -koncentrationen undersøgt uden anvendelsen af fotokatalytiske materialer, hvilket fungerede som en kontroltest, og efter det fotokatalytiske materiale blev påført, blev 14 måneder undersøgt. Der blev observeret en gennemsnitlig (dag og nat) NO -reduktion på 22% i sommermånederne, hvilket nåede op på 45% ved middagstid, resulterende i en fjernelseeffektivitet af NO_x på 30%. Derimod blev der ikke registreret nogen betydelig reduktion i NO_2 . Det blev nævnt, at forskellene i de meteorologiske forhold samt trafiktheden ved de to forskellige områder potentielt set kunne resultere i de forskellige NO -resultater, især i dagstimerne.

Gallus et al., 2015 (Italien)

Som en del af PhotoPAQ projektet i 2015 undersøgte Gallus et al. effektiviteten af et fotokatalytisk materiale til fjernelsen af NO_x , VOC, O_3 og partikler i en modelgadeslugt. Der blev bygget to gadeslugter med samme dimensioner ($5 \times 5 \times 53$ meter), hvor den ene fungerede som kontrol og den anden indeholdte det aktive fotokatalytiske materiale. De to gadeslugter blev sammenlignet dag og nat for at kvantificere den fotokatalytiske aktivitet. Der blev udført laboratorietest af materialet før installationen i felten. Disse test var ikke udført i henhold til en ISO-protokol, men blev derimod udført under realistiske udendørsbetingelser. Laboratorieresultaterne viste, at materialet var effektivt til at fjerne NO og NO_2 , men feltresultaterne viste ingen betydelig reduktion af hverken NO_x eller de andre forureningskomponenter.

Gallus et al. beregnede en øvre grænse af fjernelsen af NO_x på under 2%. På grund af mistanken om passivering, som er observeret i andre undersøgelser udført i forurenede miljøer (Boonen et al., 2015; Ballari et al., 2013), blev materialer testet i laboratoriet efter anvendelsen i felten. Der blev dog ikke set et tab i effektivitet efter feltundersøgelsen, hvilket også var forventet, siden materialet kun havde været eksponeret i relativt kort tid (3 uger), og koncentrationerne af de forurenende stoffer var lavere end i de førnævnte feltstudier. Den lave fjernelseeffektivitet kunne heller ikke forklares ud fra overfladeareal til volumenforholdet, da modelgadeslugten havde et relativt højt overfladeareal til volumenforhold ($0,6 \text{ m}^{-1}$).

Ballari et al., 2013 (Holland)

I 2013 i Holland undersøgte Ballari et al. betonblokke, hvor de øverste fem millimeter var blandet med TiO_2 . Studiet omfattede en vej, som blev delt i to, hvor den ene ende blev brolagt med fotokatalytisk beton (150 meter) og den anden ende med almindelig beton (100 meter). Studiet blev udført over et år med i alt 26 dages prøvetagning. Ud over NO_x -koncentrationen blev koncentrationen af ozon, temperatur, fugtighed, vindhastighed og -retning, trafikdensitet samt lysintensitet målt. Derudover blev laboratorietests udført før og efter installation i felten. De første tests viste ikke noget betydeligt fald i koncentrationen af NO_x , så et ekstra lag bestående af kulstofdopet TiO_2 blev sprøjtet på vejen for at øge effekten af den fotokatalytiske beton. Derefter viste det aktive område en fjernelseeffektivitet af NO_x på op til 45% under ideelle betingelser (høj lysintensitet og lav relativ fugtighed) og en dagligt gennemsnits-

effektivitet på 19%. Det blev dog observeret, at belægningen mistede sin effektivitet efter cirka to en halv måned, hvilket forklares ud fra slitage fra naturlig forvitring samt køretøjer og aflejrede materialer på overfladen.

Hassan et al., 2013 (USA)

Et lignende feltstudie blev udført af Hassan et al. (2013), hvor asfalt med et sprøjtbelagt lag af TiO_2 blev undersøgt. Dette studie blev udført ved at måle udendørskoncentrationerne i 10 dage, før det fotokatalytiske materiale blev sprøjtet på asfalten. Dermed var forskellen mellem koncentrationer de forskellige dage estimeret til at være reduktionen af NO_x . Der blev observeret en signifikant reduktion i koncentrationen af NO umiddelbart efter påføringen af TiO_2 på asfalten. Målingerne viste dog stor variation på grund af ændringer i vindhastighed, typer af køretøjer, fugtighed og temperatur. Derudover blev der i løbet af studiet opsamlet nitrater fra den ubehandlede overflade samt overfladen efter påføringen af TiO_2 . Der blev set en højere koncentration af nitrat på den fotokatalytiske overflade, hvilket indikerede den fotokatalytiske oxidation af NO_x .

Chen og Chu 2011 (Kina)

I 2011 undersøgte Chen og Chu effektiviteten af beton med påsprøjtet TiO_2 og kulstofdotet TiO_2 til fjernelsen af NO_x . I laboratoriet blev der observeret høje fjernelseseffektiviteter for både NO (78,2%) og NO_2 (58,5%), men ved gentagelsen af forsøgene faldt fjernelseseffektiviteterne til 42,6% (NO) og 34,3% (NO_2) på grund af opbygning af nitrat. Ved at vaske med vand kunne en del af aktiviteten gendannes til 63,1 (NO) og 43,3% (NO_2). Derudover blev overfladerne kunstigt slidt, og fjernelseseffektiviteterne faldt til 37,4% for NO og 25,8% for NO_2 .

Chen og Chu undersøgte også materialet i felten, hvor en vej blev opdelt i et kontrolområde og et aktivt område med synkroniseret prøveudtagning 0,5 m fra overfladen. Koncentrationerne blev målt over 3 måneder og meteorologiske parametre samt trafikintensitet blev også noteret. De resulterede NO_x -fjernelseseffektiviteter fra feltundersøgelsen var i intervallet 12,4 til 24,1% for de forskellige steder ved kun at inkludere dagstimerne. Denne nedsatte effektivitet tilskrives tilstedeværelsen af VOC'er.

Guerrini og Peccati 2007 (Italien)

En undersøgelse af et fortov med fotokatalytiske betonblokke blev udført i Italien af Guerrini og Peccati i 2007. Fortovsblokkene blev påført langs en 500 m lang vej, resulterende i et aktivt overfladeareal på 12.000 m^2 . Koncentrationen af NO_x , køretøjsfrekvensen samt meteorologiske parametre blev registreret under feltstudiet, som blev foretaget over to uger: En uge i november 2006 og en uge i januar 2007. Disse blev sammenlignet med målinger fra en referencegade uden fotokatalytisk aktivt materiale, som havde vist tidligere at have lignende NO_x -niveauer. Målinger blev udført ved 0,3, 1 og 1,8 m fra overfladen i de to kampanjer. I den første kampanje rapporterer de daglige forskelle i NO_x på 26 til 56% mellem de aktive gader og referencegaderne (målt ved 1 m). I den anden uge registrerede de i gennemsnit (vurderet i dagstimerne fra 8:00 til 18:00) en forskel på 30% (0,3 m fra overfladen) og 20% (1,8 m fra overfladen). Den lavere fjernelseseffektivitet i den anden uge tilskrives ugunstige meteorologiske forhold og tilstedeværelsen af lastbiler.

Tabel 5.4. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer på veje. For flere detaljer se Tabel 4 i Russell et al. (2021).

Lokation	Dimension	Fjernelse (NO _x)	Parametre	Kommentar	REF
Spanien	-	1 to 32%	I, VH, RF	9 materialer testet, og målte nedbrydning af aktivitet over tid	Jiménez-Relinque et al. (2019)
Kina	30 × 3 m	'ubetydelig'	-	NO _x -kilden er to køretøjer. Problemer med selektivitet og holdbarhed	Fan et al. (2018)
Danmark	200 × 5 m	30%	T	NO _x -konvertering falder med RH, stiger med T. Selektivitet er et problem	Folli et al. (2015)
Italien	5 × 5 × 53 m	< 2%	I, VH	OA/V = 0,6 m ⁻¹ . God holdbarhed.	Gallus et al. (2015B)
USA	Vej før og efter anvendelse	< 2 %	RF, I	Måling før og efter anvendelse af det fotokatalytiske materiale	Hassan et al. (2013)
Holland	150 × 5 m	19 to 45%	I, VH, T, RF	Målt ved 5, 30 og 150 cm. Hurtig fald af ydeevne. Ubetydelig fjernelse ved regnvej	Ballari et al. (2013)
Kina	Vej opdelt i test og kontrol områder	12 to 24%	VH	Høj T og tilstedeværelsen af VOC. Lavere fjernelse underdørs end indendørs. Forskelle i sommer og vint	Chen og Chu (2011)
Italien	500 m (12.000 m ²)	26 til 66%	VH	UV-A op til 40 W m ⁻² . Analyse beskrevet i Gallus et al. (2015A) og Flassak og Bolte (2012)	Guerrini og Peccati (2007)

5.2.2 Vertikale overflader

De fotokatalytiske materialer kan anvendes på mure, da man dermed kan forhøje forholdet mellem den aktive overflade og volumen. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer på vertikale overflader er samlet i Tabel 5.5 og opsummeret nedenfor.

Kim et al., 2018 (Korea)

Kim et al. (2018) udførte et studie i Korea, hvor TiO₂-maling blev påført støttemuren langs en motorvej. Reduktionen af NO_x-koncentrationen induceret af det fotokatalytiske materiale blev beregnet ved at sammenligne det malede område med et kontrolområde. Studiet viste en betydelig reduktion af NO_x på 13%. Det skal dog nævnes, at de 13% kun tager højde for den del af dagen, hvor overfladen vil være mest aktiv, det vil sige mellem kl. 12:00 og 15:00. Desuden var prøveudtagningsområdet oven på muren, hvilket sandsynligvis vil vise en større effekt, end hvis prøveudtagningsområdet var 1,5 m fra muren.

Tremper og Green 2016 (England)

I 2016 udførte Tremper og Green et studie i *Artworks Elephant* i London, som havde til formål at forbedre feltstudierne udført af Barratt et al. (2012) og Gallus et al. (2015). I studiet blev NO_x koncentrationen målt før (9 måneder) og efter påføringen af malingen med det fotokatalytiske materiale (6 måneder) i en baggård. Der blev undersøgt en større overflade med fotokatalytisk maling end i Barratt et al. (2012) og et område med større gennemsnitlig NO_x-koncentration blev valgt for at få en mere betydelig reduktion; Der blev dog ikke observeret en betydelig fjernelse af NO₂ eller NO_x.

Dutch Air Quality Innovation program 2010 (Holland)

Formålet for rapporten fra det hollandske luftkvalitetsinnovationsprogram (IPL) ([Dutch Air Quality 2010](#)) er at identificere de bedste metoder til forbedring af luftkvaliteten og opfyldelse af EU-standarder for PM og NO_x. Det er ikke en peer-reviewed rapport, men der beskrives forsøg udført i stor skala af IPL. Den indeholder seks forskellige potentielle metoder til forebyggelse af forurening langs veje, herunder tilføjelse af TiO₂-belagte paneler til eksisterende støjskærme langs en vejbane og en efterfølgende undersøgelse af en porøs barriere designet til reduktion af luftforurening. Der blev ikke observeret nogen signifikant forbedring af luftkvaliteten. Rapporten gennemgår ikke den gennemførte analyse, men der beskrives, hvordan ugunstige meteorologiske forhold og kort kontakttid var ansvarlig for de ubetydelige reduktioner.

Borlaza et al., 2012 (Filippinerne)

I 2009 udførte Borlaza et al. et stort feltforsøg med fotokatalytisk maling (indeholdende 7,5 wt% TiO₂) i og omkring Guadalupe MRT stationen i Manila, Filippinerne, hvor cirka 6.000 m² blev belagt med fotokatalytisk maling. NO_x-koncentrationen blev målt ved atten forskellige områder, hvoraf tretten var belagt med den fotokatalytiske maling, og de resterende fem var dækket med normal maling. De forskellige placeringer havde varierede geometrier samt forskellige eksponering af vind og sollys. Næsten alle stederne var valgt, så de reflekterede den luft, som folk indånder enten som fodgængere, pendlere eller arbejdere. Undersøgelsesområdet var stærkt forurenet med mellem 138.000 og 184.000 køretøjer passerende igennem dagligt, resulterende i cirka 80% af NO_x-emissionerne i Metro Manila. De gennemsnitlige NO₂-niveauer i dette område er 126 µg m⁻³. Det blev vist af Borlaza et al., at de fotokatalytiske belægninger reducerede NO₂-koncentrationen gennemsnitligt 10% (3-25%). I den indendørs parkeringsplads blev der dog observeret en stigning i koncentrationen af NO₂ på 51%.

Maggos et al., 2008 (Frankrig)

I et studie med kunstige gadeslugter i Frankrig udført af Maggos et al. (2008), blev der observeret en betydelig fjernelse af NO_x (36,7 til 82%) for en gadeslugt belagt med TiO₂ sammenlignet med en referencegadeslugt. Studiet har målt et omfattende antal forurenende stoffer (NO, NO_x, SO₂, CO, CO₂ og VOC'er) og meteorologiske parametre (VH, T, RF, VR og lysintensitet). Studiet blev udført med tre forskellige kunstige gadeslugter, som blev bygget ved at placere to mure med to meters afstand. Tre forskellige scenarier blev undersøgt: (1) Cement med TiO₂, (2) cement uden TiO₂ (kontrol) og (3) ingen cement. På specifikke tidspunkter blev en forureningskilde tilføjet til de kunstige gadeslugter. Koncentrationen af NO_x i den TiO₂ behandlede gadeslugt var 40 til 80% lavere end i kontrollen. Det skal nævnes, at volumen af gadeslugterne er større end en gennemsnitlig gadeslugt, da murene er fem meter høje og 20 meter lange med en relativ lille afstand mellem hinanden. Derfor har studiet fået kritik for at have et overfladeareal til volumenforhold, som er en størrelsesorden højere end de reelle gadeslugter, og dermed ikke repræsenterer et realistisk miljø.

Barratt et al., 2007 (England)

Studiet udført af Barratt et al. (2007) undersøgte en mur på en skole, hvor fotokatalytisk maling var påført. I seks måneder blev den omgivende NO_x-koncentrationen målt 2,5 m fra muren, derefter blev der målt ni måneder efter belægningen af den fotokatalytiske maling var påført. Der blev observeret en reduktion af koncentrationen af NO_x, men denne reduktion var sammen-

lignelig med reduktionen, som blev observeret om natten. Dermed kunne reduktionen ikke tilskrives anvendelsen af det fotokatalytiske materiale, men er sandsynligvis på grund af sæsonvariationer og ændringer i vindhastighed og retning. Det blev desuden vist via modellering, at en reduktion kun ville være betydelig i et tyndt luftlag tæt på den malede overflade. Hvis koncentrationen var blevet målt tættere på muren, ville de måske have fået et bedre resultat, dog ville det kun være relevant, hvis personerne, som gør brug af området, er så tæt på muren.

Desuden udførte Barratt et al. et andet feltstudie i 2012, hvor effektiviteten af maling med inkorporeret TiO_2 blev undersøgt. Dette blev gjort ved at male en vestlig mur (135 m^2) i en baggård, hvor relativt høje NO_x -koncentrationer var observeret. NO_x -koncentrationen blev undersøgt 16 måneder før malingen blev påført, og i 9 måneder efter påføringen. Umiddelbart var der ingen betydelig reduktion. Det blev dog konstateret, at under nordvestlig vind ville luftmasserne være i kontakt med den behandlede overflade i lang nok tid til at en reduktion kunne finde sted. Ved kun at analysere datasættene med koncentrationsniveauerne under nordvestlig vind og tidsperioden fra 6:00 til 24:00 sås en 5 til 10% reduktion af NO_x -koncentrationen.

Tabel 5.5. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer på mure. For flere detaljer se Tabel 5 i Russell et al. (2021).

Lokation	Set up	Fjernelse	Kommentar	REF
Korea	Støttemure ved motorvej	13% i dagstimerne (NO_x)	Mængden af sollys. Målingerne var taget direkte over overfladen.	Kim et al. (2018)
England	Countyrd	Ubetydelig (NO_x)	Ændringer i trafik densitet og sæson.	Tremper et al. (2016)
Holland	Lydbarriere ved motorvej	Ubetydelig (NO_x)	Kort kontakt tid og ugunstige meteorologiske forhold	Dutch Air Quality 2010
Filippinerne	Gaudalupe station og indendørs parkeringsplads	10% udendørs; -51% indendørs (NO_2)	Tvivlsom kvantiserings-metode af fjernelseseffektiviteterne. UV-lys lavere indendørs end udendørs.	Borlaza et al. (2012)
Frankrig	Mure i kunstig gadeslugt	36 til 82 % (NO_x)	Forskellige vægorienteringer og urealistisk OA/V forhold	Maggos et al. (2008)
England	Baggård	Ubetydelig (NO_x)	Målingslængde og metrologiske påvirkninger	Barratt et al. (2007)

5.2.3 Halvlukkede områder

Halvlukkede områder såsom tunneller og parkeringshuse er lovende områder at teste de fotokatalytiske overflader, da det har potentialet for mere kontrollerede forhold end for eksempel på veje og mure. Der kan tilføjes en stabil lyskilde, som ikke afhænger af metrologiske betingelser, og desuden kan være aktiv om natten, hvilket også vil gøre overfladen effektiv dér. Tunneller, som har et stort overfladeareal til volumenforhold, vil være de bedste kandidater til brugen af fotokatalytiske overflader. Ikke desto mindre har halvlukkede områder også deres egne ulemper, såsom potentialet for hurtig opbygning af forurenende stoffer som partikler og VOC'er, hvilket kan resultere i en deaktivering af overfladerne. Derudover vil regnvand ikke være tilstede, hvilket fungerer som en rensning af overfladen ved at fjerne akkumulerede nitrater. Tabel 5.6 sammenfatter studier, som undersøger fotokatalytiske materialer i halvlukkede områder. Resultaterne fra de undersøgte studier reflekterer blandingen af konkurrerende faktorer, hvor effektiviteten for fjernelsen af de forurenende stoffer ses i intervallet fra en ubetydelig reduktion til 23%.

Guerrini 2012 -- Umberto Tunnel (Italien)

Et feltstudie blev udført i Umberto tunnelen af Guerrini (2012), hvor der blev målt NO_x , trafikdensitet, lysintensitet, vindhastighed og andre meteorologiske parametre som relativ fugtighed, temperatur og tryk, på hverdage fra 8:00 til 16:00. NO_x -koncentrationen blev målt en meter fra overfladen i indgangen og i midten af tunnelen. For at vurdere fjernelseeffektiviteten sammenlignes målingerne fra midten af tunnellen før og efter de fotokatalytiske materialer blev anvendt. Derudover sammenlignes med målinger fra officielle målestationer i byen. To lag af fotokatalytisk cement blev sprøjtet på et område (9.000 m^2) inde i tunnellen. Desuden blev en UV-lampe installeret (20 W m^{-2}). Eksperimenter udført i laboratoriet (ikke ISO-protokol) havde vist, at disse belægninger kunne reducere koncentrationen af NO_x op til 90%. Der blev observeret en 23% absolut gennemsnitlig reduktion af koncentrationen af NO_x og 19% absolut gennemsnitlig reduktion af NO_2 . Ved at korrigere for ændringer i koncentrationsniveauer registreret på de officielle målestationer i byen blev der observeret en effektivitet på over 50%. Dette studie rapporterer den højeste effektivitet af de fotokatalytiske materialer anvendt i tunneller.

Kerrod og McIntyre 2004 -- Kroningstunnel (Holland)

Kerrod og McIntyre udførte et feltstudie i Kroningstunnelen i Hague, Holland, hvor et 150 m område (både vægge og loft) af en 650 m lang tunnel blev belagt med TiO_2 og belyst med UV-stråling. Denne rapport er produceret af CRISTAL og er ikke peer-reviewed. Imidlertid er der både undersøgt NO_x før og efter påføringen af det fotokatalytiske materiale samt RF, T, VH og frekvensen af køretøjer gennem tunnelen. Feltforsøget viste, at de fotokatalytiske belægningsreducerede NO -niveauer med 20%, men viste ingen mærkbar reduktion i NO_2 . Desuden blev akkumuleret nitrat målt på strimler anbragt i tunnelen, og ud fra dette blev det estimeret at mellem 10 og 55% af NO blev reduceret, hvilket også stemte overens med studiets målinger. Forfatterne nævner, at det er vanskelige at bestemme påvirkningen af det fotokatalytiske materiale, når NO_x -koncentrationen er lav til at starte med.

Gallus et al., 2015 -- Leopold II Tunnel (Belgien)

Et studie blev udført i Leopold II tunnelen i Brussels, Belgien, fra juni 2011 til januar 2013. Testningen er nøjagtigt beskrevet i Boonen et al. (2015) og analysen er detaljeret beskrevet i Gallus et al. (2015A) og (2015B). Et fotokatalytisk cementbaseret belægningsmateriale blev påført væggene og loftet (ca. 2.700 m^2) af en tunnelsektion på cirka 160 m i længden, ledende til byens centrum. Der blev anvendt en række forskellige enheder til at kvantificere effektiviteten af den fotokatalytiske overflade. Disse enheder inkluderer (1) måling af NO_x i begge ender af testområdet før og efter anvendelsen af materialet, (2) måling ud fra vindretningen i tunnelen, (3) måling med og uden tændt UV-lys, når vinden kommer fra en retning og (4) normering relativt i forhold til koncentrationen af CO_2 . Derudover, var der udført laboratoriestudier ifølge ISO-protokollen 22197-1:2007 (ISO 22197-1:2007) for at undersøge deaktivering af overfladen (Boonen et al., 2015). I modsætning til laboratorieresultaterne blev der ikke observeret nogen betydelig reduktion af NO_x i tunnelen.

Der er brugt den samme fotokatalytiske maling som i Umberto Tunnelen. Imidlertid ses meget forskellige resultater i de to studier med en absolut reduktion af NO_x på omkring 20% i Umberto tunnelen og en ubetydelig reduktion i Leopold II tunnelen. Resultaterne fra Leopold Tunnelen er forklaret ud fra høj vindhastighed (op til 3 m s^{-1}), middel UV-stråling ($1,6 \text{ W m}^{-2}$) og høj relativ fugtighed (70 til 90%) samtidig med en deaktivering af overfladen af de fotokatalytiske materialer. Deaktivering blev også illustreret i laboratoriet og var sandsynligvis forårsaget af tilstedeværelsen af VOC'er, sod og støv. Desuden viste laboratorieresultaterne, at de fotokatalytiske belægningsreducerede

blevet oversvømmet af NO_x. Aktiviteten af disse belægninger kunne imidlertid genvindes ved (1) udsættelse for UV-lys i flere dage, eller (2) vask med vand. Ved at behandle tunnelen som en flowreaktor og bruge optagelseskoeficienterne fra laboratorietesten blev den øvre grænse af fjernelseseffektiviteten beregnet til 0,4% under de faktiske betingelser. Det blev beregnet, at en reduktion på 20% for NO ville være mulig, hvis studiet var udført under optimale betingelser og uden deaktivering.

Maggos et al., 2007 - Parkeringshus (Frankrig)

Fotokatalytisk maling blev testet i større skala i et parkeringshus. UV-A lamper med intensiteten fra 0,01 til 0,47 mW cm⁻² blev installeret, og 320 m² loft blev dækket med maling indeholdende TiO₂. Det lukkede område blev eksponeret af udstødningsgasser, og efter en ligevægt blev opnået blev lamperne tændt. Reduktionen blev ikke beregnet ud fra en standard som for eksempel en flowreaktor, og derfor er resultaterne besværlige at sammenligne med andre. Generelt viste resultaterne, at modeller, som er baseret på laboratorieresultater, overestimerer effektiviteten af den aktuelle test, hvilket kan være på grund af hæmning af overfladen af blandt andet VOC'er, som var til stede på parkeringspladsen men ikke i laboratoriet.

Tabel 5.6. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer i tunneller og et parkeringshus. For flere detaljer se Tabel 6 i Russell et al. (2021).

Lokation	Enhed	Lysintensitet	Reduktion	AO/V ratio	REF
Umberto Tunnel, Italien	Sammenligning med målestationer i byen og koncentrationen før og efter anvendelse	UV-Vis = 20 W m ⁻²	23% (NO _x); 'reel' effekt > 50% (NO _x)	0,23 m ⁻¹	Guerrini et al. (2012)
Koningstunnel, Holland	Sammenligning mellem starten og slutningen af prøveområdet og nitrat akkumuleringsstrip	UV-A = 1,6 W m ⁻²	20% (NO)	-	Kerrod et al. (2004)
Leopold II Tunnel, Belgien	NO _x -fjernelse normeret med NO _x : CO ₂ forhold, sammenligning af målinger før og efter anvendelse, med og mod vinden af det aktive område og med og uden UV-lys	1 W m ⁻² (væg) 0,6 W m ⁻² (loft)	< 2% (NO _x)	0,4 m ⁻¹	Gallus et al. (2015A)
Parkeringshus, Frankrig	Forskel mellem start- og slutkoncentrationen	1 W m ⁻²	0,09 til 0,16 µg m ⁻² s ⁻¹ (NO ₂)	0,35 m ⁻¹	Maggos et al. (2007)

6 Diskussion

6.1 Opsummering af feltstudier

I de seneste to årtier er der udført studier omhandlede fotokatalytiske belægninger til forbedring af luftkvaliteten i bymiljøet. En væsentlig del af studierne måler ikke effektiviteten i overensstemmelse med en ISO-protokol, og der blev i nogle studier observeret og diskuteret produktion af NO₂. Nogle studier var grundige og målte effektiviteten ud fra en ISO-protokol og en række metrologiske parameter såsom relativ fugtighed, lysintensiteter, strømningshastigheder samt NO- til NO₂-forholdet og koncentrationer af ekstra forureningskomponenter som ozon. Der skal dog nævnes, at de fleste studier ikke målte holdbarheden af de fotokatalytiske belægninger, eller om skadelige biprodukter som salpetersyring og ozon blev dannet.

6.1.1 Horisontale overflader

Otte ud af de atten undersøgte feltstudier drejede sig om fotokatalytiske belægninger, som var blevet påført veje og fortove. Materialet var enten sprøjtet på overfladen eller inkorporeret. Inkorporationen af det fotokatalytiske materiale sikrer, at selv efter slitage fra trafik og vejr kan TiO₂ være tilstede på overfladen og opretholde den fotokatalytiske aktivitet (Cassar et al., 1997; Murata et al., 1996).

Studierne udført af Fan et al., 2018 (Kina), Folli et al., 2015 (Danmark), Ballari et al., 2013 (Holland), Chen og Chu 2011 (Kina) samt Guerrini og Peccati 2007 (Italien) havde lignende studiedesign, hvor den undersøgte vej blev opdelt i et kontrolområde og et aktivt område, hvilket kaldes en splittest. Det skal dog nævnes, at selvom Folli et al. havde et splittest design, så blev målinger for kontrol og test ikke gennemført samtidigt. Folli et al., og Fan et al., observerede betydelige reduktioner af NO_x men ingen betydelig reduktion af NO₂, hvorimod Ballari et al., Chen og Chu samt Guerrini og Peccati rapporterede en gennemsnitlig daglig reduktion af NO_x på henholdsvis 19, 12,4 til 24,1 og 26 til 66%, men de nævner ikke, om en reduktion af NO₂ fandt sted.

I Guerrini og Peccati 2007 rapporteres en betydelig reduktion af NO_x-koncentrationen. Dog kan der sættes spørgsmålstegn ved resultaterne. Studiedesignet er tvivlsomt på grund af målingen af NO_x tæt på den fotokatalytiske overflade (0,3, 1 og 1,8 m) og den betydelige afstand mellem de aktive områder og kontrolområdet, hvilket giver større usikkerhed som følge af forskelle i forureningskilder og dermed udledning og spredning (Gallus et al., 2015B). NO_x-reduktion blev estimeret af Bolte og Flassak i 2012 (Bolte og Flassak 2012; Flassak 2012), under hensyntagen til forskellene mellem placeringerne og blev estimeret til 4 til 14%. Det argumenteres af Gallus et al., 2015B, at den nedre grænse på 4% bør reduceres til under 2% for at tage hensyn til gennemsnittet over døgnet og transportbegrænsninger, hvilket ville bringe denne undersøgelse i overensstemmelse med en række andre, der hævder NO_x-fjernelse under 2% (Gallus et al., 2015B; Hassan et al., 2013). Chen og Chu måler NO_x-koncentrationen 0,5 m fra overfladen, og Ballari et al. måler koncentrationen 0,05, 0,3 og 1,5 m fra overfladen. Disse afstande er også relativt tæt på den fotokatalytiske overflade. Folli et al. målte 2 m fra overfladen, og det er ikke nævnt af Fan et al., hvor langt måleinstrumentet var fra overfladen.

Studiet udført af Folli et al. (2015) er diskuteret af Kleffmann i 2016. Kleffmann estimerede den øvre grænse for den fotokatalytiske reduktion af NO til at være under 1% for den undersøgte gadeslugt med de givne betingelser. Det skiftende NO/NO_x-forhold mellem kontrolområdet og det aktive område blev forklaret ud fra gasfasekemi i atmosfæren, hvor udledt NO oxideres til NO₂ af ozon (Finlayson-Pitts og Pitts, 2000). Den gennemsnitlige lokale vindretning blev antaget af Kleffmann til at være fra nordvest til sydøst, baseret på typiske europæiske vindforhold. Hvis denne antagelse er sand, vil køretøjsudledninger med et højt NO/NO_x-forhold (typisk ~0,85, Kurtenbach et al., 2012) passere kontrolområdet på vej mod det aktive område, hvor det lavere forhold (~0,50) er målt. Dermed falder NO/NO_x-forholdet kontinuerligt under transporten fra kontrolområdet til det aktive område.

Ozonkoncentrationer i bymiljøet kan variere, hvor de højeste koncentrationer ses (1) i dagstimerne sammenlignet med nattetimerne, (2) om sommeren sammenlignet med vinteren, (3) på solrige dage sammenlignet med regnfulde dage og (4) på varme dage sammenlignet med kolde dage. Denne kendsgerning forklarer alle observationer vist af Folli et al. (2015). Det er muligt, at det samme gør sig gældende i Fan et al. (2018).

De resterende studier: Hassan et al., 2013 (USA), Gallus et al., 2015B (Italien) og Jiménez-Relinque et al., 2019 (Spanien) er svære at sammenligne med de øvrige, da deres studiedesign er markant anderledes. Hassan et al. undersøgte effektiviteten ved at måle før og efter påføringen af det fotokatalytiske materiale. Gallus et al. (2015B) byggede to gadeslugter af samme dimensioner, hvor den ene fungerede som kontrol og den anden indeholdte det aktive fotokatalytiske materiale. De to gadeslugter blev sammenlignet dag og nat for at bestemme den fotokatalytiske effekt. Begge studier viste ubetydelige reduktioner af NO_x, og Gallus et al. beregnede den øvre grænse for reduktion af NO_x til under 2%.

Jiménez-Relinque et al. 2019 undersøgte ændringen i effekt over tid og ved udsættelse for aktuelle udendørsbetingelser i modsætning til at andre studier, som undersøgte effekten på udendørskoncentrationen af NO_x eller NO₂. Studiet viste, at materialer, der hører til samme type fotokatalytisk produkt og benytter samme type overflademateriale, har lignende resultater. Det blev vist, at variationen i aktiviteten over perioden er afhængig af fugtigheden i overfladematerialet (for eksempel asfalt eller beton), hvilket bestemmes af det udendørs fugtighedsniveau de foregående dage. Det største tab i effekt blev observeret for asfalt med sprøjtebelagt TiO₂, hvorimod asfalt og beton med iblandet TiO₂ viste en bedre holdbarhed.

6.1.2 Vertikale overflader

Der er fundet seks studier, som undersøger effekten af fotokatalytisk maling. Tremper og Green, 2016 (England) samt Barrat et al., 2007 (England) undersøgte effekten af belægninger ved måle før og efter påføringen af fotokatalytisk maling. Ingen af studierne fandt betydelige reduktioner af NO_x. Kim et al., 2018 (Korea), Borlaza et al., 2012 (Filippinerne) og Dutch Air Quality Innovation Programme 2010 (Holland) bruger den såkaldte splittest, hvor de opdeler det undersøgte område i et kontrolområde og et aktivt område, hvor det fotokatalytiske materiale er anvendt. Effekten af den fotokatalytiske belægning er beregnet ved forskellen mellem de to områder. Maggos et al., 2008 (Frankrig) har et lignende design, men i stedet for at vælge et studieområde byggede forfatterne tre identiske gadeslugter, hvor de undersøgte fjernelsen

af NO_x, når (1) cement med TiO₂ blev anvendt, (2) cement uden TiO₂ blev anvendt og (3) ingen cement blev anvendt.

Kun Kim et al., Borlaza et al. og Maggos et al. rapporterer betydelige reduktioner af NO_x. I Kim et al. ses en reduktion på 13%, men det skal bemærkes, at målingerne er udført direkte over muren (i stedet for eksempelvis 1,5 meter fra muren), samt de opgiver kun fjernelseseffektiviteten i delen af dagen, hvor overfladen vil være mest aktiv på grund af høje lysintensiteter, hvilket vil sige mellem kl. 12:00 og 15:00. Maggos et al. rapporterede en reduktion af NO_x på 36 til 82%, men de har fået kritik for at have et overfladeareal til volumen forhold, som er en størrelsesorden højere end de reelle gennemsnitlige gade- slugter (bredde = 2 m, højde = 5,2 m og længde = 18,2 m) og dermed ikke repræsenterer et realistisk miljø. I Borlaza et al. blev der observeret en gennemsnitlig udendørs reduktion af NO₂ på 10%, men en 51% stigning i NO₂ koncentrationen indendørs. I studiet anvendes Ogawa passive prøvesamlere til at måle koncentrationen af NO_x i stedet for et instrument, som måler med høj tidsopløsning. Der er ikke klart, hvordan der er taget højde for forskellig trafik og meteorologi imellem perioderne. Stigningen på 51% i NO₂-koncentrationen indendørs gør metoden tvivlsom. Borlaza et al. forklarer stigningen i NO₂-koncentrationen ud fra, at måleperioden indeholdt nationale helligdage, hvor betydeligt flere mennesker besøgte den indendørs parkeringsplads. Ud fra dette kan det argumenteres, om hvorvidt faldet udenfor var grundet mindre trafik eller eksempelvis større vindhastigheder.

De resterende studier rapporterer ubetydelig reduktion af NO_x. Generelt på tværs af studierne skyldes dette utilstrækkelig aktiv overflade til den fotokatalytiske proces samt at vertikale overflader generelt får mindre sollys sammenlignet med en horisontal overflade. Desuden er dette modelleret af blandt andet Colville et al. (2007) og Barratt et al. (2007), hvor begge studier konkluderer, at NO_x-reduktion fra belægningen på en enkelt bygning vil være begrænset til et meget tyndt luftlag tæt på bygningens overflade.

6.1.3 Halvlukkede områder

Der blev opnået forskellige resultater i de tre identificerede tunnelstudier: Umberto tunnelen i Rom ([Guerrini et al., 2012](#)), Kroningstunnellen i Hague ([Kerrod et al., 2014](#)) og Leopold II tunnelen i Bruxelles ([Boonen et al., 2015](#); [Gallus et al., 2015](#)).

Undersøgelsen i Umberto tunnelen viste betydelige reduktioner af både koncentrationen af NO og NO₂. Hvorimod, der kun blev set tydelige reduktioner i koncentrationen i Kroningstunnellen, og resultaterne fra Leopold II tunnelen viste ikke betydelige reduktioner af hverken NO eller NO₂. Selvom studierne lignende hinanden på mange områder, var der forskel i betingelserne, hvorunder eksperimenterne blev udført. Der var mere gunstige forhold (lav vindhastighed og relativ fugtighed) i Umberto-tunnelen. Desuden var der betydelig forskel mellem lysniveauerne (Umberto tunnelen = 20 W m⁻², Kroningstunnellen = 1 (væg) og 0,6 (loft) W m⁻² samt Leopold II tunnelen = 1,6 W m⁻²).

Efter undersøgelsen i Leopold II tunnelen blev en prøve fra tunnelen genanalyseret i laboratoriet. Her blev det konstateret, at sod, støv og andre partikler havde akkumuleret på overfladen og resulteret i en deaktivering og dermed tab af ydeevne ([Boonen et al., 2015](#)). Den fotokatalytiske evne kunne genskabes ved behandlinger med UV-lys eller vask med vand. Gallus et al. anbefalede at bruge UV-lys intensiteter over 10 W m⁻² i fremtidige tunnelstudier.

Derudover tilføjer Gallus et al., at det er essentielt at teste de fotokatalytiske produkter på en lille skala under realistiske forhold, før et feltstudie udføres. I Leopold II tunnelen blev det beregnet, at en fjernelseseffektivitet lignende den fundet i Umberto Tunnelen (20%) kunne opnås, dog kun for NO.

Generelt illustrerer disse studier, at det ikke fuldstændig kan udelukkes, at fotokatalytiske overflader kan være en brugbar løsning til at reducere koncentrationen af NO_x i meget specifikke situationer, hvor stedsspecifik testning før et eventuelt studie er altafgørende. Det skal nævnes, at på trods af akkumulering af forureningskomponenter på overfladen, repræsenterer tunnelerne stort set ideale betingelser for fotokatalytiske belægnings, da de (oftest) har højere overfladeareal til volumenforhold end gadeslugter samt mulighed for at tilføje en UV-lyskilde. Hvis det fotokatalytiske materiale ikke virker under disse omstændigheder, er det usandsynligt, at det vil have betydelig effekt på luftkvaliteten i en gadeslugt. Dog er en betydelig reduktion ikke mulig under høje vindhastigheder og høje fugtighedsniveauer samt under stærkt forurenede forhold.

6.2 Sammenligning af feltstudier

Der stor variation i reduktionen af NO_x i alle kategorierne af feltstudierne; ≤ 2 til 66% i gadestudier, ubetydelig til 82% i vægstudier og fra ubetydelig til 23% for halvlukkede områder, hvor en reel effekt blev beregnet til > 50%, samt -51% (dvs. en tilvækst i koncentrationen) for et indendørs parkeringshus. Denne variation er delvist grundet forskelle i TiO₂-overfladen, forskelle i enkelte parametre som vindhastighed, fugtighed, lysintensitet og forureningsniveauer. Derudover skyldes en del af variationen forskelle i designet af eksperimenterne, og hvordan reduktionen af NO_x er beregnet.

Det kan være svært at forudsige effekten af materialerne baseret på feltstudierne, da de er udført under forskellige betingelser. Generelt ses betydeligt højere reduktioner af NO_x i laboratoriet sammenlignet med, hvad der måles i felten. Dette kan tilskrives varierende faktorer fundet i felten, såsom generelt lavere koncentration af NO_x, lavere UV-stråling, højere niveauer af relativ fugtighed og vindhastighed.

Det er vanskeligt at sammenligne feltstudierne direkte, da de bruger forskellige undersøgelsesdesign og målemetoder samt beregningsmetoder. Den mest almindelige måde at rapportere reduktionen er som en fjernelseseffektivitet i procent, men denne afhænger betydeligt af diverse faktorerne i undersøgelsen og er relativ, dermed svært at sammenligne på tværs af studierne. Andre måder at kvantificere effektiviteten inkluderer:

- Fotokatalytisk hastighed og aktivitet (fjernelse i stof pr. tid og pr. areal)
- Målinger af koncentrationen af forureningskomponenten (NO, NO₂ eller NO_x) før og efter anvendelsen af fotokatalytiske materialer
- Målinger af koncentrationer af forureningskomponenter (NO, NO₂ eller NO_x) sammenlignet med luftkvalitetsmålestationer
- Målinger af koncentration af forureningskomponenter afhængig af vindretningen
- Nedfældningshastigheder ved overfladen
- Forholdet mellem NO_x og CO₂

- Dannelse af nitrat på overfladen
- Produktionen af NO₂

Undersøgelserdesignene er blandt andet forskellige i forhold til prøvetagningsposition, prøvetagningsperiode, samt overfladeareal til volumen forhold i området. Ændringer af disse faktorer kan resultere i markant anderledes resultater for effekt af de fotokatalytiske belægninger. For eksempel rapporterede Maggos et al. (2008) høje fjernelseeffektiviteter på 20 til 80%, dog er overfladeareal til volumenforholdet (1 m^{-1}) en størrelsesorden større end en realistisk gadeslugt ($0,1 \text{ m}^{-1}$) (Laufs et al., 2010). Dette er sandsynligvis grunden til at feltstudier, som anvender fotokatalytiske overflader på barrierer langs motorveje har rapporteret lave eller ubetydelige reduktioner (Poulsen et al., 2016; Pepin, L., 2009; Dutch Air Quality 2010). Barrierene har typisk et lavere overfladeareal til volumen forhold ift. en gadeslugt og kontakttiden for de forurenende stoffer på de fotokatalytiske overflader er sandsynligvis også lavere. Laufs et al. (2010) beskriver, hvordan reduktionen af NO_x optagelsen er begrænset af transporten af de forurenende stoffer, og yderligere forbedringer af de fotokatalytiske overflader vil ikke væsentligt forbedre ydeevnen.

Prøveudtagningspositionen er ligeledes vigtig, da effekten af den fotokatalytiske belægning afhænger af hvor tæt på overfladen prøven opsamles. Barratt et al. (2007) målte eksempelvis 2,5 m fra en mur og så ingen fald i koncentrationen af NO_x eller NO₂. Det blev estimeret, at det kun ville være muligt at se en reduktion i det tynde luftlag tæt på den aktive overflade. Andre studier har målt 0,05 til 1,5 m (Ballari et al., 2013), 0,3 til 1,8 m (Guerrini et al., 2007), 0,5 m (Chen og Chu 2011), 2 m (Folli et al., 2015) fra overfladen, og i nogle studier er prøveudtagningspositionen ikke nævnt (Fan et al., 2018; Kim et al., 2018). Ballari et al. (2013) demonstrerede, hvordan fjernelseeffektiviteten ændres med prøveudtagningspositionen. I studiet blev der målt 0,05, 0,3 og 1,5 m fra den fotokatalytiske overflade, og det blev vist, at under de givne betingelser, steg fjernelseeffektiviteten med 30 og 37%, når prøveudtagningspositionen sænkes fra 1,5 m til henholdsvis 0,3 og 0,05 m.

Prøvetagningsperiode og tid hvori effekten betragtes er ligeledes meget varierende mellem studierne. Det er altafgørende, at studierne tager forbehold for sæsonvariationer samt ændringer i fysiske parametre over tid. Hvis materialerne skal bruges til at opfylde EU's krav om en årlig gennemsnitlig koncentration på under $40 \mu\text{g m}^{-3}$, så skal der ses en reduktion på daglig basis og ikke kun i et par timer om eftermiddagen på solrige dage. Hvis en rapporteret fjernelseeffektivitet er et gennemsnit over en kort måleperiode, som for eksempel kun i sollys eller i dagstimerne, så vil reduktionen højst sandsynlig være mindre, når der betragtes hele dage (Gallus et al., 2015). Hvis en reduktion kun er beregnet for dagstimerne, som oftest er defineret som mellem 8 og 16 timer, kan en reduktion på 20% reduceres til 10%, hvis hele dagsgennemsnit betragtes, eller endnu lavere, hvis den er beregnet fra en kortere periode med høj lysintensitet. Dette er tilfældet i Kim et al. (2018), hvor reduktionen er beregnet mellem 12:00 og 15:00.

Hvis formålet er at udjævne periodiske toppe i NO₂-koncentrationen og overholde EU's krav om en timelig gennemsnitlig koncentration på under $200 \mu\text{g m}^{-3}$, kan der ses på kortere perioder, men for klarhedens skyld skal det notes sammen med den beregnede reduktion, hvilket også burde beregnes ud fra målinger på tværs af alle årstider. Dette kan betyde forskellen mellem en succesrig eller mislykket feltundersøgelse.

De undersøgte feltstudier bruger en række forskellige metoder til at kvantificere effekten af de fotokatalytiske overflader. En af metoderne er, at det samme areal sammenlignes før og efter påføringen af den fotokatalytiske belægning eller med og uden lys (hvilket er situationen for tunnelerne). Denne metode er problematisk, da der kan være store forskelle i meteorologiske forhold mellem perioderne. Det er vanskeligt at separere de relativt små ændringer i NO_x -koncentrationen induceret af de fotokatalytiske belægninger fra variationerne, som skyldes ændringer i lokale udledninger eller meteorologi (Tremper og Green 2012, Folli et al., 2015). Derfor fører denne tilgang ofte til ufyldstgørende resultater og påstande, som ikke er robuste (Barratt 2007; Borlaza 2012).

En anden tilgang er split metoden, hvor man sammenligner to forskellige områder, og det ene fungerer som et kontrolområde, og det andet er det aktive område. Her er der dog problemer med forskelle i lokale luftforureningskilder og forskellig omgivende arkitektur og dermed også spredning (Monks 2016). Variationer mellem to områder gør, at ingen af de nævnte metoder er perfekte, dog er samtidige målinger med kontrol- og aktive områder at foretrække, da der da trods alt tages højde for variationer i sæsonen og ændringer af fysiske parametre.

Overordnet set kan de relativt høje NO_x -reduktioner set i nogle studier sandsynligvis forklares ved forskelle i geometrien på feltstudierne, forskelle i prøveudtagningspositionen og ved generelle forskelle mellem aktive områder og kontrolområder. Hvis der tages højde for alle disse faktorer, og de forskellige feltstudier er ekstrapoleret til realistiske byforhold, så vil en realistisk daglig reduktion af NO_x ligge på under 2% (Gallus et al., 2015A). Generelt er der adskillige faktorer, som påvirker effektiviteten af de fotokatalytiske materialer, og de er listet nedenfor.

- Transportbegrænsning af luften til det aktive materiale
- Geometrien af stedet hvor det fotokatalytiske materiale undersøges
- Forholdet mellem overfladeareal og volumen
- Prøveudtagningspositionen
- Trafikforhold (lokale kilder til luftforurening)
- Meteorologiske betingelser såsom relativ fugtighed, temperatur, vindhastighed og styrke samt styrken af UV-stråling
- Prøvetagningsperiode og tidsopløsning
- Graden af blanding og spredning af forureningskomponenterne
- Egenskaber ved det fotokatalytiske materiale
- Egenskaber ved det underliggende materiale
- Måden hvorved det fotokatalytiske materiale er inkluderet i eller på det underliggende materiale
- Om der bliver udført vedligeholdelse (naturligt eller ej)

6.3 Overgangen fra laboratoriestudier til feltstudier

Der er mange studier som forbedrer og undersøger fotokatalytiske materialer i laboratoriet. Laboratoriestudier, som ikke er udført under ISO-protokoller, er svære at sammenligne direkte, eftersom forskellige metoder er anvendt, og

det endelige resultat kan være opgivet ved forskellige mål og enheder. Laboratorieundersøgelser giver ofte højere reduktioner af NO_x sammenlignet med feltstudier, hvilket er forventeligt, da undersøgelser som regel er udført under mere kontrollerede forhold, og er mere homogene end det man ser i feltstudier. Derudover er laboratoriestudier oftest udført under optimale forhold, hvilket vil sige uden ekstra forureningskomponenter og under højere koncentrationer af NO_x , større lysintensiteter, lavere strømningshastigheder over overfladen samt lavere relativ fugtighed (Commission 2017). Deaktivering af de fotokatalytiske belægninger grundet blandt andet VOC'er er velbeskrevet i laboratoriestudierne, hvor tilstedeværelse af VOC'er optager adsorptionsområder på overfladen (Ao et al., 2003 og 2004; Colvile et al., 2007).

Selvom laboratoriestudierne udføres under mere kontrollerede forhold og er mere homogene end feltstudierne, så kan det være svært at overføre en effekt bestemt under ISO-protokollen i laboratoriet til et feltstudie. Hvis der anvendes en ISO-protokol, som indeholder mere realistiske fysiske betingelser, deriblandt koncentrationsniveauer som stemmer mere overens med, hvad der ses i miljøet, så kan situationen forbedres. Samtidig skal der tages højde for ekstra parametre i feltstudier såsom ekstra forureningskomponenter, regnvejrr og slitage. Disse faktorer kan være vanskelige at reproducere i et laboratorium og vil variere afhængigt af området, hvor feltstudie skal udføres; derfor er områdespecifik evaluering af de fotokatalytiske materialer altafgørende.

6.4 Selektivitet

Et gennemgående problem i mange studier (både laboratoriestudier og feltstudier) er, at der ofte kun beregnes en fjernelseshastighed for NO , NO_2 eller NO_x . Afhængig af selektiviteten kan dette give særdeles forskellige resultater for det samme materiale. Eftersom NO_2 er betragtet som en langt mere skadelig forbindelse og kan være vanskeligere at fjerne med et fotokatalytisk materiale end NO , så kan fjernelseshastigheden af NO_2 eller NO_x være mere relevante at beregne. I mange laboratoriestudier, inklusiv dem som følger en ISO-protokol, er kun NO brugt som forureningskomponent, så fjernelsen af NO_2 kan kun være negativ eller nul. Hvis man beregner fjernelsen af NO_x , vil konversionen af NO til NO_2 blive ignoreret.

I mange undersøgelser overses denne konvertering fuldstændigt, og det har vist sig, at brugen af umodificeret TiO_2 , for eksempel reference materialet P25 (Evonik Degussa), typisk vil resultere i en produktion af NO_2 , når NO introduceres på overfladen (Martinez et al., 2011; Bloh et al., 2014). Dette er i overensstemmelse med andre TiO_2 -undersøgelser (Ballari et al., 2011; Toro et al., 2016; Todorova et al., 2014; Ballari et al., 2010; Angelo et al., 2014; Folli et al., 2011). Dette er også bekræftet i feltstudier, for eksempel i Folli et al. (2015), hvor den samlede NO_x -reduktion var 30%, men der sås ubetydelige ændringer i NO_2 -koncentrationen. Lignende resultater blev også set i feltstudierne udført af Kerrod et al. (2014) og Fan et al. (2018).

En alternativ enhed er 'De NO_x '-indekset, som er introduceret i Bloh et al. (2014). Denne enhed har til formål at kombinere målingerne af både selektivitet og aktivitet til et enkelt tal ved at tildele toksicitetsværdier til NO og NO_2 , og dermed udtrykkes en ændring i toksicitet i stedet for koncentrationsændringen. NO og NO_2 har de relative toksicitetsværdier på henholdsvis 1 og 3, hvilket er estimeret af Bloh et al. Estimeringen er baseret på overvejelser om skadeligheden af NO og NO_2 samt deres forbundet kemi. Selvom NO ikke er skadeligt i sig selv, betragtes det som en skadelig forbindelse på grund af dens tendens til at danne NO_2 , som yderligere giver risiko for ozondannelse.

DeNO_x-indekset er dimensionsløst og vil være positiv, hvis det fotokatalytiske materiale sænker den totale NO_x-toksicitet. Indekset er ikke blevet anvendt af mange studier, men det har muligheden for at give en mere præcist billede af effekten af fotokatalytiske materialer. Det giver også muligheden for at afsløre, om materialer er testet under en ISO-protokol, hvor kun NO anvendes i stedet for en blanding af NO og NO₂.

Selvom der ikke er en direkte sundhedsmæssig fordel ved at reducere NO i bymiljøer, er der indirekte sundhedsmæssige fordele forbundet med konverteringen til nitrat. NO₂ dannes hurtigt fra NO gennem dets reaktion med O₃ (Reaktion 1), og ved typiske koncentrationer i bymiljøer finder denne reaktion sted på en tidsskala på kun få minutter afhængt af koncentrationer og temperatur. Om natten under typiske byforhold vil NO omdannes til NO₂, indtil enten alt NO er konverteret til NO₂, eller alt O₃ er forbrugt. Ud over konverteringen af NO til NO₂ er fotolysen af NO₂ en betydelig reaktion i dagstimerne (Reaktion 2). Denne reaktionshastighed kan også være ret hurtig (10-30 min) i solrige omgivelser. Derfor kan et afbalanceret fotokemisk NO₂-budget nås inden for en time, således at produktionen af NO₂ er afbalanceret af dets ødelæggelse.

I bymiljøer med relativt lave NO-koncentrationer, som i Danmark, vil reduktioner af NO fra de aktive fotokatalytiske overflader sandsynligvis føre til lavere koncentrationer af NO₂ (så længe overfladerne er selektive over for nitrat). I løbet af mange timer om dagen vil der være nok O₃ tilstede til at oxidere NO til NO₂, da O₃ ikke er den begrænsende faktor for dannelse af NO₂, hvilket det var for årtier siden, da NO-niveauerne var meget højere. I bymiljøer med relativt høje NO-niveauer, vil O₃ stadig være en begrænsende faktor for dannelse af NO₂, og derfor vil reduktioner i NO ikke føre til reduktioner i NO₂. VOC'er også kan interagere med de fotokatalytiske overflader og nedbrydes til formaldehyd og acetaldehyd, som kan bidrage til O₃-dannelsen og den fotokemiske smog cyklus.

Selvom NO ikke oxideres til NO₂ i bymiljøet, vil reduktionen af NO resultere i mindre dannelse af sekundære partikler (såsom nitrat) i atmosfæren og dermed mindske de negative helbredseffekter forårsaget af PM_{2,5}. Dette vil dog ske langt fra anvendelsen af fotokatalytiske materialer, da dannelsen af nitrat fra NO er langsom.

Den hurtige konvertering mellem NO og NO₂ gør effekten af de fotokatalytiske overflader på den fotokemiske balance af NO_x kompleks. Der er behov for mere arbejde for at etablere en nøjagtig enhed for nettoeffekten af de fotokatalytiske materialer samt en standardiseret testmetode, der anvender realistiske forhold. Det virker dog klart, at når der anvendes konventionel TiO₂, vil der sandsynligvis være en generel negativ effekt på luftkvaliteten, og doped eller på anden måde modificerede TiO₂-produkter er nødvendige.

6.5 Fysiske parameter

De undersøgte studier stemmer generelt overens i forhold til påvirkningen fra fysiske parametre, specielt fugtighed, luftstrømning, lufthastighed, startkoncentration og niveauet af stråling (Martinez et al., 2011; de Melo et al., 2013). Dog ses varierende resultater i forhold til, hvordan relativ fugtighed påvirker de fotokatalytiske materialer. Ved at formindske den relative fugtighed ved overfladen til 10% forringes effektiviteten af det fotokatalytiske materiale, men over dette niveau forbedres effektiviteten (Balleri et al., 2013; Ao et al.,

2004). Ved høje fugtighedsniveauer vil vandet begynde at konkurrere med NO_x om adsorptionsområderne på overfladen, resulterende i en lavere effektivitet. Det er dog stadig nødvendigt at have vand tilstede til dannelsen af OH.

Det nøjagtige fugtighedsniveau, hvor det skifter fra at fremme til at hæmme NO_x -fjernelse er relateret til det fotokatalytiske materiale, materialet som det fotokatalytiske materiale er inkorporeret i og miljøforholdene (Gallus et al., 2015A). Derudover ved lavere fugtighedsniveauer er fjernelseseffektiviteten oftest højest, men hvis det ikke regner, vil nitrat akkumulere på overfladen af materialet. Dette resulterer i en forringelse af aktiviteten og en ændring i selektiviteten af materialet, hvilket betyder, at en større del af NO konverteres til NO_2 relativt til NO, som er konverteret til NO_3 . Ved at vaske overfladen enten manuelt eller ved regnvejr kan overfladenitraterne samt aflejrede partikler fjernes og dermed gendanne noget af selektiviteten og aktiviteten (Hüsken et al., 2009). Det er dog vist i forskellige studier, at NO_x -fjernelsen er ubetydelig, når det regner, når overfladen er dækket af dug, eller når den relative fugtighed er 70 til 80% (Zouzelka et al., 2017; Ballari et al., 2011; Hassan et al., 2013). Dette gør anvendelsen af de fotokatalytiske materialer begrænset i store dele af verdenen.

Laboratoriestudier viser, at en stigende startkoncentration af NO vil sænke effektiviteten af de fotokatalytiske materialer, dog skal det huskes, at laboratorieforsøg generelt udføres under relativt høje koncentrationsniveauer (for eksempel 1 ppm), hvor udendørskoncentrationer oftest er i ppb. Testning af materialerne under disse høje koncentrationer kan give et forkert billede af effekten ved anvendelser udendørs. Det er også vist af Jiménez-Relinque et al. (2019), at materialets hygroskopicitet bestemmer overfladens fugtighed. Den aktuelle målte fugtighed i luften kan være anderledes end materialets fugtighed, hvilket afhænger af den gennemsnitlige luftfugtighed over de testede dage. Antallet af dage som skal overvejes afhænger af den specifikke hygroskopicitet af materialet, hvilket også skal tages i betragtning i modellering og design af testområdet.

Lysintensitet, især i UV-regionen, påvirker også effektiviteten af de fotokatalytiske materialer. Dette varierer afhængigt af, hvor materialerne er anvendt på grund af for eksempel højden af de omkringliggende bygninger og især afstanden til ækvator. Mcaphee og Folli (2016) beskriver, hvordan UV-lystypisk er 3 til 5% af den samlede solstråling, men dette gælder kun specifikke tidspunkter på dagen og for breddegrader under 35° , hvilket fjerner Europa, halvdelen af Asien og størstedelen af USA. Denne analyse er baseret på et studie af Folli et al. (2014), hvor der blev undersøgt, hvilke breddegrader og årstider, det er muligt for fotokatalytiske overflader at fjerne NO effektivt. I undersøgelsen sammenlignes modelleret lysintensitet med observeret fjernelse af NO fra en fotokatalytisk overflade i København, Danmark (55.68°N) fra 2012 til 2013. Resultaterne viser, at overfladen kun målbart sænkede NO koncentrationer, når procenten af UV-lys er større end 2,5%, og at det var kun tilfældet i 6 måneder af året. Dette viser, at breddegrader og den tilsvarende UV-procent er vigtigt at tage med i overvejelsen, før de fotokatalytiske materialer installeres.

Samlet er miljøparametre, især lysintensitet og relativ fugtighed, nøglen til ydeevnen. Hvis disse ikke er korrekt integreret i modeller og ved rapportering af resultater fra relativt kortvarige studier, kan der forekomme betydelige overestimeringer af ydeevnen.

6.6 Holdbarheden af den fotokatalytiske effekt

Tabet af fotokatalytisk effektivitet har vist sig at være et væsentligt problem i en række af laboratorie- og feltstudierne. Dette er både i form af et længere- varende tab (måneder) på grund af blandt andet slitage, forgiftning og forvit- ring, og et midlertidigt tab grundet for eksempel nitratopbygning (dage). Størrelsen af tabet i det specifikke tilfælde afhænger blandt andet af den ak- tive overflade, overfladematerialet, inkorporeringsmetoden samt de omgi- vende betingelserne. Det er vist, at TiO_2 , der er støbt i beton eller i cement, vil være mere holdbart end en TiO_2 -suspension sprøjtet på en overflade (Osborn et al., 2014; de Melo et al., 2012; Jiménez-Relinque et al. 2019; Fan et al. 2018).

Der er uenighed i studierne, om hvilket overflademateriale er der bedst i for- hold til holdbarheden. Det er både vist, at beton giver til en øget holdbarhed i forhold til asfalt- og glasmaterialer (Pérez-Nicolás et al., 2015), og at asfalt- belagte overflader har en bedre holdbarhed end beton (Osborn et al., 2014).

Det midlertidige tab af selektivitet og aktivitet på grund af ophobning af ni- trater og muligvis andre forbindelser fra det omgivende miljø kan i det mind- ste delvist genvindes ved at vaske materialerne (Patzsch et al., 2017; Boonen et al., 2015; Chen et al., 2011). I nogle studier hævdes, at periodisk nedbør er tilstrækkelig til at fjerne disse nitrater fuldstændigt, men i studier, hvor prø- ver blev fjernet fra feltet og manuelt vasket, blev fjernelseseffektiviteten bety- deligt forbedret, hvilket viser, at nedbør alene ikke er tilstrækkelig til at op- retholde høj effektivitet (Witkowski et al., 2019; de Melo et al., 2012). I tunnel- undersøgelsen udført af Boonen et al. (2015), var det nødvendigt at skylle med vand, anvende høj UV-stråling samt rent luft for at gendanne aktiviteten efter eksponeringen i felten. De Melo et al. (2012) konkluderer, at hverken regn- vand eller standardrensning er tilstrækkelig til at genaktivere de fotokatalyti- ske materialer, og at kraftige stråler er nødvendige.

Der kræves lav fugtighed for en effektiv fotokatalytisk reduktion, men vand er også nødvendigt for at opretholde effektiviteten. Dette undersøges detalje- ret af Patzsch et al. (2017), der konkluderer, at nitrat ikke kun blokerer for aktive steder, men forgifter fotokatalysatoren og sænker både selektivitet og aktivitet. Patzsch et al. foreslår, at man undersøger hyppigheden af nedbør på et muligt installationssted, så man kan teste det fotokatalytiske materiale med overfladenitratniveauer, der bedre repræsenterer det omgivende miljø.

Samlet set afhænger holdbarheden af mange faktorer. Disse faktorer er relate- ret til både det fotokatalytiske materiale, overfladematerialet og installations- stedet, og derfor kan det være vanskeligt at modellere, men det er nøglen til at vurdere levedygtigheden af de fotokatalytiske materialer. Resultaterne har vist, at brugen af TiO_2 -maling i stærkt forurenede områder (Boonen et al., 2015) samt TiO_2 -suspensioner sprøjtet på eksisterende vejbaner er ikke en le- vedygtig metode med hensyn til holdbarhed (Ballari et al., 2013; Osborn et al., 2014; Fan et al., 2018).

Generelt er vurderingen af holdbarheden blevet overset i mange studier. Det burde være en standardprocedure, især når det er vist, at effektiviteten falder med 50% efter 2,5 måneder (Osborn et al., 2014), går helt tabt efter 2,5 måneder og 11 måneder (Ballari et al., 2013) eller mister 87% fjernelseseffektivitet inden for et år (de Melo et al., 2012). Mere forskning skal udføres inden for dette område for at kunne give en fyldestgørende vurdering af de fotokatalytiske materialer. At kende de nøjagtige holdbarheder af de fotokatalytiske materi-

aler vil have en stor effekt på fremtidige modeller, samfundsøkonomiske analyser og vurderingen om de fotokatalytiske materialer skal bruges som et virkemiddel til luftrensning (Monks et al., 2016).

6.7 Effektiviteten til luftrensning

Hvis det overordnede formål er at reducere gennemsnitskoncentrationen af NO_2 , så skal der tages højde for fjernelseshastigheder for hele dagen og ikke kun i dagstimerne med mest sol. Derudover er det altafgørende, at studierne tager forbehold for sæsonvariationer samt ændringer i fysiske parametre over tid, hvis materialerne skal bruges til at opfylde EU's krav om en årlig gennemsnitlig koncentration på under $40 \mu\text{g m}^{-3}$.

Da de fotokatalytiske materialers formål er at forbedre luftkvaliteten, er det essentielt, at der ikke produceres skadelige biprodukter. Det kan diskuteres, om hvorvidt en fjernelseshastighed på få procent vil ændre noget på stor skala, og om hvorvidt en reduktion er mulig visse steder i verdenen. Det er vist, at de fotokatalytiske materialer mister deres effekt, når det regner og er tåget samt ved høje vindhastigheder. En effektiv fjernelse vil kun kunne ses, mens det er solrigt, men hvis det er for solrigt, kan nitrat akkumulere på overfladen.

Derudover er holdbarheden en vigtig faktor. Materialerne kan hurtigt miste deres fotokatalytiske effektivitet på grund af slitage eller aflejring overfladen. Effektiviteten afhænger også af det omkringliggende miljø, hvilket kan give tilfælde af optimale forhold givende minimal deaktivering eller hæmmende forhold. Der er brug for flere ISO-protokoller, som tager holdbarhed, mulig akkumulering og andre meteorologiske betingelser i betragtning. Især overfladeareal af det testede sted er vigtigt. Størstedelen af de undersøgte studier har ikke undersøgt holdbarheden af de anvendte fotokatalytiske materialer. Dette er et problem, da der i visse tilfælde er blevet observeret et 50% fald i effektiviteten over 2,5 måneder eller et fuldstændig tab af effektivitet efter 1,5 måneder.

Selvom der generelt er rapporteret lave reduktioner af NO_x på tværs af feltstudierne, kan fotokatalytiske belægnings ikke afskrives, men teknologien bør sammenlignes med andre metoder til at forbedre luftkvaliteten i bymiljøet. En fordel ved fotokatalytiske belægnings i forhold til mange andre virkemidler er, at de kan implementeres relativt hurtigt.

Fremtidig forskning bør fokusere på forbedring af effektiviteten af de fotokatalytiske belægnings over for både NO og NO_2 , samt holdbarheden af effekten. Endvidere bør der fokuseres på at udvikle laboratoriemetoder, som kommer så tæt på forholdene i udemiljøet som muligt, således at det bliver muligt ud fra disse at give realistiske vurderinger af effekten i udemiljøet. Derudover bør der udvikles modeller, som kan vurdere effekten af fotokatalytiske belægnings i forskellige udemiljøer.

7 Referencer

Ângelo, J.; Andrade, L. og Mendes, A. Highly Active Photocatalytic Paint for NO_x Abatement under Real-Outdoor Conditions. *Applied Catalysis A: General*. 2014, 484, 17–25.

Ao, C. H.; Lee, S. C.; Mak, C. L. og Chan, L. Y. Photodegradation of Volatile Organic Compounds (VOCs) and NO for Indoor Air Purification Using TiO₂: Promotion versus Inhibition Effect of NO. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003, 42, 119–129.

Ao, C. H.; Lee, S. C.; Zou, S. C. og Mak, C. L. Inhibition Effect of SO₂ on NO_x and VOCs during the Photodegradation of Synchronous Indoor Air Pollutants at Parts per Billion (Ppb) Level by TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004, 49, 187–193.

Araña, J.; Sousa, D. G.; Díaz, O. G.; Melián, E. og Rodríguez, D. J. M. Effect of NO₂ and NO₃⁻/HNO₃ Adsorption on NO Photocatalytic Conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019, 244, 660.

Balbuena, J.; Carraro, G.; Cruz, M.; Gasparotto, A.; Maccato, C.; Pastor, A.; Sada, C.; Barreca, D. og Sánchez, L. Advances in Photocatalytic NO_x Abatement through the Use of Fe₂O₃/TiO₂ Nanocomposites. *RSC Advances*. 2016, 6, 74878–74885.

Ballari, M. M.; Yu, Q. L. og Brouwers, H.J.H. Experimental Study of the NO and NO₂ Degradation by Photocatalytically Active Concrete. *Catalysis Today*. 2011, 161(1), 175-180.

Ballari, M. M. og Brouwers, H.J.H. Full Scale Demonstration of Air-Purifying Pavement. *Journal of Hazardous Materials*. 2013, 254– 255, 406-414.

Barratt, B. Statistical Analysis of Monitoring Results from the City of London's NO_x-Reducing Paint Study. King's College London. 2007. 21.

Barratt, B.; Carslaw, D.; Green, D. High Holborn D-NO_x Paint Trial –Report 3 (Updated). Client: London Borough of Camden Report 3, King's College London, 2012

Beaumont, S. K.; Gustafsson, R. J.; Lambert, R. M. Heterogeneous Photochemistry Relevant to the Troposphere: H₂O₂ Production during the Photochemical Reduction of NO₂ to HONO on UV-Illuminated TiO₂ Surfaces. *Chem-PhysChem*. 2009, 10, 331–333.

Beeldens, A. (2008). Air Purification by Pavement Blocks: Final Results of the Research at the BRRC. In *Proceedings of Transport Research Arena*. 2008, Ljubljana, Slovenia, 21–24.

Bloh, J. Z.; Folli, A. og Macphee, D. E. Photocatalytic NO_x Abatement: Why the Selectivity Matters. *RSC Advances*. 2014, 4, 45726–45734.

Bolte, G. og Flassak, T. Numerical simulation of the effectiveness of photocatalytically active concrete surfaces. *International Building Materials Conference*. 2012, 18, 548–558.

Boonen, E.; Akylas, V.; Barmpas, F.; Boréave, A.; Bottalico, L.; Cazaunau, M.; Chen, H.; Daële, V.; De Marco, T.; Doussin, J.F.; Gaimoz, C.; Gallus, M.; George, C.; Grand, N.; Grosselin, B.; Guerrini, G.L.; Herrmann, H.; Ifang, S.; Kleffmann, J.; Kurtenbach, R.; Maille, M.; Manganelli, G.; Mellouki, A.; Miet, K.; Mothes, F.; Moussiopoulos, N.; Poulain, L.; Rabe, R.; Zapf, P. og Beeldens, A. Construction of a Photocatalytic De-Polluting Field Site in the Leopold II Tunnel in Brussels. *Journal of Environmental Management*. 2015, 636 155, 136–144.

Boonen, E. og Beeldens, A. Recent Photocatalytic Applications for Air Purification in Belgium. *Coatings*. 2014, 628, 4, 553–573.

Borlaza, L. J. S. Evaluation of the efficiency of an ultrafine titanium dioxide-based paint for removing nitrogen oxides in an indoor and outdoor environment. Master's thesis, Manila University, 2012.

Byrne, C.; Subramanian, G.; Pillai, S.C. Recent Advances in Photocatalysis for Environmental Applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018, 6, 3531–3555.

Cardellicchio, L. Self-Cleaning and Colour-Preserving Efficiency of Photocatalytic Concrete: Case Study of the Jubilee Church in Rome. *Building Research and Information*. 2019, 48, 1-20.

Carslaw, D. C.; Murrells, T. P.; Andersson, J. og Keenan, M. Have vehicle emissions of primary NO₂ peaked? *Faraday Discuss*. 2016, 189, 439-454.

Cassar, L. og Pepe, C. Paving Tile Comprising an Hydraulic Binder and Photocatalyst Particles. EP-Patent 1600430 A1, 1997.

Chen, H.; Nanayakkara, C. E.; Grassian, V. H. Titanium Dioxide Photocatalysis in Atmospheric Chemistry. *Chemical Reviews*. 2012, 112, 5919–5948.

Chen, J. og Poon, C. Photocatalytic Construction and Building Materials: From Fundamentals to Applications. *Building and Environment*. 2009, 44, 1899– 1906.

Chen, M. og Chu, J.-W. NO_x Photocatalytic Degradation on Active Concrete Road Surface - From Experiment to Real-Scale Application. *Journal of Cleaner Production*. 2011, 19, 1266.

Colvile, R.; Barmpas, P.; Ossanlis, I. og Moussiopoulos, N. Assessment of the Effectiveness of NO_x Absorbing Paint at the Sir John Cass Primary School. Technical report, Imperial College, London, 2007.

Commission, E. I. Towards Purer Air: A Review of the Latest Evidence of the Effectiveness of Photocatalytic Materials and Treatments in Tackling Local Air Pollution. Technical report, EIC, 2017.

Cordero, J. M.; Hingorani, R.; Jimenez-Relinque, E.; Grande, M.; Borge, R.; Narros, A. og Castellote, M. NO_x Removal Efficiency of Urban Photocatalytic Pavements at Pilot Scale. *Science of the Total Environment*. 2020, 719, 137459.

de Melo, J.V.S. og Trichês, G. Evaluation of the Influence of Environmental Conditions on the Efficiency of Photocatalytic Coatings in the Degradation of Nitrogen Oxides (NO_x). *Building and Environment*. 2012, 49, 117–123.

Dillert, R.; Stötzner, J.; Engel, A. og Bahnemann, D. W. Influence of Inlet Concentration and Light Intensity on the Photocatalytic Oxidation of Nitrogen(II) oxide at the Surface of Aeroxide® TiO₂ P25. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, 211–212, 240–246.

Directive 1999/30/EC of the European Parliament and the Council. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:31999L0030&from=EN>.

Directive 2008/50/EC of the European Parliament and the Council. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050&from=en>

Ellermann, T.; Nordstrøm, C.; Brandt, J.; Christensen, J.; Ketzel, M.; Massling, A.; Bossi, R.; Frohn, L. M.; Geels, C.; Jensen, S.S.; Nielsen, O.-K.; Winther, M.; Poulsen, M.B.; Nygaard, J. og Nøjgaard, J. K. 2021. Luftkvalitet 2019. Status for den nationale luftkvalitetsovervågning. Aarhus Universitet, DCE – National Center for Miljø og Energi, 128 s. - Videnskabelig rapport nr. 410. <http://dce2.au.dk/pub/SR410.pdf>

Environmental Industries Commission. A Clear Choice for the UK: Technology Options for Tackling Air Pollution. Technical report, EIC, 2015.

Fan, W.; Chan, K. Y.; Zhang, C.; Zhang, K.; Ning, Z. og Leung, M. K. H. Solar Photocatalytic Asphalt for Removal of Vehicular NO_x: A Feasibility Study. *Applied Energy* 2018, 225, 535–541.

Finlayson-Pitts, B. J. og Pitts Jr., J. N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Academic Press (2000)

Flassak, T. Numerical simulation of the depollution effectiveness of photocatalytic coverings in street canyons. Photocatalysis: science and application for urban Air quality. The LIFE+ PhotoPac conference, Corse, France, 2012.

Folli, A.; Campbell, S. B.; Anderson, J. A.; Macphee, D. E. Role of TiO₂ Surface Hydration on NO Oxidation Photo-Activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2011, 220, 85–93.

Folli, A.; Strøm, M.; Madsen, T. P.; Henriksen, T.; Lang, J.; Emenius, J.; Klevebrant, T. og Nilsson, Å. Field Study of Air Purifying Paving Elements Containing TiO₂. *Atmospheric Environment*. 2015, 107, 44–51

Fujiwara, K. og Pratsinis, S. E. Single Pd Atoms on TiO₂ Dominate Photocatalytic NO_x Removal., *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018, 226, 127–134.

Fujiwara, K. og Pratsinis, S.E. Atomically Dispersed Pd on Nanostructured TiO₂ for NO Removal by Solar Light. *AIChE Journal*., 2017, 63, 139–146.

Fujiwara, K.; Müller, U. og Pratsinis, S. E. Pd Subnano-Clusters on TiO₂ for Solar-Light Removal of NO. *ACS Catalysis*. 2016, 6, 1887–1893.

Gallus, M.; Akylas, V.; Barmpas, F.; Beeldens, A.; Boonen, E.; Boréave, A.; Cazaunau, M.; Chen, H.; Daële, V.; Doussin, J. F.; Dupart, Y.; Gaimoz, C.; George, C.; Grosselin, B.; Herrmann, H.; Ifang, S.; Kurtenbach, R.; Maille, M.; Mellouki, A.; Miet, K.; Mothes, F.; Moussiopoulos, N.; Poulain, L.; Rabe, R.; Zapf, P. og Kleffmann, J. Photocatalytic De-Pollution in the Leopold II Tunnel in Brussels: NO_x Abatement Results. *Building and Environment*. 2015A, 84, 125.

Gallus, M.; Ciuraru, R.; Mothes, F.; Akylas, V.; Barmpas, F.; Beeldens, A.; Bernard, F.; Boonen, E.; Boreave, A.; Cazaunau, M.; Charbonnel, N.; Chen, H.; Daële, V.; Dupart, Y.; Gaimoz, C.; Grosselin, B.; Herrmann, H.; Ifang, S.; Kurtenbach, R. og Kleffmann, J. Photocatalytic Abatement Results from a Model Street Canyon. *Environmental science and pollution research international*. 2015B, 22.

Gauvin, F.; Caprai, V.; Yu, Q. L. og Brouwers, H. J. H. Effect of the Morphology and Pore Structure of Porous Building Materials on Photocatalytic Oxidation of Air Pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018, 227, 123–131.

Guerrini, G.L. Photocatalytic Performances in a City Tunnel in Rome: NO_x Monitoring Results. *Construction and Building Materials*. 2012, 27, 165.

Guerrini, G.L. og Peccati, E. TUNNEL “UMBERTO I”, IN ROME Monitoring Program Results. Technical Report 24, CTG Italcementi Group, 2008.

Hassan, M.; Mohammad, L.N.; Asadi, S.; Dylla, H. og Cooper, S. Sustainable Photocatalytic Asphalt Pavements for Mitigation of Nitrogen Oxide and Sulfur Dioxide Vehicle Emissions. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2013, 25, 365–371.

Hassan, M.; Louay N. M.; Asadi, S.; Dylla, H. og Cooper, S. Evaluation of the Durability of Titanium Dioxide Photocatalyst Coating for Concrete Pavement. *Construction and Building Materials*. 2010, 24 (8), 1456.

Hernández Rodríguez, M. J.; Pulido Melián, E.; García Santiago, D.; González Díaz, O.; Navío, J.A.; Doña Rodríguez, J. M. NO Photooxidation with TiO₂ Photocatalysts Modified with Gold and Platinum. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017, 205, 148–157.

Herrmann, J. M.; Péruchon, L.; Puzenat, E. og Guillard, C. Photocatalysis: From fundamentals to self-cleaning glass application. *Proceedings international RILEM symposium on photocatalysis, environment and construction materials*, 2007, 41–48.

Hu, Y.; Song, X.; Jiang, S. og Wei, C. Enhanced Photocatalytic Activity of Pt-Doped TiO₂ for NO_x Oxidation Both under UV and Visible Light Irradiation: A Synergistic Effect of Lattice Pt⁴⁺ and Surface PtO. *Chemical Engineering Journal*. 2015, 274, 102–112.

Huang, Y.; Chen, D.; Hu, X.; Qian, Y. og Li, D. Preparation of TiO₂/Carbon Nanotubes/Reduced Graphene Oxide Composites with Enhanced Photocatalytic Activity for the Degradation of Rhodamine B. *Nanomaterials*. 2018, 8, 431.

Hüsken, G.; Hunger, M. og Brouwers, H.J.H. Experimental Study of Photocatalytic Concrete Products for Air Purification. *Building and Environment*. 2009, 44, 2463–2474.

IPL. Dutch Air Quality Innovation Programme Concluded. Technical report, Rijkswaterstaat, 2010.

ISO 22197-1:2007, Fine Ceramics (Advanced Ceramics, Advanced Technical Ceramics) – Test Method for Air Purification Performance of Semiconducting Photocatalytic Materials – Part 1: Removal of Nitric Oxide, first edition, 2007.

Jacoby, W. A.; Blake, D. M.; Noble, R. D.; Koval, C.A. Kinetics of the Oxidation of Trichloroethylene in Air via Heterogeneous Photocatalysis. *Journal of Catalysis*. 1995, 157, 87–96.

Jensen, S. S.; Winther, M.; Plejdrup, M. S.; Nielsen, O.-K.; Brandt, J.; Ketznel, M.; Ellermann, T. (2020): Virkemiddelkatalog for begrænsning af luftforurening i Odense Kommune, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 91 s. - Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 412, <http://dce2.au.dk/pub/SR412.pdf>

Jiménez-Relinque, E.; Hingorani, R.; Rubiano, F.; Grande, M.; Castillo, Á. og Castellote, M. In Situ Evaluation of the NO_x Removal Efficiency of Photocatalytic Pavements: Statistical Analysis of the Relevance of Exposure Time and Environmental Variables. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019, 26, 36088–36095.

Jin, Q.; Saad, E. M.; Zhang, W.; Tang, Y. og Kurtis, K. E. Quantification of NO_x Uptake in Plain and TiO₂-Doped Cementitious Materials. *Cement and Concrete Research*. 2019, 122, 251–256.

Kaja, A. M.; Brouwers, H. J. H. og Yu, Q. L. NO_x Degradation by Photocatalytic Mortars: The Underlying Role of the CH and C-S-H Carbonation. *Cement and Concrete Research*. 2019, 125.

Kerrod, J. og McIntyre, R. The Effectiveness of CristalACTiVTM for Depollution in Tunnels with Low Levels of Light, 2014.

Kim, Y. K.; Hong, S. J.; Kim, H. B. og Lee, S. W. Evaluation of In-Situ NO_x Removal Efficiency of Photocatalytic Concrete in Expressways. *KSCE Journal of Civil Engineering*. 2018, 22, 2274.

Kleffmann, J. Discussion on “field study of air purification paving elements containing TiO₂” by Folli et al., (2015). *Atmospheric Environment*. 2016, 129, 95-97.

Kurtenbach, R; Kleffmann, J.; Niedojadlo, A. og Wiesen, P. Primary NO₂ emissions and their impact on air quality in traffic environments in Europe. *Environmental Sciences Europe*. 2012, 24 (21), 1-8.

Langridge, J. M.; Gustafsson, R.J.; Griffiths, P.T.; Cox, R.A.; Lambert, R.M.; Jones, R.L. Solar Driven Nitrous Acid Formation on Building Material Surfaces Containing Titanium Dioxide: A Concern for Air Quality in Urban Areas? *Atmospheric Environment*. 2009, 43, 5128–5131.

Laufs, S.; Burgeth, G.; Duttlinger, W.; Kurtenbach, R.; Maban, M.; Thomas, C.; Wiesen, P. og Kleffmann, J. Conversion of Nitrogen Oxides on Commercial Photocatalytic Dispersion Paints. *Atmospheric Environment*. 2010, 44, 2341–2349.

Lim, T. H.; Jeong, S. M.; Kim, S. D. og Gyenis, J. Photocatalytic Decomposition of NO by TiO₂ Particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2000, 134, 209–217

Lu, X.; Song, C.; Jia, S.; Tong, Z.; Tang, X. og Teng, Y. Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over Cerium and Manganese Oxides Supported on TiO₂-Graphene. *Chemical Engineering Journal*. 2015, 260, 776–784.

Luna, M.; Gatica, J. M.; Vidal, H. og Mosquera, M. J. Au-TiO₂/SiO₂ Photocatalysts with NO_x Depolluting Activity: Influence of Gold Particle Size and Loading. *Chemical Engineering Journal*. 2019, 368, 417–427.

Ma, J.; Wang, C. og He, H. Enhanced Photocatalytic Oxidation of NO over G-C₃N₄-TiO₂ under UV and Visible Light. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016, 184, 28–34.

Ma, J.; He, H. og Liu, F. Effect of Fe on the Photocatalytic Removal of NO_x over Visible Light Responsive Fe/TiO₂ Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, 179, 21–28.

Macphee, D. E. og Folli, A. Photocatalytic Concretes—The Interface between Photocatalysis and Cement Chemistry. *Cement and Concrete Research*. 2016, 85, 48–54.

Maggos, T.; Bartzis, J.G.; Liakou, M. og Gobin, C. Photocatalytic Degradation of NO_x Gases Using TiO₂-Containing Paint: A Real Scale Study. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 146, 668–673.

Martinez, T.; Bertron, A.; Ringot, E. og Escadeillas, G. Degradation of NO Using Photocatalytic Coatings Applied to Different Substrates. *Building and Environment*. 2011, 46, 1808–1816.

Martinez-Oviedo, A. Enhancement of NO_x Photo-Oxidation by Fe- and Cu-Doped Blue TiO₂. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020, p. 12.

Martinez-Oviedo, A.; Ray, S. K.; Gyawali, G.; Rodriguez-Gonzalez, V. og Lee, S.W. Enhancement of NO_x Photo-Oxidation by Fe-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2019A, 20, 222–230.

Martinez-Oviedo, A.; Ray, S. K.; Nguyen, H. P. og Lee, S. W. Efficient Photo-Oxidation of NO_x by Sn Doped Blue TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2019B, 370, 18–25.

Monge, M. E.; D'Anna, B. og George, C. Nitrogen Dioxide Removal and Nitrous Acid Formation on Titanium Oxide Surfaces—an Air Quality Remediation Process? *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010A, 12, 8991.

Monge, M. E.; George, C.; D'Anna, B.; Doussin, J. F.; Jammoul, A.; Wang, J.; Eyglunet, G.; Solignac, G.; Daële, V. og Mellouki, A. Ozone Formation from

Illuminated Titanium Dioxide Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*. 2010B, 132, 8234–8235.

Monks, P. Paints and Surfaces for the Removal of Nitrogen Oxides. Technical report, Air Quality Expert Group, 2016.

Motohashi, K.; Dehn, F. og Ohama, Y. Standardization of Testing Methods for Construction Materials with TiO₂ Photocatalyst. In Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP; Ohama, Y.; Van Gemert, D., Eds.; RILEM State of the Art Reports, Springer Netherlands: Dordrecht, 2011. 37–41.

Murata, Y.; Tawara, H.; Obata, H. og Murata, K. NO_x-Cleaning Paving Block. EP-Patent 0786283 A1, 1996.

Nakata, K. og Fujishima, A. TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012, 13, 169–189.

Nava-Núñez, M. Y.; Jimenez-Relinque, E.; Grande, M.; Martínez-de la Cruz, A. og Castellote, M. Photocatalytic BiOX Mortars under visible light irradiation: compatibility, NO_x efficiency and nitrate selectivity. *Catalysts*. 2020, 10, 226.

Obee, T. N. og Brown, R. T. TiO₂ photocatalysis for indoor air applications: Effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1, 3-butadiene. *Environmental Science and Technology*. 1995, 29 (5), 1223-1231

Ohama, Y. og Van Gemert, D. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2011.

Osborn, D.; Hassan, M.; Asadi, S. og White, J. R. Durability Quantification of TiO₂ Surface Coating on Concrete and Asphalt Pavements. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2014, 26, 331–337.

Papailias, I.; Todorova, N.; Giannakopoulou, T.; Yu, J.; Dimotikali, D. og Trapalis, C. Photocatalytic Activity of Modified G-C₃N₄/TiO₂ Nanocomposites for NO_x Removal. *Catalysis Today*. 2017, 280, 37–44.

Papoulis, D.; Somalakidi, K.; Todorova, N.; Trapalis, C.; Panagiotaras, D.; Sygkridou, D.; Stathatos, E.; Gianni, E.; Mavrikos, A. og Komarneni, S. Sepiolite/TiO₂ and Metal Ion Modified Sepiolite/TiO₂ Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity in Abatement of NO_x Gases. *Applied Clay Science*. 2019, 179.

Patzsch, J.; Folli, A.; Macphee, D. E.; Bloh, J. Z. On the Underlying Mechanisms of the Low Observed Nitrate Selectivity in Photocatalytic NO_x Abatement and the Importance of the Oxygen Reduction Reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017, 19, 32678–32686.

Pepin, L. Etude. In Situ des Propriétés Purificatrices de Revêtements Photocatalytiques sur la Pollution Atmosphérique; Technical Report 1; TERA Environment: Rhône-Alpes, Frankrig, 2009.

- Pérez-Nicolás, M.; Navarro-Blasco, I.; Fernández, J. M. og Alvarez, J. I. Atmospheric NO_x Removal: Study of Cement Mortars with Iron- and Vanadium-Doped TiO₂ as Visible Light-Sensitive Photocatalysts. *Construction and Building Materials*. 2017, 149, 257–271.
- Poon, C. S. og Cheung, E. NO Removal Efficiency of Photocatalytic Paving Blocks Prepared with Recycled Materials. *Construction and Building Materials*. 2007, 21, 1746–1753.
- Poulsen, S.; Svec, O.; Kaasgaard, M. og Folli, A. Visible LIGHT Active Photocatalytic Concretes for Air Pollution Treatment; Technical Report Version 2; DTI: Taastrup, Danmark, 2016.
- Renz, C. (1921) Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren. *Helvetica Chimica Acta*, 4, 961–968.
- Rhee, I.; Lee, J. S.; Kim, J. B. og Kim, J. H. Nitrogen Oxides Mitigation Efficiency of Cementitious Materials Incorporated with TiO₂. *Materials*. 2018, 11(6): 877.
- Russell, H. S.; Frederickson, L. B.; Ellermann, T.; Hertel, O.; Jensen, S. S. 2021. A Review of Photocatalytic Materials for Urban NO_x Remediation. *Catalysts*. 2021, 11(6), 675.
- Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M. og Bahnemann, D.W. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*. 2014, 114, 9919–9986.
- Shi, X.; Wang, P.; Li, W.; Bai, Y.; Xie, H.; Zhou, Y. og Ye, L. Change in Photocatalytic NO Removal Mechanisms of Ultrathin BiOBr/BiOI via NO₃⁻ Adsorption. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019, 243, 322
- Sopyan, I.; Watanabe, M.; Murasawa, S.; Hashimoto, K. og Fujishima, A. An Efficient TiO₂ Thin-Film Photocatalyst: Photocatalytic Properties in Gas-Phase Acetaldehyde Degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1996, 98, 79–86.
- Soylu, A. M.; Polat, M.; Erdogan, D. A.; Say, Z.; Yıldırım, C.; Birer, Ö.; Ozensoy, E. TiO₂-Al₂O₃ Binary Mixed Oxide Surfaces for Photocatalytic NO_x Abatement. *Applied Surface Science*. 2014, 318, 142–149.
- Stocker, T. F.; Qin, D.; Plattner, G. K.; Tignor, M.; Allen, S. K.; Boschung, J.; Nauels, A.; Xia, Y.; Bex, V. og Midgley, P. M. IPCC: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. 2013
- Stockwell, W. R.; Lawson, C. V.; Saunders, E. og Goliff, W. S. A review of tropospheric atmospheric chemistry and gas-phase chemical mechanisms for air quality modeling. *Atmosphere*, 3(1):1–32, 2012.
- Suarez, S.; Portela, R; Hernández-Alonso, M. D; Sánchez, B. Development of a versatile experimental setup for the evaluation of the photocatalytic properties of construction materials under realistic outdoor conditions. *Environmental Science and Pollution Research*. 2014. 21, 11208–11217

- Tawari, A.; Einicke, W. D. og Gläser, R. Photocatalytic Oxidation of NO over Composites of Titanium Dioxide and Zeolite ZSM-5. *Catalysts*. 2016, 6, 31.
- Trapalis, A.; Todorova, N.; Giannakopoulou, T.; Boukos, N.; Speliotis, T.; Dimotikali, D. og Yu, J. TiO₂/Graphene Composite Photocatalysts for NO_x Removal: A Comparison of Surfactant-Stabilized Graphene and Reduced Graphene Oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016, 180, 637–647.
- Todorova, N.; Giannakopoulou, T.; Karapati, S.; Petridis, D.; Vaimakis, T. og Trapalis, C. Composite TiO₂/Clays Materials for Photocatalytic NO_x Oxidation. *Applied Surface Science*. 2014, 319, 113–120.
- Toro, C.; Jobson, B. T.; Haselbach, L.; Shen, S. og Chung, S. H. Photoactive Roadways: Determination of CO, NO and VOC Uptake Coefficients and Photolabile Side Product Yields on TiO₂. *Treated Asphalt and Concrete. Atmospheric Environment*. 2016, 139, 37–45.
- Tremper, A. og Green, D. (2016). Artworks D-NO_x Paint Trial Report. King's College London. 2007. 24.
- WHO. Air Quality Guidelines: Global Update 2005: Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide, and Sulfur Dioxide; World Health Organization, 2006.
- Witkowski, H.; Jackiewicz-Rek, W.; Chilmon, K.; Jarosławski, J.; Tryfon-Bojarska, A. og Gąsiński, A. Air Purification Performance of Photocatalytic Concrete Paving Blocks after Seven Years of Service. *Applied Sciences*. 2019, 9, 1735.
- Xu, M.; Wang, Y.; Geng, J. og Jing, D. Photodecomposition of NO_x on Ag/TiO₂ Composite Catalysts in a Gas Phase Reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2017, 307, 181–188.
- Yang, Y.; Ji, T.; Su, W.; Yang, B.; Zhang, Y. og Yang, Z. Photocatalytic NO_x Abatement and Self-Cleaning Performance of Cementitious Composites with g-C₃N₄ Nanosheets under Visible Light. *Construction and Building Materials*. 2019, 225, 120–131.
- Zhao, J.; Yang, X. Photocatalytic Oxidation for Indoor Air Purification: A Literature Review. *Building and Environment*. 2003, 38, 645–654.
- Zhao, Y.; Li, C.; Liu, X.; Gu, F.; Du, H. L. og Shi, L. Zn-Doped TiO₂ Nanoparticles with High Photocatalytic Activity Synthesized by Hydrogen–Oxygen Diffusion Flame. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008, 79, 208–215.
- Zouzelka, R. og Rathousky, J. Photocatalytic abatement of NO_x pollutants in the air using commercial functional coating with porous morphology. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017, 217, 466–476.

EFFEKT FOR LUFTKVALITETEN AF FOTOKATALYTISKE BELÆGNINGER

Denne rapport sammenfatter et videnskabeligt grundlag for vurdering af fotokatalytiske belægningsers effekt for luftkvaliteten af kvælstofdioxid (NO₂) med udgangspunkt i publicerede internationale artikler. Rapporten skaber et opdateret videnskabeligt grundlag for rådgivning af myndigheder om fotokatalytiske belægningsers effekt for luftkvaliteten, som en del af virkemidler over for reduktion af luftforurening.

Målekampagne udført for Phocat A/S ved Nørrebro Skole 2021-2022
Målte parametre var NO, NO₂, NO_x og CO₂

Nærværende skrivelse er udfærdiget, idet der er tvivl om validiteten af de data der er leveret af os (C.K. Environment A/S) i kampagneperioden.

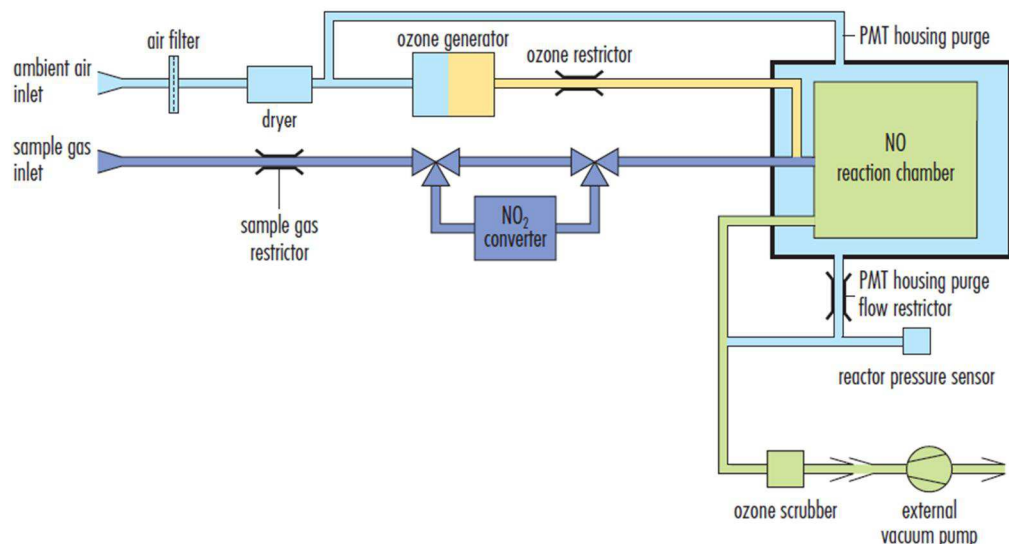
C.K. Environment A/S (herefter CKE) er leverandør af gasanalyseudstyr til bl.a. omgivelser-målinger gennem 30 år. CKE forhandler udstyr til målinger som de aktuelle, bygger systemer, servicerer og driver systemer for 3. part kunder. I løbet af CKEs historie har vi arbejdet med utallige systemer startende med målestationer under Københavns Miljøkontrol tilbage i 90'erne.

Det aktuelle job drejer sig som en komplet leverance af måleudstyr, opsætning og drift af dette, samt levering af data i kampagneperioden.

NO, NO₂ og NO_x er målt med Chemiluminescence, som er referencemetoden.
Det aktuelle instrument er EcoPhysics CLD66, som er velegnet til målinger som disse

Måleområde:	0,5 – 25.000 ppb
Laveste detektion:	0,5 ppb
T90	< 1 sek.

Flow diagram



Det eksterne udtagssystem er som det foreskrives bygget i SS og med en bypass pumpe, som sikrer hurtig transport af prøven helt frem til analyseudstyret.

Data for NO, NO₂ og NO_x (samt CO₂) er opsamlet digitalt og løbende transmitteret til vores cloudbaserede datacenter. Data er blevet valideret af CKE's personale og CKE har løbende informeret Photocat om evt. data, som ikke var valide i forbindelse med service og kalibrering af udstyret etc.

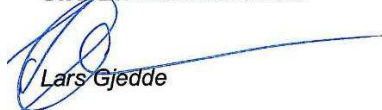
Der er via det cloudbaserede interface konstant overvågning af diagnostiske data fra udstyret og ved fejl er de blevet udbedret øjeblikkeligt og hvis fejl har medført ikke valide data, er disse blevet udeladt.

Der er udført kalibrering både direkte og som proceskalibrering, for at kontrollere for evt. lækager. Dette er udført ca. hver 3 uge.

Kalibreringsgasser er hhv. N₂ kvalitet 5.0 for nul kalibrering, samt nominelt 1500 ppb med rest N₂ for span kalibrering. Gasser er leveret af Air Liquide og span gas er certificeret +/- 2%

Hvis der er spørgsmål til vores udstyr benyttet i denne kampagne eller validiteten af de leverede data, står vi gerne til rådighed for uddybende spørgsmål.

Med venlig hilsen
C.K. Environment A/S.



Lars Gjedde

Kommentarer til forvaltningens vurdering af rapporten:

Ren luft i København med fotokatalytiske belægninger

Ud fra mit perspektiv som PhD studerende i klimaforandringer under Alessandro Bigi og professor Grazia Ghermandi (universitetet i Modena og Reggio Emilia, department of engineering "Enzo Ferrari", Italien) og med erfaring indenfor data analyse af luftforurenende stoffer, vurderer jeg at data og analysen af atmosfærisk NO_x i afslutningsrapporten af Nørrebro Park Skole projektet er valid og at forvaltningens kommentarer er overkritiske.

Den største kilde til NO_x emissioner i Europa er vejtransportsektoren. NO_x emissionerne bliver transporteret med vinden og igangsætter mange kemiske reaktioner i atmosfæren hvorefter NO_x transformeres blandt andet til sekundære inorganiske aerosol (SIA) som udgør en stor del af PM_{2,5} masse. Både NO₂ og PM_{2,5} er helbredskadelige og WHO har for nylig opdateret deres anbefalede grænseværdier som er markant lavere end før (for NO₂ er det en ¼ af hvad der blev anbefalet før) og det betyder at der er plads til forbedringer, også for Københavns kommune som ellers ligger under en årlig middelværdi på 40 µg/m³. Den fotokatalytiske belægning er tænkt som en supplerende mitigation strategi for a forbedre luftkvaliteten i byrummet.

- ***Det er komplekst at måle den fotokatalytiske effekt på NO_x koncentrationen i byrummet:***

At måle den fotokatalytiske effekt på NO_x koncentrationen i den nedre del af troposfæren (også kaldet planetary boundary layer, PBL) er kompleks pga. den naturlige variabilitet i troposfæren og især i byrummet (som f.eks. turbulens og mixing, micro meteorologi osv.). Derfor er det svært at vurdere den eksakte effekt af fotokatalytiske belægninger og dens evne til at reducere NO_x i troposfæren ved 2 meter eksponerings højde. Der er en usikkerhed forbundet med det estimerede fotokatalytiske belægnings evne til at nedbryde NO₂ i atmosfæren. Dog er den fotokatalytiske belægning NOxOFF™ blevet testet i laboratorie inden den er testet ude i byrummet på stor skala.

Selv om vi sammenligner før og efter fotokatalytiske belægninger, vil der være en usikkerhed der skyldes den meteorologiske variabilitet. Et eksempel på denne kompleksitet blev diskuteret meget omkring partikler i atmosfæren (PM) under Covid-19 lockdown, da observationer viste at PM koncentration var steget under Covid-19 lockdown nogle steder i verden som skyldes de meteorologiske forhold og atmosfære kemi.

Det er vigtigt at forstå at resultatet er et estimeret resultat som er sammenlignet med en estimeret årsmiddelværdi af NO₂ fra DCE modellen (med en fejlmargen indenfor 0% og 27%), fordi årsmiddelværdien af NO₂ ved Nørrebro Park Skole ikke er målt før fotokatalytiske belægninger blev påført. I stedet for at udelukke DCE modellen helt eller konkludere at den fotokatalytisk effekt på NO₂ er begrænset, anbefaler jeg at lave en grundigere statistik

analyse af observationerne taget ved Nørrebro Park Skole for at bedre forstå usikkerheden og evt. forbedre analyse metoden for at estimere effekten af fotokatalytiske belægninger på NO₂ i byrummet.

Derudover er effekten blevet estimeret ud fra en relativitets betragtning med den officielle NO_x måler på Jagtvej, hvor der observeres en signifikant NO_x forskel efter fotokatalytiske belægninger er påført, og hvor der historisk er vist et sammenlignelig NO_x niveau på de 2 strækninger af Jagtvej.

- **Fotokatalytiske belægninger på Frederiksberg kommune:**

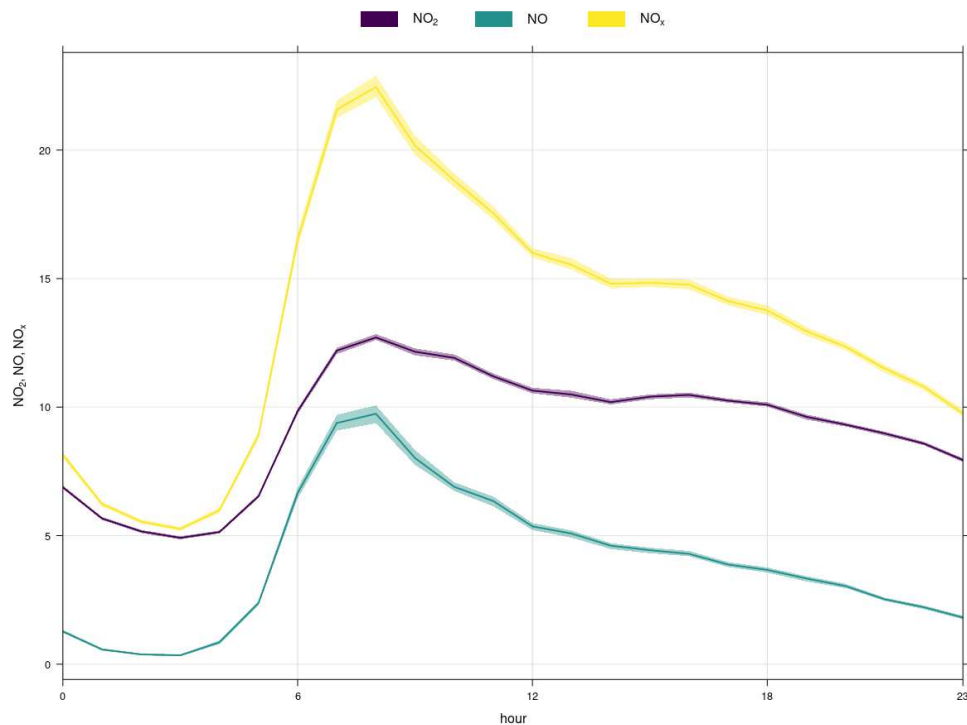
I 2020 blev der påført 6.5 km² fotokatalytiske belægninger på Roskildevej fra Photocat A/S i samarbejde med Frederiksberg kommune, hvor C.K. Environment stod for NO_x målingen, kalibrering og QA/QC (quality assessment and quality control).

I 2021 kom jeg med i forskningsprojektet i samarbejde med Photocat A/S og mit universitet i Modena og Reggio Emilia, hvor min opgave var at estimere om fotokatalytiske belægninger på Roskildevej kunne reducere NO_x koncentrationerne i luften tæt på de fotokatalytiske belægninger. Nu er artiklen under et "review" til tidsskriftet *Clean Technologies and Environmental policy, Springer* og forventes at blive publiceret indenfor de næste måneder.

Fokuset i artiklen er omkring en forbedring af luftkvaliteten tæt på Roskildevej efter den fotokatalytiske belægning på asfaltvejen og fokuserer ikke på levetiden af selve materialet eller effektiviteten som er allerede blevet testet i laboratorie og i "real-world" experimentet og diskuteret i Pedersen et al. (2021).

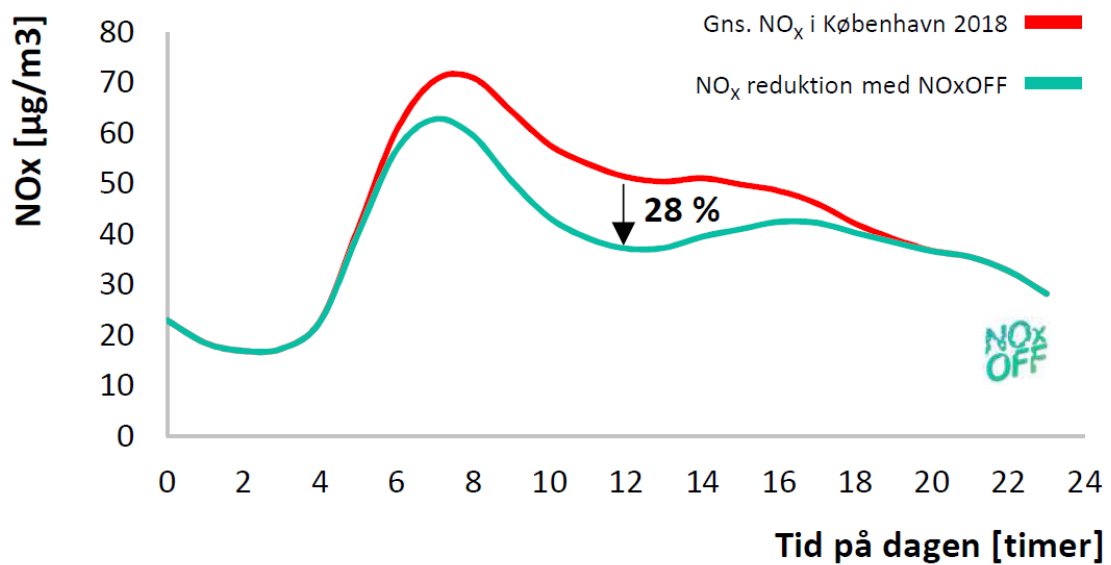
Resultatet af analysen på Roskildevej var en estimeret NO₂ reduktion på op til 24%.

- **Den daglige NO_x variation**



Jeg har fået tilsendt rådata fra Nørrebro Park Skole projektet som jeg har plottet i perioden 06/04/2021 til 16/01/2022 (se ovenstående figur) som illustrerer time variationen af NO, NO₂ og NO_x efter påført fotokatalytiske belægning ved Nørrebro park skole. NO og NO₂ koncentrationerne topes om morgenen omkring kl 7-8 som skyldes myldretiden. Vi kan antage at NO og NO₂ er udledt fra biludstødningen og NO oxideres med det samme af O₃ ved jordoverfladen til NO₂ hvorefter koncentrationen stiger. NO_x koncentrationen falder ved middag hvor vi har den højeste lysintensitet ("photodissociation of NO₂") efterfulgt af en plateau kurve hen mod eftermiddagen. Hvorfor luftforureningen ikke stiger om eftermiddagen skyldes flere faktorer: vi har mere photodissociation om eftermiddagen pga. højere sollys intensitet, samtidig med at vi har en maximum mixing i PBL og en konstant trafik. Derfor forventes eftermiddags peaken at være mindre tydelig en om morgenen og samme time variation af NO_x er også observeret ved Roskildevej.

Ved anvendelse af fotokatalytiske belægninger vil NO_x niveauet falde og man vil observere en tilsvarende kurve blot forskudt på y-aksen. Nedenfor vises en simuleret kurve for KBH kommune i 2018 hvor NO_x data er opsamlet for hele året og summeret på de enkelte timer i døgnet. Derudover er der anvendt Kleffmanns model i studierne Pedersen et al. 2021, Gallus et al. 2015 og Kleffmann et al. 2015 og i modellen er de reelle lysdata indsat sammen med luftfugtigheden.



Lilja Dahl

Referencer

Pedersen P, Jensen H (2021) Real-life field studies of the NO_x removing properties of photocatalytic surfaces in Roskilde and Copenhagen airport, Denmark. Journal of Photocatalysis <https://doi.org/10.2174/2665976X01999200811155905>

Gallus, M; Akylas, V; Barmpas, F; Beeldens, A; Boonen, E; Boréave, A; Cazaunau, M; Chen, H; Daële, V; Doussin, J.F; Dupart, Y; Gaimoz, C; George, C; Grosselin, B; Herrmann, H; Ifang, S; Kurtenbach, R; Maille, M; Kleffmann, J. Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels: NO_x abatement results. Build. Environ., 2015, 84(2), 125-133.

Kleffmann, J. Discussion on 'field study of air purification paving elements containing TiO₂' by Folli et al. (2015). Atmos. Environ., 2016, 129, 95-97.

Vurdering af holdbarhedsanalyse udført i Notat om resultat af forsøg med fotokatalyse på belægninger på Nørrebro

Jeg har haft notatet fra Københavns Kommune omhandlende forsøget med fotokatalytiske belægninger på Nørrebro Park Skolen til gennemlæsning. Jeg har fokuseret på selve holdbarhedsanalysen og de omtalte analyseforsøg af asfaltprøver.

Målemetoden som Københavns kommune har anvendt til at vurdere holdbarheden af den fotokatalytiske coating/overfladebehandling er kun beskrevet overfladisk i notatet og jeg synes det er uklart, hvordan prøverne er blevet behandlet inden analyse, samt hvordan selve analysedelen er foregået.

Jeg hæfter mig ved, at der anvendes et såkaldt XRF (X-ray fluorescence) til at detektere TiO_2 i overfalden. Selve målemetoden og beskrivelsen heraf forekommer mig en smule mangelfuld. Jeg synes ikke det er ikke muligt at gennemskue, hvordan prøvehåndteringen har været og hvilken standard, der er fulgt. Der refereres til en intern DTI standard, som ikke er mig bekendt er offentligt tilgængelig. Det bliver heller ikke beskrevet, om der er anvendt prøverotation eller andet, så der er en middelværdi af bestrålingen ud over et større område, eller om analysen *de facto* konkluderer en holdbarhed ud fra \varnothing 0.1 mm statiske arealer. At anvende et så begrænset areal prøver til at bedømme holdbarheden af en 3.000 m² belægning synes ikke at være repræsentativt. Der mangler også en beskrivelse af prøveforberedelsen. I prøverapporten står der skrevet, at "Grundet højde på prøverne blev prøverne neddelt på Teknologisk Instituts asfaltlaboratorium". Men hvilken tykkelse er anvendt og hvordan. Er der på nogen måde sket en kontaminering af overfladen ved denne neddeling? Er der sket en homogenisering af den fotokatalytiske coating ud i en væsentlig større masse i denne forbehandling. Det er essentielt, at overfladen bevares intakt for at kunne vurdere holdbarheden af belægningen, eller mener jeg ikke at konklusioner meningsfuldt kan drages fra data.

Det er væsentligt at påpege, at den anvendte målemetode (XRF) ifølge rapporten fra DTI har en detektionsgrænse, der ligger signifikant over koncentrationen af den fotokatalytiske belægning. Der er tilsat 0.035% fotokatalytisk TiO_2 , og detektionsgrænsen er angivet til 0.5% ved målemetode. Derfor kan metoden ikke bruges til at måle små mængder TiO_2 , og metoden kan derfor ikke bruges til at konkludere om holdbarheden er intakt, da startkoncentrationen er mindre end detektionsgrænsen for målemetoden. Der synes ligeledes at mangle referencerprøver fra tiden 0 (startkoncentration), før der kan udtales noget om holdbarhed ift. begyndelsestidspunktet.

Jeg vil derfor ikke mene at den anvendte metode kan anvendes til at vurdere holdbarheden af den fotokatalytiske belægning ved Nørrebro Park Skolen.

Michael Pittelkow



AUGUST 22, 2022

ASSOC. PROF. MICHAEL PITTELKOW,
UNIVERSITY OF COPENHAGEN
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
UNIVERSITETSPARKEN 5
DK-2100 COPENHAGEN
DENMARK

TEL +45 35 32 01 55

FAX +45 35 32 02 12

E-mail: pittel@chem.ku.dk

www.pittelkow.kiku.dk



PHOTOCAT

Photocatalysis – 50 years towards cleaner air



About Us

We founded Photocat A/S in 2009 with the mission of cleaning the air we breathe. Since the beginning our ambition has been to offer a technology platform that easily can be implemented on building materials in urban areas and which only uses the energy from the sun to remove toxic air.

We are pleased to invite you into the Photocat world with our NOxOFF technology. We hope that you will be inspired by the technology and together we will exploit the potential of this great technology in your market and let your product go 'NOxOFF'.



CEO & Co-Founder VP R&D & Co-Founder CTO & Co-Founder

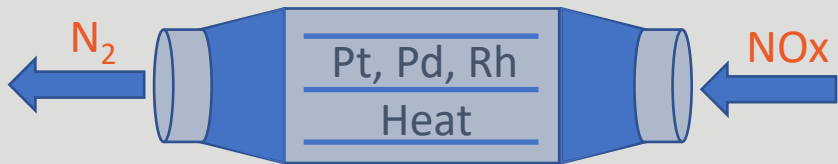
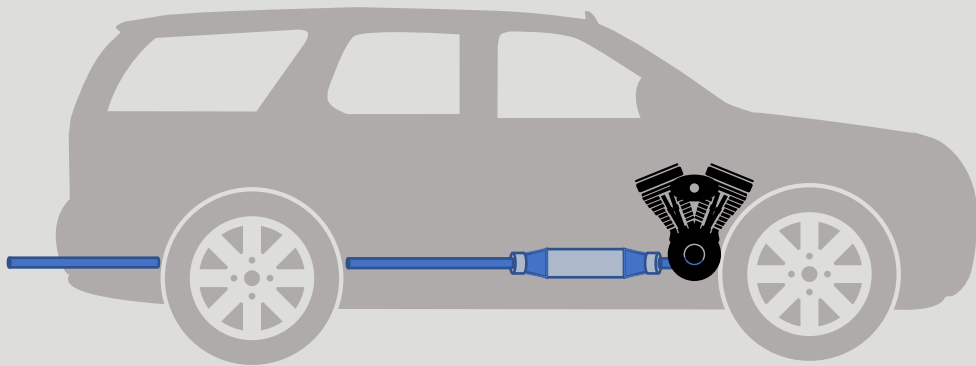


We Clean the Air We Breathe

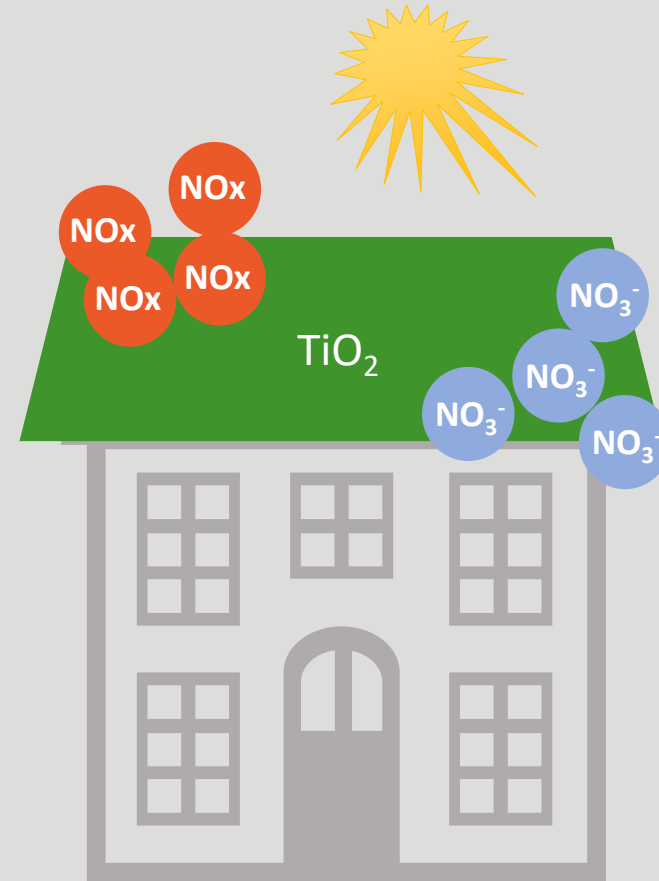


Activated by sunlight

NOxOFF is based on a semi-conductor catalyst, which is activated by light. We use TiO_2 as catalyst and the energy needed to activate TiO_2 is found in UV light from the sun and artificial light.



Traditional Car Catalyst
Energy Source = **HEAT**

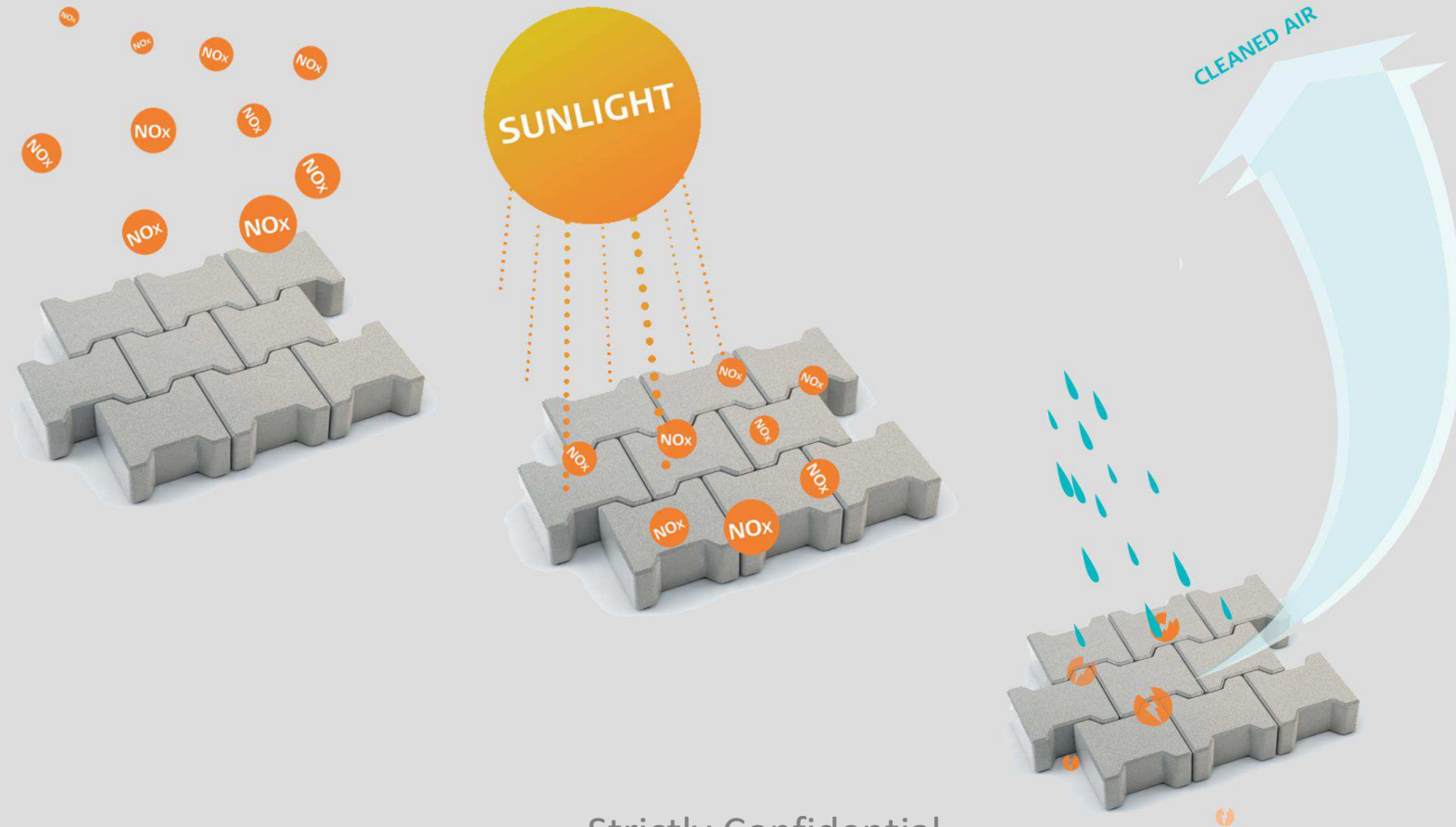


Photocatalyst
Energy Source = **LIGHT**



NO_x degrading

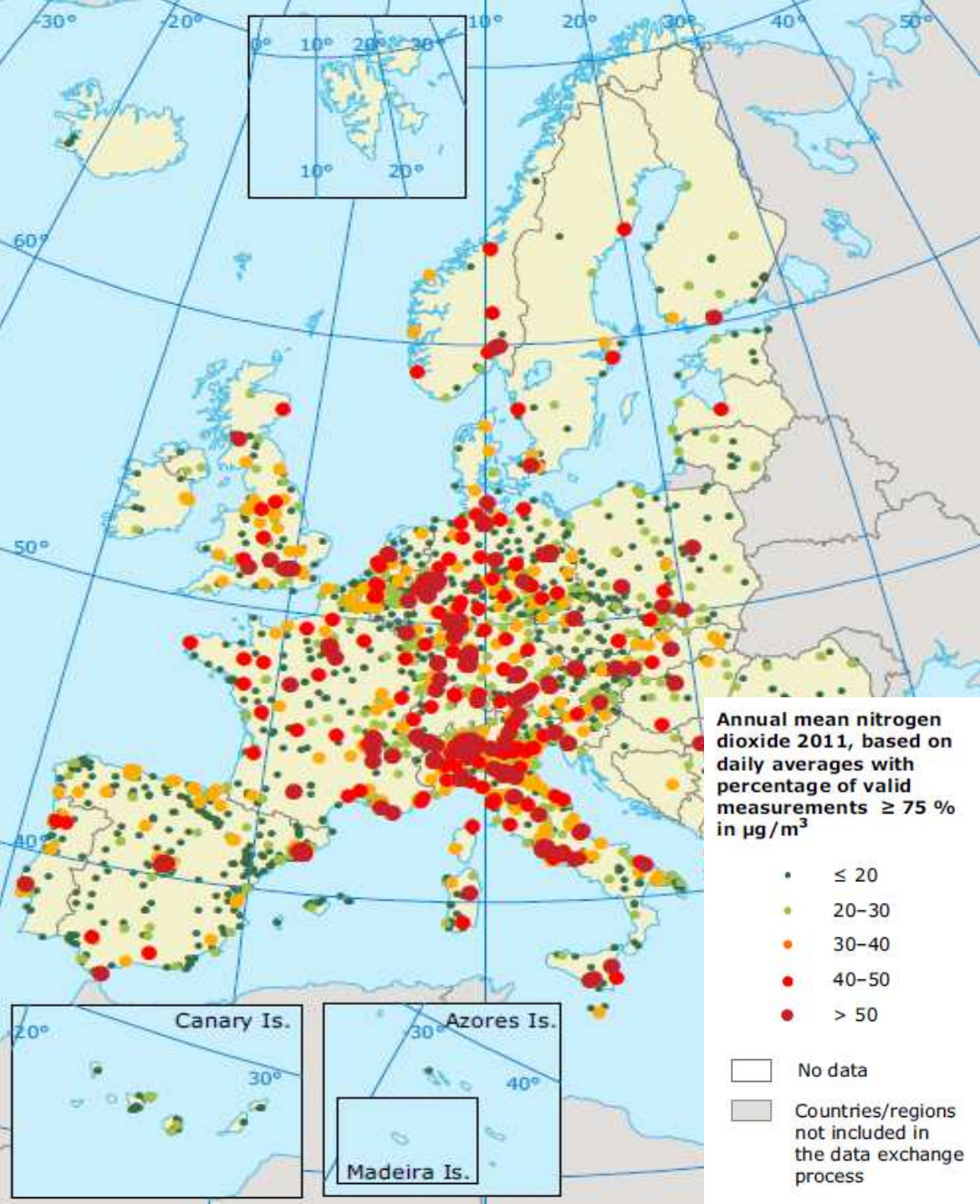
The NO_xOFF surfaces contains the light sensitive catalyst and when NO_x passes the surface and light hits the catalyst NO_x is degraded to nitrate, which is washed away with rain. A natural process, accelerated by a catalyst to degrade NO_x before it harms people and the environment.





European Cities suffer from NO_x (2017)

- Concentrations above the annual limit value for nitrogen dioxide (NO₂) are still widely registered across Europe
- In 2017, around 10 % of all the reporting stations in EU-28 recorded concentrations above WHO thresholds.
- 16 of the EU-28 countries register NO₂ levels above WHO thresholds (annual average of 40 µg/m³ – since 2021).
- 7 % of the EU-28 urban population was exposed to concentrations above the annual EU limit value for NO₂ in 2017.



35 million Europeans live at places with NO₂ level above EU limit values.

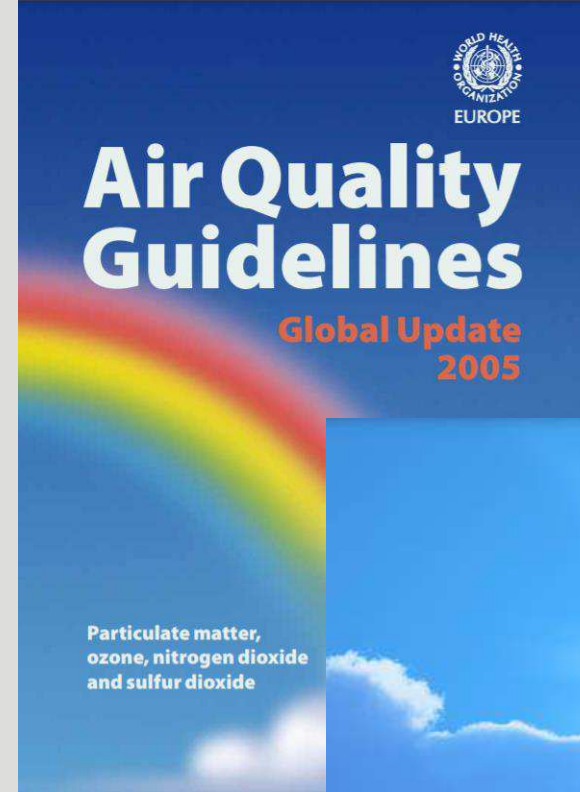
Strictly Confidential

New WHO guidelines (2021)

- In september 2021 WHO has for the first time in 16 years updated its thresholds limit for air pollution.
<https://apps.who.int/iris/handle/10665/345334>
- **NO_x**, PM 2.5/10, SO_x, O₃ og CO are defined as the important gasses/particles causing death and illness
- The gasses interact and among others NO_x reacts in the atmosphere and create PM2.5 particles.
- The threshold limit (annual average) for NO₂ is reduced by a factor of 4 from 40 µg/m³ til **10 µg/m³**.
- The WHO reports are normally the baseline for domestic and gross country limits.
- We anticipate that EU and countries around the world will adport WHO's new guidelines.

The background level of NO₂ in Copenhagen exceeds the new thresholds limit from WHO.

Strictly Confidential



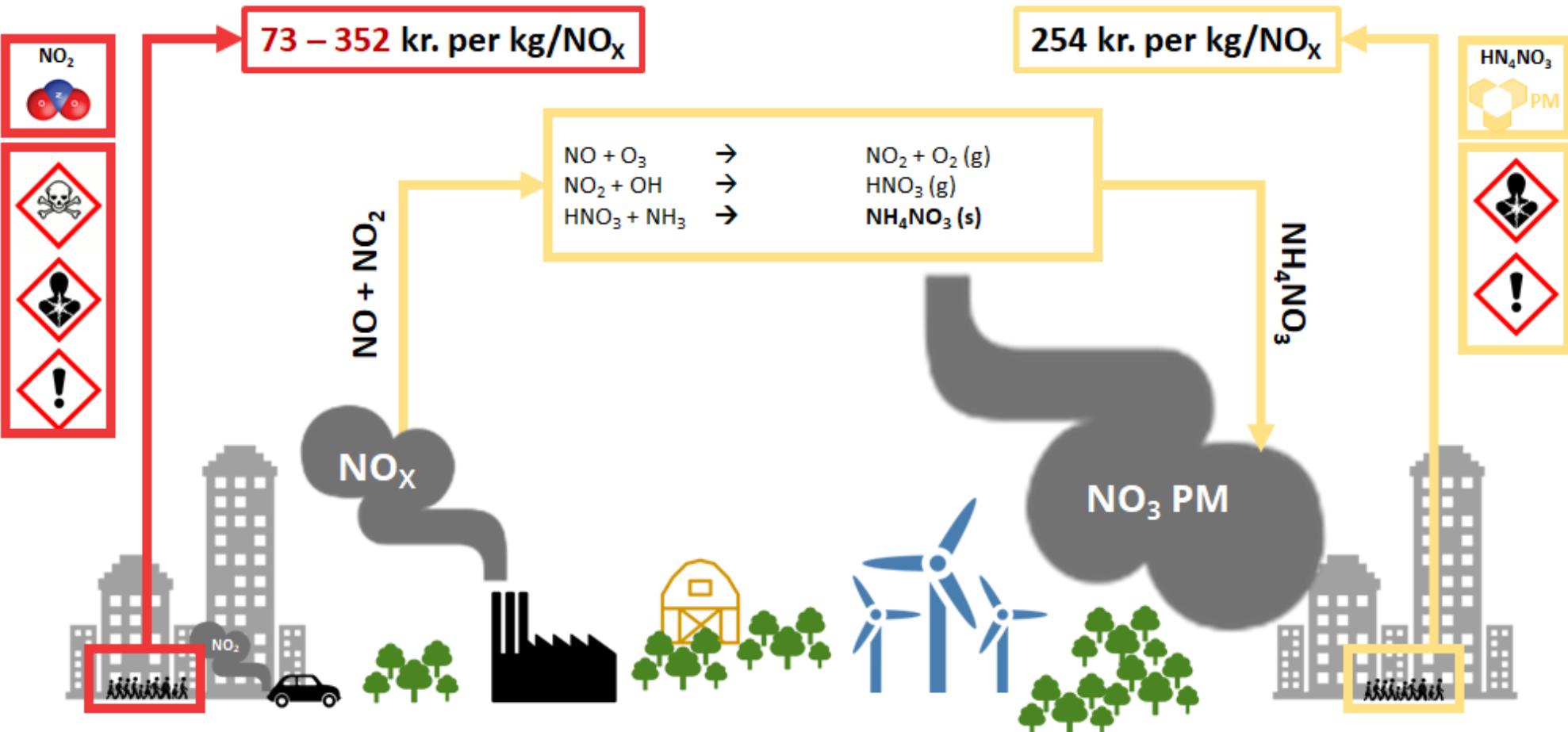


LOCAL LEVEL

- NO₂ is a toxic gas and creates a health hazard
- The local cost per kg of NO_x is estimated based on population density.

REGIONAL/NATIONAL LEVEL

- Both NO and NO₂ go up to the atmosphere and form into solids which then travel back to the surface as particle pollution.





Environmental Profile of NO_x Reduction by a Photocatalytic Surface Coating and a Vehicle Catalytic Converter

Valentina Bisinella^{1*}, Lilja Dahl², Henrik Jensen², Teis N. Mikkelsen¹, Thomas H. Christensen¹

¹Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark, Kongens Lyngby, Denmark
²Photocat A/S, Roskilde, Denmark
 Email: *valenb@env.dtu.dk

How to cite this paper: Bisinella, V., Dahl, L., Jensen, H., Mikkelsen, T.N. and Christensen, T.H. (2021) Environmental Profile of NO_x Reduction by a Photocatalytic Surface Coating and a Vehicle Catalytic Converter. *Journal of Environmental Protection*, 12, 590-623.
<https://doi.org/10.4236/jep.2021.129037>

Received: August 11, 2021
Accepted: September 15, 2021
Published: September 18, 2021

Copyright © 2021 by author(s) and Scientific Research Publishing Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

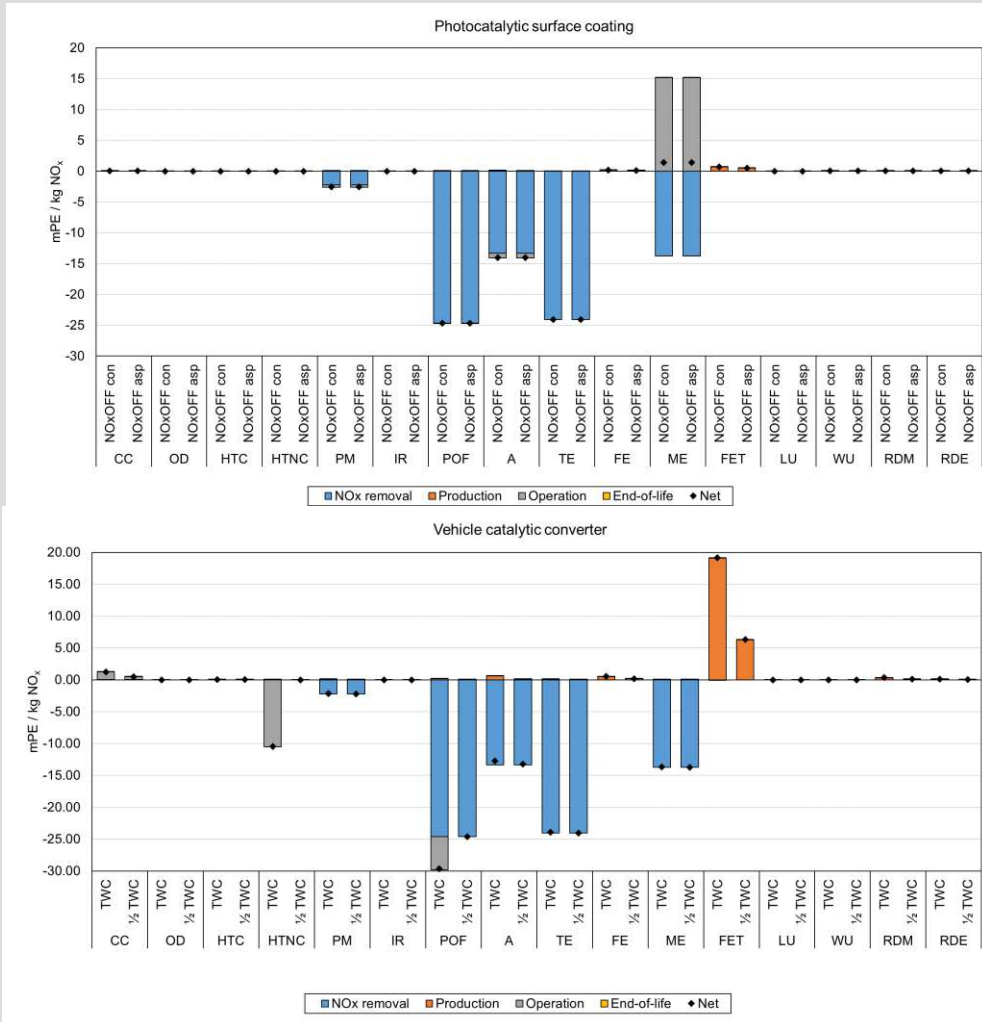


Abstract

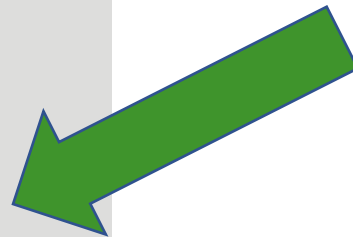
Nitrogen oxides (NO_x) in urban air close to ground have significant health implications. Restrictions in traffic, mandatory use of catalytic converters on vehicles, and novel photocatalytic coatings on surfaces contribute to reducing the level of NO_x in cities. The aim of this study is to establish environmental profiles of NO_x removal by a Three-Way Catalyst (TWC) car converter and by a photocatalytic surface coating (for asphalt and concrete pavements) for fostering technological development in reducing the levels of NO_x in urban air. We assessed the environmental performance for the removal of 1 kg NO_x by the two technologies with Life Cycle Assessment (LCA; EF.3 impact assessment method). In order to do so, we established Life-Cycle-Inventory (LCI) data representing production, operation and end-of-life of the two technologies based on data from literature and industry. The production of photocatalytic surface coatings, used on concrete and asphalt, has environmental loads two orders of magnitude lower than the environmental benefits of NO_x reduction expressed as a reduction in Photochemical Ozone Formation (POF), Acidification (A), and Terrestrial Eutrophication (TE). The vehicle catalytic converter shows similar results except that the use of rare earth elements in the production constitutes a significant load to Freshwater Ecotoxicity (FET) and that additional use of fuel during operation induces a modest Climate Change (CC) impact. For both technologies, the environmental benefits of reducing NO_x far exceed any adverse environmental aspects of the production of the technologies.

Keywords

NO_x Removal, Photocatalytic Surfaces, Vehicle Converter, LCA, Environmental Profile



- The environmental benefit is a factor of 100 compared to production and disposal.
- Saves the environment for 10 kg CO₂ for each 1 kg of NO_x removed.



Documentation

Durability of 3rd Generation NOxOFF™

Documentation – 50 years since discovery



History

Discovered by Prof. Fujishima in 1968.
Chemistry Nobel Price Nominated in
2012 for the discovery.



Lab. test

ISO 22197-1 (Degradation of NO_x)



Real Life Studies

Five Photocat Demonstration Cases



CLEAN AIR WITH PHOTOCATALYSIS

Akira Fujishima

Former President of Tokyo University of Science
Director, Photocatalysis International Research Center, TUS



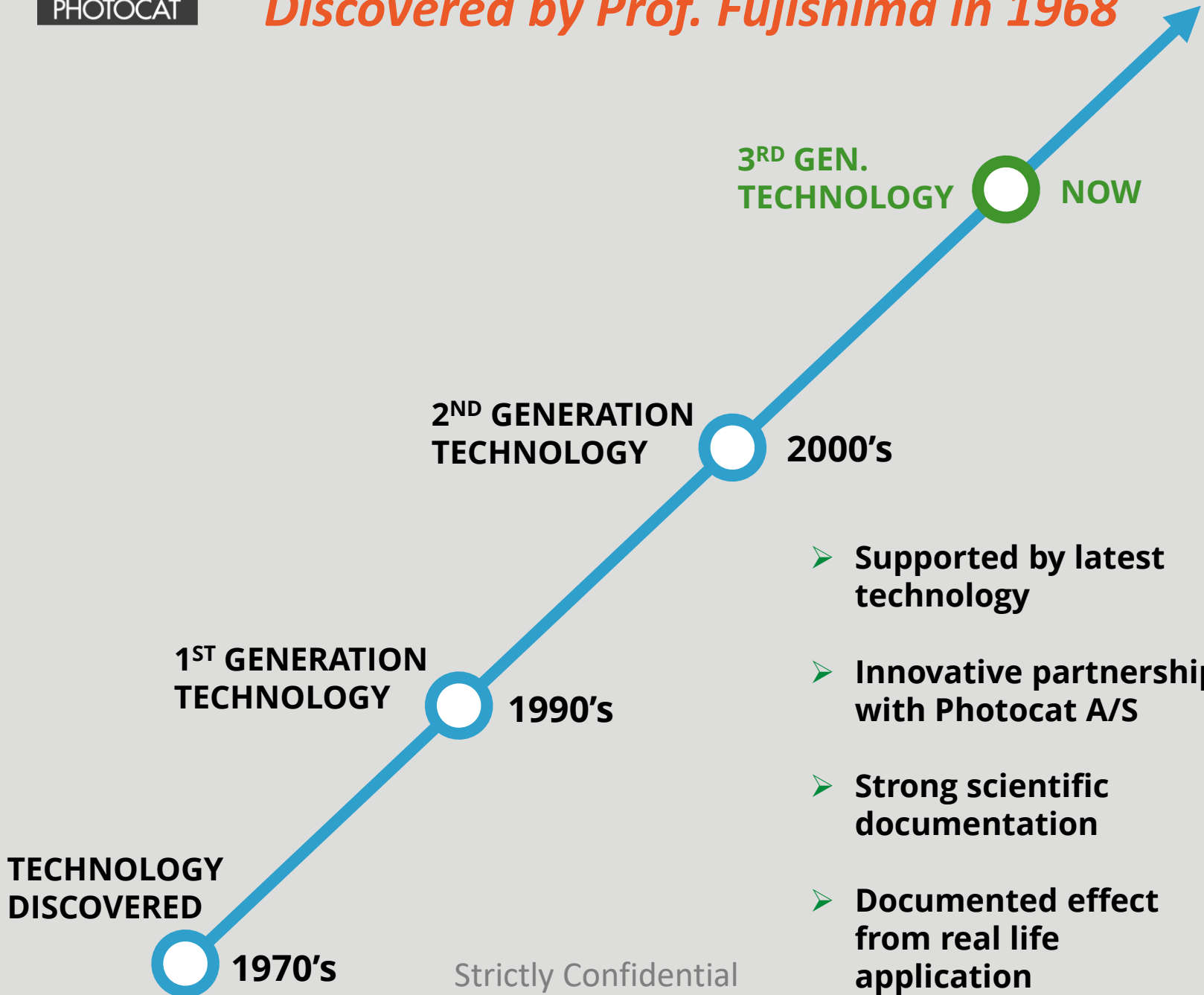
Already now 50 years has passed.



At the university you can come and visit and you can see how modern photocatalytic reactions one such system.

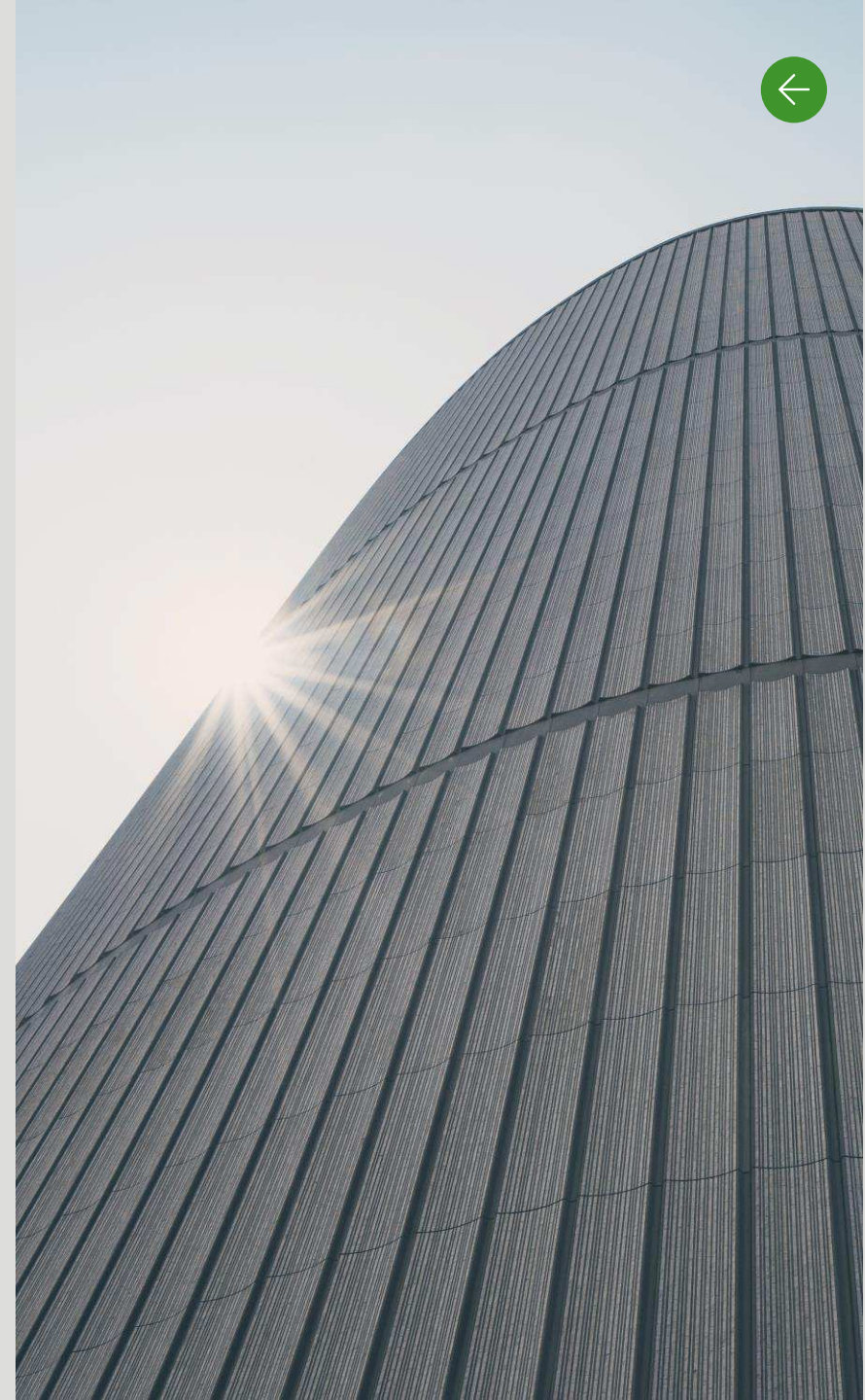


Discovered by Prof. Fujishima in 1968



Strictly Confidential

- Supported by latest technology
- Innovative partnership with Photocat A/S
- Strong scientific documentation
- Documented effect from real life application



Characteristics

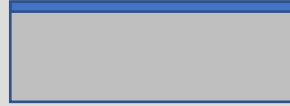
Products

Price and performance

Gen. 3



- Transparent liquid
- Hybrid with binder
- Highly active
- Low \$/m²



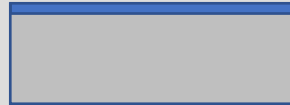
- Integrated and bond in wear layer/outermost surface.
- No color change

- ≈ 1 €/m²
- High durability
- High activity in lab test (> 10 % in ISO 22197-1)
- High activity in real test (> 20 %)
- All colors

Gen. 2



- Slurry
- Highly active
- Medium \$/m²



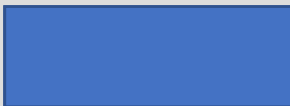
- Integrated and bond in wear layer/outermost surface.
- Whitish color

- > 1-5 €/m²
- Low durability
- Medium activity (≈ 5 % in ISO 22197-1)
- Medium to low activity in real test (5-10 %)
- Only dedicated colors

Gen. 1



- Powder
- Active
- High \$/m²



- Integrated in bulk material. - Whitish color.

- > 5 €/m²
- High durability
- Low activity (< 5 % in ISO 22197-1)
- Low activity in real test (< 5 %)
- Only dedicated colors

The new 3. generation of photocatalytic materials provides a cheap, highly active surface that last the lifetime of the substrate (concrete and bitumen).

NOxOFF™ - Product Categories



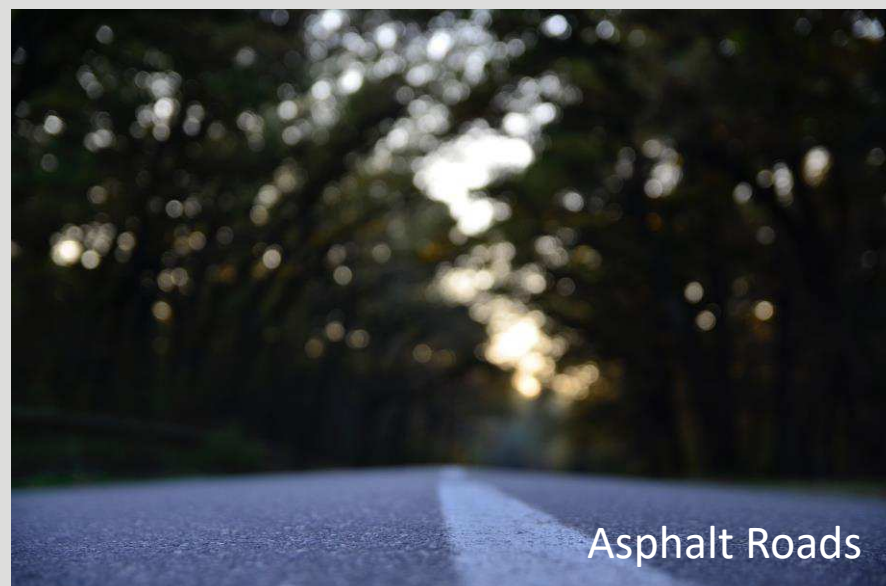
Concrete pavement



Bitumen Roofing



Concrete facades



Asphalt Roads



NOxOFF™ - New product



NOxOFF™ - Levetidsforlængende



Both new products and levetidsforlængende solutions comes with documented durability and activity

ISO 22197-1 Durability Results of Integrated New Product

Client: Bitumen Roofing Customer

Location: Denmark

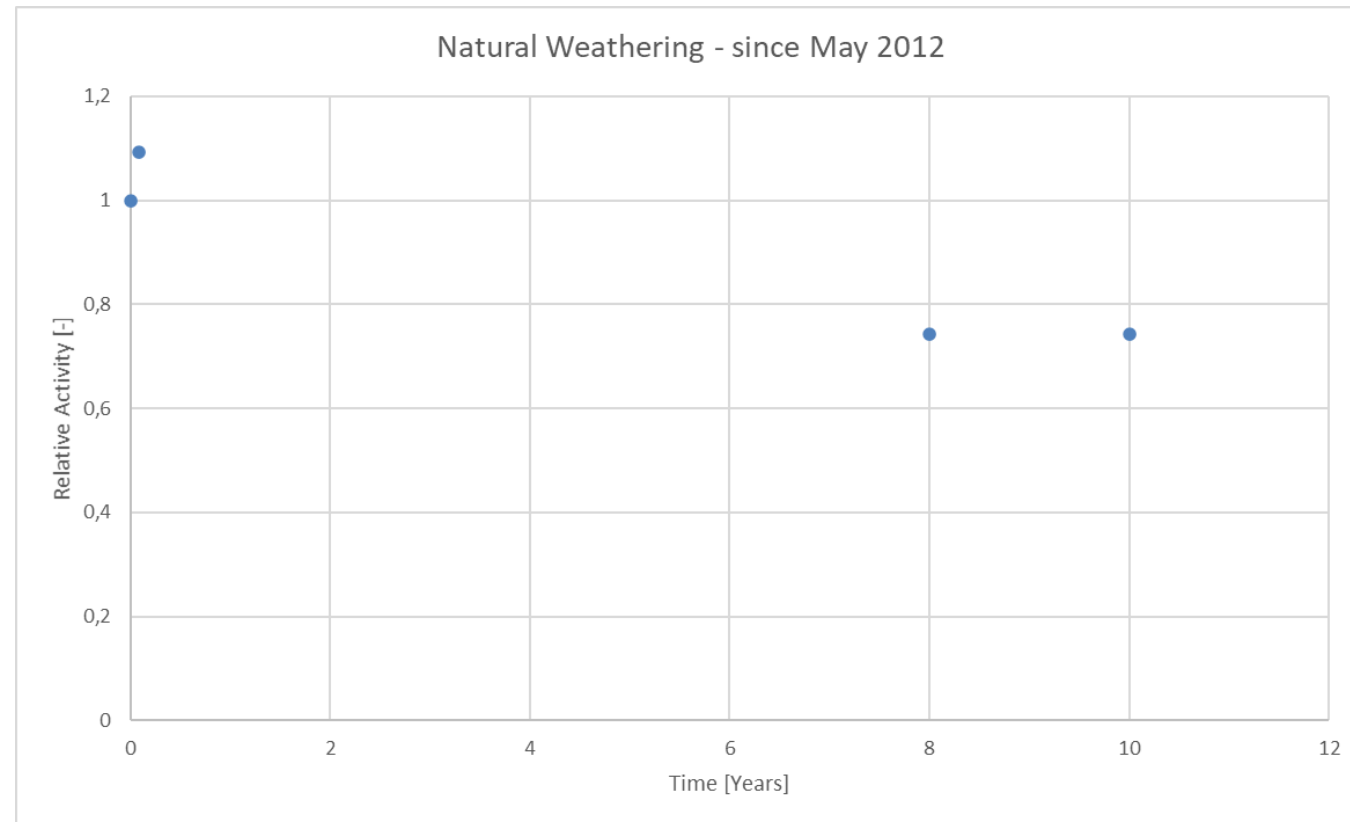
Type of sample: Bitumen Roofing – new product

Sampling date: May, 2012

Test date: April, 2022

Measuring method: Photocatalytic Activity Test – ISO 22197-1
(removal of NO_x)

Person in charge of test: Simon Østergaard, Research Chemist



10 years durability with a remaining 75 % activity after 10 years

Strictly Confidential



ISO 22197-1 Durability Results of "Levetidsforlænget" Product

Client: Asphalt Road Company in France

Location: Paris – roundabout

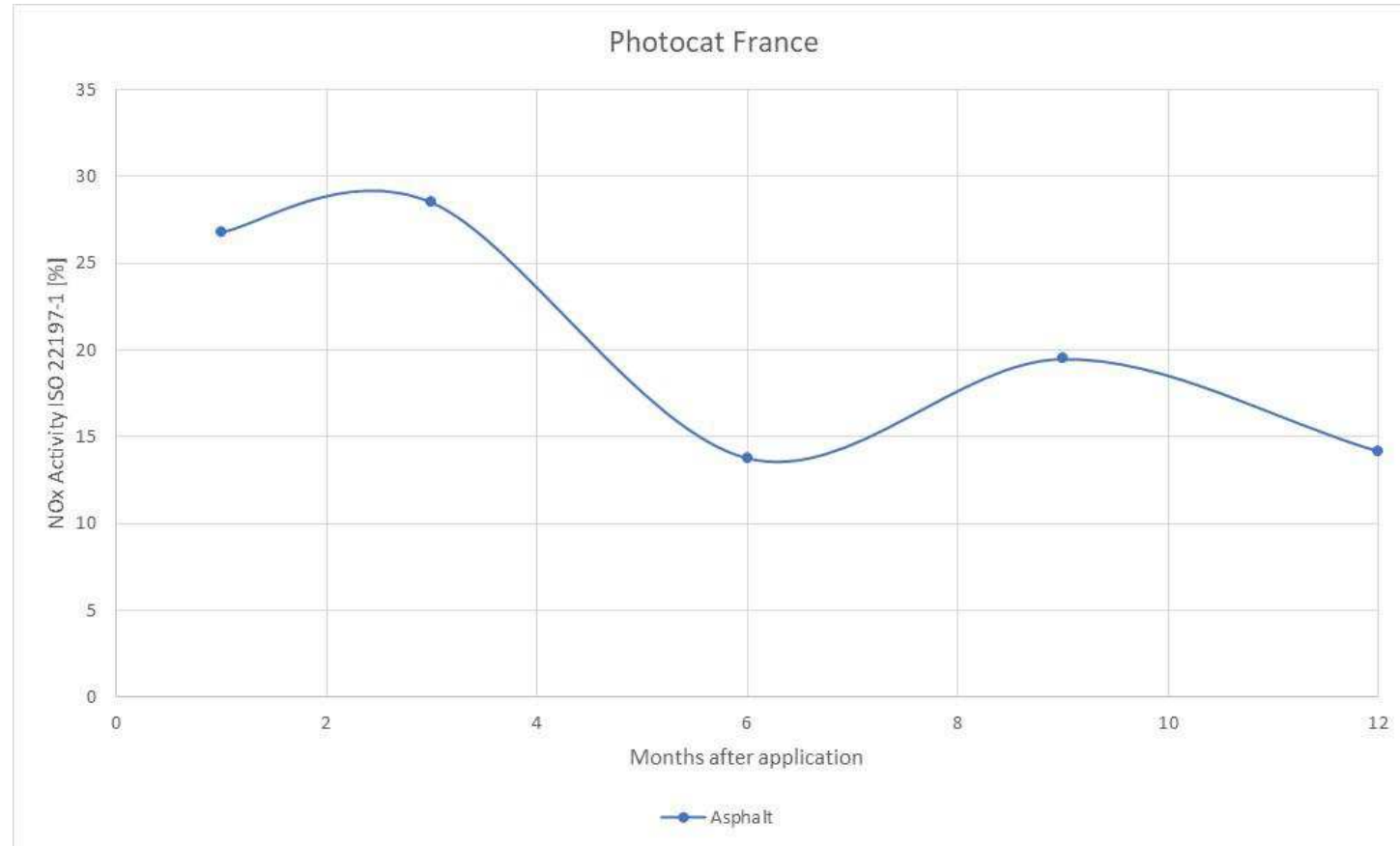
Type of sample: Asphalt Road – Levetidsforlænget product

Sampling date: 2021

Test date: 2021

Measuring method: Photocatalytic Activity Test – ISO 22197-1 (removal of NOx)

Person in charge of test: Simon Østergaard, Research Chemist



- 1 years durability test in Paris at central roundabout.
- Approved durability after 1 year testing
- Very high activity after 12 months in real life testing in Paris

ISO 22197-1 Durability Results of Copenhagen

Client: The City of Copenhagen

Location: Nørrebro Park Skolen - Jagtvej

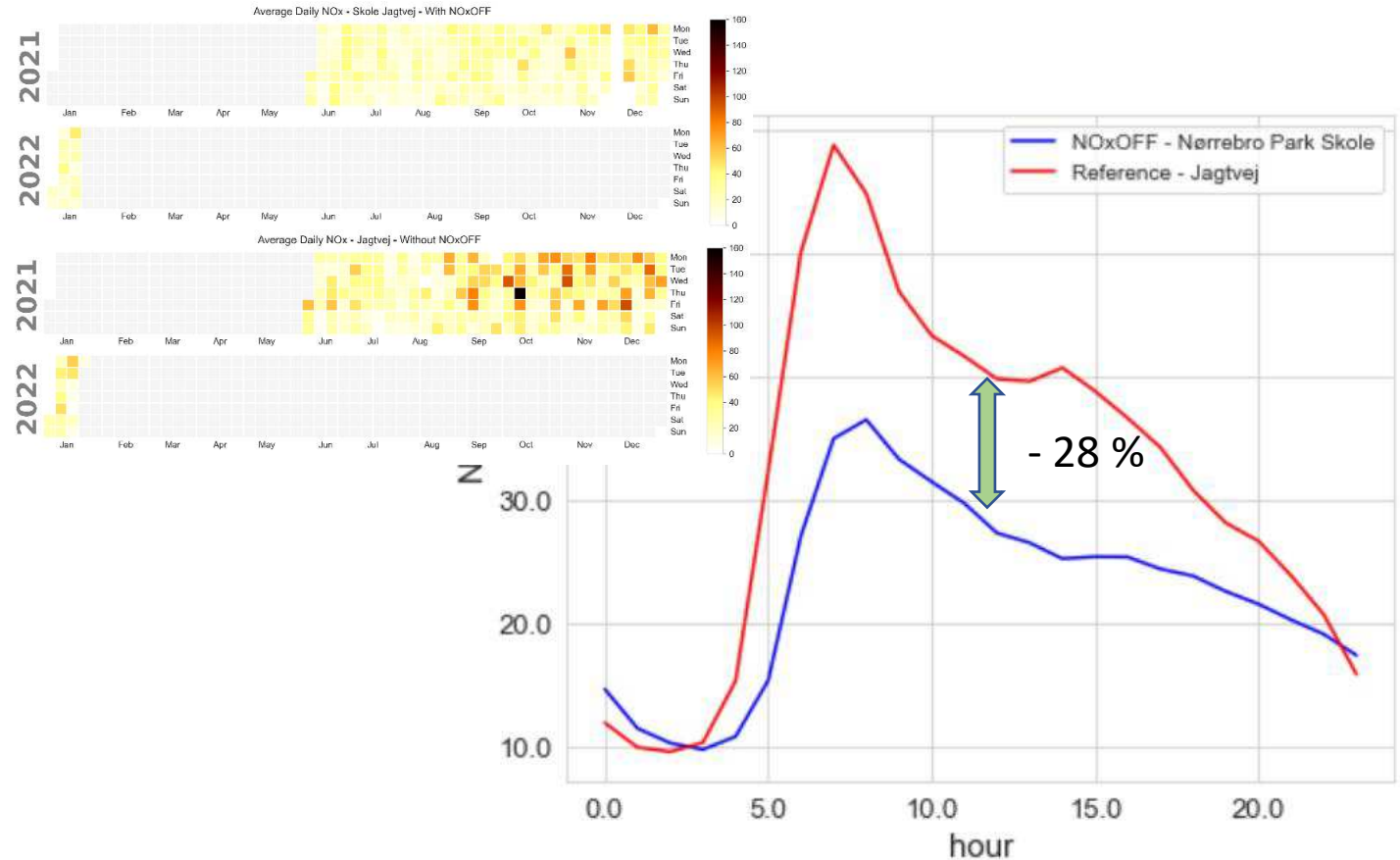
Type of sample: Asphalt Road and concrete pavements –
Levetidsforlænget product

Sampling date: 2021-22

Test date: 2021-22

Measuring method: Air quality measurements in real time

Person in charge of test: CK Environment A/S



- 1 years durability test in Copenhagen at School near Jagtvej
- 28 % reduction of NOx during a 12 month time period.



ISO 22197-1 Durability Results of Roskilde Project

Client: The City of Roskilde

Location: Two parking lots in city center for Roskilde

Type of sample: Asphalt Road – Levetidsforlænget product

Sampling date: 2015-16 (2019)

Test date: 2015, 2016 and 2019

Measuring method: In-situ measurements published in Journal of Photocatalysis – 1, 2 and 4 years test confirm high durability and high activity

Person in charge of test: Theis Reenberg, Photocat.

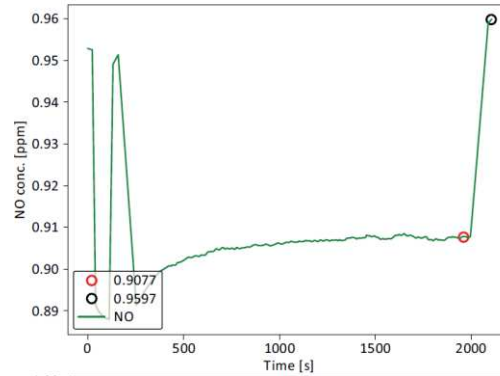
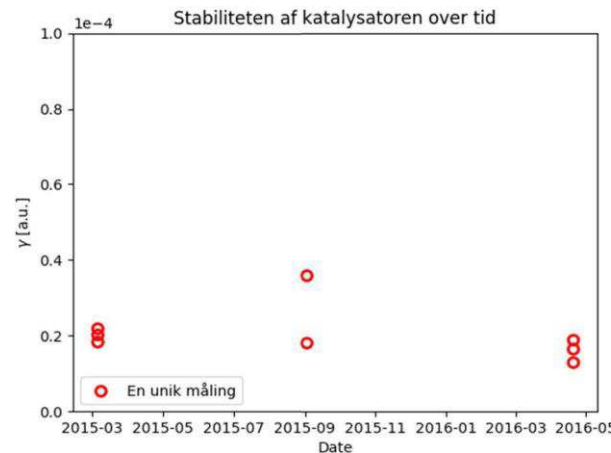


Table 3. Activities relative to time=0 after 0, 138, 300 and 586 hours of accelerated aging of the NOxOFF asphalt samples from Roskilde.

Aging Time/ h	Relative Activity/ %
0	100
138	96
300	83
586	90

3.1.2. In-situ Measurements



- Novel developed in-situ method to test durability of photocatalytic surfaces, showed 90 % activity after 2 years test – which was confirmed by 4 years test. Validated by acc. Test in lab. and published in scientific journal.

Strictly Confidential



Freeze and Thaw test and wear test on Concrete

Client: IBF in Denmark, S:t Eriks in Sweden and FC Nüdling in Germany*

Location: RISE Research Institutes of Sweden AB, FC Nüdling Research Lab Fulda, and IBF test lab Hedehusene.

Type of sample: Concrete pavements – Levetidsforlænget product, spray applied in top surface.

Sampling date: 2014 (IBF), 2019 (S:t Eriks) and 2019 (FCN).

Test date: 2014 (IBF), 2019 (S:t Eriks), and 2019 (FCN).

Measuring method: Freeze and thawing test (cycles).

Person in charge of test: LDH (IBF), Andreas Kranz (RIS) Fanbing Song (FCN).



RAPPORT Datum: 2019-01-08 Retsökning: 8F026794 Sida: 2 (2)

Bilaga 1

Frostresistens Provdatum: 2019-04-01 – 2019-04-29.

Provkropp märkt	Area provyta (mm ²)	Bortfrusen mängd efter 28 dygn (mg)	Avflagnings kg/m ² efter antal cykler			Anm
			7	14	28	
P1-HF	22 500	2647	0,02	0,05	1,18	*) Torr provyta
P1-MB	22 500	925	0,02	0,06	0,41	
P1-VB	22 500	421	0,01	0,04	0,19	
P1-HB	22 500	1704	0,02	0,06	0,76	
P1-MF	22 500	808	0,02	0,04	0,36	
P1-VF	22 500	1841	0,02	0,06	0,82 ^{*)}	
Mv			0,02	0,05	0,62	

Provnings mätosäkerhet för enskilt värde är ±0,03 kg/m²

Frostresistens Provdatum: 2019-04-01 – 2019-04-29.

Provkropp märkt	Area provyta (mm ²)	Bortfrusen mängd efter 28 dygn (mg)	Avflagnings kg/m ² efter antal cykler			Anm
			7	14	28	
REF-HB	22 500	351	0,02	0,05 ^{*)}	0,16 ^{*)}	*) Torr/fuktig provyta
REF-MB	22 500	787	0,02	0,05	0,35 ^{*)}	
REF-VF	22 500	190	0,01	0,04	0,08 ^{*)}	
REF-HF	22 500	869	0,02	0,05	0,39	
REF-MF	22 500	294	0,01 ^{*)}	0,02 ^{*)}	0,13 ^{*)}	
REF-VB	22 500	729	0,02	0,04	0,32	
Mv			0,02	0,04	0,24	

Provnings mätosäkerhet för enskilt värde är ±0,03 kg/m²

Table 2: Comparison of features of AirClean® and AirClean® Eco paving stones

	AirClean® paving stones	AirClean® Eco paving stones
Addition of TiO₂	Addition during the concrete mixing procedure	Application on the dry stone surface
Price surcharge	ca. 5 €/m ²	< 1,5 €/m ²
Initial activity	8 - 12 %	15 - 25 %
Durability	Very good	Good

More than 20 % of the activity still remaining after lifetime cycle test

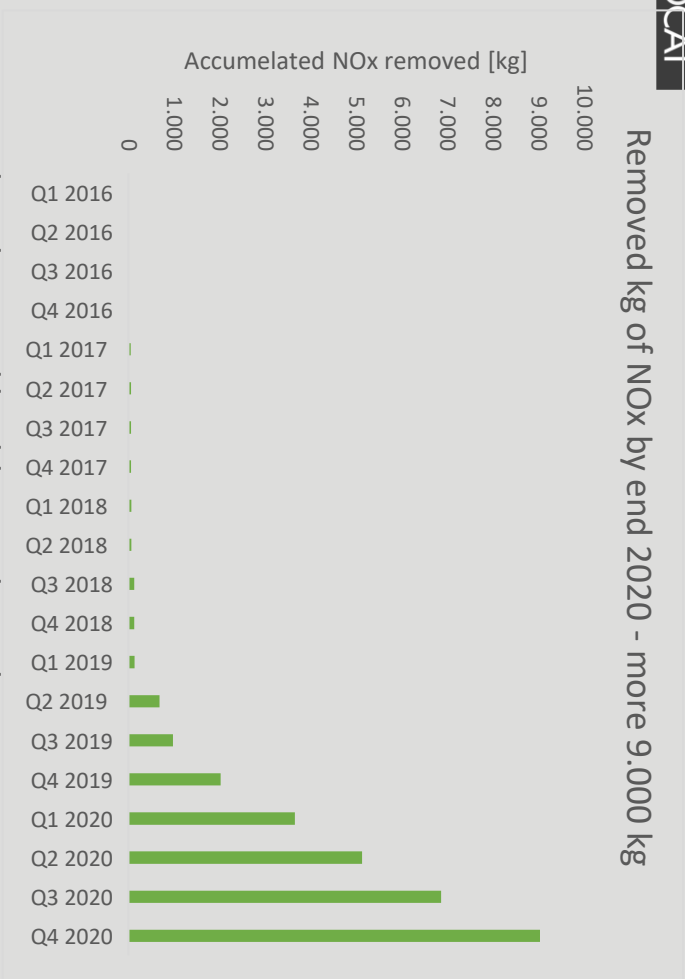
*Report Attached

- Approved durability in Denmark, Sweden and Germany with accelerated weathering test, wear/abrasion and with increased timing compared to reference

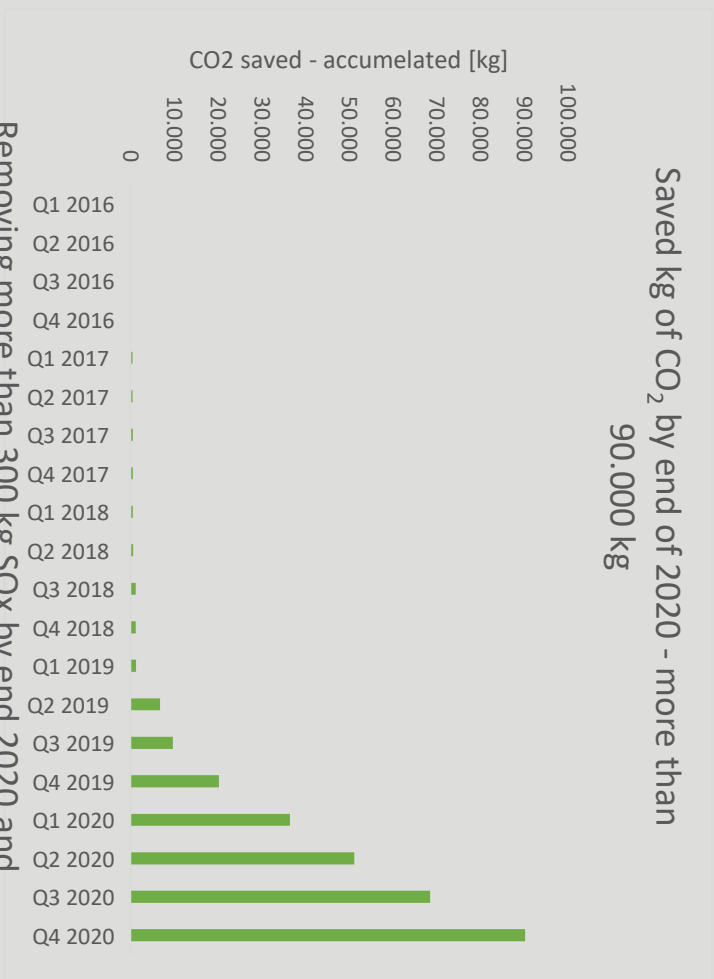
Strictly Confidential



Photocatalysis in Numbers – Direct Environment Impact – NOxOFF Customer



Reduced societal health costs by end 2020 - more than 5.4 mill. DKK



Removing more than 300 kg SOx by end 2020 and still counting



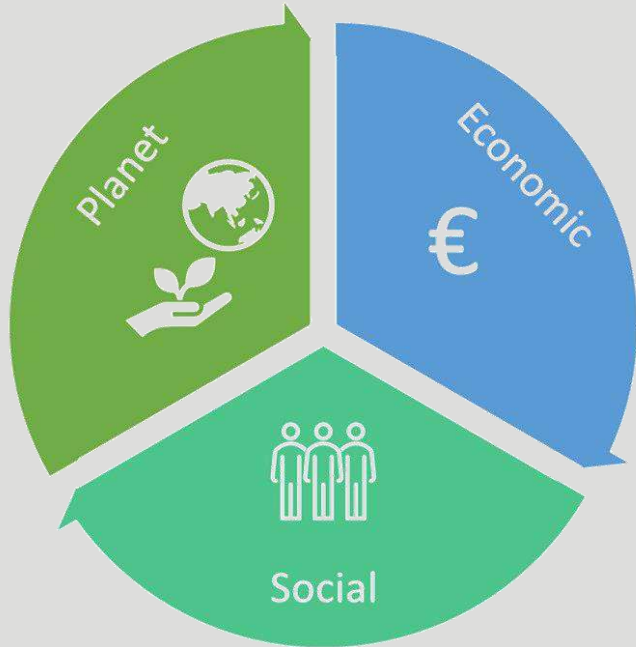
Strictly Confidential





Photocatalysis – a Sustainable Technology – Economic

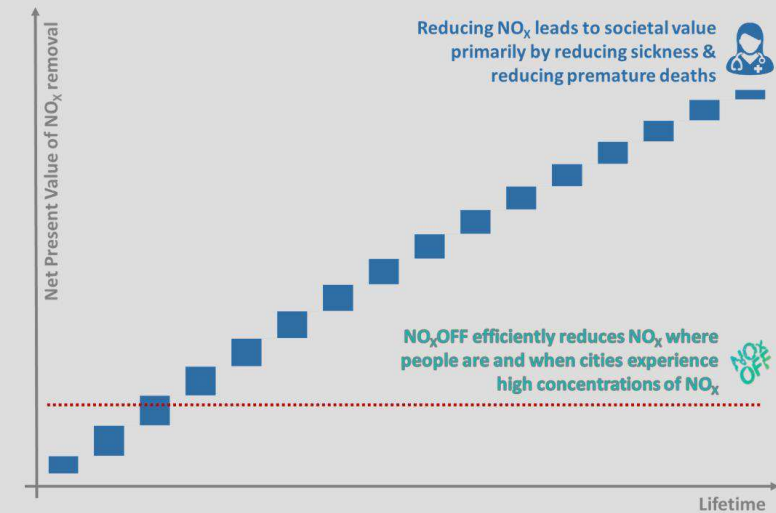
The NOxOFF technology not only degrades NOx but it also target other part of the sustainability circle, such as societal health cost, removal of climate gasses and cleaner surfaces



Saved Societal Health Cost

- Every time NOxOFF removes 1 kg of NOx from the streets, life are saved and appr. 600 DKK (80 €) saved.^{10, 11}
- The pay back time for NOxOFF is normally within 1-3 years.^{11, 12}

Societal Cost-Benefit



10) H. Jensen, Photocat A/S. "Miljøprojekt med fokus på NOx forurening på Skt. Peder-/Skt. Ols Stræde Parkeringsplads og Bønnelyckes Parkeringsplads", Final Report, **2018**. https://photocat.net/wp/wp-content/uploads/2018/05/Roskilde-Rapport_version2.pdf.

11) Updated societal cost of NOx emissions. Clean Air & Photocatalysis # 05-2019, <https://mailchi.mp/58596acc8d34/photocat-as-newsletter-1-650677>.

12) Executive summary of project with City of Roskilde: <https://photocat.net/wp/roskilde-project/>.

PHOTOCAT

Photocat A/S, Langebjerg 4, DK-4000 Roskilde · www.photocat.net · +45 7022 5055