

BIBLIOTEKET
Danmarks Miljøundersøgelser
Kalø, Grenåvej 12, 8410 Rønde

Vandmiljøplanens
Overvågningsprogram 1993

Atmosfærisk deposition af kvælstof

Faglig rapport fra DMU, nr. 123
Henrik Skov, Mads F. Hovmand, Lone Grundahl,
Erik H. Runge, Kåre Kemp, Werner Aistrup,
Niels Z. Heidam

Afdeling for Forureningskilder og Luftforurening

Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
November 1994

Datablad

Titel:	Atmosfærisk deposition af kvælstof	
Undertitel:	Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1993	
Forfattere:	Henrik Skov, Mads F. Hovmand, Lone Grundahl, Erik H. Runge, Kåre Kemp, Werner Aistrup, Niels Z. Heidam	
Afdeling:	Afdeling for Forureningskilder og Luftforurening	
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU, nr. 123, 1994	
Udgiver:	Miljø- og Energiministeriet Danmarks Miljøundersøgelser	
Udgivelsestidspunkt:	November 1994	
Feltundersøgelser:	M.F. Hovmand, H. Skov, S. Matthiesen, L. Christensen	
Laboratoriemålinger:	L. Grundahl, L. Christensen, B.V. Hansen, B.F. Hansen, S. Matthiesen, B. Vaabengaard, L. Stausgaard	
Apparatur:	H. Ahleson, M. Hildan, T. Rasmussen	
ETB:	P. Johnsen	
EDB:	N.H. Bastholm	
EDB-grafik:	W. Aistrup	
Bedes citeret:	Skov, H., Hovmand, M.F., Grundahl, L., Runge, E.H., Kemp, K., Aistrup, W., Heidam, N.Z. (1994): Atmosfærisk deposition af kvælstof. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1993. Danmarks Miljøundersøgelser. Faglig rapport fra DMU, nr. 123, 61 s.	
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse	
Frie emneord:	Atmosfærisk deposition, tørdeposition, våddeposition, kvælstofforbindelser, kvælstoftilførsel til hav	
ISBN:	87-7772-180-2	
ISSN:	0905-815x	
Trykt:	Grønager's Grafisk Produktion, Roskilde	
Sideantal:	500 eks.	
Oplag:	500 eks.	
Pris:	85 kr. (incl. 25% moms, excl. forsendelse)	
Salg:	Danmarks Miljøundersøgelser Afdeling for Forureningskilder og Luftforurening Frederiksborgvej 399 Postboks 358 4000 Roskilde Tlf.: 46 30 12 00 Fax.: 46 30 11 14	Miljøbutikken, Information og Bøger Læderstræde 1 1201 København K Tlf.: 33 92 76 92 (information) 33 93 92 92 (bøger)

Indhold

	Forord	4
	Sammenfatning	5
1	Indledning	6
2	Fundamentale processer	8
	2.1 Kemi	8
	2.2 Deposition	9
	2.3 Bestemmelse af deposition	9
3	Måleprogram	11
	3.1 Målenet	11
	3.2 Prøveopsamlere	12
	3.3 Analysemetoder	16
	3.4 Kvalitetskontrol af data	18
4	Resultater	21
	4.1 Våddeposition	21
	4.2 Gas- og partikelkoncentrationer	21
	4.3 Tørdeposition	22
	4.4 Deposition af atmosfærisk fosfor	22
5	Diskussion	34
	5.1 Nedbør	34
	5.2 Våddeposition	37
	5.3 Tørdeposition	39
	5.4 Sammenligning af tør-og våddeposition	40
	5.5 Årstids- og årsvariation	40
	5.6 Atmosfæriske kilder	42
	5.7 Atmosfærisk deposition i relation til total kvælstof belastning	50
6	Konklusion	51
	Referencer	52
	Sammenfatning af Danmarks Miljøundersøgelses nationale rapporter vedrørende resultater af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1993	54
	Summary in English	59
	Danmarks Miljøundersøgelser	61

Forord

Denne rapport er udarbejdet af Danmarks Miljøundersøgelser som et led i den landsdækkende rapportering af Vandmiljøplanens overvågningsprogram. Overvågningsprogrammet blev iværksat efteråret 1988. Dette er femte rapportering af programmet.

Hensigten med Vandmiljøplanens overvågningsprogram er at undersøge effekten af de reguleringer og investeringer, som er gennemført i forbindelse med Vandmiljøplanen (1987). Systematisk indsamling af data gør det muligt at opgøre udledninger af kvælstof og fosfor til vandmiljøet samt at registrere de økologiske effekter, der følger af den ændrede belastning af vandmiljøet med nærings-salte.

Danmarks Miljøundersøgelser har som sektorforskningsinstitution i Miljø- og Energiministeriet til opgave at forbedre og styrke det faglige grundlag for de miljøpolitiske prioriteringer og beslutninger. En væsentlig del af denne opgave er overvågning af miljø og natur. Det er derfor et naturligt led i Danmarks Miljøundersøgelsers opgave at forestå den landsdækkende rapportering af overvågningsprogrammet inden for områderne: Ferske vande, Marine områder, Landovervågning og Atmosfæren.

I overvågningsprogrammet er der en klar arbejdsdeling og ansvarsdeling mellem amtskommunerne og Københavns og Frederiksberg kommuner og de statslige myndigheder.

Rapporterne "Ferske vandområder - vandløb og kilder" og "Ferske vandområder - søer" er således baseret på amtskommunale data og rapporter af overvågningen af de ferske vande.

Rapporten "Marine områder - fjorde, kyster og åbent hav" er baseret på amtskommunale data og rapporter af overvågningen af fjorde og kystvande samt Danmarks Miljøundersøgelsers overvågning af de åbne havområder.

Rapporten "Landovervågningsoplande" er baseret på data indberettet af amtskommunerne fra 6 overvågningsoplande, og er udarbejdet i samarbejde med Danmarks Geologiske Undersøgelser.

Endelig er rapporten "Atmosfærisk deposition af kvælstof og fosfor" baseret på Danmarks Miljøundersøgelsers overvågningsindsats.

Bagest i denne rapport findes en sammenfatning af resultaterne fra samtlige overvågningsrapporter fra Danmarks Miljøundersøgelser.

Sammenfatning

Vandmiljøplanen

Atmosfærisk deposition af kvælstofforbindelser til naturarealer og hav har stor indvirkning på planteproduktionen i disse økosystemer. Således er kvælstoftilførslen fra atmosfæren til skove, heder og højmoser hovedkilden til disse plantesamfunds kvælstofforsyning. I forbindelse med Vandmiljøplanens målsætning fokuseres der især på kvælstofudledningen til havet. Nærværende rapport beskriver den atmosfæriske kvælstoftilførsel til de indre danske farvande. I Vandmiljøplanens Overvågningsprogram måles den atmosfæriske kvælstofdeposition i form af våddeposition (nedbør) og tørdepositionen beregnes ud fra koncentrations målinger af gasser og partikler.

Jævnt fordelt over landet er opstillet 16 målestationer til nedbørskemiske målinger. På 6 af disse stationer måles desuden gas- og partikelkoncentrationen til bestemmelse af tørdepositionen.

Våddeposition

Kvælstofs våddeposition er bestemt ved opsamling af regnvand med "bulk" opsamlere, hvorefter prøverne er analyseret i laboratoriet på DMU-FOLU.

Tørdeposition

Kvælstofs tørdeposition er beregnet v.h.a. depositions-modulet i en depositions model, der er udviklet på FOLU-DMU. Beregningerne er baseret på målinger af gas og aerosol koncentrationer foretaget af samme institution. Disse målinger er hovedsageligt foretaget ved prøveopsamling med et "filter pack" system, der derefter analyseres i laboratoriet. I denne rapport præsenteres måleresultater for perioden 1989-1993.

Resultater

Resultaterne i 1993 viser, at den atmosfæriske våd- og tørdeposition af kvælstofforbindelser til det centrale Kattegat er 0,80 ton kvælstof per km², mens kvælstofdepositionen i Bælthavet er op til 1,2 ton kvælstof per km², hvilket ikke er signifikant forskelligt fra depositionsbestemt for 1992.

Den atmosfæriske kvælstofdeposition til de indre farvande (areal 44.000 km²) er 41.000 ton kvælstof for 1993, hvoraf våddeposition udgør 90% af den totale atmosfæriske deposition. Atmosfærisk deposition bidrager herefter med ca. 35% af den samlede kvælstoftilførsel til de indre danske farvande.

Udviklingstendenser

Kvælstofdepositionen til hav har i perioden 1989-1993 vist en svagt faldende tendens. Denne tendens er dog ikke signifikant, hertil er det nødvendigt med en længere måleserie for at mindske betydningen af måleusikkerhederne og udligne meteorologiske forskelle fra år til år.

Kildeidentifikation

Døgnmålinger af gasser og aerosoler for 1993 viser, at salpetersyre og nitrat hovedsageligt er langtransporteret. Ammonium kommer fra lokale kilder og fra langtransport, hvorimod ammoniak hovedsageligt er af lokal oprindelse.

1 Indledning

Måleprogram

Som følge af "Vandmiljøplanens" iværksættelse påbegyndte DMU i 1988 en opbygning af et atmosfærekemisk måleprogram til overvågning af den atmosfæriske tilførsel (deposition) af kvælstofforbindelser til hav- og landområder.

Måleprogrammet blev bygget op omkring eksisterende målestationer oprettet i forbindelse med andre måleprogrammer, samtidig med at nye målestationer blev etableret. Den 1. januar 1989 fungerede 13 af de planlagte målestationer (Hovmand, 1990), mens de resterende 4 blev oprettet medio 1989 (Hovmand et al., 1991). Dette betyder, at der med denne rapport er rapporteret måledata for fem måleår.

I nærværende rapport er måledata fra 1993 vedrørende kvælstof præsenteret i form af plot og tabeller. I behandlingen af data er hovedvægten lagt på beregningen af den atmosfæriske tilførsel af kvælstofforbindelser til hav. Der er endvidere foretaget sammenligninger med tilsvarende beregninger fra tidligere år.

Våddeposition

Våddepositionen bestemmes direkte ved kemiske analyser af nedbør indsamlet på målestationer placeret i kyst-, natur- og skovområder. Hver station er udstyret med flere opsamlere.

Tørdeposition

Tørdepositionen kan ikke som våddepositionen bestemmes direkte, fordi dens størrelse afhænger af kemiske og fysiske egenskaber ved det deponerede stof og af stofkoncentrationen i atmosfæren. Desuden afhænger tørdepositionen på et givent areal af arealets ruhed og andre overfladeegenskaber. Således er depositionen større på skov end på lavere vegetation og endnu mindre på vandoverflader. Tørdepositionen er i denne rapport bestemt på basis af døgnkoncentrationsmålinger over land, mens depositions-hastigheder er beregnet ud fra meteorologiske data samt overfladeruheden af et givet areal.

Kvælstoftilførsel

Tilførslen af kvælstofforbindelser fra atmosfæren til land- og vanddækkede arealer ligger i Danmark på mellem 1 og 3 ton kvælstof per km² (= 10-30 kg N/ha) om året. Tilførslen sker dels i forbindelse med nedbør (våddeposition), dels som afsætning af gasser og aerosoler (tørdeposition). Alle målestationerne er placeret på land af praktiske og ressourcemæssige årsager. N-depositionen på havområder er estimeret på baggrund af målinger på relevante landstationer.

Øvrige anvendelser af måleprogrammet

Det har været hensigten at have et landsdækkende, kontinuert og langsigtet måleprogram, der kan beskrive den geografiske og tidsmæssige variation i kvælstofdepositionen i Danmark. Det totale antal måleresultater fra samtlige stationer i programmet er af

størrelsesordenen 40.000 om året. En del af disse anvendes i forbindelse med internationale måleprogrammer som:

- Det Europæiske Monitorings- og Evalueringsprogram (EMEP) som fokuserer på den grænseoverskridende luftforurening i Europa.
- Luftmonitoring under Pariskommissionen (PARCOM) til overvågning af luftforureningens belastning af Nordsøen.
- Luftmonitoring under Helsinkikommissionen (HELCOM) til overvågning af luftforureningens belastning af Østersøen.

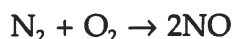
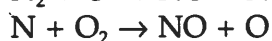
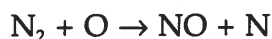
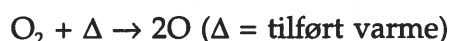
En række resultater fra det atmosfærekemiske måleprogram indgår i Skov- og Naturstyrelsens program for overvågning af skov- og naturlokaliteter, ligesom data indgår i validering af luftforureningsmodeller, der på basis af emissionsopgørelser og meteorologiske spredningsberegninger beregner transport og deposition af forskellige luftforureningskomponenter.

2 Fundamentale processer

I dette kapitel beskrives de fundamentale processer, for atmosfærisk deposition af kvælstof fra emission af ammoniak og kvælstofoxider til deposition af ammoniak, ammonium, salpetersyre og nitrat.

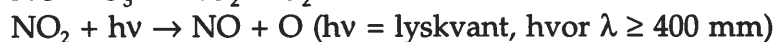
2.1 Kemi

Alle forbrændingsprocesser ved høj temperatur (>800°C) fører til dannelsen af kvælstof-monooxid ud fra luftens ilt og kvælstof og i mindre grad kvælstofdioxid (< 5%).



NO_x kemi

De to kvælstofoxider omdannes hurtigt til hinanden i atmosfæren

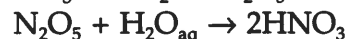
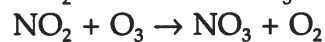


og benævnes derfor ved fællesbetegnelsen NO_x (= NO + NO₂). I Danmark emitteres ca. 75.000 tons N/år i form af NO_x hovedsageligt fra biltrafik og kraftværker (*Asman, Runge, 1991*).

HNO₃ dannelse

NO₂ reagerer med hydroxyl radikalet, der er den vigtigste forbindelse for omsætningen af forbindelser i atmosfæren, herved dannes salpetersyre.

Hydroxyl radikalet findes kun om dagen. Om natten kan NO₂ reagere med O₃ og danne salpetersyreanhydrid. Denne forbindelse reagerer med væskeformigt vand og danner salpetersyre.

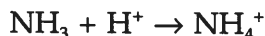


NH₃/NH₄⁺

Ammoniak stammer hovedsageligt fra afdampning fra husdyrgødning og kunstgødning i forbindelse med landbrug. I Danmark emitteres ca. 123.000 tons N/år i form af ammoniak (*Asman, 1990*).

NH₄⁺dannelse

Ammoniak omdannes i atmosfæren til ammonium ved reaktion med partikler, der indeholder svovl- eller salpetersyre.



2.2 Deposition

Stoffer fjernes fra atmosfæren enten ved kemiske reaktioner (eksempler er givet ovenfor) eller ved afsætning til en overflade f.eks. jorden eller vegetationen. Dette kan enten ske ved direkte deposition af gasser og partikler kaldet tørdeposition, eller ved at en forbindelse opløses i sky- eller regndråber og herefter udvaskes, hvilket kaldes våddeposition.

Depositionen afhænger stærkt af de meteorologiske forhold; højden af og stabiliteten af temperatur-inversionen, vindhastigheden og luftfugtigheden. Desuden er koncentrationen af forbindelserne og deres fysiske og kemiske egenskaber afgørende.

Tørdeposition

For tørdeposition er luftens turbulens og overfladeruheden andre vigtige parametre. De er vidt forskellige over hav sammenlignet med over land. Tørdepositionen er typisk 30% mindre over hav end over land (*Asman et al.*, 1994).

Våddeposition

Våddepositionen afhænger desuden også af forbindelsernes vandopløselighed og mængden af nedbør. Da der falder mindre nedbør over hav end over land, er våddepositionen ligeledes større over land.

2.3 Bestemmelse af deposition

Våddeposition

Våddepositionen af kvælstofforbindelser bliver bestemt direkte med bulkopsamlere. Bulkopsamlere eksponeres også i tørre perioder (af gasser og partikler). Dette giver en over-estimering af ammonium og nitrat på 0 til 30% (*Grundahl, Hansen*, 1990). Placeringen af bulkopsamlerne antages at være repræsentativ for et givet område. Våddepositionen kan herefter udregnes ved at multiplicere den målte mængde med arealet af det givne område.

Tørdeposition

Tørdeposition kan ikke måles direkte. Derfor beregnes tørdepositionen ud fra koncentrationsmålinger, meteorologiske data og viden om overfladeruheden (vindmodstanden af en overflade) og depositions-hastigheden af de enkelte forbindelser.

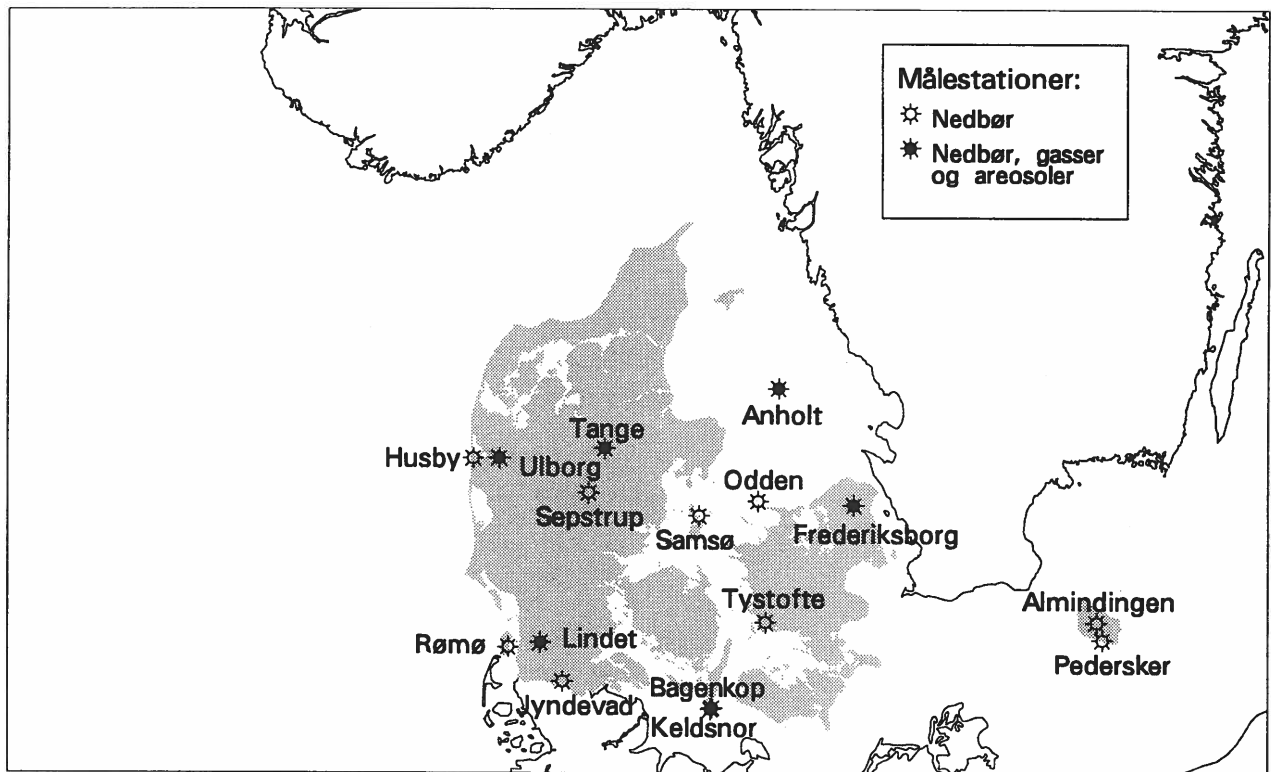
Meteorologiske data fra Sprogø (stillet til rådighed af A/S Storebæltsforbindelsen via Søren Larsen, Afdeling for meteorologi og vindenergi, Forskningscenter Risø) er anvendt til alle tørdepositions-beregninger, og udregningerne er foretaget med tørdepositions-modulet fra ACDEP modellen (Atmospheric Chemistry and Deposition; *Asman et al.*, 1994). Dette modul anvender normalt

emissionsdata, men her er modulet modificeret til at anvende koncentrationsmålinger som input data.

Fra beregninger foretaget med ACDEP modellen ved man, at NH_3 og HNO_3 deponeres tæt ved kysten, og at disse stoffer derfor har en stærk faldende koncentrations- og depositionsgradient, når man bevæger sig væk fra land. Årsmiddeldepositionen er derfor størst tæt på land, hvor vinden hyppigst kommer fra. Dette er illustreret for Kattegat af *Asman et al.* (1994), hvor man ser den største deposition ved den jyske østkyst. Dette resultat er til dels anvendt i tørdepositionsberegningerne.

3 Måleprogram

Det atmosfærekemiske måleprogram er baseret på 16 målestationer fordelt over hele Danmark, hvor der opsamles nedbørsprøver og på 6 af disse stationer indsamles desuden gas- og aerosolprøver (figur 3.1). Der er udarbejdet et analyseprogram, som følges for alle indsamlede prøver, og et kvalitetskontrolprogram, som sikrer kvaliteten af de indsamlede data. I de følgende afsnit beskrives målenettet, opsamlingsmetoder, analyseprocedurer og kvalitetskontrollen.



Figur 3.1. Målestationer i det atmosfære- og nedbørskemiske målenet.

3.1 Målenet

Målestationer

Det atmosfære- og nedbørskemiske målenet består i 1993 af 16 målestationer. De fleste er oprettet i 1988-90, men enkelte har været i funktion i flere år. Alle stationer er udstyret med en eller flere nedbørsopsamlere, 6 af stationerne er desuden forsynet med udstyr til gas- og aerosolopsamling. Nedbørsprøver opsamles over ½ måned, mens gas- og aerosolprøver indsamles over 24 timer. Af tabel 3.1 fremgår det hvilke komponenter, der bestemmes i de indsamlede prøver. Prøveforberedelse samt analyse af de indsamlede prøver

udføres af analyselaboratoriet på DMU, afdelingen for Forureningskilder og Luftforurening.

Tablet 3.1. Komponenter der bestemmes i nedbørsprøver (opsamlet over ½-måned), og i gas- og aerosolprøver (opsamlet på døgnbasis).

	Nedbørsprøver	Gas- og aerosolprøver
Nitrogendioxid, NO ₂		X
Ammonium, NH ₄ ⁺	X	X
Ammoniak, NH ₃		X
Nitrat, NO ₃ ⁻	X	
Nitrat + Salpetersyre, NO ₃ ⁻ + HNO ₃		X
Sulfat, SO ₄ ²⁻	X	X
Svovldioxid, SO ₂		X
Klorid, Cl ⁻	X	
Natrium, Na ⁺	X	X
Magnesium, Mg ²⁺	X	X
Kalium, K ⁺	X	X
Kalcium, Ca ²⁺	X	
Brintioner, H ⁺	X	
Fosfat, PO ₄ ³⁻	X	
Grundstoffer		X

Stationsbeskrivelse

En oversigt over de enkelte stationer er givet i *tablet 3.2*. Tabellen har oplysninger om UTM-32-koordinater (Universal Transverse Mercator Grid), landskabstype, eventuelle lokale kilder, hvilke prøver der opsamles på lokaliteten samt tidspunktet for oprettelse af målestationen.

3.2 Prøveopsamlere

Nedbørsopsamler

Den anvendte nedbørsopsamler, som er en bulk-opsamler, består af en tragte forbundet med en 2 liters flaske. Flasken er ved opsætningen anbragt i en holder, som beskytter prøven mod lys. Både opsamlingsflasken og tragten er lavet af polyethylen. Tragten, der er produceret af NILU (Norsk Institut for Luftforskning), har et indsamlingsareal på 314 cm² og er udformet således, at der er en 20 cm lodret kant; dette gør den velegnet til opsamling af de snemængder, der forekommer i Danmark.

Tabel 3.2. Målestationer i danske baggrundsområdet i 1993. Den geografiske placering er angivet i UTM-32-koordinater.

Stationsnavn	UTM-koordinater		Landskabstype	"Lokale" kilder	Nedbørs-opsamling	Gas- og aerosol-opsamling	Oprettelses-tidspunkt
	x	y					
<i>Stationer i baggrundsområder</i>							
Husby	447	6239	kyst	få	bulk		880601
Ulborg	465	6239	skov	få	bulk	gas, aerosol	850523
Tange	537	6246	skov	landbrug	bulk	gas, aerosol	781001
Sepstrup Sande	526	6215	skov/hede	få	bulk		890601
Rørnø	471	6108	kyst/skov	få	bulk		880101
Lindet	493	6111	skov	landbrug	bulk	gas, aerosol	880601
Anholt	657	6287	kyst	få	bulk	gas, aerosol	880915
Samsø	602	6199	kyst	få	bulk		881130
Sjællands Odde	643	6209	kyst	fugle	bulk		880929
Keldsnor	611	6066	kyst	landbrug	bulk	gas, aerosol	781001
Bagenkop	610	6065	kyst/skov	få	bulk		890601
Frederiksborg	709	6206	skov	Hillerød by	bulk	gas, aerosol	850523
Almindingen	876	6125	skov	(landbrug)	bulk		890606
Pedersker	880	6113	kyst	få	bulk		890606
<i>Stationer i landbrugsområder</i>							
Store Jyndeved	508	6084	landbrug	landbrug	bulk		870101
Tystofte	648	6125	landbrug	få	bulk		870101

Tragten er endvidere forsynet med et net i tragthalsen (maskevidde mindre end 1 mm) til frafiltrering af eventuelle dyr og blade.

Gas- og aerosol-opsamlere

I det atmosfærekemiske måleprogram anvendes to typer opsamlere til gasser og aerosoler. Den ene type anvendes til opsamling af nitrogendioxid (NO_2), og den anden type anvendes til opsamling af de øvrige gasser og aerosoler. Opsamlingen af gasser og aerosoler foregår her ved at suge luft igennem 4 filtre monteret i serie i en filterholder.

Prøveopsamler med filterholdere

Prøveopsamleren med filterholdere er vist i *Figur 3.2*. Opsamleren, som er designet og fremstillet på DMU, er normalt fremstillet med plads til 8 filterholdere, og skal med anvendelse af én filterholder pr. dag tilses, og filterholderne skal udskiftes, én gang om ugen.

Flowregulering

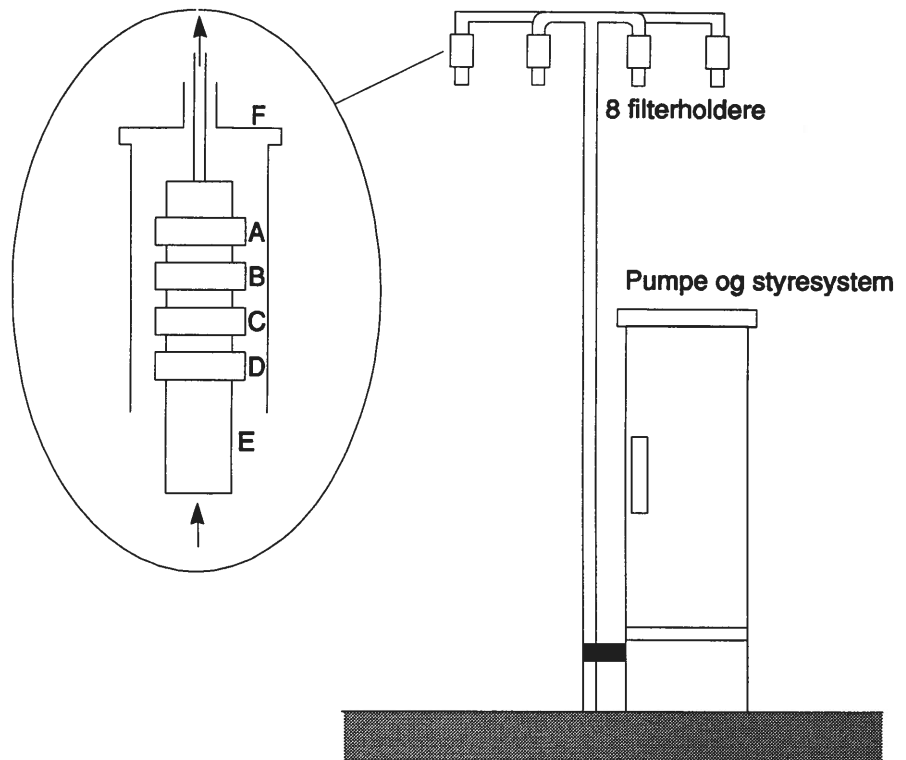
Flowet reguleres ved hjælp af en masse flow sensor samt en motor-ventil, således at der er konstant flow over filtrene i løbet af hele opsamlingsperioden. Der gennemsuges ca. 40 l/min. opgivet ved 1 atm. og 0°C , hvilket med en opsamlingsperiode på 24 timer, svarende til ca. 58 m^3 luft/filter. Den aktuelt gennemsugede mængde luft per filterholder aflæses på en tæller, og ligger til grund for beregningen af koncentrationen i luft af den opsamlede komponent. Det aktuelle flow i løbet af opsamlingsperioden registreres på en skriver og anvendes som en kontrolparameter. Usikkerheden af flowmålingen er estimeret til at være højst 3%.

Filterholder

Filterholderen, der er vist i *figur 3.2*, er monteret i prøveopsamleren og er konstrueret således, at den samme luftmængde suges gennem 4 filtre monteret i serie, det såkaldte "filter pack" system. Aerosolerne opsamles på det filter, luften først passerer, mens gasserne absorberes på de efterfølgende imprægnerede filtre (*Fuglsang, 1986*). For hver ottende filterholder er der en filterholder, hvor der ikke suges luft igennem. Filtrene herfra tjener som blindfiltre og bruges til korrektion af bidrag fra filtre, håndtering og lign. I laboratoriet foretages en ekstraktion af de imprægnerede filtre, og det vandige ekstrakt analyseres for de opsamlede komponenter. For partikelfilterets vedkommende udhugges et cirkeludsnit til en grundstofbestemmelse ved hjælp af PIXE metoden (se *afsnit 3.3*), mens den resterende del af filteret ekstraheres og underkastes forskellige analyser. Det fremgår af *figur 3.2* hvilke imprægneringer, der opsamler de forskellige forbindelser.

Bestemmelse af HN_3 og NH_4^+

Koncentrationen af ammoniak (NH_3) bestemmes ved analyse af filtret imprægneret med oxalsyre, mens koncentrationen af ammonium fås ved analyse af partikelfiltret. Det skal bemærkes, at den anvendte metode ikke kan anvendes til separat bestemmelse af NH_3 og NH_4^+ under alle meteorologiske forhold og alle kemiske påvirkninger af filterholderen, men den har vist sig generel brugbar under danske forhold.



Figur 3.2. Filterprøvetager med et detailbillede af en filterholder. Filterholderen indeholder et partikelfilter, og 3 imprægnerede filtre.

- A. Whatman-filter imprægneret med oxalsyre ($(\text{COOH})_2$), opsamler SO_2 .
- B. Whatman-filter imprægneret med kaliumhydroxyd (KOH), opsamler NH_3 .
- C. Whatman-filter imprægneret med natriumfluorid (NaF), opsamler HNO_3 og SO_2 .
- D. Milipore type RA 1,2 μm partikelfiltre opsamler partikler. Filtret analyseres for SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- og en række grundstoffer.
- E. PVC-indløbsrør; indre diameter = 40 mm, længde 80 mm. Flow ca. 40 l/min. (0°C). Hastigheden gennem filtrene er 0,5 m/sek.
- F. Regnkappe.

Bestemmelse af total NO_3^-

Koncentrationen af salpetersyre (HNO_3), opsamlet på filtret imprægneret med natriumfluorid og koncentrationen af NO_3^- på partikelfiltret afspejler ikke fordelingen mellem de to komponenter i luften, idet en del af salpetersyren kan absorberes på partikelfiltret, samtidig med at der er mulighed for afgang fra partikelfiltret (Andersen, Hilbert, 1993). Den her anvendte metode kan derfor kun bruges til en bestemmelse af summen af HNO_3 og NO_3^- , der i denne rapport betegnes "total nitrat".

NO₂-opsamler

Nitrogendioxid (NO₂) opsamles på et specialfremstillet glasfilter. Filtret er indesluttet i en glasbeholder, som er forsynet med en studs på hver side af filtret til montering af slanger. Glasfiltrene monteres i en prøveopsamler, der som gas- og aerosolopsamleren er konstrueret og bygget på DMU. Prøveopsamleren er bygget til 8 glasfiltre, således at der ved opsamling over et døgn på hvert af filterne skal skiftes filtre og aflæses tællere én gang om ugen. For hver ottende glasfilter er der et glasfilter, hvor der ikke suges luft igennem. Dette filter tjener som blindfilter og bruges til korrektion af bidrag fra filtret, håndtering og lignende. Flowet indstilles ved hjælp af en blænde, hvorefter den gennemsugede luftmængde måles på en tæller med en gasmåler og registreres for hvert glasfilter. Der gennemsuges ca. 0,7 l/min., hvilket med en opsamlingsperiode på 24 timer svarer til ca. 1 m³ per filter. Luftmassen, der passerer blænden, er temperaturafhængig, derfor er volumet i dette tilfælde behæftet med betydeligt større usikkerhed - op til ca. 15%. Det nævnte glasfilter er imprægneret med en opløsning indeholdende kaliumiodid og natriummetaarsenit, således at NO₂ i indsugningsluften absorberes og omdannes til nitrit og derefter kan bestemmes i et vandigt ekstrakt af filtret. På baggrund af den målte koncentration på filtret og størrelsen af den gennemsugede luftmængde beregnes koncentrationen af NO₂ i luften.

3.3 Analysemetoder

Behandling af nedbørsprøver

Ved modtagelse af nedbørsprøver på DMU bestemmes nedbørmængden ved vejning. Observationer gjort i forbindelse med prøveopsamling samt en vurdering af udseendet registreres. Nedbørsprøverne opbevares i mørke ved 4°C.

Behandling af filterpackprøver

Ved modtagelse af filterpackprøver kontrolleres det om opsamlingen er forløbet korrekt, hvis dette ikke er tilfældet tages der stilling til, hvad der skal ske. På partikelfiltret udhugges et udsnit, der anvendes til PIXE-analyse.

Alle filtrene ekstraheres i deioniseret vand, og ekstrakterne opbevares herefter i mørke ved 4°C indtil analyse.

Behandling af glasfiltre til NO₂-måling

Opsamlingerne kontrolleres på samme måde som for filterpacken. Glasfiltrene ekstraheres i deioniseret vand, og ekstrakterne opbevares i mørke ved 4°C.

pH-måling

pH i nedbør måles med et pH-meter af mærket Radiometer PHM 83 med enkombineret elektrode (GK 2321°C). pH-metret indstilles ved 25°C overfor to buffere på hhv. 4,01 og 7,00.

Ionkromatografi

Nitrat (NO₃⁻), klorid (Cl⁻) og sulfat (SO₄²⁻) i nedbør bestemmes med ionkromatografi under anvendelse af en Dionex separatorkolonne af mærket AS-9. Samme analysemetode anvendes for SO₂ opsamlet på

filtre. Som eluent anvendes en carbonat/hydrogencarbonat-opløsning. Til sænkning af konduktiviteten fra eluenten anvendes en mikromembransuppressor. Detektionen foregår ved hjælp af en konduktivitetsdetektor, og da konduktivitetmålingen er temperaturafhængig, foretages en termostatering af kolonner og detektor. Koncentrationen af hver komponent beregnes på baggrund af en 5-punkts kalibrering og hvor kalibreringskurven er tilpasset til et 2. grads polynomium.

Spektrofotometri

Salpetersyre (HNO_3) og nitrat (NO_3^-) opsamlet på filtre analyseres som nitrat ved "segmented flow analysis" princippet. Nitrat reduceres af hydrazin til nitrit med kobber som katalysator. Den dannede nitrit reagerer med sulfanilamid og syre til en diazoniunion, der danner en rød diazoforbindelse med N-(1-naphthyl)ethylendiamin. Den dannede diazoforbindelse måles spektrofotometrisk ved 540 nm. Ammonium (NH_4^+) i nedbør og henholdsvis ammoniak (NH_3) og ammonium (NH_4^+) opsamlet på filtre bestemmes som ammonium ved hjælp af "segmented flow analysis" princippet. Ammonium reagerer i basisk væske med hypoklorit under dannelse af monokloramin, der i overskud af fenol og med nitroprussid som katalysator danner farvekomplekset indofenolblåt, som måles spektrofotometrisk ved 630 nm. Nitrogendioxid (NO_2) opsamlet på glasfiltre bestemmes som nitrit på samme måde som angivet for nitrat, dog uden reduktion med hydrazin. Fosfor (PO_4^{3-}) i nedbør bestemmes som orthofosfat ved "segmented flow analysis" princippet. I svovlsur opløsning danner orthofosfat med molybdat og antimonkaliumtertrat et antimonfosformolybdatkompleks, som reduceres med ascorbinsyre til molybdenblåt, som måles spektrofotometrisk ved 880 nm.

Atomabsorptions-spektrofotometri

Natrium (Na^+), kalium (K^+), calcium (Ca^{2+}) og magnesium (Mg^{2+}) i nedbør samt natrium, kalium og magnesium fra partikelfiltret bestemmes atomabsorptionsspektrofotometrisk. For natrium, calcium og magnesium anvendes absorptionsmåling, medens der for kalium anvendes emissionsmåling. Koncentrationen af hver komponent beregnes på baggrund af en 4 punktskalibrering, der er tilpasset til et 1. grads polynomium.

PIXE

Til bestemmelse af grundstofindholdet i aerosolprøverne bruges Proton Induceret Røntgen Emissions spektroskopi (engelsk: proton induced x-ray emission, PIXE) (Johanson, Campbell, 1988). Partikelfiltrene fra filterpacken udsættes for beskyldning med protoner med energier på 2-3 MeV. Disse protoner kan løsrive nogle af de inderste elektroner i prøvernes atomer. Ved udfyldning af de huller, der herved opstår, udsendes røntgenkvanter med energier, som er karakteristiske for de forekommende grundstoffer. Ved at registrere røntgenspektret er det derved i princippet muligt at bestemme prøvens indhold af samtlige grundstoffer. I praksis ses dog kun grundstoffer med atomnumre større end 13 (Aluminium).

Detektionsgrænser

Detektionsgrænser baseret på de anvendte analysemetoder er anført i tabel 3.3. Detektionsgrænserne er beregnet som $3 \times$ standardafvigelsen på "blind". For nedbørsprøver anvendes vand som "blind", medens "blind" for gas- og aerosolopsamlingen er beskrevet i afsnit 3.2. For PIXE beregnes detektionsgrænserne som $3 \times$ standardafvigelsen af spektrumbaggrunden.

Tabel 3.3. Detektionsgrænser for hver komponent bestemt i nedbør og i luft. IC: Ionchromatografi, SFA: "Segmented Flow Analysis", AAS: Atomabsorptionsspektrofotometri, pH: pH-meter. PIXE: "Proton induced X-ray emission".

Stof	Metode	Detektionsgrænser	
		Nedbørsprøver mg/l	Gas- og aerosolprøver $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Nitrogendioxid, $\text{NO}_2\text{-N}$	SFA		0,06
Ammonium, $\text{NH}_4^+\text{-N}$	SFA	0,02	0,10
Ammoniak, $\text{NH}_3\text{-N}$	SFA		0,04
Nitrat, $\text{NO}_3^-\text{-N}$	IC	0,01	
Nitrat, $\text{NO}_3^-\text{-N}$	SFA		0,05
Salpetersyre, $\text{HNO}_3\text{-N}$	IC		0,02
Sulfat, $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$	SFA	0,01	
Svovldioxid, $\text{SO}_2\text{-S}$	IC		0,20
Klorid, Cl^-	IC	0,05	
Natrium, Na^+	AAS	0,05	
Magnesium, Mg^{2+}	AAS	0,05	
Kalium, K^+	AAS	0,05	
Kalcium, Ca^{2+}	AAS	0,05	
Brintioner, H^+	pH		
Fosfat, PO_4^{3-}	SFA	0,006	
Grundstoffer	PIXE		0,0001-0,1

3.4 Kvalitetskontrol af data

Prøveopsamling og analyser kontrolleres løbende. Prøveopsamlingsudstyret tilses og checkes med jævne mellemrum. Analysekontrollen udføres dagligt ved at medtage kontrolprøver. Desuden medtages med jævne mellemrum referenceprøver, og når det er muligt, deltages der i interkalibreringer (jfr. nedenfor).

Nedbørsprøver

Bulk-opsamlet nedbør kan være forurenet med organisk materiale, som f.eks. fugleklatter, hvilket vil give forhøjede værdier for pH, K^+ , NH_4^+ og PO_4^{3-} (Asman, 1982). Fosfor er en følsom indikator for en

eventuel forurening. Derfor udføres en semikvantitativ fosforanalyse på samtlige nedbørsprøver. Er fosforværdien større end ca. 100 ppb, sammenholdes oplysninger om prøvens udseende ved modtagelsen med observationerne i opsamlingsperioden. Ved indikation af forurening er værdierne for pH, K⁺, og NH₄⁺-N kasseret. Da tallene primært anvendes til beregning af deposition, er det valgt at bibeholde værdierne for de øvrige komponenter, der ikke synes berørt af forureningen. PO₄³⁻ kan ikke måles kvantitativt med det nuværende målenet, dette ville kræve yderligere tiltag.

Ionbalance

For hver enkelt nedbørsprøve er der beregnet en ionbalance. Der er anvendt følgende kriterier for accept af prøvernes/analysernes kvalitet: $0.8 < \Sigma \text{ kationer} / \Sigma \text{ anioner} < 1.2$ og den numeriske værdi af $\Sigma \text{ kationer} - \Sigma \text{ anioner} < 0.11$. Nedbørsprøver, der ikke opfylder ovennævnte kriterier, vurderes for en eventuel forurening af prøven, eller en fejlanalyse af en eller flere komponenter.

Gas- og aerosolprøver

Forløbet af opsamlingen kontrolleres ved at vurdere resultaterne af de rutinemæssige check, der løbende er udført på opsamlingsudstyret. Desuden sammenholdes måleresultaterne med svovlbestemmelsen udført ved PIXE-analysen. Svovl, som hovedsageligt er langtransporteret, optræder i koncentrationer af samme størrelsesorden på de forskellige målestationer inden for samme dag. Endvidere vurderes forholdet mellem de enkelte komponenter inden for samme dag. På baggrund af ovennævnte check kan det være nødvendigt at kassere enkelte data, eller tage ekstra check på udvalgte analyser.

Interkalibreringer

For yderligere at sikre pålidelige resultater deltager DMU løbende i internationale interkalibreringer både inden for prøveopsamling og analyse. Interkalibreringer af prøveopsamling foregår ved sammenlignende feltmålinger på én og samme station, hvor flere laboratorier samtidigt foretager målinger med eget udstyr. Sidst deltog DMU i en NO₂-interkalibrering afholdt på Taunus laboratoriet i Tyskland i 1991 (Fähnrich et al., 1993). I forbindelse med interkalibrering af analysemetoder udsendes stabilt prøvemateriale fra et centralt laboratorium til analyse hos de deltagende laboratorier. DMU deltager årligt i en interkalibrering under EMEP ledet af programmets Chemical Coordinating Center ved NILU. I denne interkalibrering udsendes syntetiske nedbørsprøver som analyseres uden forbehandling. DMU's resultater for 1993-interkalibreringen er vist i tabel 3.4 nedenfor i forhold til de, af NILU angivne teoretiske værdier; hvor den teoretiske værdi er den koncentration som prøven er fremstillet til at have. Resultater fra interkalibreringen er rapporteret i Hanssen, Skjelmoen (1994).

Tabel 3.4 Resultater fra NILU's interkalibrering i 1993. De teoretiske værdier er de koncentrationer som prøven er fremstillet til at have, mens værdierne anført under DMU er resultater opnået efter analyse af prøverne.

Syntetisk nedbør	NH ₄ ⁺ - N mg/l		NO ₃ ⁻ -N mg/l		pH	
	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU
Prøve 1	0,321	0,325	0,492	0,505	4,065	4,15
Prøve 2	0,361	0,367	0,583	0,579	4,036	4,10
Prøve 3	0,481	0,498	0,823	0,828	4,444	4,54
Prøve 4	0,521	0,543	0,933	0,945	4,357	4,45

Tabel 3.5. Resultater fra WMO's interkalibrering i 1993. De teoretiske værdier er de koncentrationer som prøven er fremstillet til at have, mens værdierne anført under DMU er resultater opnået efter analyse af prøverne.

Syntetisk nedbør	NH ₄ ⁺ - N mg/l		NO ₃ ⁻ -N mg/l		pH	
	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU
Prøve 1	0,077	0,081	0,110	0,113	4,29	4,27
Prøve 2	0,839	0,849	2,275	2,353	3,49	3,46
Prøve 3	0,470	0,480	1,804	1,779	3,53	3,52

Endvidere afholder WMO (World Meteorological Organization) interkalibreringer en gang om året. I denne interkalibrering udsendes koncentrerede syntetiske nedbørsprøver, der fortyndes og analyseres af de deltagende laboratorier. DMU's resultater fra interkalibreringen i 1993 er vist i *tabel 3.5* i forhold til de af WMO angivne teoretiske værdier.

Usikkerheder

Usikkerheden på analyserne er som oftest mindre end ± 5% (tæt ved detektionsgrænserne kan usikkerheden dog være op til ca. ± 10%). Opsamlingerne med filterpack opsamlere er som før nævnt ± 3%, hvilket giver en samlet usikkerhed på filterpack målingerne på ca. ± 6%. Tilsvarende er den samlede usikkerhed på NO₂ målingerne ca. ± 15%. Reproducerbarheden er bedre end 10% for målingerne med bulkopsamlere.

4 Resultater

I dette kapitel er der vist kvælstofdata for våddeposition, gas- og partikelkoncentration fra samtlige målestationer i det atmosfæreke-miske måleprogram, samt heraf beregnede tørdeposition.

4.1 Våddeposition

Årsdepositioner

Våddepositionen er som nævnt i afsnit 2.3 målt med bulkopsamlere. I *tabel 4.1* er for samtlige målestationer (jfr. *tabel 3.2*) vist årsdepositionen for ammonium og nitrat, forholdet mellem disse, samt nedbørsmængderne for hele året. Desuden er medtaget nedbørsmængder fra relevante DMI målestationer. Den geografiske variation af våddepositionen er estimeret på baggrund af depositionsverdier fra samtlige målestationer fraregnet de 3 landbrugspåvirkede stationer (Tange, Lindet og St. Jyndeved); dette er gjort ved en simpel interpolation. Udregningerne er foretaget i et 50×50 km² net i UTM-32 koordinater. Et felt med en målestation antages at have målestationens værdi i hele feltet, et tilstødende felt med en lignende topografi får samme værdi. Er der to eller flere tilstødende felter med målestationer, beregnes depositionen i feltet som gennemsnittet af disse. Resultatet er vist i *figur 4.1*.

Månedssdepositioner

Månedssdepositioner for ammonium og nitrat for udvalgte stationer er vist i *tabel 4.2*.

4.2 Gas- og partikelkoncentrationer

Døgnkoncentrationer

Resultaterne fra filterpack målingerne af de atmosfæriske koncentrationer for ammoniak, ammonium og total nitrat er vist i *figur 4.2* og *4.3* for stationerne i henholdsvis Øst- og Vestdanmark, (repræsenteret af henholdsvis Anholt, Frederiksborg og Ulborg, Tange, Keldsnor stationerne), tilsvarende er NO₂ målingerne i Ulborg skovdistrikt vist i *figur 4.4*.

Kvartalskoncentrationer

Til vurdering af årstidsvariationerne og årsvariationerne er kvartalsmiddelkoncentrationer udregnet for Øst- og Vestdanmark for perioden 1989 til 1993 for de forskellige kvælstofforbindelser. Koncentrationerne i Østdanmark er udregnet som gennemsnittet af værdierne fra Anholt og Frederiksborg stationerne, og koncentrationerne i Vestdanmark er udregnet som gennemsnit af måleværdierne fra Ulborg, Tange og Keldsnor stationerne og er vist i *figur 4.5 til 4.7*. Kvartalskoncentrationer for NO₂ på Ulborg og Anholt er beregnet og vist i *figur 4.8*. På grund af tekniske problemer med NO₂ opsamleren på Anholt i 1993 er måleværdierne behæftet med større usikkerhed end ellers, og koncentrationerne skal tages med forbehold.

4.3 Tørdeposition

Tørdeposition over hav og land

På baggrund af de atmosfæriske koncentrationer, bestemt ved hjælp af filterpack målingerne, er tørdepositionen beregnet som beskrevet i afsnit 2.3, for både hav- og landområder og resultaterne er vist i *tabel 4.3*. ACDEP modellen kan ikke håndtere målingerne af total nitrat, der indeholder partikulært nitrat og gasformigt salpetersyre, i stedet er depositionen af total nitrat beregnet, som om total nitrat udelukkende består af partikulært nitrat.

Salpetersyredeposition over hav

Salpetersyre koncentrationen kan som nævnt i kapitel 3 ikke måles direkte med filterpack metoden. I stedet er koncentrationerne estimeret fra målekampagner afholdt i perioden 1989 til 1993, hvor salpetersyre blev målt med denuderrør (*Andersen, Hilbert, 1993*). De er identiske med estimaterne for salpetersyre koncentrationerne præsenteret (*Hovmand et al., 1993*). De estimerede koncentrationer ligger til grund for tørdepositionsregningerne for gasformig salpetersyre (*tabel 5.1*).

4.4 Deposition af atmosfærisk fosfor

I rapporten for 1992 (*Hovmand et al., 1993*) er estimeret en fosfor deposition på 6 mg P/m^2 , år baseret på Ulborg og Anholt stationerne. Målingerne af fosfor er foretaget som en kontrol af, om der er biogen forurening af bulkopsamlerne (fugleklatter, insekter og blade) og er kun semikvantitative (jfr. afsnit 3.3). Dette estimat er stadig at betragte som det bedste bud på fosfordepositionen i Danmark. Atmosfærisk fosfor deposition udgør ca. 6% af den totale fosfor tilførsel på 240 ton P/år til de indre danske farvande baseret på DMU-målingerne 1992 (*Hovmand et al., 1993*).

Tabel 4.1. Våddeposition for 1993 for ammonium og nitrat, deres forhold samt tilhørende nedbørmængder. Til sammenligning er vist nedbørmængder på DMI-stationer, der ligger tæt ved.

Stationer	Antal Bulkopsamlere	DMU nedbør mm	DMI nedbør mm	Ammonium kg N/km ²	Nitrat kg N/km ²	Sum N kg N/km ²	Ammonium/nitrat	Nedbør DMU/nedbør DMI
<i>Jylland</i>								
Husby	2	692	761	428	430	858	1,0	0,91
Ulborg	4	762	-	376	364	740	1,0	-
Tange	3	626	700	556	335	891	1,7	0,89
Sepstrup S.	2	661	700	316	293	607	1,1	0,94
Rørnø	2	654	842	464	393	857	1,2	0,78
Lindet	4	916	967	694	492	1186	1,4	0,95
St. Jyndeved	2	728	834	821	489	1310	1,7	0,87
<i>Øerne</i>								
Anholt	10	584	609	354	376	730	0,9	0,96
Samsø	4	519	532	360	319	679	1,1	0,98
Sj. Odde	4	504	510	385	417	802	0,9	0,99
Keldsnor	2	547	617	501	421	922	1,2	0,89
Bagenkop	2	615	617	429	403	832	1,1	1,00
Frederiksborg	4	725	711	498	368	866	1,4	1,02
Tystofte	2	647	612	587	492	1082	1,2	1,06
Almindingen	2	779	729	542	513	1055	1,1	1,07
Pedersker	2	572	573	322	340	622	0,9	1,00
Gennemsnit af alle stationer		658	688	477	403	877	1,18	0,96
Gennemsnit af stationer uden de tre stærkt landbrugspåvirkede stationer; Tange, Lindet og St. Jyndeved								
		636	601	428	395	823	1,08	1,06

Tabel 4.2. Våddepositionen per måned for ammonium (NH_4^+), nitrat (NO_3^-) og summen af ammonium og nitrat (sum), samt nedbørs mængden (nedbør) på udvalgte stationer. Depositionen er i kg N/km^2 og nedbørs mængden i mm.

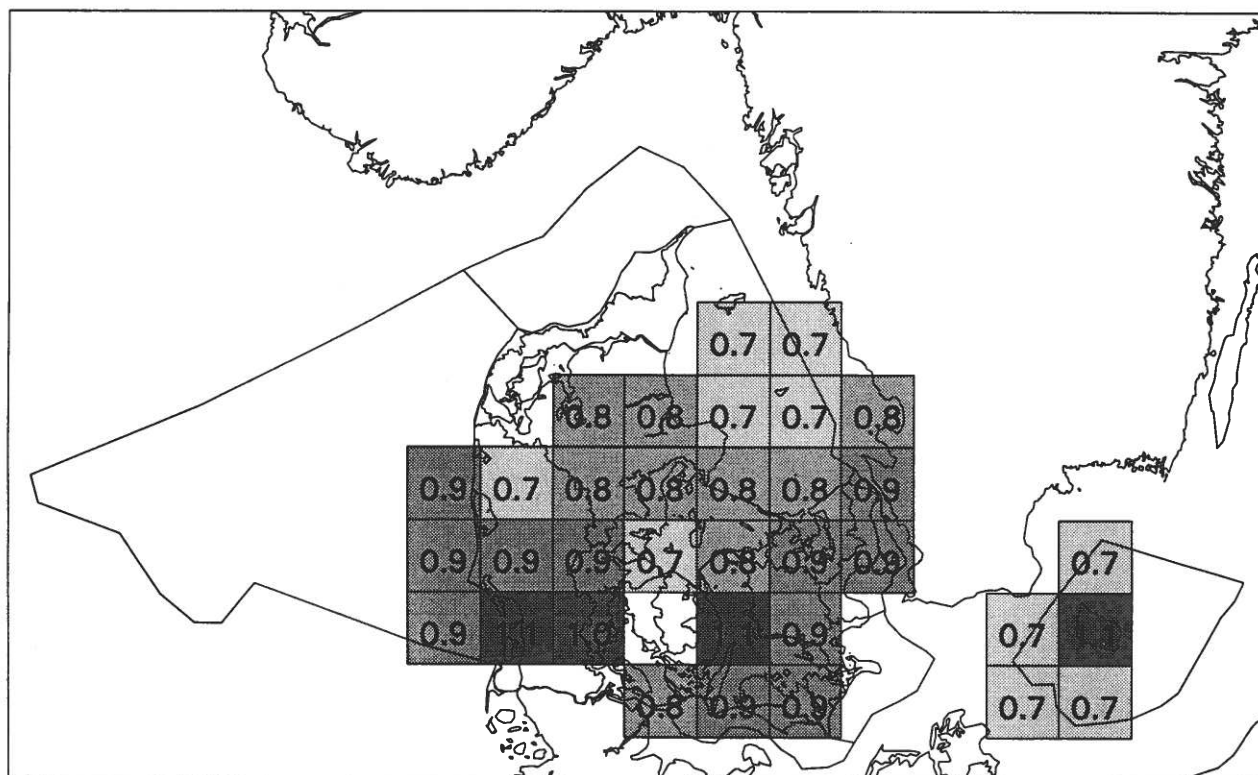
Måned	Keldsnor			Pedersker			Husby			Tystofte						
	NH_4^+	NO_3^-	sum	nedbør	NH_4^+	NO_3^-	sum	nedbør	NH_4^+	NO_3^-	sum	nedbør				
Jan.	32	36	68	50	15	25	40	46	23	26	49	105	45	39	84	70
Feb.	19	26	50	9	23	25	48	33	33	33	66	34	20	17	37	18
Mar.	31	18	49	5	18	19	37	24	24	23	47	24	33	17	50	10
Apr.	39	21	60	17	11	9	20	12	44	42	86	19	46	33	79	15
Maj	36	20	56	23	27	15	41	22	14	18	32	3	47	32	79	20
Jun.	45	16	61	24	20	20	40	31	5	14	19	15	19	21	40	38
Jul.	65	38	103	69	21	22	44	77	23	42	65	94	45	45	90	80
Aug.	49	48	97	69	19	22	41	45	43	45	88	75	70	52	122	67
Sep.	41	36	77	117	56	32	88	93	59	37	96	83	85	72	157	158
Okt.	81	45	126	50	38	42	79	70	50	41	91	76	79	64	143	70
Nov.	30	47	77	35	41	43	85	38	60	57	117	50	57	48	105	40
Dec.	32	70	102	79	34	66	100	81	43	53	96	114	40	55	95	61
Sum	500	421	921	547	323	340	663	572	421	431	852	692	586	495	1081	647

Tabel 4.2. Forsat.

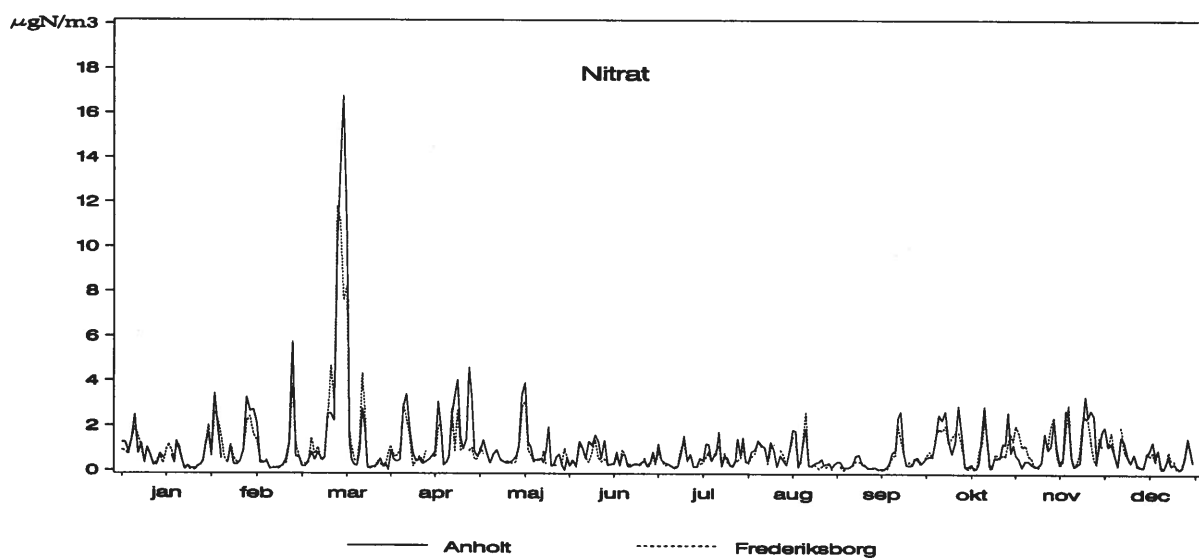
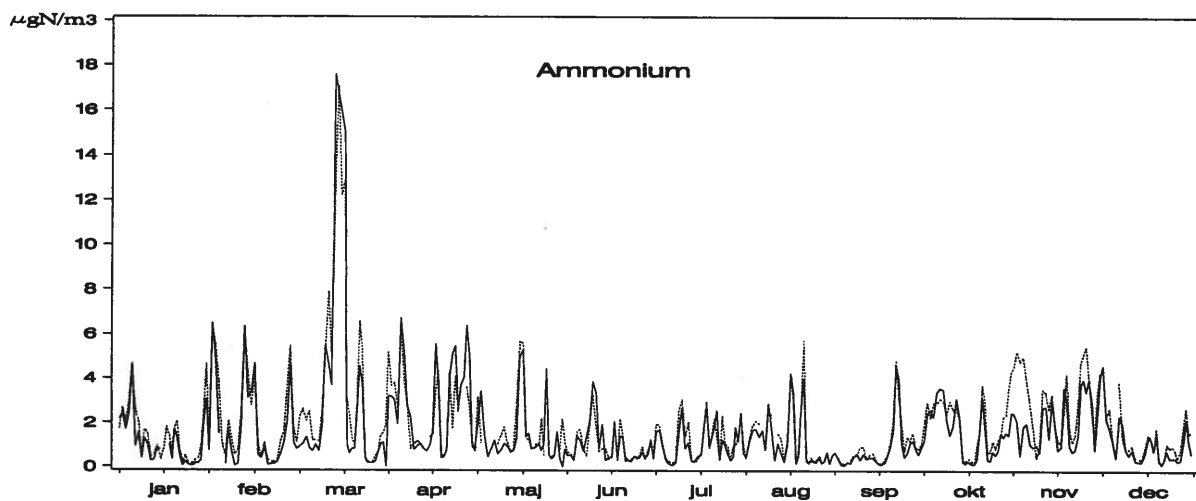
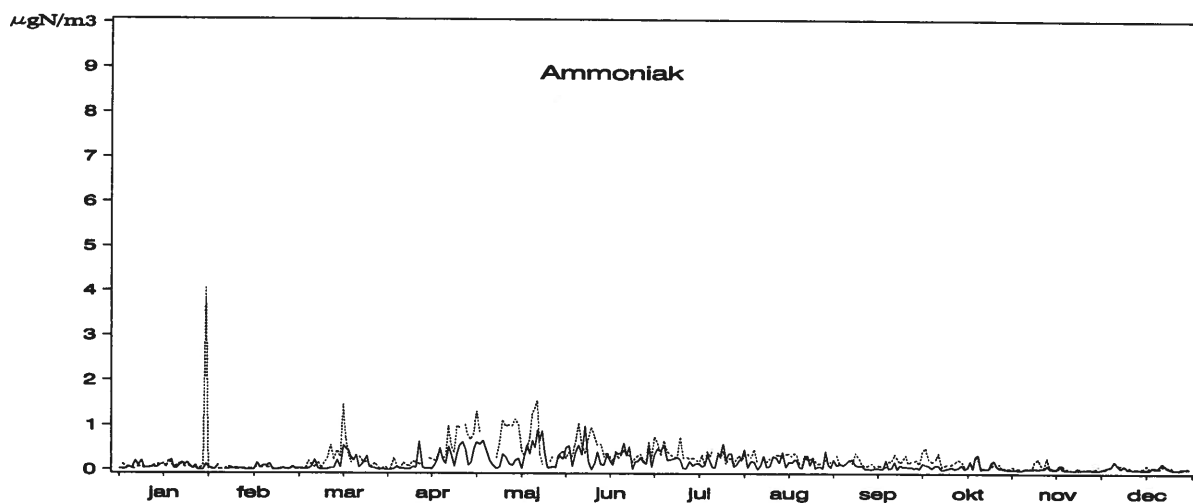
Måned	Anholt			Samsø			Odden		
	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	sum nedbør	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	sum nedbør	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	sum nedbør
Jan.	25	30	56	25	20	45	25	29	54
Feb.	16	18	34	17	14	30	20	25	45
Mar.	20	16	36	27	14	41	18	15	33
Apr.	19	23	42	25	22	47	21	21	42
Maj	22	22	44	23	15	38	27	21	48
Jun.	49	27	76	8	6	14	17	13	31
Jul.	27	33	60	57	41	98	39	44	82
Aug.	46	45	91	50	31	81	74	49	123
Sep.	35	30	64	48	38	86	46	39	84
Okt.	28	28	57	25	35	59	38	43	81
Nov.	39	48	88	24	37	61	28	47	75
Dec.	28	54	82	32	46	77	31	70	101
Sum	354	374	728	361	319	680	384	416	800
			582			519			506

Tabel 4.3. Tørdepositionen, beregnet ved hjælp af depositionsmodul i ACDEP-modellen, for hav- og landområder. (Enhed kg/km²). Total nitrat er beregnet som partikulært nitrat.

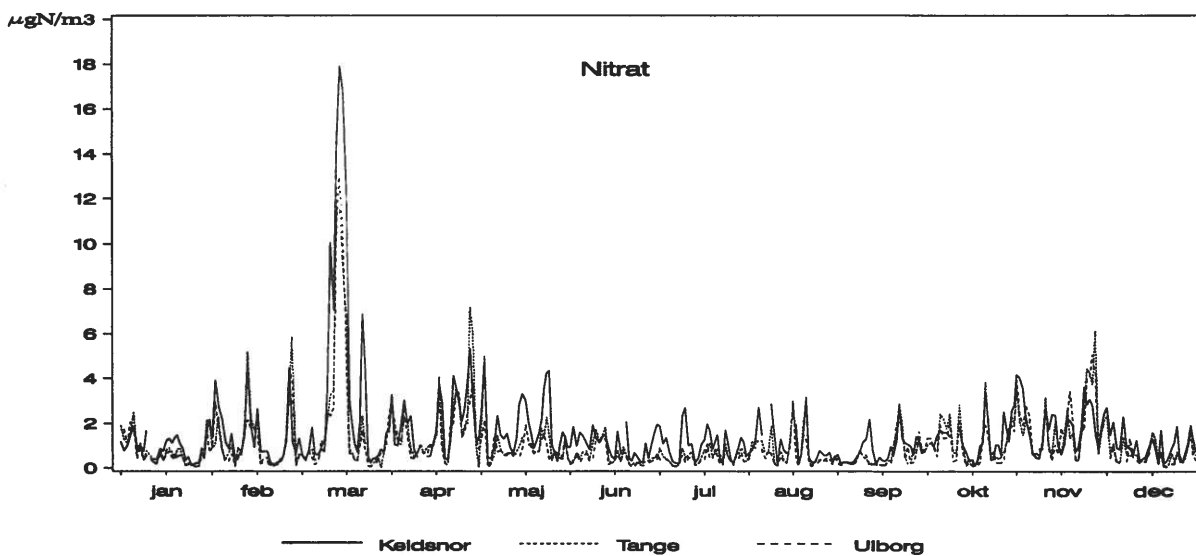
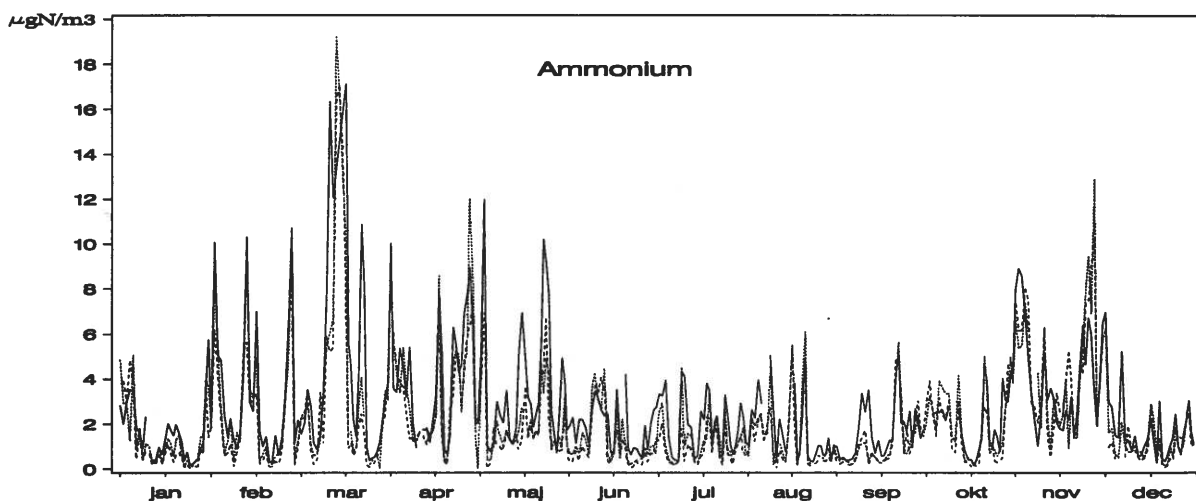
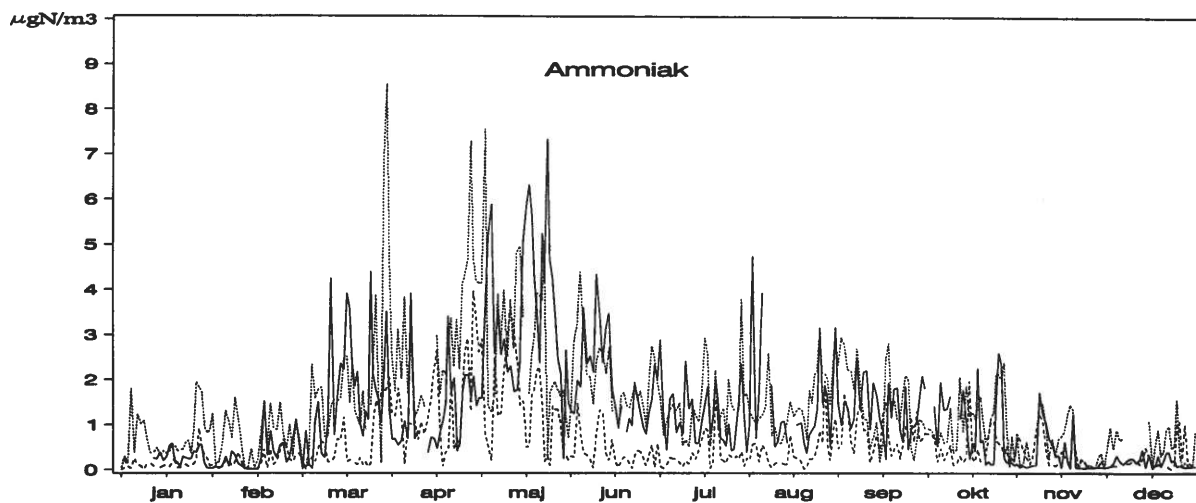
	Ammoniak		Ammonium		Total nitrat		Sum N		
	Hav	Land	Hav	Land	Hav	Land	Hav	Land	
<i>Jylland</i>									
Ulborg	152	230	13	63	6	29	171	322	
Tange	378	583	14	72	6	34	398	689	
Lindet	418	618	16	82	8	40	442	740	
<i>Øerne</i>									
Anholt	40	61	11	52	6	27	57	140	
Keldsnor	317	485	21	103	9	44	347	632	
Frederiksborg	63	151	12	59	5	27	80	237	



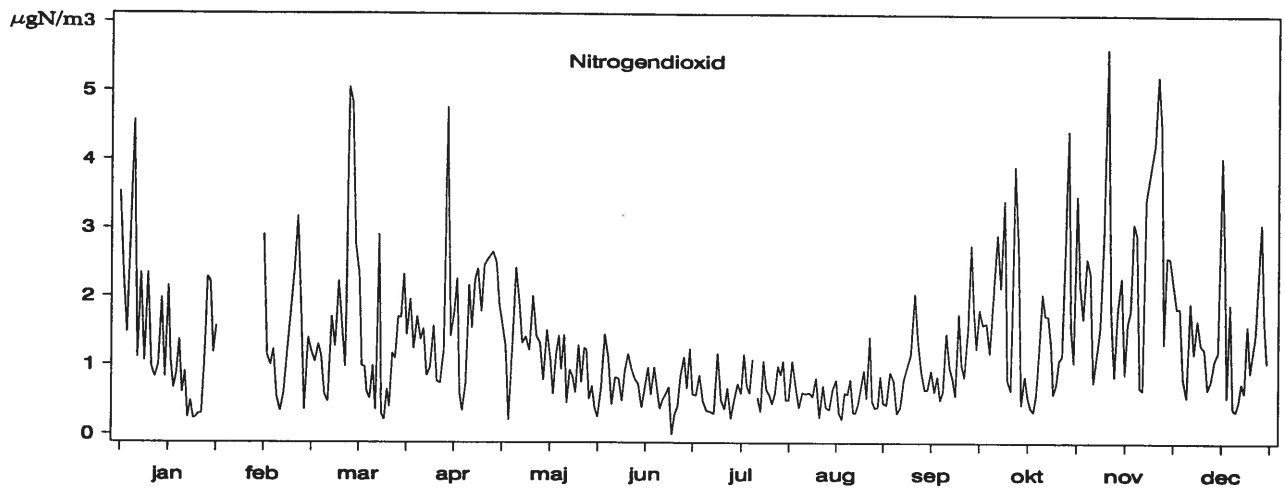
Figur 4.1. Våddeposition af kvælstof for 1993 på kyst, skov og naturarealer i ton N/km². Værdierne er indlagt i UTM-32-nettet med kvadrater på 50×50 km². Desuden er vist dansk territorial farvand opdelt på farvandsområder, jfr. figur 5.3.



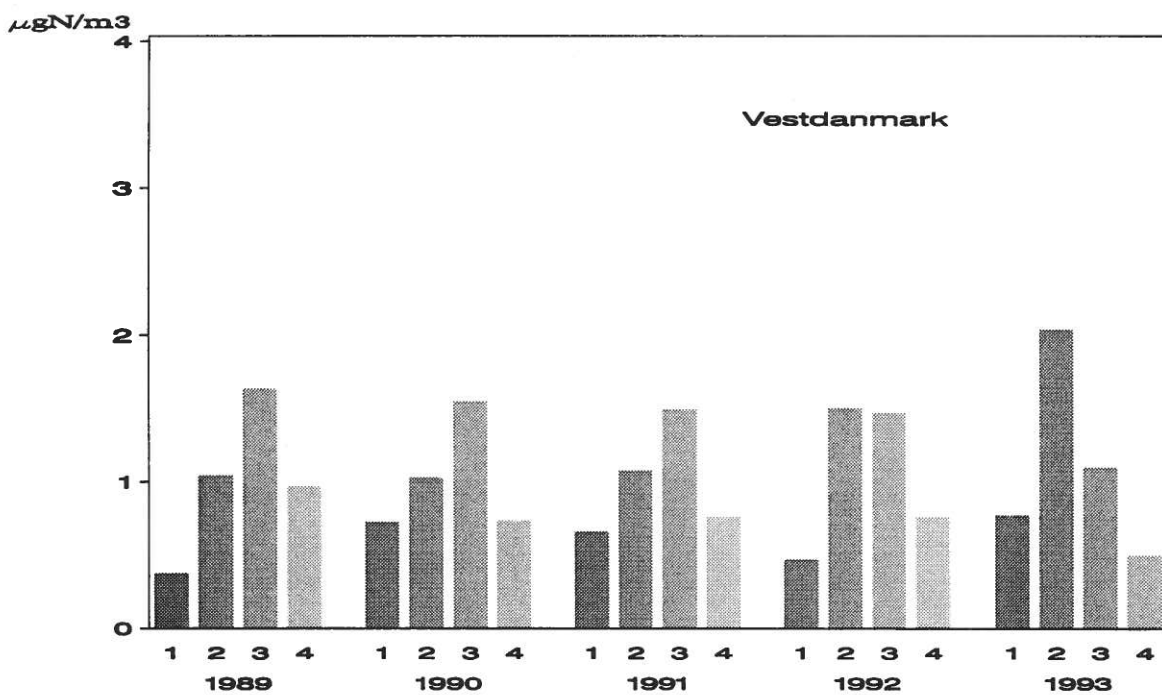
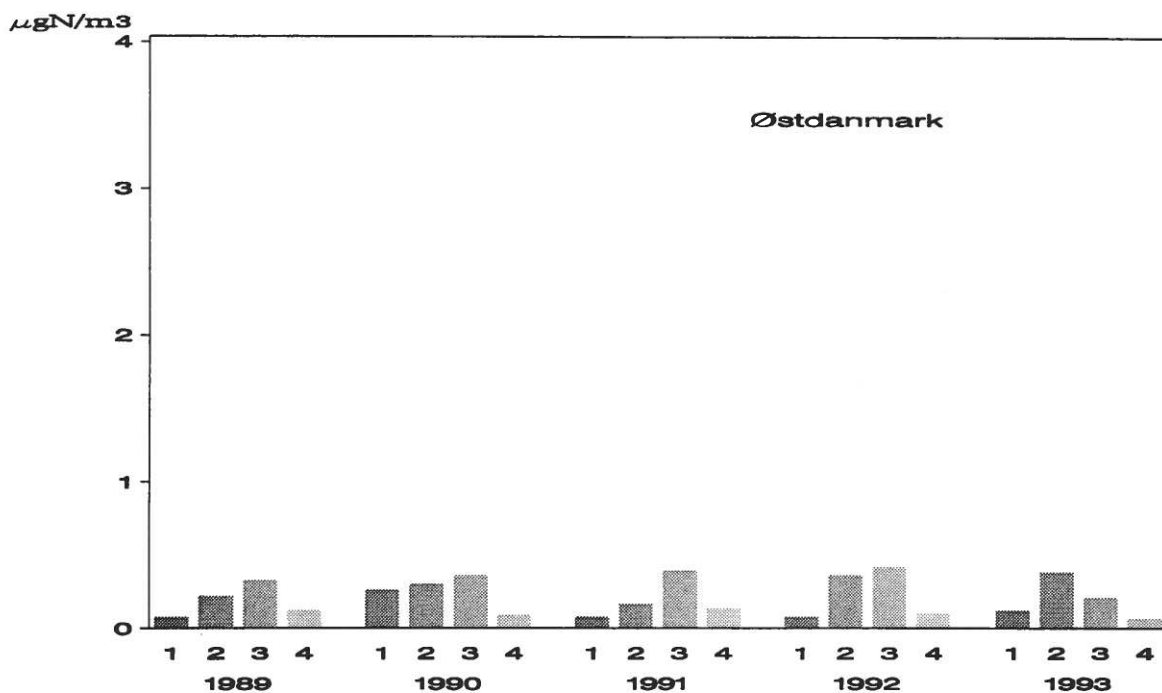
Figur 4.2. Østdanmark 1993. Døgkoncentrationer i atmosfæren for ammoniak, ammonium og total nitrat på stationerne på Anholt og Frederiksborg.



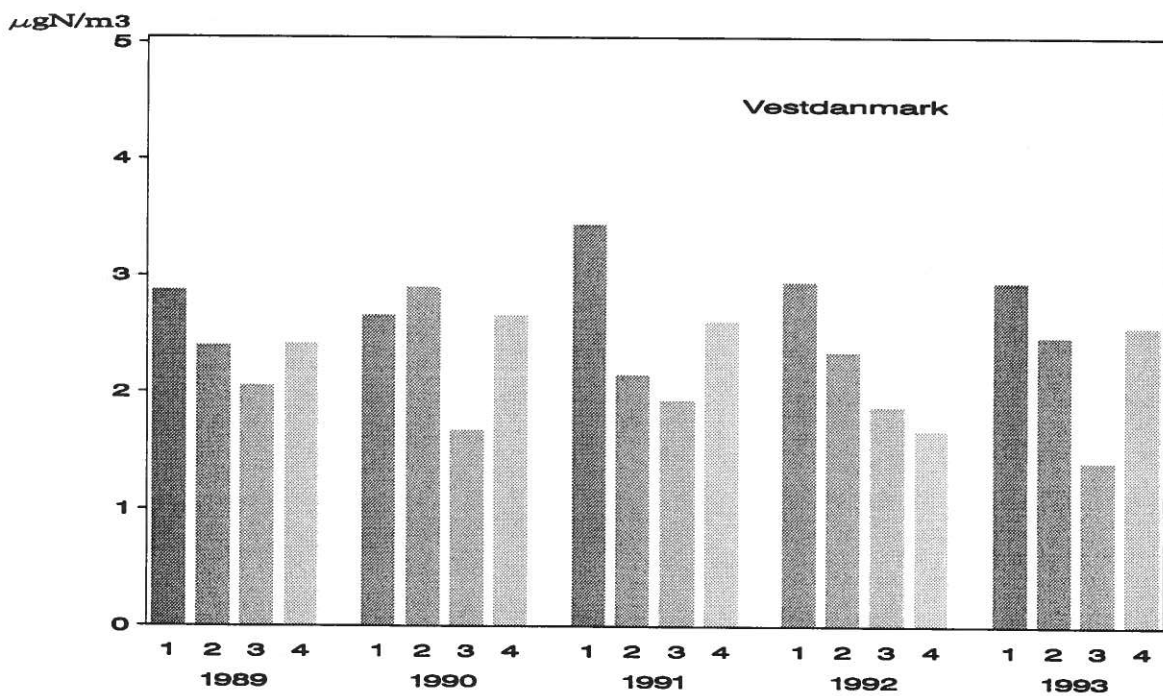
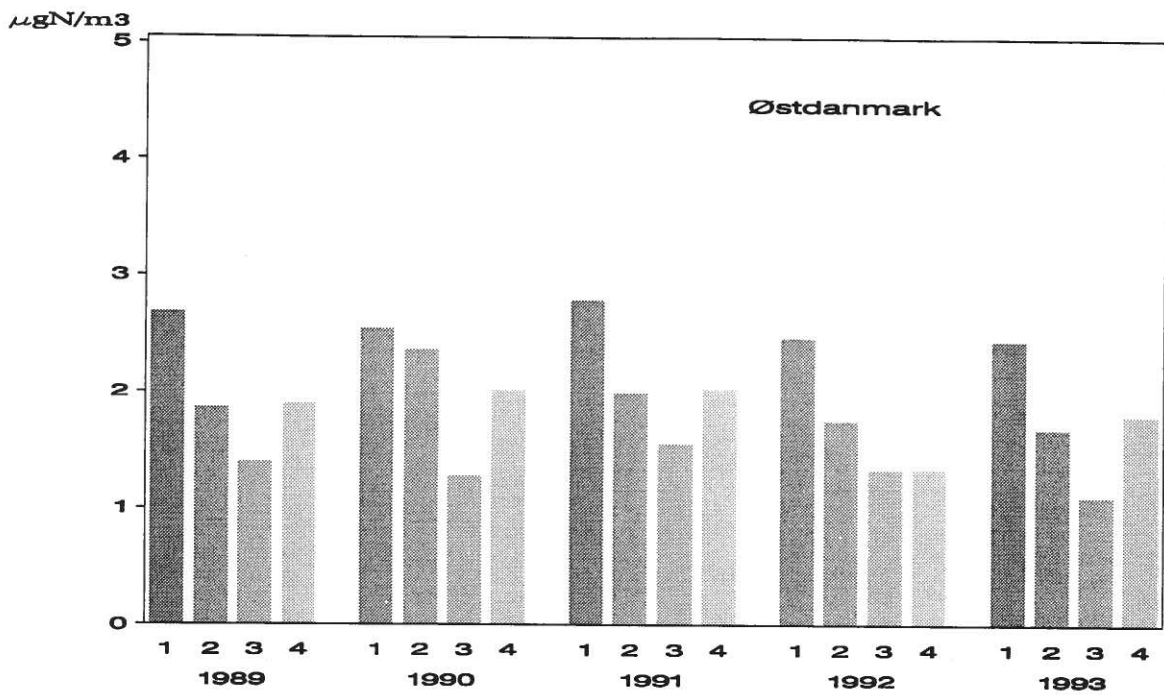
Figur 4.3. Vestdanmark 1993. Døgnkoncentrationer i atmosfæren for ammoniak, ammonium og total nitrat på stationerne på Keldsnor, Tange og Ulborg.



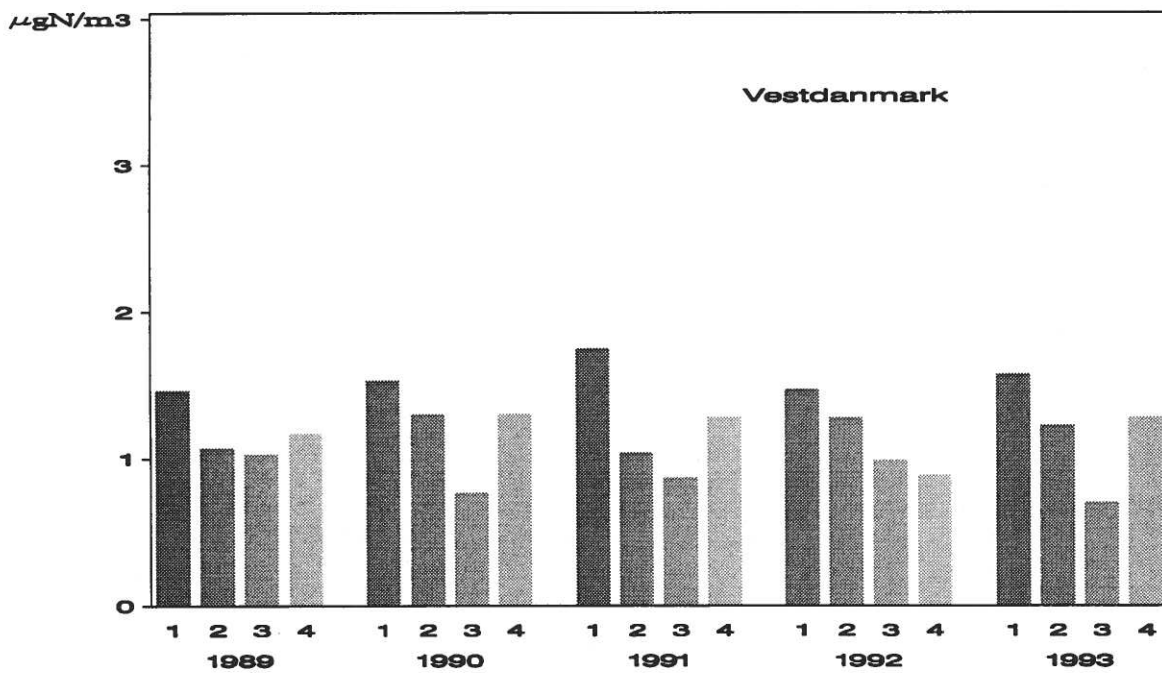
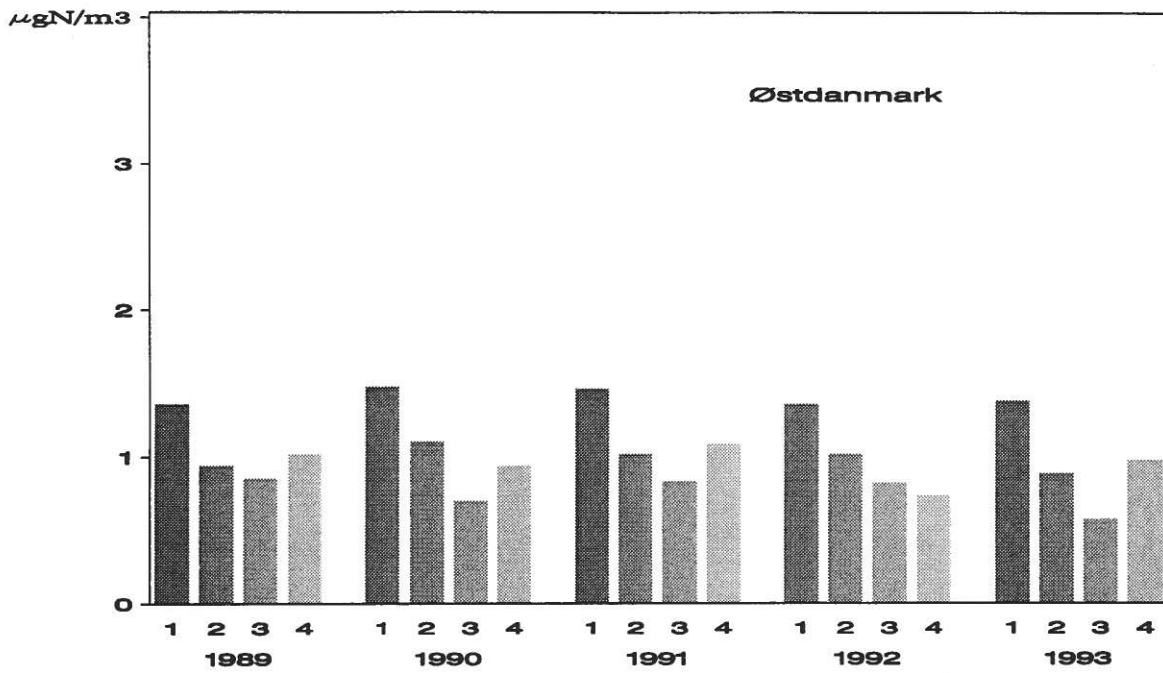
Figur 4.4. Døgnkoncentrationer i atmosfæren for NO₂ på station i Ulborg for 1993.



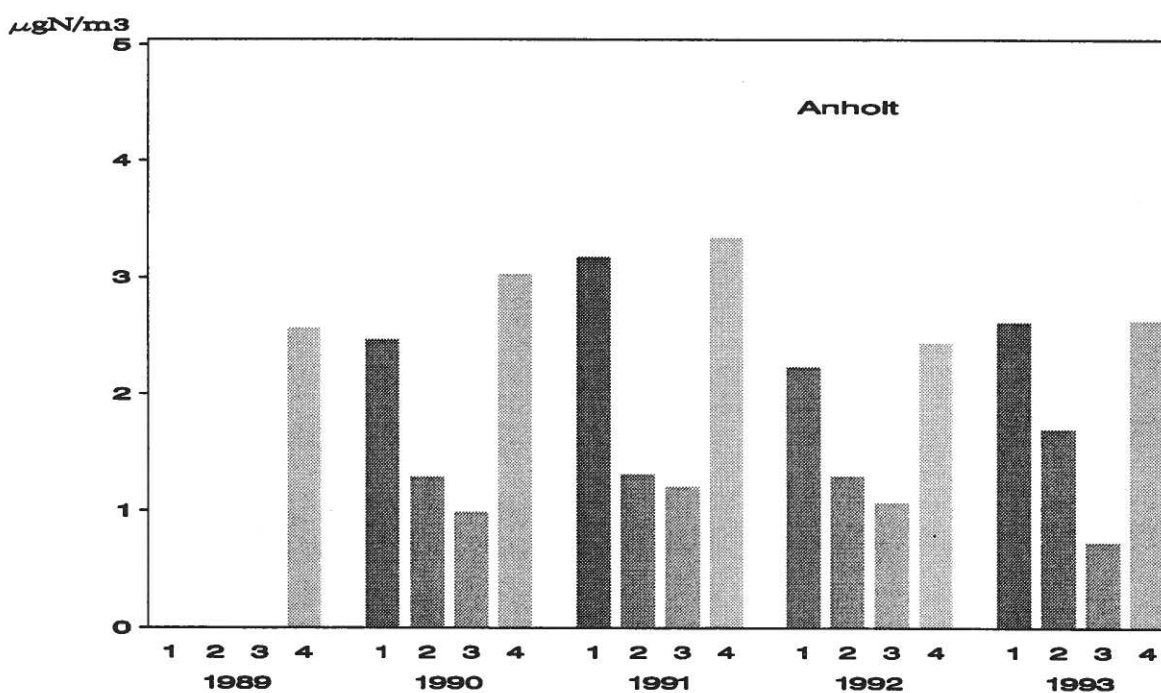
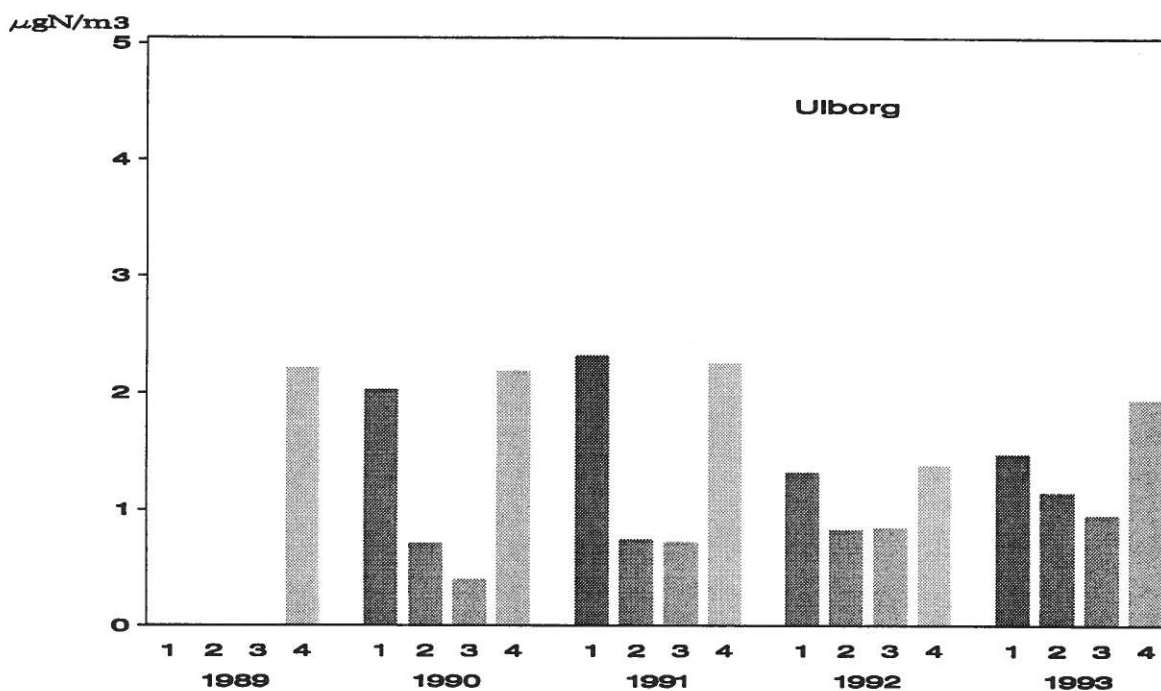
Figur 4.5. Ammoniak kvartalsmiddelmålinger i atmosfæren for Øst- og Vestdanmark for perioden 1989-1993.



Figur 4.6. Ammonium kvartalsmiddelkoncentrationer i atmosfæren for Øst- og Vestdanmark for perioden 1989-1993.



Figur 4.7. Total nitrat kvartalsmiddelkoncentrationer i atmosfæren for Øst- og Vestdanmark for perioden 1989-1993.



Figur 4.8. Kvælstofdioxid kvartalsmiddelkoncentrationer i atmosfæren på Ulborg og Anholt for perioden 1989-1993. Målingerne på Anholt er behæftet med stor usikkerhed, se tekst.

5 Diskussion

Stoffernes relative fordeling beskrives og deres betydning for kvælstofdeposition diskuteres. Kvælstofdepositionens årstids- og årsvariation behandles og mulige kilder diskuteres. Endelig sættes atmosfærisk deposition i relation til den totale kvælstof belastning af de danske farvande.

5.1 Nedbør

Skal man bestemme våddepositionen, er det vigtigt at den indsamlede nedbørsmængde er korrekt. En for lille opsamlet nedbørsmængde vil nødvendigvis give en for lille våddeposition. En af årsagerne til, at en nedbørsopsamler kan få for lille nedbørsmængde, skyldes det turbulensfelt, der dannes omkring opsamleren. Det er især regndråber med lille diameter (støvregn), der vil blive underrepræsenteret i opsamleren. Da de små dråber samtidig har den højeste stofkoncentration vil den beregnede våddeposition blive yderligere underestimeret.

Sammenligning af nedbørsmængder

Af disse årsager er der gennemført en sammenligning mellem de registrerede nedbørsmængder på DMU-målestationerne og på DMI's (Danmarks Meteorologiske Institut) målestationer for nedbør. På basis af DMI's stationer er der lavet et kort, der er vist i figur 5.1. Herved opnås også en vurdering af, om DMU-stationen er opstillet på en lokalitet, der i nedbørsmæssig henseende er repræsentativ for området. De enkelte DMU-stationer, sammenlignes med en eller flere DMI nabostationer; nogle placeret op til 10-20 km's afstand fra DMU-stationen. Kun i de færreste tilfælde er DMU-stationen og DMI-stationen placeret i umiddelbar nærhed.

Sammenligningen mellem DMU- og DMI-nedbørsmålingerne er foretaget på ½-månedsbasis for 1993, og resultaterne fra stationerne: Anholt, Sepstrup, Samsø og Bagenkop er vist i figur 5.2. Plottene viser de enkelte ½-månedes værdier i perioden. Det skal bemærkes, at i enkelte tilfælde har nedbørsmængden per ½-måned overskredet DMU-opsamlerens kapacitet på 66 mm, uden at observatøren har bemærket det. I disse meget få tilfælde er observationen ikke medtaget i sammenligningen. DMI-målerens registreringer er i disse tilfælde anvendt til udregning af våddepositioner på basis af de målte stofkoncentrationer fra DMU-prøven.

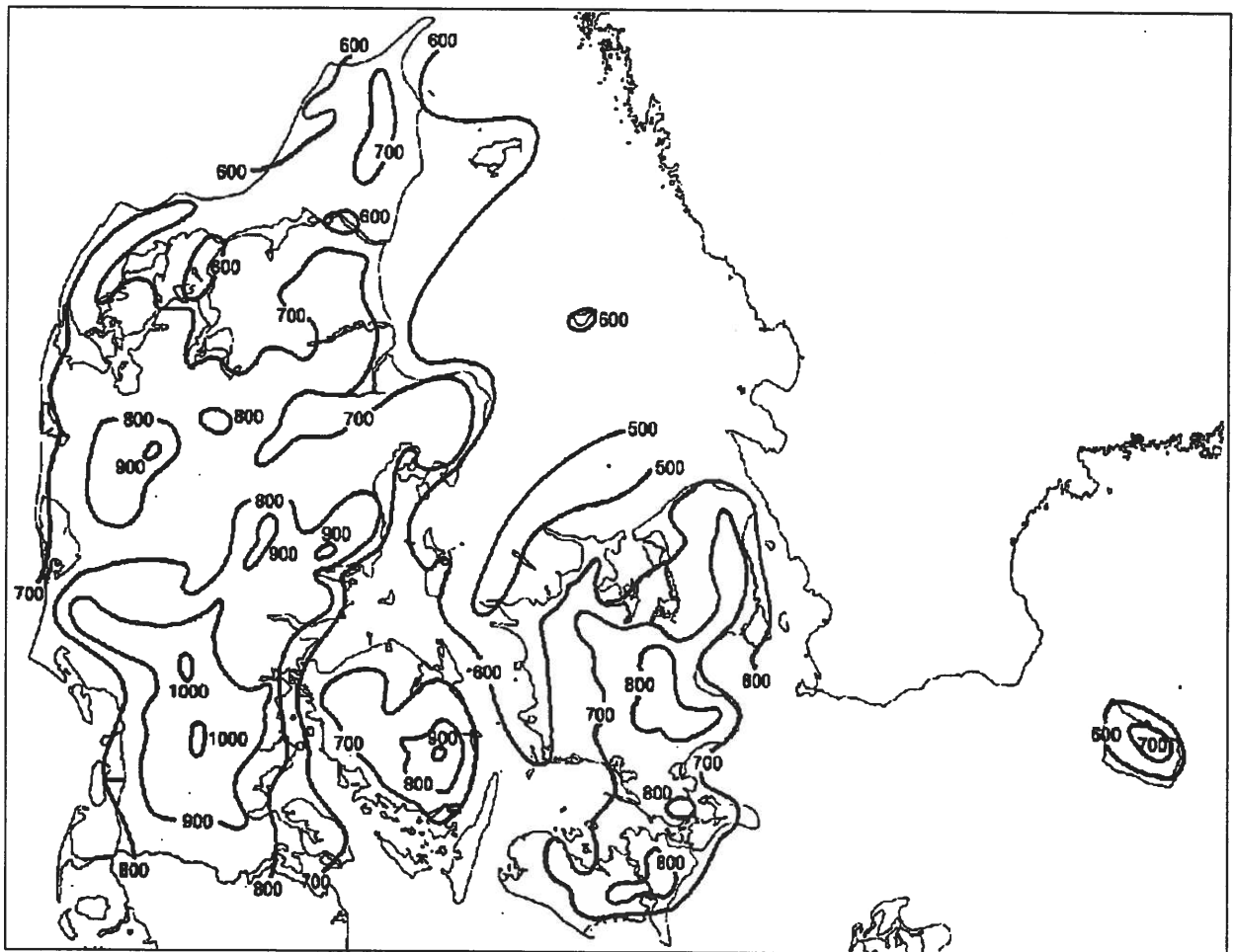
Overensstemmelsen mellem DMI- og DMU-målingerne er generel gode. Afvigelser på enkeltmålinger kan skyldes en geografisk variation eller at indsamlingstidspunktet for de to systemer ikke er nøjagtig det samme, og enkelte "outliers" er blevet kasseret. Hældningen på den indtegnede linie er tæt ved 1. Afvigelsen mellem DMI og DMU stationerne er i de fleste tilfælde lille. I ingen af tilfældene har de bestemte regressionsligninger en hældning

signifikant forskellig fra 1 eller en skæring signifikant forskellig fra 0,0. Derfor betragtes DMU's opsamlere som repræsentative for et givent område.

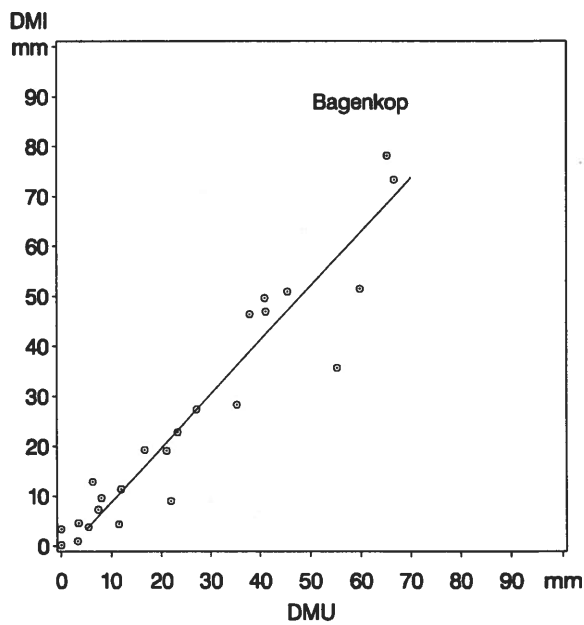
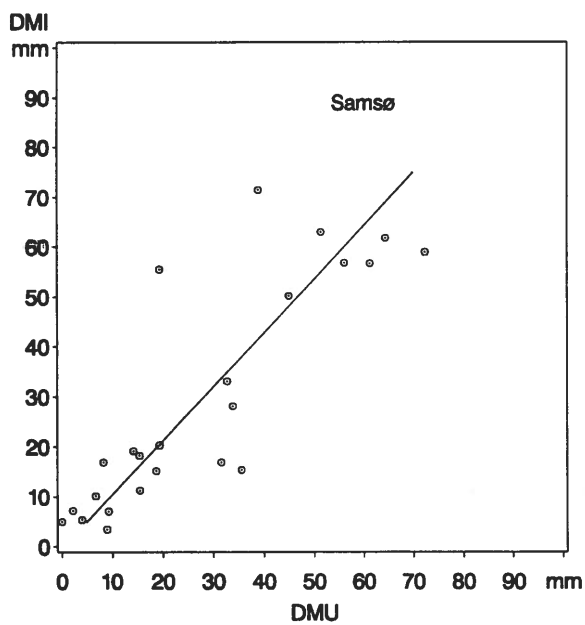
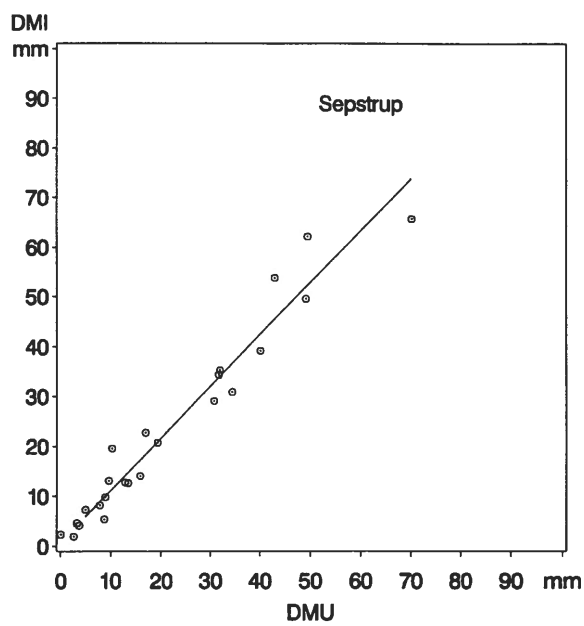
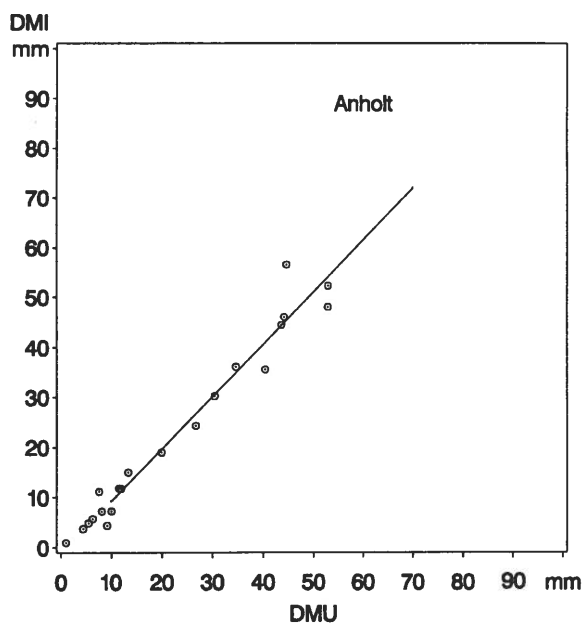
Regressionsligningerne svarende til linierne i figur 5.2 er:

Anholt	$I = 1,05 \cdot U - 1,16$	$r = 0,98$
Samsø	$I = 1,04 \cdot U + 0,8$	$r = 0,97$
Bagenkop	$I = 1,08 \cdot U - 2,0$	$r = 0,95$
Sepstrup Strande	$I = 1,08 \cdot U - 0,4$	$r = 0,84$

hvor I er nedbør i mm målt af DMI og U er nedbør i mm målt af DMU, og r er regressionskoefficienten.



Figur 5.1. Fordeling af nedbør i mm i 1993. Værdierne er baseret på 500 målestationer i DMI's målenet. Figuren er fremstillet af, og gengivet med tilladelse fra, DMI.



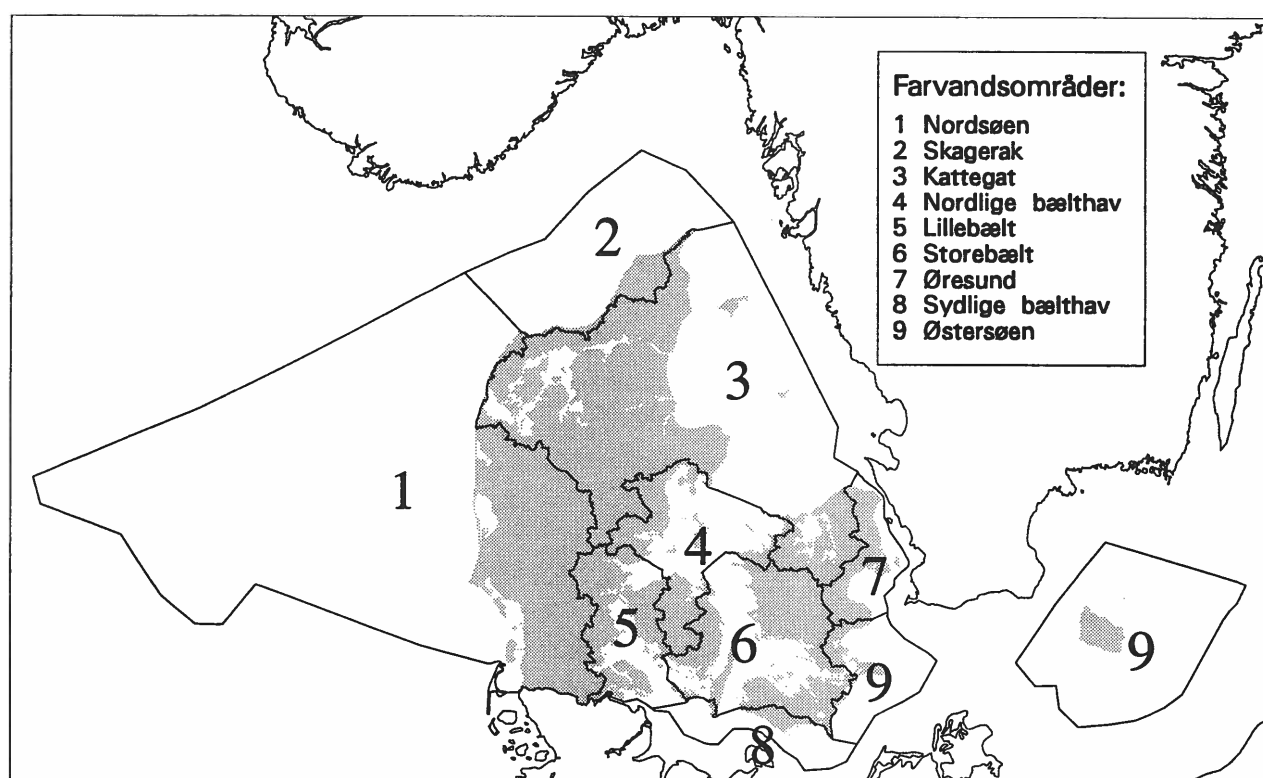
Figur 5.2. Sammenligning af nedbørsmålinger foretaget af DMU og DMI for 1993 på Anholt, Sepstrup, Samsø, og Bagenkop. Hvert punkt på plottene repræsenterer ½ måneds værdier.

5.2 Våddeposition

Landbrugspåvirkninger

I landbrugsområder udgør ammonium den største del af kvælstof depositionen, hvilket resulterer i, at ammonium/nitrat forholdet er stort på landbrugspåvirkede stationer som Tange, Lindet og St. Jynde vad, helt op til 1,7, se *tabel 4.1*. Langt fra lokale ammoniak kilder er forholdet mindre. På Anholt er forholdet tæt på 1, hvilket betyder at nitrat og ammonium deponeres i omtrent lige store mængder.

Af *figur 4.1* ses det, at våddepositionen over land er større end over hav. Våddepositionen varierer for 1993 fra 0,7 ton N/(km år) over Kattegat og Østersøen omkring Bornholm til helt op til 1,1 tons-N/(km år) over land. Den større deposition over land skyldes bl.a. lokale landbrug. Nedbørsmængden er også større over land (*figur 5.1*). En del af forklaringen kan derfor også være en øget kvælstof udvaskning fra atmosfæren over land end over hav. I *tabel 5.1* er vist årsdepositionen inddelt på farvandsområder omkring Danmark samt årsdepositionen til den danske del af disse områder, hvor farvandsområderne er vist i *figur 5.3*.



Figur 5.3. Opdeling af Danmarks territorialfarvand i farvandsområder.

Tabel 5.1. Den atmosfæriske tør- og våddeposition på farvandsområderne omkring Danmark i 1993 er vist. Tabellen indeholder værdier for depositionen af enkelt stoffer og summen af deres deposition. Endelig er estimeret den samlede deposition på hele farvandsområder samt den samlede deposition på den danske del af farvandsområderne.

Farvandsområder	Tørdeposition (kg N/m ²)				Våddeposition (kg N/m ²)		Samlet deposition (kg N/m ²)
	Ammono- niak	Ammono- nium	Salpe- tersyre	Total- nitrat	Nitrat	Ammono- nium	
1. Nordsøen	-	-	-	-	-	-	-
2. Skagerrak	-	-	-	-	-	-	-
3. Kattegat	52	12	18	6	371	366	825
4. N. Bælthav	63	12	20	5	368	373	841
5. Lillebælt	190	16	22	7	386	597	1.218
6. Storebælt	190	16	22	7	386	491	1.112
7. Øresund	63	12	22	5	368	498	968
8. S. Bælthav	190	16	22	7	421	501	1.157
9. Østersøen	*190	*16	*22	*9	*381	*412	*1.030

Tabel 5.1. Fortsat.

Farvandsområder	Areal		Samlet deposition på farvandsområder	Samlet deposition på den danske del af farvandsområderne
	Total	Dansk del		
	km ²	km ²	ton N	ton N
1. Nordsøen	556.950	48.890	-	-
2. Skagerak	632.300	10.150	-	-
3. Kattegat	22.287	16.850	18.000	13.000
4. N. Bælthav	3.930	3.930	3.000	3.000
5. Lillebælt	2.300	2.300	3.000	3.000
6. Storebælt	4.560	4.560	5.000	5.000
7. Øresund	2.340	1.490	2.000	1.000
8. S. Bælthav	8.360	2.470	10.000	3.000
9. Østersøen	211.096	10.600	-	11.000

* Værdier gælder kun for den danske del af Østersøen.

5.3 Tørdeposition

Deposition på hav

Ved beregning af tørdepositionen fra målte koncentrationer og v.h.a. depositionsmodul i ACDEP modellen er der skelnet mellem depositionen over land og over hav og i *tabel 4.3* er vist de udregnede årsdepositioner på de forskellige stationer for hav- og for landområder. Tørdepositionen er klart lavere over hav end over land, da de samme meteorologiske data er anvendt i alle beregningerne. I rapporten vil vi overvejende interessere os for tørdepositions-beregningerne over havområder.

Ammoniak

Stationerne i Jylland og på Keldsnor er alle i højere eller mindre grad påvirket af ammoniak emission fra landbrug, der udgør op til 90% af kvælstof tørdepositionen. Ammoniak deponeres hurtigt (*Asman et al., 1994*), det sker derfor tæt ved kilden, og som følger, er der store variationer i ammoniak koncentrationerne i tid og sted, se *figur 4.2 og 4.3*. Dette gør det svært at sige noget kvantitativt om ammoniak depositionen i kystnære områder som Bælthavet og østkysten af Jylland. Modelberegninger med emissions data som input angiver en stærkt faldende ammoniak koncentration og deposition i østlig retning i Kattergat (*Asman et al., 1994*). Dette stemmer overens med depositionerne beregnet på basis af målte koncentrationer præsenteret i denne rapport, hvor ammoniak depositionen på Anholt og i Frederiksborg er bestemt til at være næsten 7 gange mindre end i Jylland, se *tabel 4.3*. Det betragtes derfor som en god antagelse, at ammoniak depositionen for Anholt og Frederiksborg gælder for det meste af Kattegat. Bælthavet præsenteres som et gennemsnit af Ulborg, Tange og Keldsnor med undtagelse af Øresund. Ammoniaks bidrag til kvælstofdepositionen i de forskellige farvandsområder er vist i *tabel 5.1*, hvor det ses, at ammoniak depositionen næsten er 4 gange højere i Lillebælt end i Kattegat.

Salpetersyre

Salpetersyres tørdepositions-hastighed er ligesom ammoniaks høj, men i modsætning til ammoniak er salpetersyre næsten udelukkende af fotokemisk oprindelse, kapitel 1, og er for en stor del forbundet med transport af fotokemisk luftforurening fra central Europa (se f.eks. *Nielsen et al., 1994*).

Salpetersyre depositionen beregnes ligesom i *Hovmand et al. (1993)* som et gennemsnit for perioden fra 1989 til 1993. Dette gør det på den anden side umuligt at følge en eventuel ændring i depositionen fra år til år. Af *tabel 5.1* fremgår det dog, at salpetersyres tørdeposition kun har ringe betydning for den samlede deposition idet den højst udgør et par procent.

Partikler

Kvælstof tørdepositionen i form af nitrat og ammonium-partikler er vist i *tabel 4.3* for de forskellige stationer og i *tabel 5.1* for farvandsområderne. Nitrat er som tidligere nævnt ikke adskilt fra salpetersyre (p.g.a. den anvendte opsamlingsmetode) og skal opfattes som

summen af nitrat og salpetersyre (total nitrat). Koncentrationen af salpetersyre burde fratrækkes, hvis nitrat målingerne skulle være helt korrekte. Men da salpetersyre koncentrationen er dårligt kendt, og da tørdepositionen af kvælstof i partikler er lille i forhold til tørdepositionen af ammoniak og derfor af lille betydning, er det valgt ikke at foretage denne subtraktion.

NO₂

NO₂ bidrager med mindre end 0,2 kg N/(km² år) til tørdepositionen og er derfor udeladt af de forskellige tabeller og beregninger. Det er alligevel vigtigt at kende NO₂ koncentrationen, fordi NO₂ oxideres i atmosfæren til salpetersyre, kapitel 2.

5.4 Sammenligning af tør- og våddeposition

Det største bidrag til tørdeposition kommer fra ammoniak. I Kattegat udgør ammoniak 60% af tørdepositionen og i Bælthavet op til ca. 80% af tørdepositionen, *tabel 5.1*. Ammonium og nitrat bidrager med nogenlunde lige store mængder til våddepositionen.

Våddeposition er den klart dominerende depositions proces; den udgør 89% af kvælstof depositionen i Kattegat og ned til ca. 79% i Bælthavet, (*tabel 5.1*). Ammoniak og ammonium, hovedsageligt fra landbrug, bidrager til kvælstofdepositionen med henholdsvis 52% i Kattegat og 72% i LilleBælt. Depositionen i de indre danske farvande (farvandsområderne 3 til 8; *figur 5.3*), er estimeret til 41000 ton N år⁻¹, hvilket er identisk med de tidligere års estimer. Deposition er beregnet ved at midle værdierne fra stationer, der ligger inden for eller tæt på et givet farvandsområde. For eksempel er våddepositionen på Kattegat beregnet på basis af stationerne Samsø, Odden og Anholt, og tørdepositionensdelen på basis af Anholt og Frederiksborg stationerne.

5.5 Årstids- og årsvariation

I *tabel 4.2* er måneds våddepositioner vist og *figur 4.5* til *4.8* indeholder kvartalsmiddelkoncentrationer for gas og aerosolmålinger fra 1989 til 1993.

Årstidsvariation
ammoniak/ammonium

Ammoniak har klart en højere middelkoncentration i sommerhalvåret end i vinterhalvåret (*figur 4.5*); det er en følge af, at ammoniak afdampningen stiger med stigende temperatur. Ammonium har derimod tendens til at have de højeste koncentrationer i vinterhalvåret, se *figur 4.6*. Det kan umiddelbart virke overraskende og i modstrid med, at ammonium kommer næsten udelukkende fra ammoniak, men det hænger sammen med, at ammonium ikke kun afhænger af ammoniak koncentrationen, men også af koncentrationen af sure partikler, (*kapitel 2*). I vinterhalvåret er der således en større koncentration af sure partikler p.g.a. fyringssæsonen, og

derfor er der mulighed for, at mere ammoniak kan omdannes heterogent til ammonium.

Total nitrat

Total nitrat har maksimum i første kvartal, og af døgnværdierne, figur 4.2 og 4.3 fremgår det, at det er forårsaget af et stort maksimum på op til $14 \mu\text{g m}^{-3}$ i midten af marts måned. Dette skyldes en kombination af, at det er fyringssæson, hvorved man får store mængder af kvælstofoxider emitteret, og at solindstrålingen er tilstrækkelig stor på denne årstid til at omdanne disse kvælstofoxider fotokemisk til salpetersyre.

Årsvariation

Sammenlignes gas og aerosol koncentrationerne for 1993 med koncentrationer tilbage til 1989 (figur 4.5 til 4.8) er der ingen positiv eller negativ udvikling for nogen af de målte kvælstofforbindelser, men det skal igen pointeres, at salpetersyre er estimeret fra kampagnemålinger i perioden 1989 til 1993, hvilket gør det umuligt at se en forandring i salpetersyrekoncentrationerne i denne periode.

Gennemsnittet af våddepositionen er vist i tabel 5.2 for årene 1989 til 1993 opdelt efter stationer med lokalt placerede landbrug og hvad vi her vil kalde baggrundsstationer uden landbrug i nærheden (se tabel 3.1). Gennemsnittet af våddepositionen er igen i år lavere end det foregående år og er ialt 16% lavere end i 1989. Faldet skal ses i lyset af en 10% usikkerhed (2 standard afvigelser) på reproducerbarheden af målingerne med bulk opsamlingen. Hertil kommer indflydelsen af variationen i de meteorologiske forhold fra år til år, så faldet i tabel 5.2 kan endnu ikke siges at være signifikant.

Det er nødvendigt med betydeligt længere tidsserier for at påvise et eventuelt fald i depositionen. Herved opnår man, at de hurtige variationen i meteorologi og i emissionen af ammoniak og kvælstofoxider fra år til år udjævnes, og et eventuelt fald i absolutte tal bliver større og dermed statistisk signifikant.

Tabel 5.2. Våddeposition af kvælstof på tre fynske stationer (Fyns Amt, 1994), på tre DMU stationer påvirket af lokal landbrug og på DMU stationer uden nærliggende landbrug.

År	Fyns amt ton N/km ² , år	DMU, landbrug ton N/km ² , år	DMU, baggrund ton N/km ² , år
1989	1,15	1,15	0,98
1990	1,38	1,53	0,96
1991	1,11	1,01	0,87
1992	1,22	1,01	0,84
1993	1,24	1,13	0,82

5.6 Atmosfæriske kilder

Langtransport

Danmark ligger i et vestenvindsbælte og den hyppigste vindretning er fra sydvest; derfor modtager Danmark store mængder luftforurening fra central Europa. Det er derfor interessant at skelne mellem deposition af kvælstof fra langtransporterede forbindelser og deposition af forbindelser af lokal oprindelse.

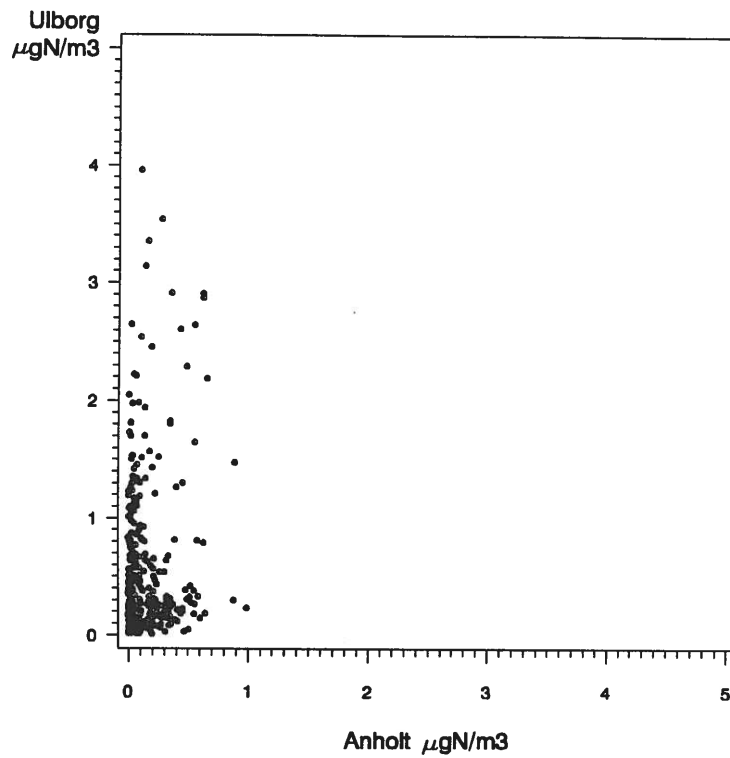
For at vurdere om en forbindelse er af hovedsageligt lokal oprindelse eller er langtransporteret, er måledata analyseret på tre forskellige måder.

- Hvis en forbindelse er langtransporteret til Danmark, er det at forvente, at koncentrationerne ikke varierer særlig meget fra station til station p.g.a. de forholdsvis små afstande mellem stationerne og der fås en god lineær korrelation for den pågældende komponent. Dette er illustreret i denne rapport ved sammenligning af Ulborg og Anholt stationerne (se f.eks. figur 5.10, side 47).
- Svovldioxid findes i forhøjede koncentrationer i Danmark under transport episoder af luftforurening (Nielsen et al., 1994), og såfremt en forbindelse korrelerer med svovldioxid, er det en indikation af, at den er langtransporteret (se f.eks. figur 5.11, side 47).
- Endelig afbilledes forbindelserne i et vindretningsdiagram som f.eks. figur 5.12, side 48. Dels vises middelkoncentrationer for de forskellige vindretninger og dels vises de vægtede middelkoncentrationer, hvor middelkoncentrationer i en vindretning multipliceret med vindhyppigheden. Hvis en forbindelse overvejende er langtransporteret vil de højeste koncentrationer målt på stationerne forekomme, når vinden er i sydvest, specielt når koncentrationerne vægtes efter vindhyppigheden. Tilsvarende er der intet fælles mønster, hvis en forbindelse er af lokal oprindelse.

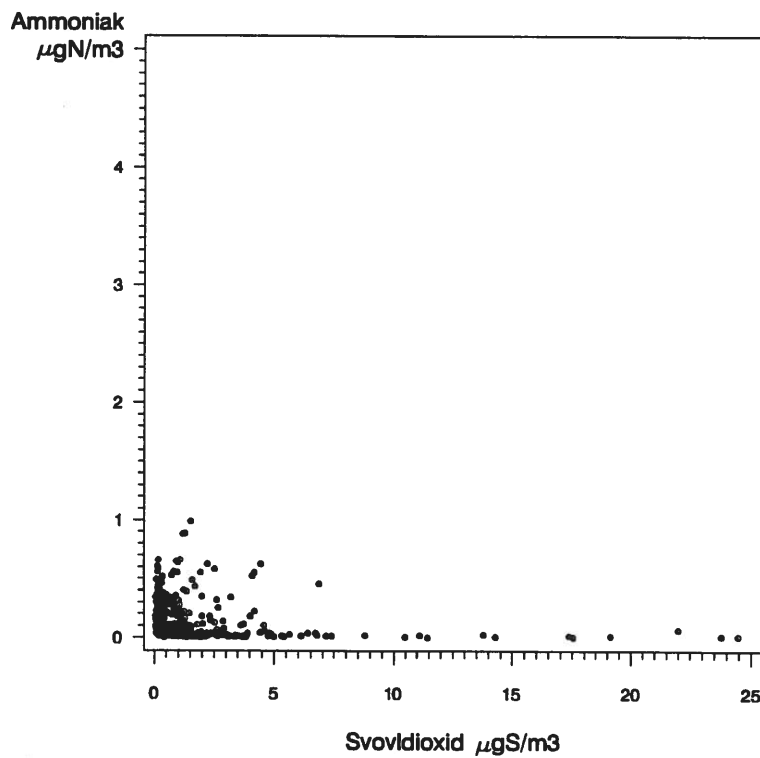
Ammoniak

Korrelationerne for ammoniak målt på henholdsvis Anholt og Ulborg (figur 5.4) viser, at ammoniakkoncentrationer er dårligt korreleret mellem stationerne ($r = 0,10$) og selv korrelationen mellem Ulborg og Tange, der er tæt på hinanden, er ringe.

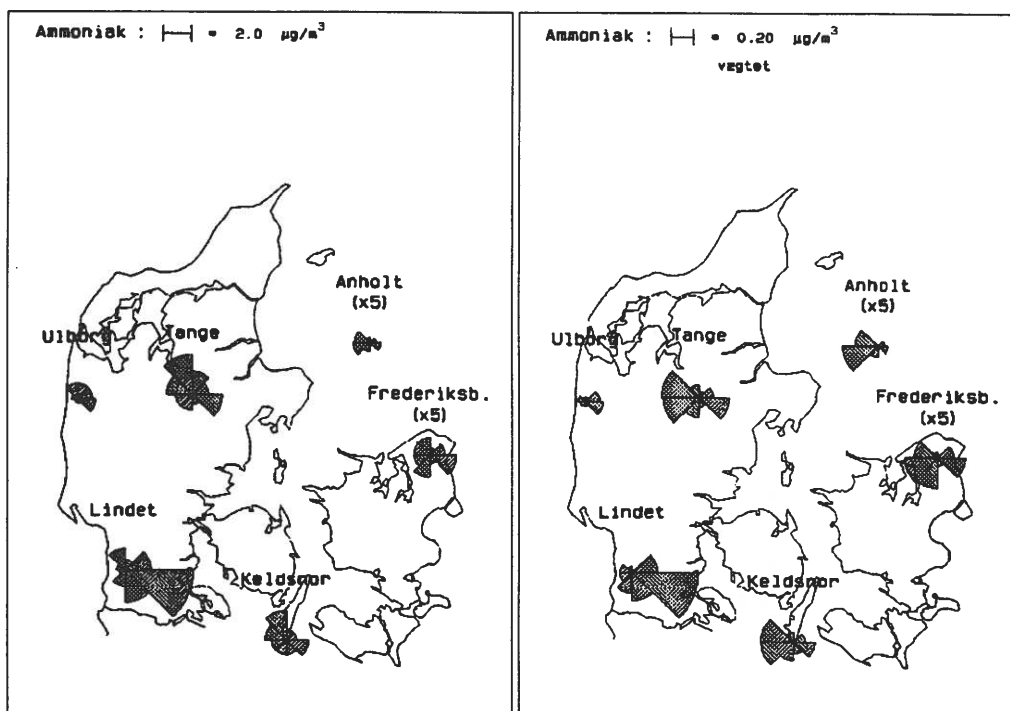
Ved sammenligning med svovldioxid ses der igen en ringe korrelation med ammoniak, dette er vist for Anholt ($r = 0,18$) i figur 5.5. I vindretningsdiagrammerne (figur 5.6) er der ingen sammenfaldende mønster, hverken for afbildning af middelkoncentrationerne (de uvægtede koncentrationer til venstre i figur 5.6) eller koncentrationer vægtede efter vindretning (til højre i figur 5.6). Ammoniak koncentrationen og dermed depositionen, må derfor være af overvejende lokal oprindelse, i overensstemmelse med tidligere emissions og depositionsopgørelser (Asman, 1990; Hovmand et al., 1993; Asman et al., 1994).



Figur 5.4. Døgnkoncentrationer af atmosfærisk ammoniak. Sammenhængen mellem ammoniak målt på Anholt stationen og på Ulborg stationen for 1993 med en korrelationskoefficient på 0,10.



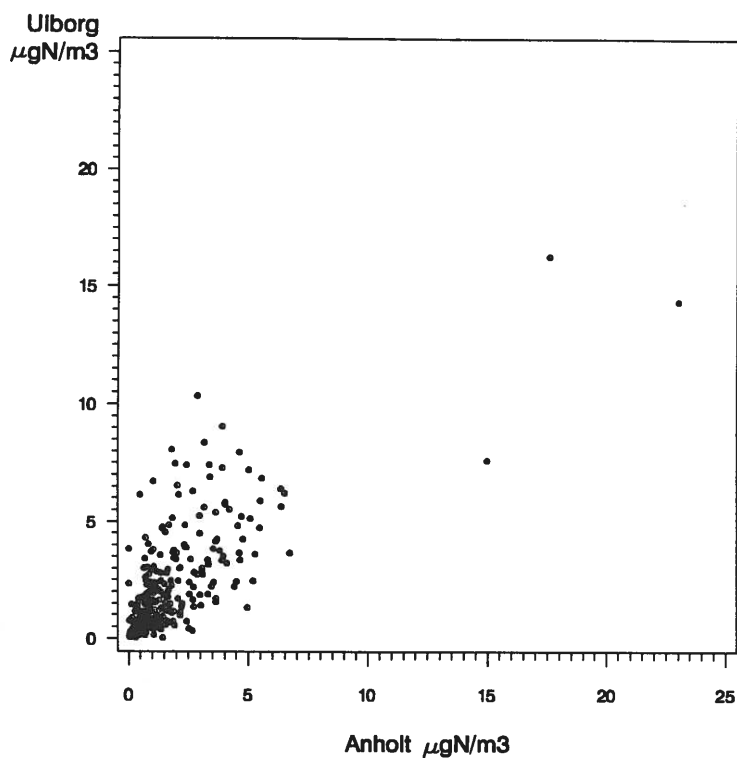
Figur 5.5. Døgnkoncentrationer af atmosfærisk svovldioxid og ammoniak. Sammenhængen mellem svovldioxid og ammoniak målt på Anholt stationen for 1993 med en korrelationskoefficient på 0,18.



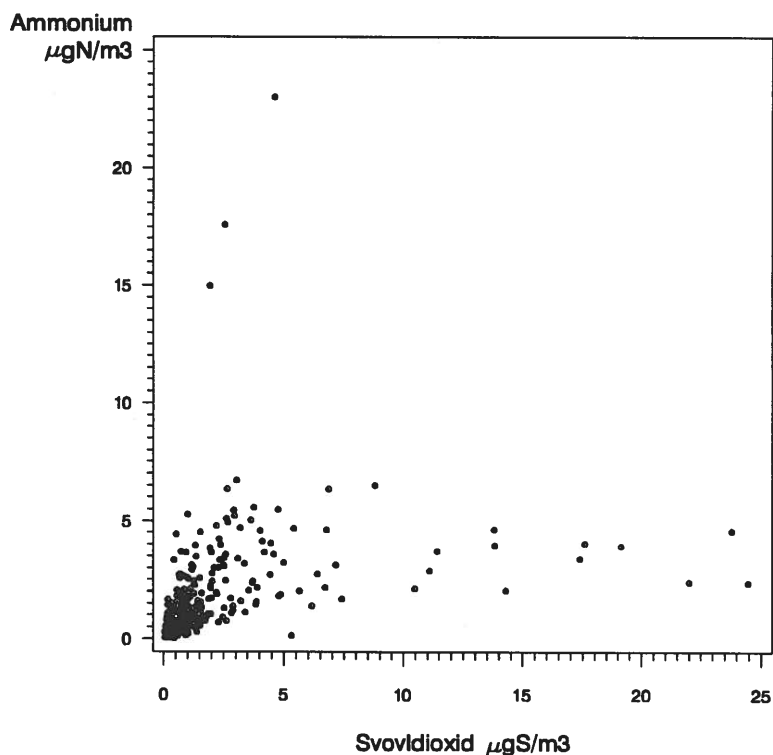
Figur 5.6. Vindretningsdiagrammer for ammoniak. Kortet til venstre viser middel koncentrationer og kortet til højre viser vægtede middelkoncentrationer efter vindretnings hyppigheder for 1993.

Ammonium

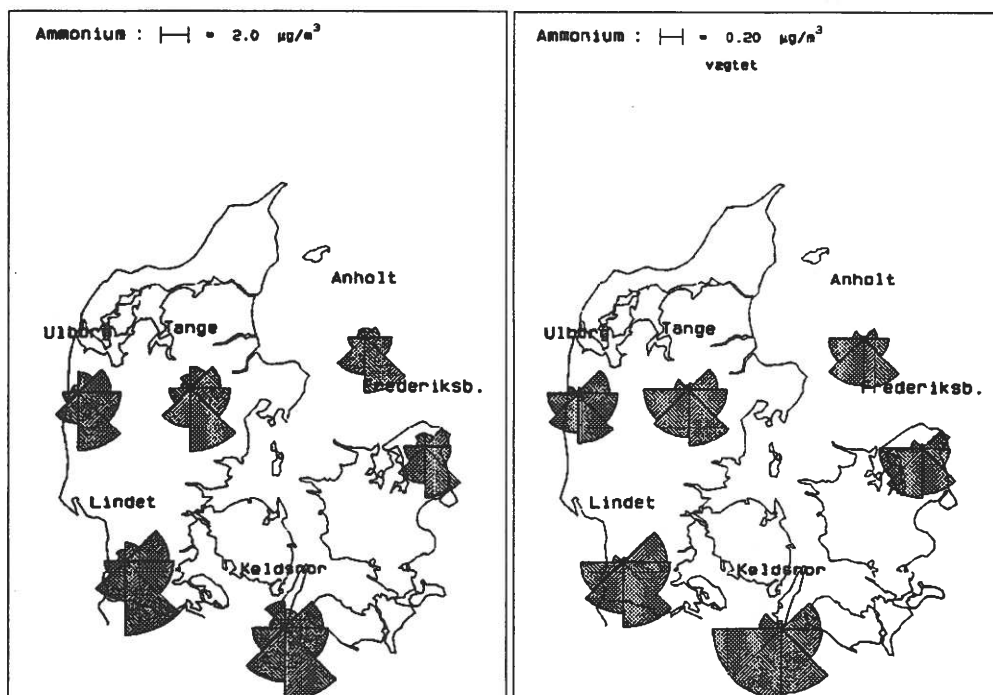
Koncentrationen af partikulært ammonium har en bedre korrelation mellem stationerne end ammoniak. Døgnkoncentrationen af atmosfærisk partikulært ammonium for Anholt og Ulborg er vist i figur 5.7 ($r = 0,77$). Relationen med SO_2 viser også en bedre korrelation ($r = 0,32$) og der er en lineær sammenhæng mellem ammonium og SO_2 , se figur 5.8. At korrelationskoefficienten ikke er højere skyldes tre "outliers" med mere end $15 \mu\text{g N/m}^3$ ammonium. Der er derfor stor usikkerhed i bestemmelsen af linien. Vindretningsdiagrammerne, se figur 5.9, viser også mere systematik end for ammoniak. De største koncentrationer forekommer, når vinden er i sydøst, hvorimod den største transport finder sted fra sydvest til sydøst p.gr.a., at sydvest er den fremherskende vindretning. Ammonium er derfor overvejende langtransporteret, men lokale kilder kan også være vigtige.



Figur 5.7. Døgnkoncentrationer af atmosfærisk partikulært ammonium. Sammenhængen mellem ammonium målt på Anholt stationen og på Ulborg stationen for 1993 med korrelationskoefficienten på 0,77.



Figur 5.8. Døgnkoncentrationer af atmosfærisk svovldioxid og partikulært ammonium. Sammenhængen mellem svovldioxid og ammonium målt på Anholt for 1993 med en korrelationskoefficient på 0,32.



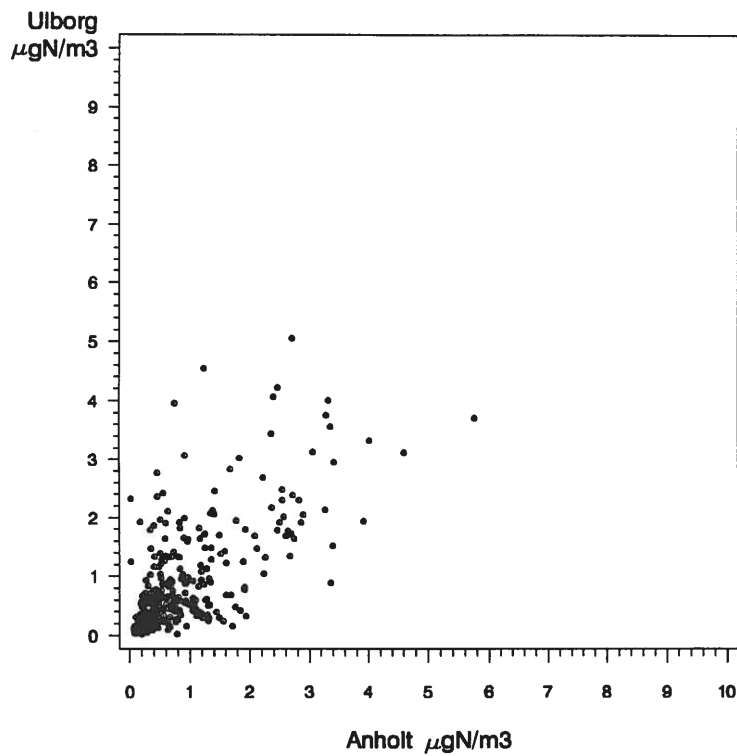
Figur 5.9. Vindretningsdiagrammer for ammonium. Kortet til venstre viser middel koncentrationer og kortet til højre viser vægtede middel koncentrationer efter vindretnings hyppigheder for 1993.

Total nitrat

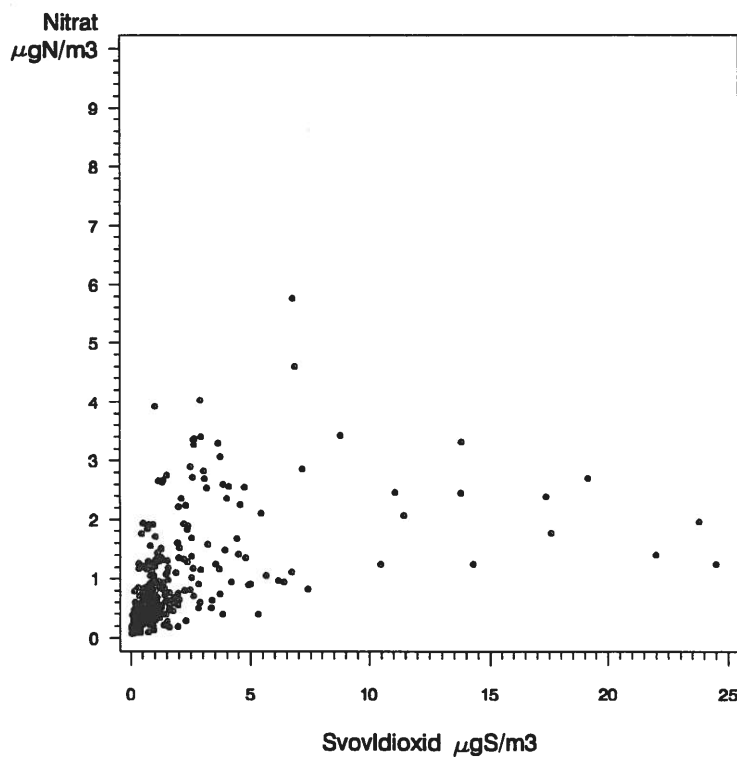
Total nitrat målt på Anholt og Ulborg korrelerer godt $r = 0,84$, se figur 5.10. Total nitrat og SO_2 koncentrationerne, se figur 5.11, korrelerer ligeledes godt ($r = 0,76$), og vindretningsdiagrammerne i figur 5.12 viser, at de største middel koncentrationer findes ved sydøstlig vindretning og indikere, at med den største transport sker fra sydvest til sydøst. Dette viser, at total-nitrat næsten udelukkende er langtransporteret med kun små lokale kilder. Det skal her også bemærkes, at ammonium og nitrat er godt korrelerede med $r = 0,96$ (figur 5.13), fordi dannelsen af partikulært nitrat og ammonium hovedsageligt afhænger af antallet af allerede dannede partikler.

NO_2

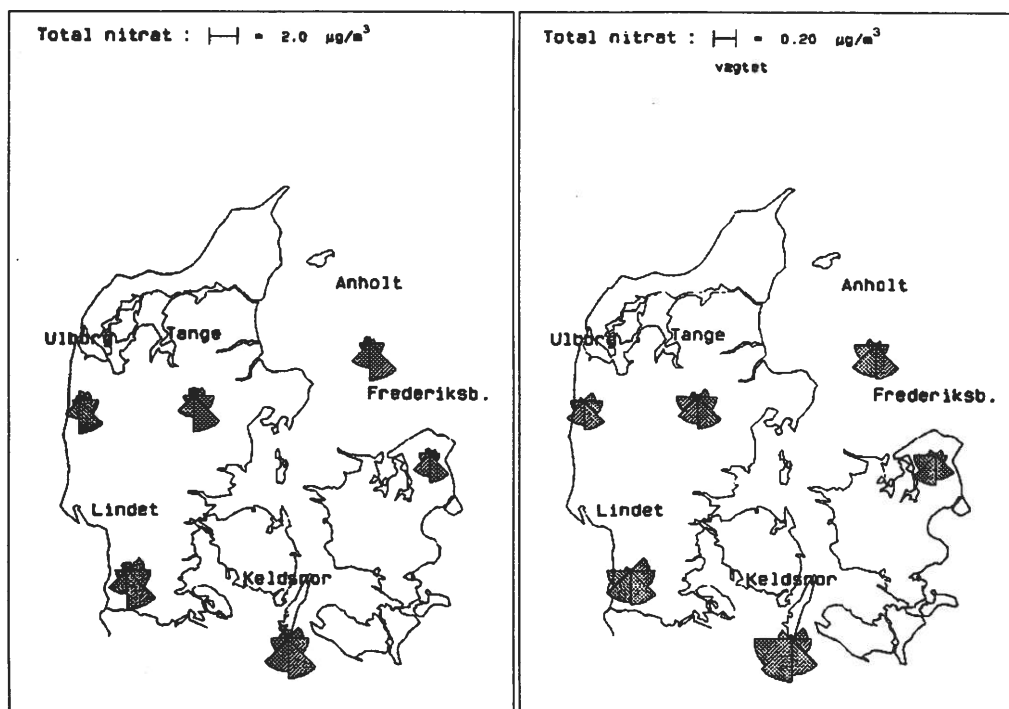
NO_2 og SO_2 korrelerer ligeledes ($r = 0,31$) (figur 5.14) og i figur 5.15 ses der en klart højere koncentration, når vinden er i sydlig retning. Den relativt lave korrelationskoefficient skyldes en nitrogendioxid måling på $10 \mu\text{g N/m}^3$. Uden denne måling er korrelationskoefficienten langt større og der må konkluderes, at NO_2 derfor hovedsageligt er langtransporteret.



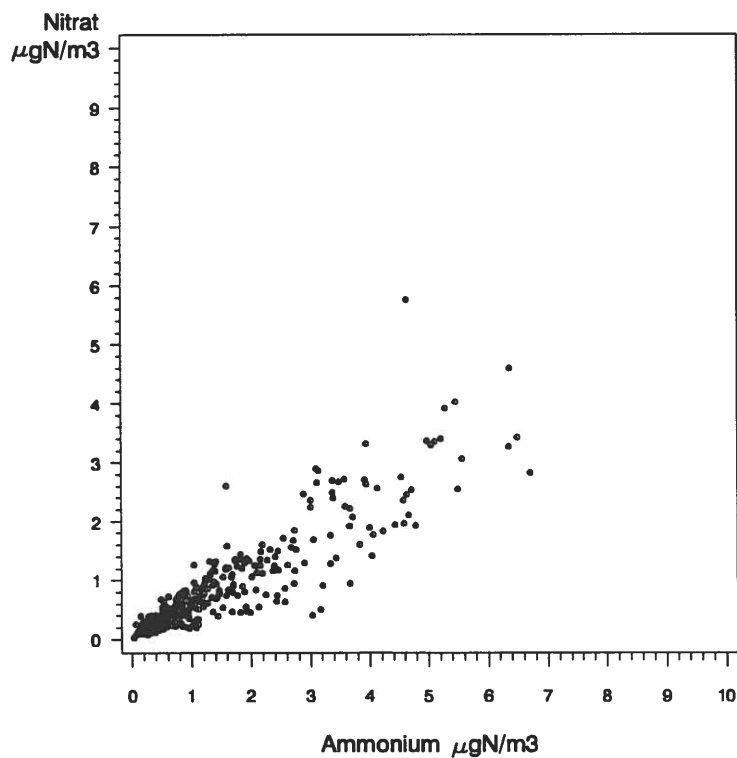
Figur 5.10. Døgnkoncentrationer af atmosfærisk total-nitrat. Sammenhængen mellem total nitrat målt på Anholt stationen og på Ulborg stationen for 1993 med en korrelationskoefficient på 0,84.



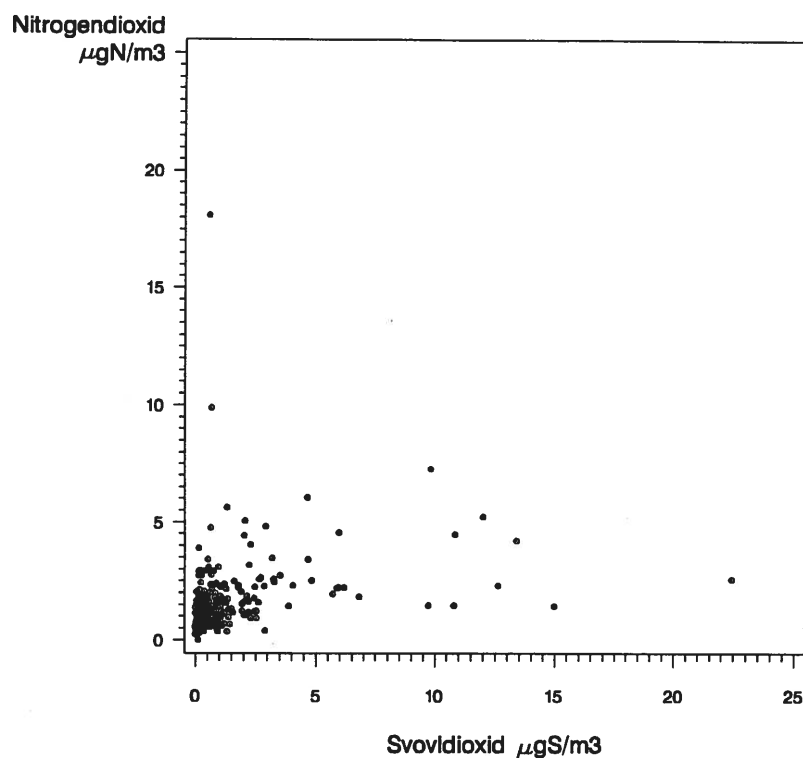
Figur 5.11. Døgnkoncentrationer af atmosfærisk svovldioxid og partikulært nitrat. Sammenhængen mellem svovldioxid og total nitrat målt på Anholt for 1993 med en korrelationskoefficient på 0,76.



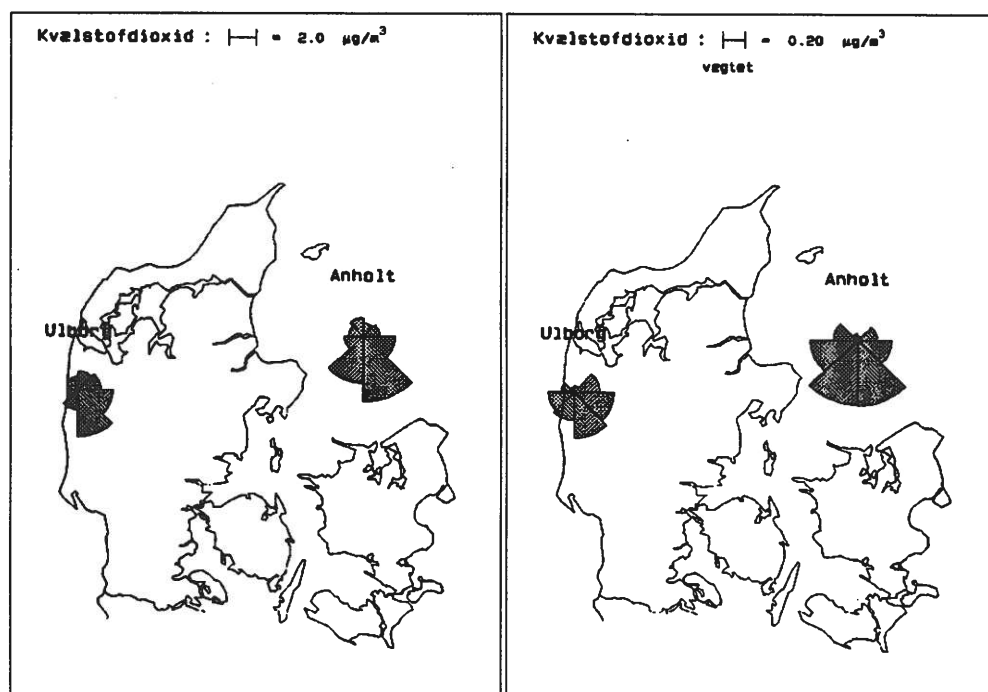
Figur 5.12. Vindretningsdiagrammer for total nitrat. Kortet til venstre viser middel koncentrationer og kortet til højre viser vægtede middel koncentrationer efter vindretnings hyppigheder for 1993.



Figur 5.13. Døgnkoncentrationer af atmosfærisk partikulært ammonium og total nitrat. Sammenhængen mellem ammonium og total nitrat målt på Anholt for 1993 med en korrelationskoefficient på 0,96.



Figur 5.14. Døgnkoncentrationer af atmosfærisk svovldioxid og kvælstofdioxid (nitrogendioxid). Sammenhængen mellem svovldioxid og kvælstofdioxid målt på Ulborg stationen for 1993 med en korrelationskoefficient på 0,31.



Figur 5.15. Vindretningsdiagrammer for kvælstofdioxid. Kortet til venstre viser maksimum koncentrationer og kortet til højre viser vægtede koncentrationer efter vindretnings hyppigheder for 1993.

Af diskussionen ovenfor fremgår det, at ammoniak er af lokal oprindelse, og at ammonium har både lokale og langtransportbidrag, evt. med langtransport som den vigtigste kilde. Fra (Asman *et al.*, 1994) fremgår det, at atmosfærisk deposition af kvælstof til Kattegat (farvandsområde 3) er domineret af transport fra udlandet. 94% af nitrat og salpetersyre depositionen er således forårsaget af udenlandske emissioner, og 68% af ammoniak og ammonium depositionen stammer ligeledes fra udenlandske kilder.

Dette er vigtigt for beslutninger om eventuel reduktion i kvælstof emissionen i Danmark. En reduktion af kvælstofoxid emissionen fra trafik og kraftværker vil kun have minimal effekt i Danmark, men til gengæld vil det mindske kvælstof depositionen i udlandet. Begrænsning i ammoniak emissionen i Danmark vil til gengæld også give en hvis begrænsning i kvælstof depositionen på dansk område.

5.7 Atmosfærisk deposition i relation total kvælstof belastning

Atmosfærisk deposition af kvælstof til de indre danske farvande udgør i 1993 41.000 ton N, til sammenligning bliver der udledt 84.000 tons N år⁻¹ fra åer og andre vandløb (Hovmand *et al.*, 1993). Atmosfærisk deposition til de indre danske farvande udgør derfor ca. 35% af de samlede kvælstof tilførsler. Udledningen sker i kystområder, hvor depositionen også er størst (specielt ved østvendte kyster og i fjorde), men samlet udgør atmosfærisk deposition en mindre del af kvælstofbelastningen her. I åbent hav er der på den anden side en betydeligt mindre effekt af udledninger fra kysten og selvom den atmosfæriske deposition er mindre, er atmosfærisk deposition den dominerende kvælstof kilde. Det er derfor klart, at man må også reducere atmosfærisk deposition, hvis man vil begrænse kvælstofbelastningen i de indre danske farvande.

Den største del af den atmosfæriske tilførsel af kvælstof skyldes langtransport fra udlandet, nationale tiltag er derfor ikke tilstrækkelige. Der kræves internationale begrænsninger af både nitrat, der skyldes afbrænding af fossilt brændstof i transport og energisektorerne, og ammoniak og ammonium fra landbrugssektoren.

6 Konklusion

Atmosfærisk kvælstofbelastning

Atmosfærens bidrag til kvælstofbelastningen i Danmark og specielt i de danske farvande er blevet målt for våddepositionen af ammonium og nitrat og estimeret for tørdeposition af ammoniak, ammonium salpetersyre, nitrat og kvælstofdioxid baseret på koncentrationmålinger og v.h.a. ACDEP modellens depositionsmodul.

Kilder til kvælstofbelastning

Kvælstofbelastningen af de indre danske farvande er forårsaget af atmosfærisk deposition og af udvaskning fra landbrug via åer og fra andre vandløb.

Tendenser

Ved sammenligning med tidligere år 1989 til 1992 har det ikke været muligt at påvise nogen stigning eller fald i de atmosfæriske koncentrationer og depositioner for nogen af de undersøgte kvælstof forbindelser, når måleusikkerheder medtages i vurderingen.

Usikkerheder

Der er stor usikkerhed i bestemmelsen af tørdepositionen p.gr.a. manglende salpetersyre værdier, og fordi ammoniak koncentrationen varierer voldsomt i tid og sted. Det er derfor vanskeligt at vurdere om der har været ændringer i tørdepositionen i perioden 1989 til 1993. Men koncentrationmålingerne af ammoniak og total nitrat indikerer, at hvis der har været en ændring, har den været lille. Tørdepositionen er generelt mindre end våddepositionen og udgør typisk mindre end 10% af den totale deposition i områder uden landbrug, i områder med landbrug kan tørdepositionen være helt op til 30%, men generelt er den lille over hav, og usikkerheden på tørdepositionen bidrager ikke væsentligt til usikkerheden på bestemmelsen af den samlede deposition.

Tidsserie

Det er nødvendigt med en længere måleserie, hvis der skal siges noget kvantitativt om en stigning eller et fald i kvælstofdepositionen.

Totaldeposition

I 1993 er den totale deposition 41.000 ton N i de indre danske farvande (areal 44.000 km²), hvilket er ca. 35% af den totale kvælstofbelastning.

Referencer

Andersen, H.V., Hilbert, G. (1993): Measurements of $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ and $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ by denuder and filter pack. NERI Technical report Nr. 73. National Environmental Research Institute. Roskilde. 67 pp.

Asman, W.A.H. (1982): Influence and prevention of bird droppings in precipitation chemistry experiments. *Water, Air and Soil Pollution* 17, 415-420.

Asman, W.A.H. (1990): Atmosfærisk ammoniak og ammonium i Danmark. NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, nr. A18. Miljøstyrelsen, København. 96 s.

Asman, W.A.H., Berkowicz, R., Christensen, J., Hertel, O., Runge, E.H. (1994): Atmosfærisk tilførsel af kvælstofforbindelser til Kattegat. Havforskning fra Miljøstyrelsen, nr. 37. Miljøstyrelsen, København. 115 s.

Asman, W.A.H., Runge, E.H. (1991): Atmosfærisk NO_x , reaktionsprodukter og total N-deposition. NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, nr. A22, Miljøstyrelsen, København. 72 s.

Fährnich, B., Hanssen, J.E., Nopop, K. (1993): Comparison of measuring methods for nitrogen dioxide (NO_2) in ambient air. Federal Republic of Germany, 21 April - 31 May 1993. EMEP/CCC report 393 3/93. 92 pp.

Fuglsang, K. (1986): A filter Pack for Determination of total Ammonia, total Nitrate, Sulphur Dioxide and Sulfate in the Atmosphere. MST Luft A-103. 30 pp.

Fyns Amt (1994): Atmosfærisk nedfald 1993. Vandmiljøovervågning, Fyns Amt, Vand- og Miljøafdeling. 38 s.

Grundahl, L., Hansen, J.G. (1990): Atmosfærisk nedfald af næringsalte i Danmark. NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, nr. A6. Miljøstyrelsen, København. 69 s.

Hanssen, J.E., Skjelmoen, J.E. (1994): The Twelfth Intercomparison of Analytical Methods within EMEP. EMEP/CCC report 7/92. 69 pp.

Hovmand, M.F. (1990): Atmosfæren. Nedfald af kvælstofforbindelser. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1989. Faglig rapport fra DMU, nr. 7. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde. 39 s.

Hovmand, M.F., Grundahl, L. (1991): Atmosfæren. Nedfald af kvælstofforbindelser. Vandmiljøplanens Overvågningsrapport 1990. Faglig rapport fra DMU, nr. 36. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde. 39 s.

Hovmand, M.F., Grundahl, L., Runge, E.H., Kemp, K., Aistrup, W. (1993): Atmosfærisk deposition af kvælstof og fosfor. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1992. Faglig rapport fra DMU, nr. 91. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde. 96 s.

Johanson, S.A.E., Campbell, J.L. (1988): PIXE, a novel technique for elemental analysis. John Willey & Sons, Chichester.

Nielsen, T., Egeløv, A.H., Granby, K., Skov, H. (1994): Particulate Organic Nitrates and the Possible Existence of Gas Phase Organic Nitrates. Atmospheric Environment. In press.

Sammenfatning af Danmarks Miljøundersøgelses nationale rapporter vedrørende resultater af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1993

Landstal for udledning af fosfor og kvælstof til vandmiljøet

Fosfor

Tilførslen af fosfor til marine områder er faldet markant. I 1989 var den samlede udledning ca. 6.800 t P år⁻¹ mod 3.600 t P år⁻¹ i 1993. I midten af 1980'erne var udledningerne ca. 8.200 t P/år. Faldet er især betinget af en bedre rensning af spildevandet.

Kvælstof

Kvælstoftransporten i vandløb er det enkelte år stærkt afhængig af vandafstrømningen. I 'våde' nedbørsrige år vil der derfor være en større transport i vandløbene og dermed en større kvælstoftilførsel til fjorde og marine områder. I det 'tørre' nedbørsfattige år 1989 var de samlede kvælstoftilførsler til marine områder således kun 79.000 t N år⁻¹ mod 108.000 t N år⁻¹ i 1993, hvor vandafstrømningen var tættere på et 'normalår'. Selv om udledningerne af kvælstof med spildevand er blevet mindsket med ca. 40% siden 1989, har dette kun haft mindre indflydelse på de samlede tilførsler af kvælstof til vandmiljøet, fordi disse tilførsler kun udgør en lille del af de samlede tilførsler (15% i 1993). Hovedparten af kvælstoftilførslen til vandmiljøet kan således stadig tilskrives dyrkningsbetingede udledninger, og der kan ikke, når der korrigeres for de klimatiske betingede variationer registreres nogen reduktion i kvælstofudledningerne til vandløb i perioden efter vedtagelsen af Vandmiljøplanen (1987-93).

Vandmiljøplanens Overvågningsprogram omfatter undersøgelser af tilstand og påvirkende faktorer i en række større og mindre vandområder fra kilde til hav.

Kilder

Vandkvalitet i kilder

Vandkvaliteten i kilderne har generelt ikke ændret sig siden 1989. Hovedparten af de kilder, der ligger i naturarealer, har lave koncentrationer af nitrat (0.4-0.6 mg N l⁻¹), mens koncentrationerne i de dyrkningspåvirkede kilder generelt ligger en faktor 10 højere. Fosforkoncentrationerne i kilder i oplande med opdyrkning af jorden er lidt højere (0.06-0.08 mg P l⁻¹) end i kilder, der ligger i naturarealer (0.04-0.06 mg P l⁻¹).

Vandløb

Ingen ændring i afstrømningskorrigeret kvælstoftransport i vandløb

Som for kilderne kan vandkvaliteten i vandløb relateres til graden af opdyrkning i de enkelte vandløbsoplande og til omfanget af udledninger af spildevand. I naturoplande findes typisk lave kvælstofkoncentrationer, og der har ikke kunnet påvises nogen generel ændring i niveauet siden 1989. Den afstrømningskorrigerede kvælstoftransport i dyrkningspåvirkede vandløb har ligeledes ligget på samme niveau (ca. 20 kg N ha⁻¹ år⁻¹).

Landbrug - landovervågningsoplande

I 6 landovervågningsoplande, hvor dyrkningspraksis, gødningsanvendelse og kvælstoftabet til vandmiljøet undersøges detaljeret, har der ikke siden 1989 kunnet påvises nogen sikker ændring i kvælstoftabet til vandmiljøet, hverken gennem målinger (i rodzonen, dræn, grundvand eller vandløb) eller ved modelberegninger. Opgørelse over landbrugspraksis i disse oplande har dog vist, at der er sket en forbedring i gødningsanvendelsen. Mængden af husdyrgødning, der udbringes i forårs- og sommerperioden, er således steget fra 56% i 1990 til 69% i 1993.

Forbedringer i N-udnyttelse

Udnyttelsesgraden, forstået som den procentdel husdyrgødning udgør af den vejledende kvælstofnorm ved en given gødningstildeling, er ligeledes steget fra 30% i 1990 til 34% i 1993. Forbedringerne er dog små i forhold til det samlede kvælstofkredsløb på landbrugsjord, og udnyttelsen af kvælstof i husdyrgødningen kan stadig forbedres. Således sker der en overgødsning i forhold til den økonomisk optimale mængde på 20-30% af arealet i landovervågningsoplandene. Det samlede kvælstofinput udgjorde i gennemsnit for de 6 oplande i perioden 1990-1993 254 kg N ha⁻¹ år⁻¹. Samtidig blev der ved høst af afgrøder fjernet 134 kg N ha⁻¹ år⁻¹. Der er derfor et stort tabspotentiale i jorden.

Handelsgødningsforbrug er faldet

På landsplan er den samlede tilførsel af handelsgødningskvælstof faldet fra 392.000 tons i 1985 til 328.000 tons i 1993, og derved er det samlede kvælstof-input faldet fra 748.000 tons i 1985 til 679.000 tons i 1993. I samme periode faldt afgrødernes kvælstofbehov med 14.000 tons, hvorved den reelle nedgang i tildelt kvælstof, set i forhold til afgrødernes behov, er 55.000 tons svarende til 7%. Forskellen mellem tilført og høstet kvælstof er reduceret fra 381.000 tons i 1985 til 325.000 tons i 1993. Det årlige overskud på dyrkede arealer var 122 kg N ha⁻¹ i 1993.

87% af den samlede kvælstoftransport i danske vandløb kan som gennemsnit for 1993 tilskrives dyrkningsbetingede udvaskninger. Udledninger af spildevand er mindre betydende (7%). Uden spildevand og dyrkningsbetingede udvaskninger ville kvælstoftransporten have været 6% af den målte transport i 1993.

Fosforkoncentrationer i vandløb er reduceret

Fosforkoncentrationerne i vandløb i naturområder er lave (0.04-0.05 mg P l⁻¹). I vandløb i dyrkede oplande uden større spildevandskilder er koncentrationerne generelt ca. 3-4 gange større. I vandløb, hvortil der udledes spildevand fra større punktkilder, er der sket et markant fald i fosforkoncentrationerne; fra 0.49 mg P l⁻¹ i 1989 til 0.18 mg P l⁻¹ i 1993 især fordi spildevandet nu renses bedre.

Af de samlede fosforudledninger til ferskvand i 1993 (2.200 t P) kunne 51% tilskrives spildevand og 39% dyrkningsbetingede udledninger.

Faunatilstand

Der blev i 1993 foretaget biologiske vandløbsbedømmelser på 217 overvågningsstationer, og resultaterne viser, at på 36 % af stationerne var miljøtilstanden god (klasse II eller bedre), og på 13 % af stationerne var tilstanden dårlig (III eller værre).

Miljøtilstanden er bedst i de vandløb, der afvander naturarealer, sammenlignet med tilstanden i vandløb, der afvander landbrugsoplande og oplande med spildevandsudledninger.

Trådalger

Undersøgelser af trådalgeforekomst på ca. 100 overvågningsstationer har vist betydelige trådalgeforekomster på 32% af stationerne (maksimale dækningsgrader på over 60%). Trådalgeforekomsten er både hyppigere og større i vandløb i spildevandspåvirkede og dyrkede oplande end i naturoplande.

Søer

Søtilstand

Miljøtilstanden i de danske søer er generelt kun ændret meget lidt siden vedtagelsen af Vandmiljøplanen. Halvdelen af søerne har således stadig en sommersigtedybde mindre end 1.2 m. 40% af fosfortilførslen i 1993 kunne som gennemsnit tilskrives spildevandsudledninger. Heri er dog indregnet et usikkert estimat af spildevandsudledninger fra spredt bebyggelse. Ses der bort fra dette spildevand, udgjorde de øvrige spildevandstilførsler mindre end 10% af den samlede fosfortilførsel til 2/3 af søerne i 1993.

Fosfortilførsel er mindsket

Der er for alle spildevandsbelastede søer sket en væsentlig forureningsbegrænsende indsats. Således er spildevandstilførslerne til søerne mindsket markant både før og efter 1988, mens belastningen fra det åbne land ikke er blevet reduceret. Reduktionen i spildevandsbelastningen har især mindsket tilførslen af fosfor til søerne.

Intern P-belastning

Kun i enkelte søer med en reduceret fosfor tilførsel kan der registreres et tilsvarende fald i søvandskoncentrationen af total fosfor. Dette skyldes bl.a. frigivelse af fosfor fra søbunden. I Furesøen og Bagsværd Sø, hvorfra der foreligger lange tidsserier, er det således tydeligt, at den interne belastning af fosfor har haft en

langvarig effekt (>10 år). I perioden 1989-93 er der dog sket et signifikant fald ($p > 0.1$) i fosforkoncentrationerne i 17 af søerne, faldet er mest markant i de mest belastede søer.

Biologisk struktur

Ændrede biologiske forhold kan også påvirke de kemiske forhold. Et eksempel er Arreskov Sø, hvor et fiskedrab i 1991 forårsagede en markant øgning af kvælstoftilbageholdelsen og en nedgang i søvandskoncentrationen af kvælstof og planteplankton. Faldet i planteplanktonets mængde kan umiddelbart tilskrives den højere mængde dyreplankton som følge af det mindre prædationstryk fra fisk, men øgningen i kvælstoftilbageholdelsen viser, at en ændret biologisk struktur også har stor betydning for næringsstofomsætningen i søerne.

Næringsstofmodeller

Der er udarbejdet modeller for såvel fosfor- og kvælstofdynamikken i søerne, som ud fra tilførsel samt temperatur og vandgennemstrømning kan simulere søvandskoncentrationerne og tilbageholdelserne i lavvandede søer. Dette giver en bedre mulighed for at vurdere konsekvenserne af ændringer i tilførslen af næringsstoffer til søerne.

Fjorde og hav

Mindsket spildevandstilførsel

Reduktionen i de spildevandsbetingede næringsstofftilførsler til fjorde og øvrige kystnære områder har kun lokalt, nær store punktkilder medført en bedring i miljøtilstanden. Fosforkoncentrationerne er dog mindsket i flere kystnære områder og perioden med lave fosforkoncentrationer er her blevet længere. I nogle fjord- og kystvande vurderes fosfor at være potentielt begrænsende for udviklingen af planteplankton, men generelt er kvælstof det primært begrænsende nærings salt i marine områder. Derfor er der ikke entydige generelle tegn på effekter af de foretagne reduktioner i fosforbelastningen.

De meteorologiske og hydrografiske forhold var relativt gunstige for miljøet i forår og sommer 1993. Meget lille nedbør i første halvår betød lille afstrømningsbetinget kvælstofbelastning forår/sommer 1993 i forhold til i 1980'erne. Salt, iltrigt bundvand førtes i juni nordfra til det sydlige Kattegat og Storebæltsområdet, hvor-for iltkoncentrationen ved bunden her var usædvanligt høj i juni-juli. Koldt vejr med få solskinstimer fra midten af juni og resten af sommeren betød svag lagdeling i lukkede, lavvandede områder og dermed mindre udbredt iltvind.

Disse gunstige vejrforhold medførte formindsket primærproduktion og forbedrede iltforhold i mange områder.

Atmosfærisk bidrag

Udover det landbaserede bidrag og bidraget fra tilstødende vandområder modtager det danske havmiljø et betydende kvælstofbidrag fra atmosfæren. Salpetersyre og nitrat samt ammoniak og ammonium, der henholdsvis stammer fra afbrænding af fossilt

brændstof og landbrugsaktivitet, er hovedkilderne til kvælstof deposition. Udlandet bidrager med langt den største del af nitrat og salpetersyre depositionen i Danmark, hvorimod en væsentlig del af ammoniak og ammonium kommer fra danske kilder, især fra landbruget. I perioden 1988 til 1993 er der målt et svagt fald i den atmosfæriske deposition. Dette fald skyldes muligvis klimatiske forhold.

Summary in English

The Nation-wide Danish Monitoring Programme 1993 Atmospheric Deposition of Nitrogen

Henrik Skov, Mads F. Hovmand, Lone Grundahl,
Erik H. Runge, Kåre Kemp, Werner Aistrup,
Niels Z. Heidam

*National Environmental Research Institute;
Department of Emissions and Air Pollution*

Atmospheric deposition of nitrogen compounds to the sea influences the algae (primary) production.

The monitoring programme

"The Nation-wide Danish Monitoring Programme" assembles nation-wide information on nutrient input to the aquatic systems. This report primarily deals with atmospheric nitrogen input to the Danish marine waters, focusing on the nitrogen input to the Kattegat and to the Danish straits, sounds and fjords (the inner Danish seas) with a total sea surface area of 44.000 km². Measurements performed in 1989-90 have indicated that atmospheric input accounts for one fourth to one third of the total inorganic nitrogen load to the Kattegat and the Danish straits. These indications are confirmed by measurements from 1992 and 1993, they showed that atmospheric deposition accounts for about 1/3 of the inorganic nitrogen input.

Results

In the atmospheric monitoring programme wet deposition is sampled at 16 locations, including 7 coastal or island-based monitoring stations, and 6 gas and aerosol monitoring stations. Special attention is given to measurements of nitrogen compounds such as gaseous ammonia, nitric acid and the ammonium and nitrate contents of aerosols and precipitation.

In 1993 the sum of the wet and dry deposition to the Kattegat was 0.80 tonnes nitrogen per km², whereas the deposition to the Belts and western part of the Baltic Sea is 1.2 tonnes nitrogen per km². The total deposition load of nitrogen to the inner seas (44,000 km²) is about 41,000 ton N in 1993 and about 90% of the total deposition is addressed to wet deposition.

The dry depositions of ammonia, nitric acid and aerosols are computed on the basis of gas and aerosol measurements and meteorological observations. However, these estimates are uncertain, as measurements of ammonia and nitric acid in the coastal atmosphere are limited. But, dry deposition of nitrogen contributes only with a minor part to the total deposition and for this reason its uncertainty will not contribute significantly to the overall uncertainty.

At present it is not possible to judge, if there is a positive or negative trend in the nitrogen deposition. For making such a

judgement it is necessary with a longer time series of measurements in order to be able to eliminate for example meteorological variations from year to year.

*Origin of
the pollution*

Daily measurements of gases and aerosols during the period 1989-1993 give a picture of the long-range transport of most pollutants, with the exception of the ammonia and to a certain degree ammonium. These components have Danish agricultural sources. Agriculture appears to be the most important source of nitrogen followed closely by combustion of fossil fuels in the energy and transport sector.

Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser - DMU - er en forskningsinstitution i Miljøministeriet. DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning indenfor natur og miljø.

Henvendelser kan rettes til:

Danmarks Miljøundersøgelser
Postboks 358
Frederiksborgvej 399
4000 Roskilde

Tlf.: 46 30 12 00
Fax: 46 30 11 14

Direktion og Sekretariat
Forsknings- og Udviklingssekretariat
Afd. for Forureningskilder og
Luftforurening
Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi
Afd. for Miljøkemi
Afd. for Systemanalyse

Danmarks Miljøundersøgelser
Postboks 314
Vejløvej 25
8600 Silkeborg

Tlf.: 89 20 14 00
Fax: 89 20 15 14

Afd. for Ferskvandsøkologi
Afd. for Terrestrisk Økologi

Danmarks Miljøundersøgelser
Grenåvej 12, Kalø
8410 Rønde

Tlf.: 89 20 14 00
Fax: 89 20 15 14

Afd. for Flora- og Faunaøkologi

Publikationer:

DMU udgiver faglige rapporter, tekniske anvisninger, særtryk af videnskabelige og faglige artikler, Danish Review of Game Biology samt årsberetninger.

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer. Årsberetning samt en opdateret oversigt over årets publikationer fås ved henvendelse til telefon: 46 30 12 00.