

Vandmiljøplanens
Overvågningsprogram 1991

Atmosfærisk deposition

Faglig rapport fra DMU, nr. 59, 1992
Mads F. Hovmand, Lone Grundahl, Kåre Kemp
Afdeling for Forureningskilder og Luftforurening

Miljøministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
November 1992

Indhold

	Forord	5
	Sammenfatning	6
1	Indledning	7
2	Måleprogram	9
	2.1 Målenet	10
	2.2 Prøveopsamlere	12
	2.3 Analysemetoder	15
	2.4 Kvalitetskontrol af data	18
3	Våddeposition af kvælstofforbindelser	19
	3.1 Våddeposition i 1991	19
	3.2 Våddepositionen i forhold til 1989 og 1990	26
4	Tørdeposition af kvælstofforbindelser	28
	4.1 Gas- og aerosolkoncentrationer	28
	4.2 Tørdeposition; måling og beregning	33
5	Deposition af kvælstofforbindelser på hav	36
	5.1 Våd - og tørdeposition	36
	5.2 Årstidsvariation	36
6	Atmosfærens indhold af andre stoffer	41
	6.1 Svovlforbindelser	41
	6.2 Havsalt	46
	6.3 Aerosolernes grundstofsammensætning	48
7	Kildevurdering	50
	7.1 Kvælstofforbindelser	51
	7.2 Andre stoffer	56
8	Udviklingstendenser	60
	8.1 Våddeposition af kvælstofforbindelser	60
	8.2 Partikulært ammonium	61
9	Konklusion	63
	Referencer	64

Appendix 67

- A.1 Våddeposition af kvælstofforbindelser;
halvmånedsværdier 68
- A.2 Gas- og aerosolkoncentrationer af kvælstofforbindelser;
døgnværdier 72
- A.3 Våddeposition af sulfat og havsaltforbindelser;
halvmånedsværdier 79
- A.4 Gas- og aerosolkoncentrationer af svovlforbindelser;
døgnværdier 88
- A.5 Aerosolers grundstofsammensætning 91

Summary in English 93

**Sammenfatning af Danmarks Miljøundersøgelses
nationale rapporter vedrørende resultaterne af Vand-
miljøplanens overvågningsprogram 1991 94**

Datablad 97

Danmarks Miljøundersøgelser 98

Forord

Denne rapport tilhører rækken af faglige rapporter, der udarbejdes af Danmarks Miljøundersøgelser som led i den landsdækkende rapportering af Vandmiljøplanens overvågningsprogram. Overvågningsprogrammet blev iværksat efteråret 1988, og dette udgør den tredje rapportering.

Hensigten med Vandmiljøplanens overvågningsprogram er at undersøge effekten af de reguleringer og investeringer, der er konsekvensen af beretningen om Vandmiljøplanen afgivet af Folketingets Miljø- og Planlægningsudvalg den 30. april 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 næringssalte.

Danmarks Miljøundersøgelser har som sektorforskningsinstitution i Miljøministeriet 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 kommunale og statslige myndigheder.

Rapporterne "Ferske vandområder - vandløb og kilder" og "Ferske vandområder - søer" er således baseret på amtskommunale data og regionale rapporteringer af den amtskommunale overvågning af de ferske vande.

Rapporten "Marine områder - fjorde, kyster og åbent hav" er baseret på amtskommunernes regionale rapportering af den amtskommunale overvågning 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 "Atmosfæren" baseret på Danmarks Miljøundersøgelsers overvågningsindsats.

Sammenfatning

Vandmiljøplanen

Atmosfærisk deposition af kvælstofforbindelser til naturarealer og hav har stor indvirkning på planteproduktionen i disse økosystemer. Således er kvælstoftilførslen til skove, heder og højmoser hovedkilden til disse plantesamfunds kvælstofforsyning. I forbindelse med Vandmiljøplanens målsætning er det dog især kvælstofudledningen til havet, der har betydning, hvorfor nærværende rapport beskriver den atmosfæriske kvælstoftilførsel til de indre danske farvande. I Vandmiljøplanens Overvågningsprogram måles derfor den atmosfæriske kvælstofdeposition i form af våddeposition (nedbør) og tørdeposition (gasser og partikler). Dette bidrag udgør mellem en trediedel og en fjerdedel af de samlede kvælstoftilførsler til indre danske farvande.

Jævnt fordelt over landet er opstillet 17 målestationer til nedbørskemiske målinger. På 6 af disse stationer måles desuden gas- og partikkelkoncentrationen til bestemmelse af tørdepositionen.

Måleresultater

Målingerne i 1991 viser, at den atmosfæriske våd- og tørdeposition af kvælstofforbindelser til Kattegat var $0,97 \pm 0,13$ ton kvælstof pr. km^2 , mens kvælstofdepositionen i det sydlige Storebælt og den nordvestlige Østersø var lidt større nemlig $1,28 \pm 0,19$ ton kvælstof pr. km^2 .

Den atmosfæriske kvælstofdeposition til de indre farvande fra Læsø til Fehmernsund var i gennemsnit 1,10 ton N pr. km^2 eller 44.000 ton kvælstof for 1991. Heraf udgjorde våddepositionen den største andel, nemlig 0,82 ton kvælstof pr. km^2 hvilket var 10-15% lavere end de to tidligere år.

På grund af den store usikkerhed ved bestemmelsen af tørdeponerede kvælstofforbindelser, er det ikke muligt at afgøre om tørdepositionen har ændret sig i løbet af de sidste tre år. Data for de sidste 15 års målinger af den partikulære ammoniumkoncentration i den danske baggrundsatmosfære peger dog på et svagt fald med 1-2% om året.

Kildeidentifikation

Døgnmålinger af gasser og aerosoler over de sidste tre år viser, at atmosfærens indhold af nitrogendioxid, ammonium og nitrat til dels skyldes fjerntransport, især ved sydlige og vestlige vinde. Ammoniak registreres derimod ved alle vindretninger, fordi ammoniak udsendes fra lokale danske kilder, især landbrugsarealer.

Atmosfærens indhold af svovldioxid og sulfat tilføres Danmark fra især sydøstlig vindretning, hvilket peger på kildeområder i Østeuropa. Tilførslen af svovlforbindelser har særlig betydning for "forsuring" af de øvre jordlag på skov- og naturarealer. Den atmosfæriske tungmetaltilførsel har medvirket til en generel kontaminering af landarealer samt af havet, hvorfor en nøjere registrering af udviklingen i tungmetaldepositionen foretages.

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, og desuden blev nye målestationer etableret. Den 1. januar 1989 fungerede 13 af de planlagte målestationer, mens de resterende 4 blev oprettet medio 1989. Dette betyder, at der med denne rapport er rapporteret måledata for tre måleår.

I nærværende rapport er hovedparten af måledata fra 1991 præsenteret i form af plot og tabeller. I behandlingen af data er hovedvægten lagt på beregningen af den atmosfæriske tilførsel af kvælstofforbindelser til hav- og landområder. Der er endvidere foretaget sammenligninger med tilsvarende beregninger fra tidligere år.

Kvælstoftilførsel

Tilførslen af kvælstofforbindelser fra atmosfæren til land- og vanddækkede arealer ligger i Danmark på mellem 1 og 3 ton kvælstof pr. km² (= 10-30 kg N/ha) om året. Tilførslen sker dels i forbindelse med nedbør (våddeposition) dels som afsætning af gasser og aerosoler (tørdeposition).

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 areal, af arealets ruhed og andre overfladeegenskaber. Således er depositionen større på skov end på lavere vegetation og endnu mindre på vandoverflader.

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

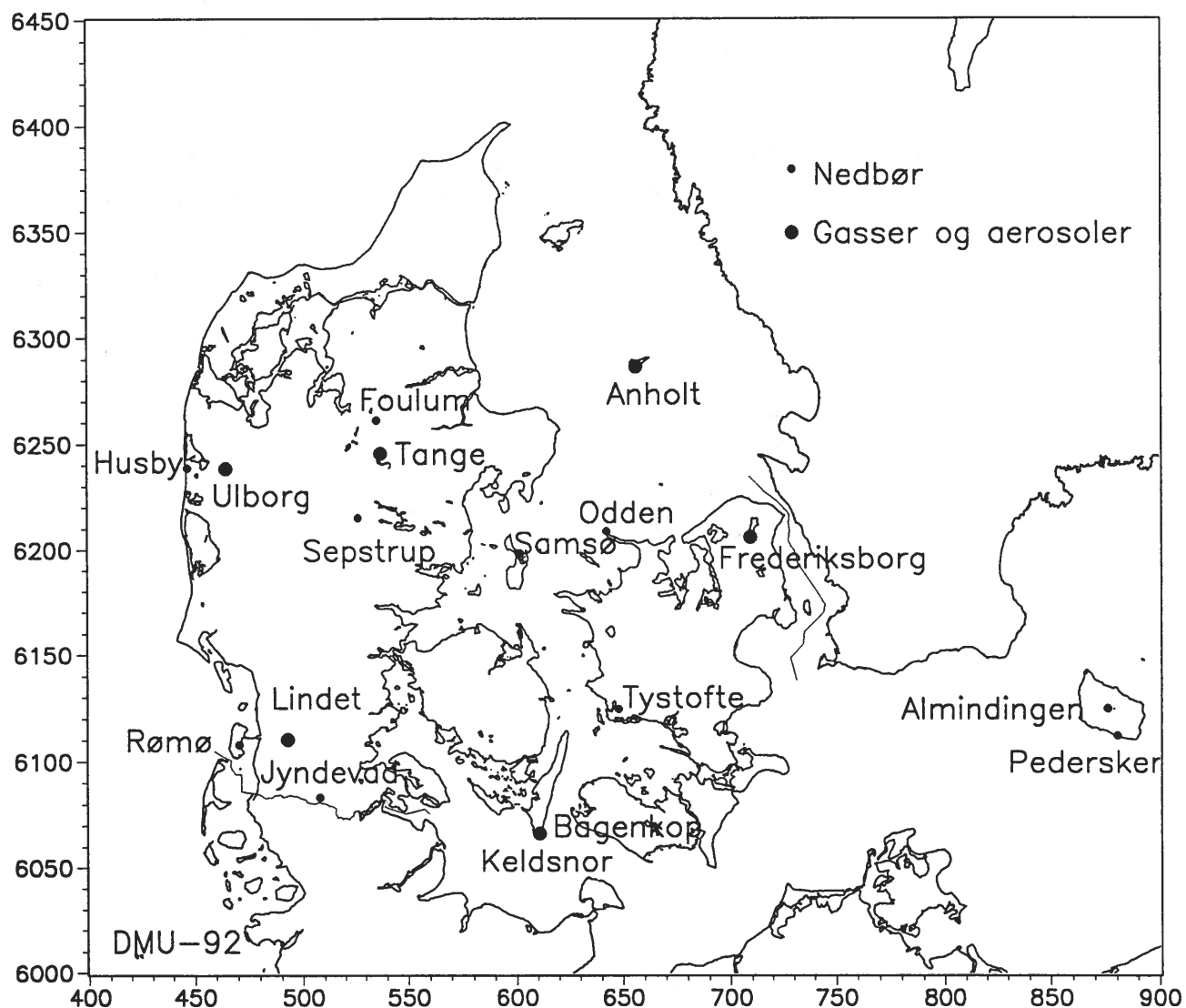
- Det Europæiske Monitorings og Evalueringsprogram (EMEP) som fokuserer på den grænseoverskridende luftforurening i Europa.
- Luftmonitoring under Pariskommissionen (PARCOM) til overvågning af luftforureningens belastning af Nordsøen.

- 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 emissionsopørelser og meteorologiske spredningsberegninger beregner transport og deposition af forskellige luftforureningskomponenter.

2 Måleprogram

Det atmosfærekemiske måleprogram er baseret på 17 målestationer fordelt over Danmark, hvor der opsamles nedbørsprøver og gas- og aerosolprøver (figur 1). Der er udarbejdet et analyseprogram, som følges for alle indsamlede prøver, og et kvalitetskontrolprogram, som sikrer kvaliteten af de indsamlede data.



Figur 1. Målestationer i det atmosfære- og nedbørskemiske måleprogram. På akserne er angivet km i UTM-koordinater (Universal Transverse Mercator Grid).

2.1 Målenet

Målestationer

Det atmosfære- og nedbørskemiske målenet bestod i 1991 af 17 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 1* fremgår det hvilke komponenter, der bestemmes i de indsamlede prøver. Prøveforberedelse samt analysering af de indsamlede prøver udføres af analyselaboratoriet på afdelingen for Forureningskilder og Luftforurening. Af *figur 1* fremgår placeringen af målestationer, hvor der opsamles h.h.v. nedbør (bulk deposition) gasser og aerosoler.

Tabel 1. Komponenter, der bestemmes i nedbørsprøver (opsamlet over ½ måned), og i gas- og aerosolprøver (opsamlet på døgnbasis).

	Nedbørs- prøver	Gas- og aerosol- prøver
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	
Grundstoffer		X

Stationsbeskrivelse

En oversigt over de enkelte stationer er angivet i *tabel 2*. Tabellen har oplysninger om UTM-koordinater (Universal Transverse Mercator Grid), landskabstyper, eventuelle lokale kilder, hvilke prøver der opsamles på lokaliteten, samt tidspunktet for oprettelse af målestationen.

Tabel 2. Målestationer der har været i drift i 1991. Den geografiske placering er angivet i UTM-32-koordinater. En station (*) er startet med gas- og aerosolopsamling medens bulkopsamling først er foretaget fra 870101. En station (♦) er startet som gas- og aerosolopsamling medens bulkopsamling først er foretaget fra 890601

Stationsnavn	UTM-koordinater		Landskabstype	"Lokale" kilder	Opsamlingsudstyr	Oprettelsestidspunkt
	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
Rømø	471	6108	kyst/skov	få	bulk	880101
Lindet	493	6111	skov	landbrug	bulk, gas, aerosol	88061
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>						
Foulum	535	6261	landbrug	landbrug	bulk	870101
Store Jyndeved	508	6084	landbrug	landbrug	bulk	870101
Tystofte	648	6125	landbrug	få	bulk	870101

2.2 Prøveopsamlere

Nedbørsopsamler

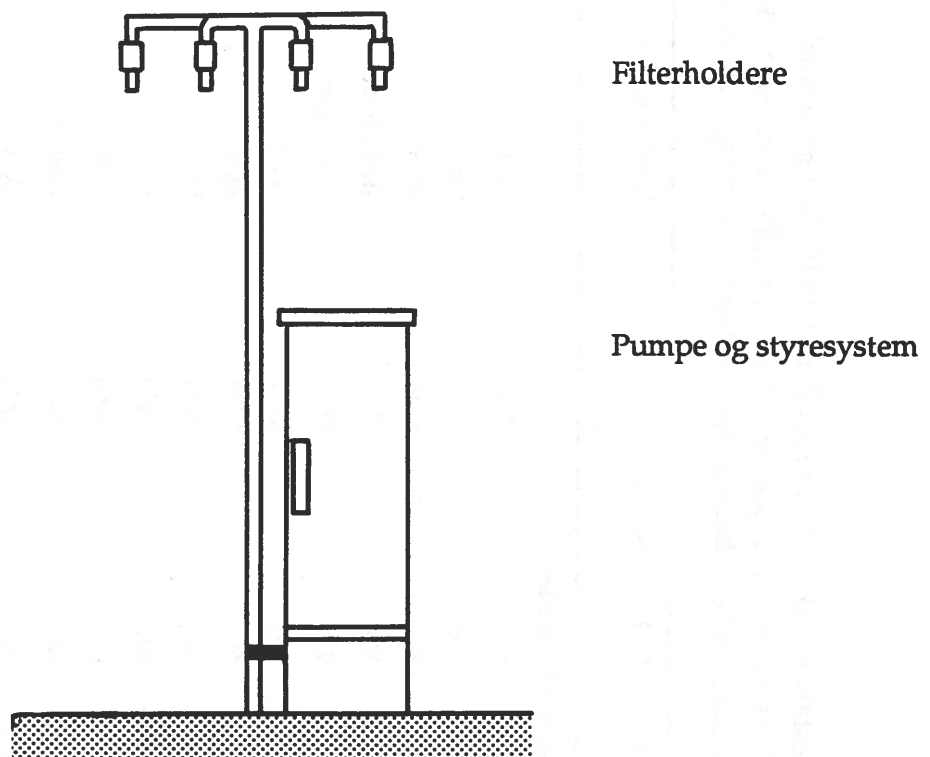
Den anvendte nedbørsopsamler, som er en bulkopsamler, består af en tragt forbundet med en 2 liter flaske. Flasken er ved opsætningen anbragt i en holder, som beskytter prøven mod lyset. Både opsamlingsflasken og tragten er lavet af polyethylen. Tragten, som er produceret af NILU (Norsk Institut for Luftforskning), har et indsamlingsareal på 314 cm², og er udformet således, at der er en 20 cm høj lodret kant; dette gør den velegnet til opsamling af de snemængder, der normalt falder i Danmark. Tragten er endvidere forsynet med et net i tragthalsen (maskevidde mindre end 1 mm) til frafiltrering af eventuelle dyr og blade.

Gas- og aerosolopsamlere

I det atmosfærekemiske måleprogram anvendes to typer opsamlere til opsamling af gasser og aerosoler. Den ene type anvendes til opsamling af nitrogendioxid (NO₂) (beskrevet senere), og den anden type anvendes til opsamling af de øvrige gasser og aerosoler nævnt i tabel 1. Opsamlingen foregår her ved at suge luft igennem 4 papirfiltre monteret successivt i en filterholder.

Prøveopsamler med filterholdere

Prøveopsamleren med filterholdere er designet og fremstillet på DMU. En skitse af prøveopsamleren monteret med filterholdere er vist i figur 2. Prøveopsamleren er normalt fremstillet med plads til 8 filterholdere, og skal med anvendelse af én filterholder per dag tilses og filterholderne udskiftes én gang om ugen.



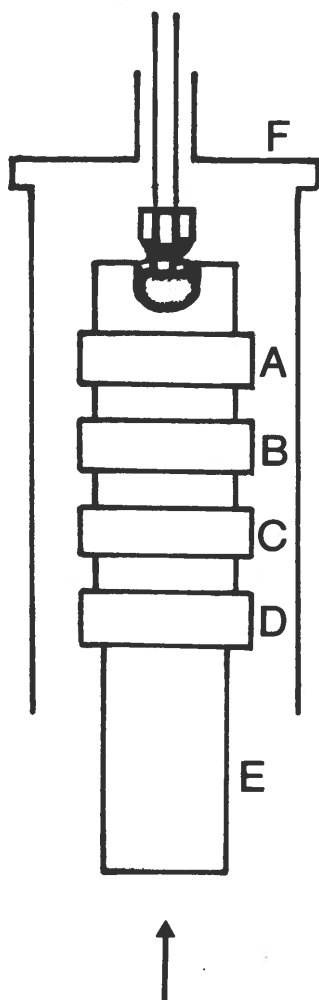
Figur 2. Prøveopsamler monteret med filterholdere, luftindtag i 2,5 m's højde. Opbygningen af en filterholder fremgår af figur 3.

Flowregulering

Flowet reguleres ved hjælp af en flowsensor samt en motorventil, således at der er konstant flow over filtrene i løbet af hele opsamlingsperioden. Der gennemsuges ca. 40 l/min., hvilket med en opsamlingsperiode på 24 timer, svarer til ca. 58 m³ luft/filter. Den aktuelt gennemsugede mængde luft pr. 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.

Filterholder

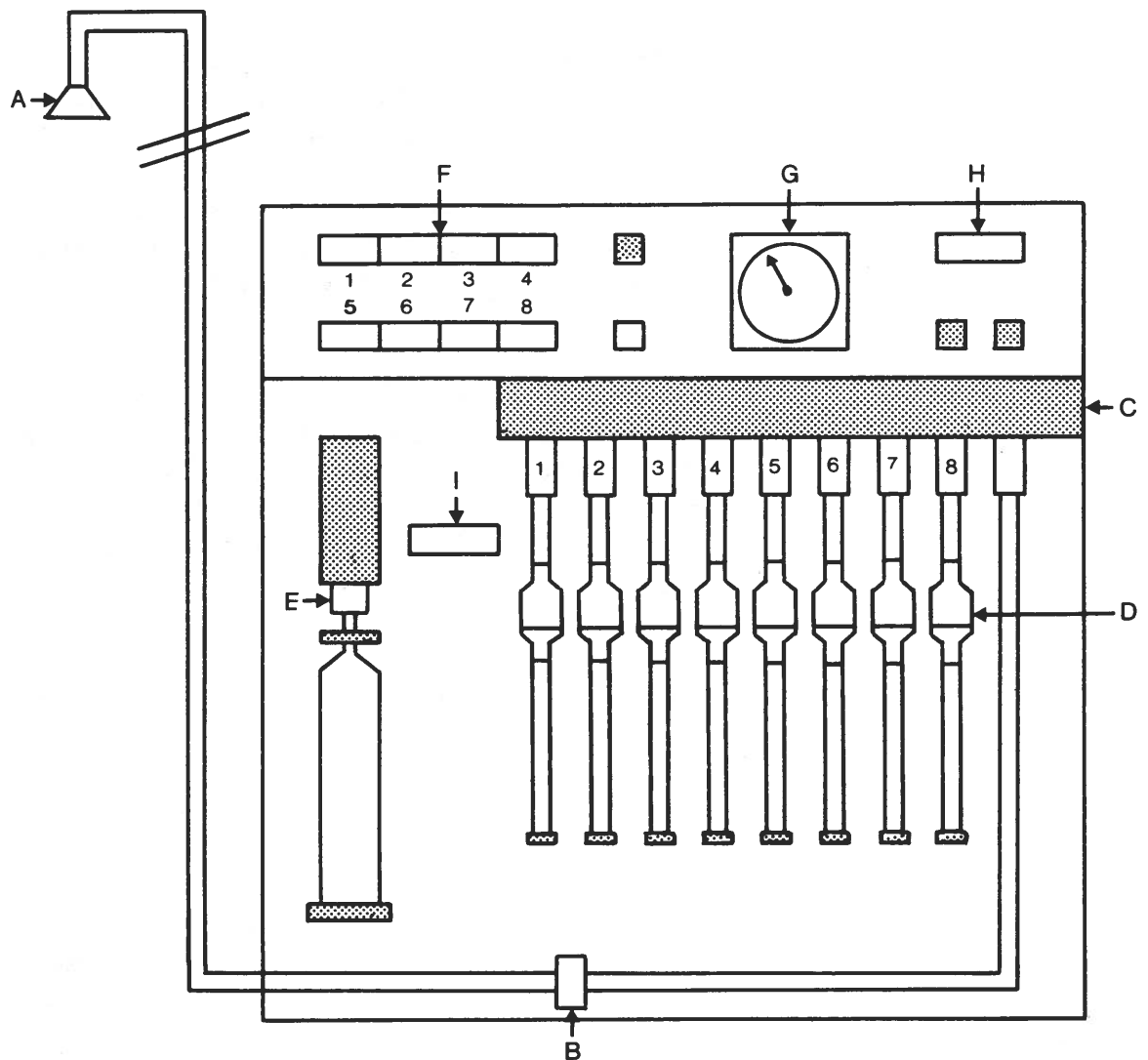
Filterholderen som monteres i prøveopsamleren er konstrueret således, at den samme luftmængde suges gennem et antal filtre monteret i serie efter hinanden, det såkaldte "filter pack" system. Aerosolerne opsamles på det filter luften først passerer, mens gasserne absorberes på efterfølgende imprægnerede filtre (Fuglsang, 1986). I laboratoriet foretages en ekstraktion af de imprægnerede filtre, og det vandige ekstrakt analyseres for den opsamlede komponent. For partikelfiltrets vedkommende udhugges et cirkeludsnit til en PIXE-bestemmelse (se afsnit 2.3), mens den resterende del af filtret ekstraheres og underkastes forskellige analyser. De fundne koncentrationer på filtrene sættes i relation til den registrerede luftmængde, hvorved koncentrationen af de forskellige komponenter i luften kan beregnes. I figur 3 ses opbygningen af en filterholder med angivelse af anvendte imprægneringsvæsker.



- A. Whatman-filter imprægneret med oxalsyre (COOH)₂, opsamler NH₃.
- B. Whatman-filter imprægneret med kaliumhydroxyd (KOH), opsamler SO₂.
- C. Whatman-filter imprægneret med natriumfluorid (NaF), opsamler HNO₃ og SO₂.
- D. Millipore type RA 1,2 µm partikelfilter opsamler partikler. Filtret analyseres for SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ 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.

Figur 3. Opbygning af en filterholder.

<i>Bestemmelse af SO₂</i>	Koncentrationen af svovldioxid (SO ₂) i luften fås som summen af SO ₂ opsamlet på de to filtre imprægneret med henholdsvis kaliumhydroxyd og natriumfluorid.
<i>Bestemmelse af SO₄²⁻</i>	Koncentrationen af sulfat (SO ₄ ²⁻) i luften fås ved analyse af partikelfiltret.
<i>Bestemmelse af total NO₃⁻</i>	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 afgasning fra partikelfiltret (Andersen, Hilbert, 1992). Den her anvendte metode kan derfor kun bruges til en bestemmelse af summen af HNO ₃ og NO ₃ ⁻ , i denne rapport udtrykt som total NO ₃ ⁻ .
<i>Bestemmelse af NH₃ og NH₄⁺</i>	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, men det har vist sig muligt under danske forhold (Andersen, Hovmand, 1992).
<i>NO₂-opsamler</i>	Nitrogendioxid (NO ₂) opsamles på et specialfremstillet glasfilter. Filtret er indesluttet i en glasbeholder, som er forsynet med studse 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. En skitse af prøveopsamleren er vist i figur 4. Prøveopsamleren er bygget til 8 glasfiltre, således at der ved opsamling over et døgn skal skiftes filtre og aflæses tællere én gang om ugen.
<i>Flowindstilling</i>	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 m ³ pr. filter.
<i>Opsamlingsprincip</i>	Det nævnte glasfilter er imprægneret med en opløsning indeholdende kaliumiodid og natriummetaarsenit, således at NO ₂ i indsugningsluften absorberes som nitrit og derefter kan bestemmes på et vandigt ekstrakt af filtret. På baggrund af den målte koncentration på filtret og størrelsen af den gennemsugede luftmængde beregnes koncentrationen af NO ₂ i luften.



Figur 4. NO₂-opsamler monteret med 8 glasfiltre. Det nedadvendte luftindtag A er placeret i ca. 2,5 m's højde.

- | | |
|---------------|--------------------------|
| A: Luftindtag | B: Partikelfilter |
| C: Manifold | D: Glasfiltre |
| E: Blænde | F: Tæller for hver kanal |
| G: Timer | H: Timetæller |
| I: Gasmåler | |

2.3 Analysemetoder

Behandling af nedbørsprøver

Ved modtagelse af nedbørsprøver på DMU, bestemmes nedbørsmængden ved vejning. Observationer vedrørende prøveopsamling og udseende registreres. Nedbørsprøverne opbevares i mørke ved max. 4°C.

Behandling af gas- og aerosolprøver

Ved modtagelse af henholdsvis filterpack- og glasfilterprøver kontrolleres om opsamlingerne har forløbet korrekt. På partikelfiltrene udhugges et afsnit som anvendes til PIXE-analyse (Proton In-

duceret-X-ray-Emissionsanalyse). Den resterende del af partikelfiltret, de øvrige papirfiltre og glasfiltret ekstraheres i vand og opbevares i mørke ved max 4°C.

pH-måling

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

Ionchromatografi

Nitrat (NO_3^-), klorid (Cl^-) og sulfat (SO_4^{2-}) i nedbør analyseres ion-chromatografisk under anvendelse af en Dionex separator-kolonne af mærket AS-3. Samme analysemetode anvendes for SO_2 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 konduktivitésmålingen er temperaturafhængig foretages en termostatering af kolonner og detektor. Koncentrationen af hver komponent beregnes på baggrund af en 5 punkts kalibrering under anvendelse af et 2. grads polynomium.

Spektrofotometri

Salpetersyre (HNO_3) og nitrat (NO_3^-) opsamlet på filtre analyseres som nitrat ved "segmentet flow analysis" princippet. Nitrat reduceres af hydrazin til nitrit med kobber som katalysator. Den dannede nitrit reagerer med sulfanilamid og syre til en diazoniumion, der danner en rød diazoforbindelse med N-(1-naphthyl)ethylendiamin. Den dannede diazoforbindelse måles spektrofotometrisk ved 520 nm. Koncentrationen beregnes på baggrund af en 7 punkts kalibrering under anvendelse af et 3. grads polynomium (måleområde: 0 - 1,0 ppm NO_3^- -N). Ammonium (NH_4^+) i nedbør og hhv. ammoniak (NH_3) og ammonium (NH_4^+) opsamlet på filtre analyseres som ammonium ved hjælp af "segmentet 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. Koncentrationen beregnes på baggrund af en 7 punkts kalibrering under anvendelse af et 1. grads polynomium (måleområde: 0 - 1,5 ppm NH_4^+ -N).

Nitrogendioxid (NO_2) opsamlet på glasfiltre analyseres som nitrit på samme måde som angivet for nitrat, dog uden reduktion med hydrazin (måleområde: 0 - 0,7 ppm NO_2 -N).

Atomabsorptions-spektrofotometri

Natrium (Na^+), kalium (K^+), calcium (Ca^{2+}) og magnesium (Mg^{2+}) i nedbør og natrium, kalium og magnesium fra partikelfiltret analyseres 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 under anvendelse af et 1. grads polynomium.

PIXE

Til bestemmelse af grundstofindholdet i aerosolprøverne bruges Proton Induceret Røntgen Emissions spektroskopi (PIXE) (Johanson, Campell, 1988). Partikelfiltrene fra filterpacken udsættes for beskydning med protoner med energier på 2-3 MeV. Disse meget hurtige protoner kan løsrive nogle af de inderste elektroner i prøvernes atomer. Ved rekombination af de huller, der herved opstår, udsendes røntgenkvanter med energier, som er karakteristiske for de forekommende grundstoffer. Ved at registrere røntgen spektret er det således i princippet muligt at bestemme prøvens indhold af samtlige grundstoffer. I praksis ses dog kun grundstoffer med atomnummer større end 13 (Aluminium).

Med en analysetid på ca. 15 min. pr. prøve nås detektionsgrænser på mellem 0,1 og 100 ng/m³. For de fleste prøver opnås en positiv bestemmelse af ca. 20 grundstoffer (sml. appendix 5 tabel A1).

Detektionsgrænser

Detektionsgrænser for bestemmelse af komponenter i nedbør og i luften er anført i tabel 3. For komponenterne i luften gælder det at detektionsgrænserne er beregnet på baggrund af de opsamlings- og ekstraktionsvolumer, der rutinemæssigt anvendes i det atmosfærekemiske måleprogram.

Tabel 3 Detektionsgrænser for hver komponent bestemt i nedbør og i luften. IC: Ionchromatografi, SFA: "Segmentet Flow Analysis", AAS: Atomabsorptionsspektrometri, pH: pH-meter.

Stof	Metode	Detektionsgrænser	
		Nedbørsprøver mg/l	Gas- og aerosolprøver µg/m ³
Nitrogendioxid, NO ₂ -N	SFA		0,04
Ammonium, NH ₄ ⁺ -N	SFA	0,02	0,007
Ammoniak, NH ₃ -N	SFA		0,007
Nitrat, NO ₃ ⁻ -N	IC	0,01	
Nitrat, NO ₃ ⁻ -N	SFA		0,003
Salpetersyre, HNO ₃ -N	IC		0,003
Sulfat, SO ₄ ²⁻ -S	IC	0,01	0,003
Svovldioxid, SO ₂ -S	IC		0,003
Klorid, Cl ⁻	IC	0,07	
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	ingen	
Grundstoffer	PIXE		0,0001-0,1

2.4 Kvalitetskontrol af data

Prøveopsamling og analyser kontrolleres løbende. Prøveopsamlingsudstyret checkes med jævne mellemrum og analysekontrollen udføres bl.a. ved i analysen at medtage kontrolprøver og med jævne mellemrum referenceprøver.

Nedbørsprøver

Bulkopsamlet nedbør kan være forurenset med organisk materiale, som f.eks. fugleklatte, hvilket vil give forhøjede værdier for pH, K⁺, NH₄⁺ og PO₄²⁻ (Asman, 1982).

For at kunne vurdere en eventuel forurening udfører man 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.

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 en vurdering af de rutinemæssige check, der løbende er udført på opsamlingsudstyret sammenholdt med svovlbestemmelsen udført ved PIXE-analysen. Svovl, som hovedsageligt er langtransporteret, optræder i stort set samme koncentrationer på de forskellige målestationer inden for samme dag (jfr. appendix 4, figur A15). Endvidere vurderes forholdet mellem de enkelte komponenter inden for samme dag. Undertiden kan det derefter være nødvendigt at tage et 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. Til interkalibrering af analysemetoder udsendes stabilt prøvemateriale fra et centralt laboratorium til analyse hos de deltagende laboratorier.

3 Våddeposition af kvælstofforbindelser

Deposition i forbindelse med nedbør kaldes våddeposition. I denne undersøgelse er opsamlingen foretaget med bulkopsamlere, dvs. plasttragte er eksponeret både i våde og tørre perioder. Bulkdepositionen er i denne undersøgelse et udtryk for våddepositionen. Hvis tragten ikke er udsat for stærk vindpåvirkning, vil man ved denne indsamlingsmetode opsamle næsten al nedbør, til gengæld vil tragten, i et vist mål, også opsamle tørdeposition i form af gasser og partikler. Ved hensigtsmæssig placering af opsamlere udgør tørdepositionen i opsamlere mindre end 10% af våddepositionen (Hovmand, 1990). Det afgørende for den valgte indsamlingsmetode er, at den er reproducerbar, således at variation i våddepositionen med hensyn til tid og sted kan dokumenteres. Våddepositionen for NH_4^+ og NO_3^- er rapporteret både som 14 dages værdier og som årsværdier for hver målestation. Endvidere er depositionen for 1991 sat i relation til depositionen for henholdsvis 1989 og 1990.

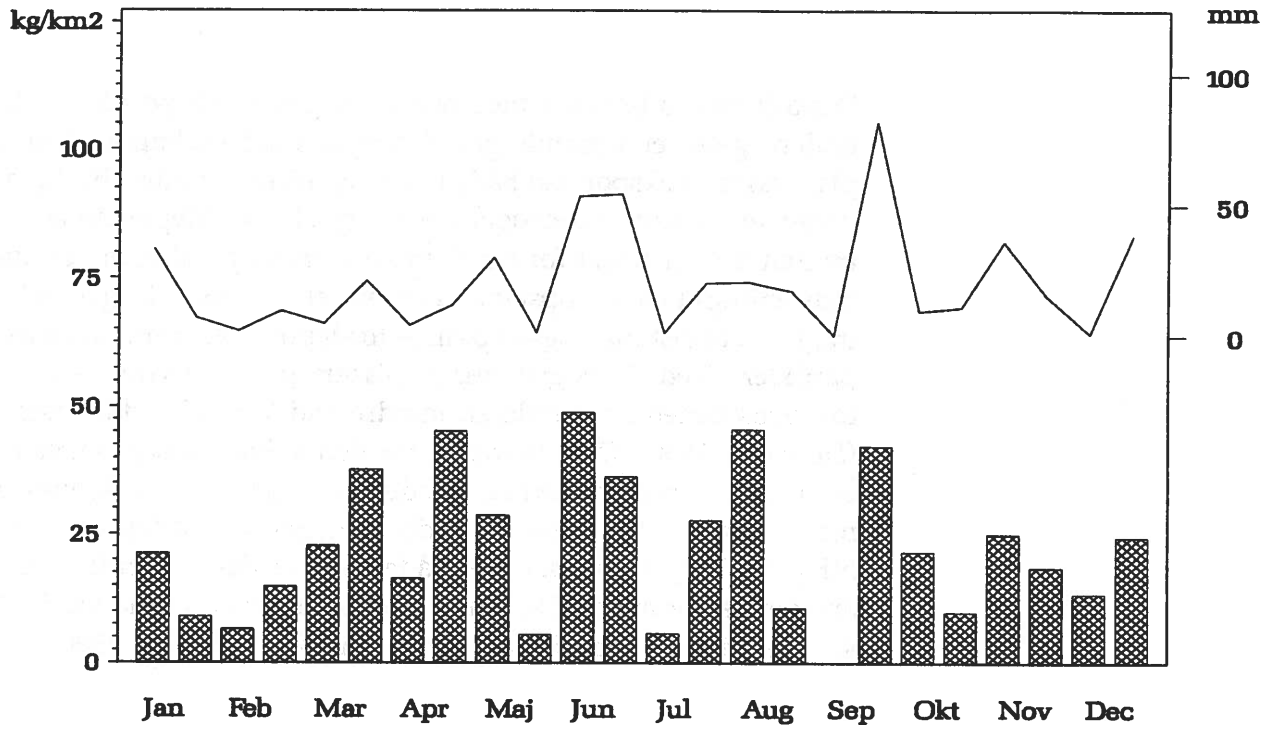
3.1 Våddeposition i 1991

*Ammonium,
halvmånedsværdier*

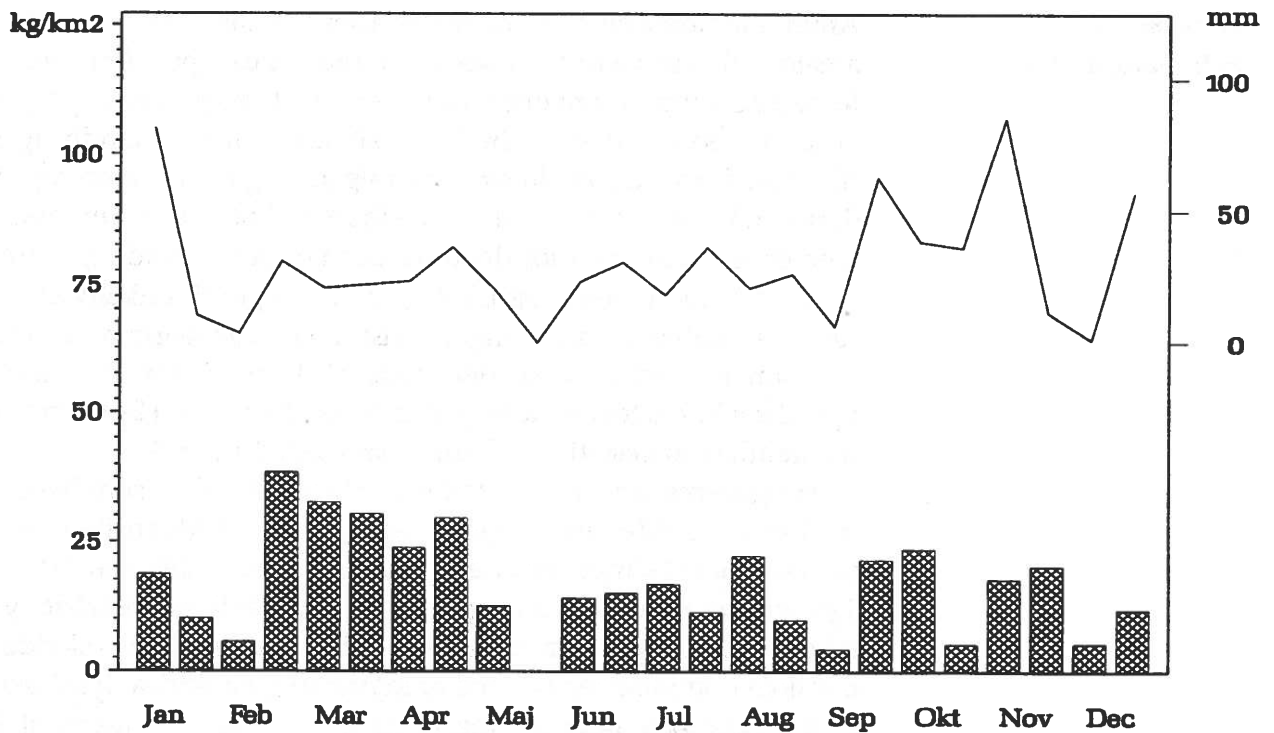
Ammoniumdepositionen på målestationer i eller tæt på landbrugsarealer vil ofte være påvirket af ammoniakdampe, som medfører forhøjede ammoniumkoncentrationer i nedbørsprøverne på grund af tørafsætning i tragten. Bulkdepositions målinger i landbrugsområder med store dyrehold og deraf følgende gylleudbringning, giver derfor ikke et absolut mål for nedbørens indhold af ammonium, men er et relativt mål for depositionen i området. Våddepositionen af NH_4^+ -N for Tystofte og Ulborg er vist i figur 5. Enkeltværdierne for hver halvmånedsmåling er vist i et søjlediagram. I samme diagram er nedbørsmængden målt på hver station vist som en optrukket kurve (bemærk nulpunktsforskydningen). Tilsvarende plot fra samtlige målestationer findes i appendix 1 figur A1.

Af figurene ses, at målestationen Store Jyndevad, som ligger i et landbrugsområde, har højere værdier for våddepositionen end målestationer beliggende uden for landbrugsområdet. Målestationen Tystofte på Sjælland, der også ligger i et landbrugsområde, giver ikke forhøjede ammoniumværdier, hvilket sandsynligvis skyldes, at der ikke i umiddelbar nærhed af målestationen findes dyrehold, og at der ikke sker udbringning af gylle. Det ses endvidere, at høje værdier for våddepositionen i nogen grad falder sammen med store nedbørsmængder, hvorimod der ikke ses en systematisk årstidsvariation.

Tystofte



Ulborg



Figur 5. Søjlediagrammerne viser våddepositionen af ammonium udtrykt i kg kvælstof per km² per halve måned. Nedbørsmængden i mm er vist ved en kurve (bemærk nulpunktsforskydningen).

Nitrat,
halvmånedsværdier

Våddepositionen af NO_3^- for Tystofte og Ulborg er vist i figur 6. Nedbøren er vist på samme måde som i figur 5. Tilsvarende plot fra samtlige målestationer findes i appendix 1 figur A2. Som for NH_4^+ gælder, at høje værdier for våddepositionen ofte falder sammen med store nedbørsmængder, ligesom der heller ikke ses en systematisk årstidsvariation.

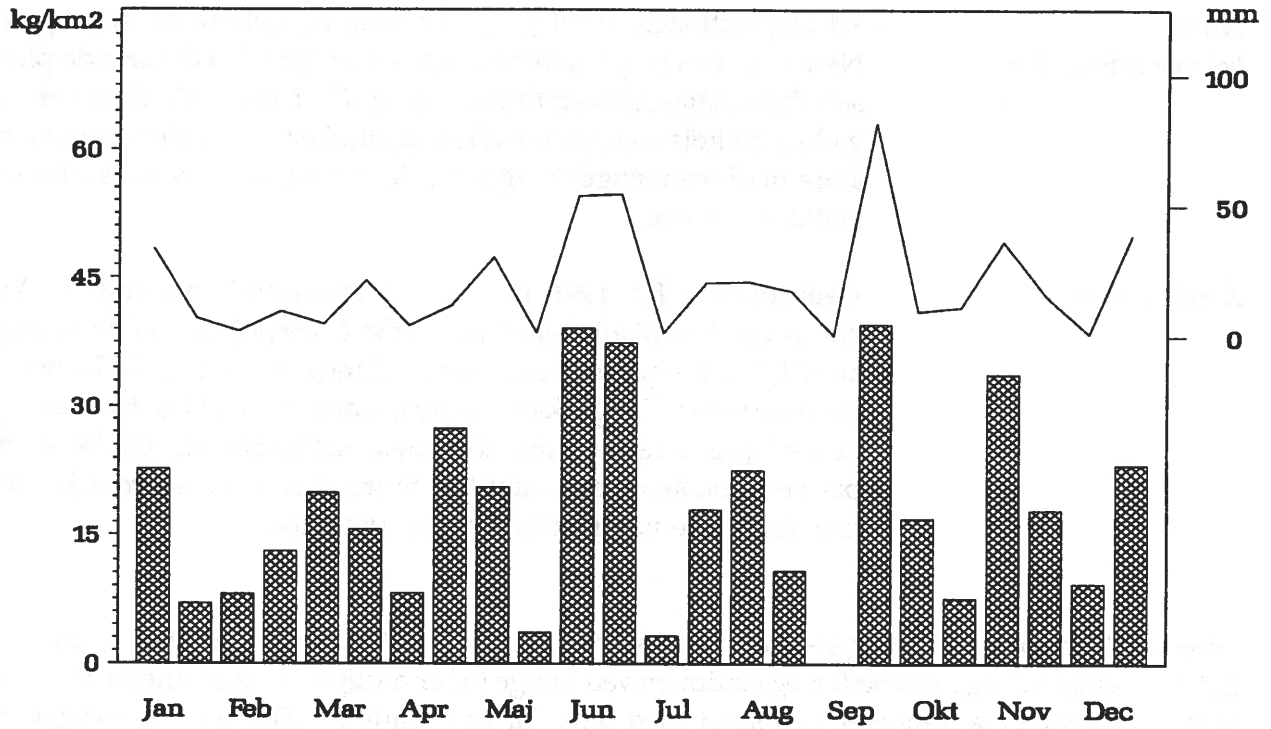
Årsdeposition

Depositionen for 1991 på baggrundsstationer placeret på kyst-, natur- og skovlokaliteter er vist i tabel 4. De højeste våddepositioner af $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ses på målestationerne Tange, Lindet og Keldsnor. For målestationen Tange kan de høje værdier skyldes forurening af nedbørsprøverne med insekter, mens målestationen Lindet, som er placeret i en skov, men kun 500 m fra et stort svineproduktionsanlæg, kan være påvirket af ammoniakdampe.

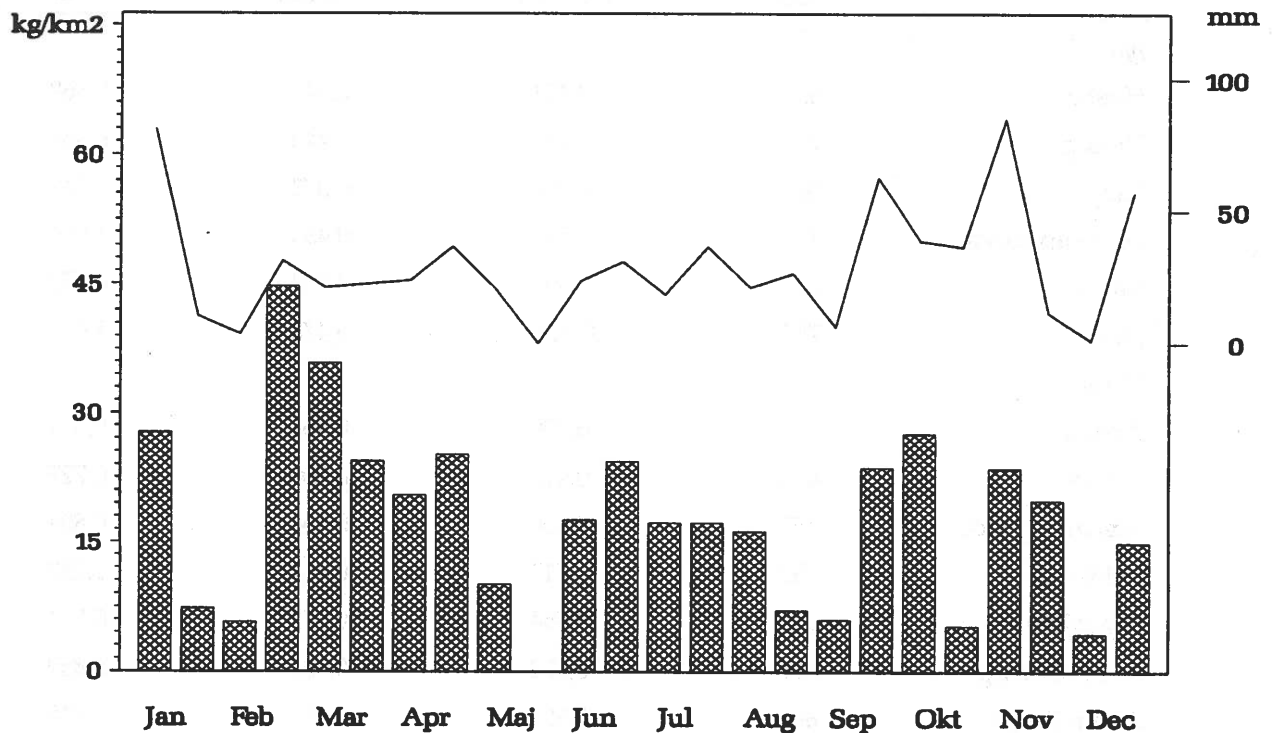
Tabel 4. Våddeposition på kyst-, natur- og skovstationer for 1991. Stationen ved Lindet (*) er påvirket af landbrug i nærheden og stationen ved Tange (Δ) er muligvis kontamineret af insekter. Manglende data fra Tange er suppleret med data fra nabostationen Foulum. Gennemsnittet i parenteser er eksklusiv de to mærkede værdier.

Stationer	Nedbør mm	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ ton/km ²	$\text{NO}_3^-\text{-N}$ ton/km ²	N-sum ton/km ²
<i>Jylland</i>				
Husby	634	0,421	0,447	0,868
Ulborg	737	0,421	0,440	0,861
Tange	569	0,674 Δ	0,373	1,047
Sepstrup Sande	711	0,579	0,435	1,014
Rømø	566	0,392	0,383	0,775
Lindet	755	0,612*	0,478	1,090
<i>Øerne</i>				
Anholt	465	0,308	0,361	0,669
Samsø	465	0,418	0,309	0,727
Sjællands Odde	455	0,408	0,396	0,804
Keldsnor	457	0,617	0,441	1,057
Bagenkop	549	0,554	0,377	0,931
Frederiksborg	711	0,472	0,387	0,859
Almindingen	695	0,557	0,491	1,048
Pedersker	541	0,382	0,343	0,725
Tystofte	477	0,535	0,425	0,960
Gennemsnit	586	0,490 (0,466)	0,406	0,896

Tystofte



Ulborg



Figur 6. Søjlediagrammerne viser våddepositionen af nitrat udtrykt i kg kvælstof per km² per halve måned. Nedbørsmængden i mm er vist ved en kurve (bemærk nulpunktsforskydningen).

Våddeposition
landsgennemsnit

Den gennemsnitlige våddeposition for de 15 baggrundsstationer, er for 1991 beregnet til 0,90 ton uorganisk kvælstof pr. km² heraf 0,49 ton NH₄⁺-N/km², (0,47 ton NH₄⁺-N pr. km² for 13 stationer uden lokal påvirkning) og 0,41 ton NO₃⁻-N pr. km².

Nedbørsmængderne blev i 1991 målt til 586 mm som gennemsnit af de 15 stationer. Nedbørsmængderne på de enkelte stationer vist i *tabel 4* kan sammenholdes med Danmarks Meteorologisk Instituts observationer. DMI's observationer fra 1991 er opsummeret i et plot af nedbørsfordelingen *figur 7*. Sammenligningen viser en god overensstemmelse mellem nedbørsmængder målt på DMU's målestationer og på DMI's mere omfattende målenet.

Geografisk
variation

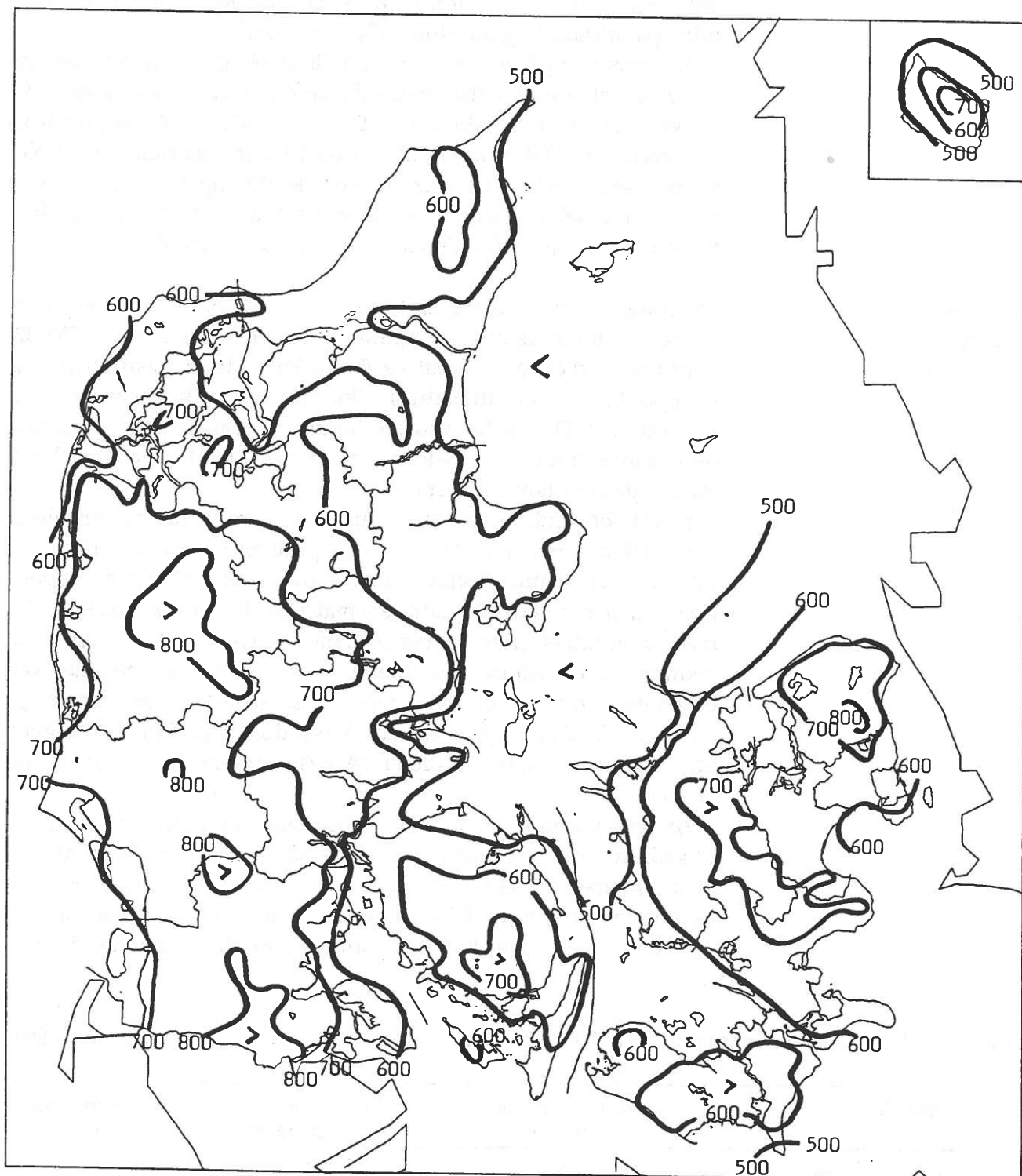
Depositionsværdierne fra *tabel 4* er indført på *figur 8* ved hjælp af et plotte- og interpolations-program. Hvert areal angivet i UTM-32-koordinater dækker et areal på 50x50 km². Hvert kvadrat med et målepunkt (et hovedkvadrat) tilordnes depositions-værdien for målepunktet. De 8 nabokvadrater tillægges i første omgang samme depositions-værdi, hvis kvadraterne er domineret af samme landskabstype som hovedkvadratet.

Hvis nabokvadrater på denne måde får flere værdier interpoleres der imellem dem. Hvis der er to målepunkter i et kvadrat tillægges kvadratet en gennemsnitsværdi. Nabokvadrater tillægges depositions-værdier fra hovedkvadratets målepunkter i overensstemmelse med kvadratets fremherskende landskabstype. Det betyder at nedfaldet i et kvadrat domineret af en landskabstype ikke kan bestemmes, hvis kvadratet er omgivet af målestationer placeret på en anden landskabstype. Fx kan depositions-værdien på Fyn selvfølgelig ikke estimeres ud fra målinger på kyststationer på Langeland og Samsø.

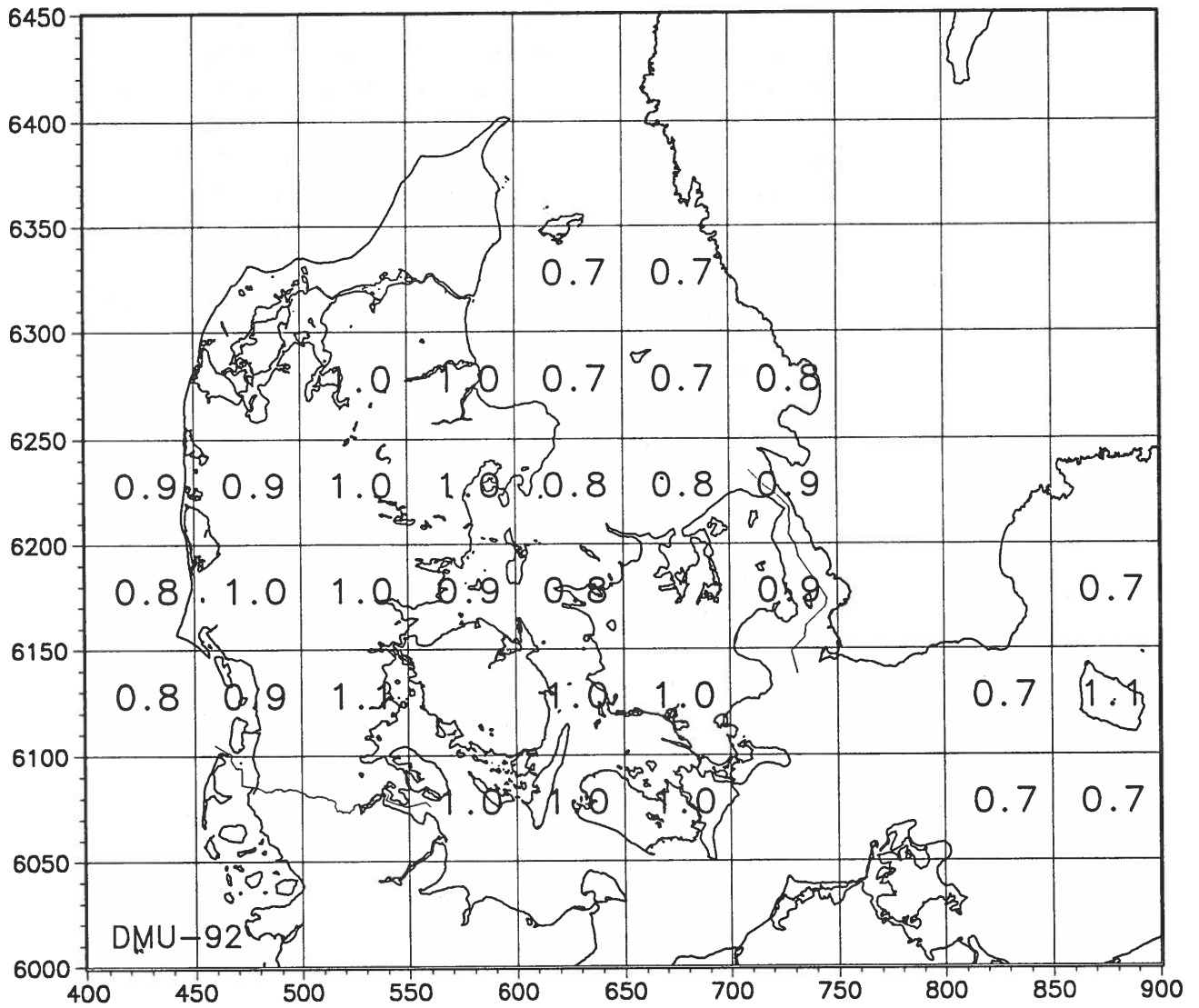
Af *figur 8*, fremgår det, at N-depositionen almindeligvis er lavere i kvadrater, der er domineret af hav- og kystarealer sammenlignet med landarealer. De laveste depositions-værdier ses på Anholt, Samsø og Bornholm. Ud fra de, i kvadraterne opgjorte tal, kan værdier for våddepositionen over hav og kystnære områder estimeres. *Tabel 5*.

Tabel 5. Våddeposition estimeret i UTM-kvadrater ud fra målinger i hovedkvadrater for 1991.

Område	Antal stationer i området	Antal kvadrater i beregningerne	Våddeposition ton N/km ²
Nordsø-kysten	2	3	0,83
Kattegat og det nordlige Storebælt	3	8	0,74 ± 0,07
Storebælt og nordvestlige Østersø	4	6	0,93 ± 0,08
Østersøen ved Bornholm	1	1	0,73



Figur 7. Fordeling af nedbør i 1991. Værdierne er baseret på døgnobservationer fra et stort antal målere (ca. 500 stk) i DMI's målenet. Figuren er produceret af Danmarks Meteorologiske Institut.



Figur 8. Kvælstof-våddepositionen for 1991 på kyst-, skov- og naturarealer, i ton N/km². Værdierne er indlagt i et 50 x 50 km² kvadratnet. Koordinatværdierne angiver km i UTM-nettet.

3.2 Våddepositionen i forhold til 1989 og 1990

Sammenligning mellem 1989, 1990 og 1991

Til nøjere sammenligning mellem målinger i 1989, 1990 og 1991 er der i *tabel 6* og *7* foretaget en stationsvis sammenligning for de stationer, der har været i funktion. Målestationen Lindet er ikke medtaget i denne sammenligning, da en nærliggende ammoniak/ammonium kilde påvirker depositionsresultaterne meget forskelligt fra år til år afhængig af helt lokale forhold.

Tabel 6 viser forholdet mellem de enkelte parametre målt i 1991 med 1989 henholdsvis 1990 som reference år. Hvis forholdet mellem depositionsverdierne målt i to år ikke er forskellig fra 1,0, er der altså ikke sket en ændring i depositionen.

Som tidligere vist (*Hovmand, Grundahl, 1991*) var ændringerne i kvælstofnedfaldet mellem 1989 og 1990 ikke signifikant. Spredningen var størst for ammoniumdepositionen med en svag tendens til mindre ammonium nedfald i 1990 i forhold til 1989.

En sammenligning mellem 1991 og de tidligere år viser, at depositionen på næsten alle stationerne er mindre i 1991 end i 1989 og 1990. Bedømt ud fra Fishers t-test (*Fisher, 1957*) var gennemsnitsdepositionen af både ammonium og nitrat (*tabel 6*) lavere i 1991 end i både 1989 og 1990. For ammonium var forskellien mellem 1990 og 1991 signifikant på 98% niveauet, mens den i de øvrige tilfælde var signifikant over 99% niveauet. Den totale våddeposition af kvælstof (*tabel 7*) var følgelig også signifikant lavere (over 99% niveauet) i 1991 end i de to foregående år. Det ses, at der ikke er nogen umiddelbar sammenhæng med nedbørsmængden, der var lavest i 1990, mens der ikke var signifikant forskel mellem 1989 og 1991.

Den geografiske variation af kvælstofdepositionen var i 1991 (*figur 8*) større end i 1990 (*Hovmand, Grundahl, 1991*).

Table 6. Våddepositionen af ammonium og nitrat for 1991 i forhold til tilsvarende værdier for 1989 og 1990.

	Ammonium		Nitrat	
	1991/1989	1991/1990	1991/1989	1991/1990
Husby	0,92	1,04	0,86	0,93
Ulborg	0,86	0,87	0,92	0,96
Rabis/Sepstrup Sande	1,09	0,90	0,93	0,96
Rømø	0,77	0,77	0,78	0,76
Anholt	0,67	0,73	0,78	0,81
Samsø	0,72	1,00	0,72	0,74
Sjællands Odde	0,70	0,77	0,84	0,82
Frederiksborg	0,86	0,97	0,86	0,88
Tystofte		1,04		1,03
Keldsnor		1,14		1,00
Bagenkop		0,93		0,86
Almindingen		0,76		0,90
Pedersker		0,84		0,90
Gennemsnit	0,82±0,14	0,90±0,13	0,84±0,07	0,89±0,08

Table 7. Nedbørsmængde og den samlede våddeposition af ammonium og nitrat for 1991 i forhold til tilsvarende værdier for 1989 og 1990.

	Nedbørsmængde		Ammonium + Nitrat	
	1991/1989	1991/1990	1991/1989	1991/1990
Husby	1,01	0,81	0,89	0,98
Ulborg	1,01	0,73	0,89	0,91
Rabis/Sepstrup Sande	1,09	0,79	1,01	0,92
Rømø	0,95	0,66	0,78	0,77
Anholt	1,02	0,78	0,73	0,77
Samsø	0,95	0,85	0,72	0,87
Sjællands Odde	1,01	0,84	0,77	0,79
Frederiksborg	1,13	0,98	0,86	0,93
Tystofte		0,87		1,04
Keldsnor		0,89		1,08
Bagenkop		0,84		0,90
Almindingen		1,05		0,82
Pedersker		1,09		0,87
Gennemsnit	1,02±0,07	0,86±0,12	0,83±0,10	0,90±0,10

4 Tørdeposition af kvælstofforbindelser

Tørdepositionen lader sig ikke direkte bestemme ud fra de målte koncentrationer. Måling af atmosfærens indhold af kvælstofforbindelser som nitrogendioxid, ammoniak, ammoniumpartikler og nitratpartikler er en forudsætning for beregning af tørdepositionen under anvendelse af oplysninger om tørdepositionshastigheder for de enkelte komponenter. Tørdepositionshastigheder bestemmes dels ud fra feltforsøg, dels ud fra modelberegninger.

4.1 Gas- og aerosolkoncentrationer

Nitrogendioxid

Nitrogendioxid (NO_2) skyldes især emission fra biler og kraftværker, en stor andel i baggrundsområder, er fjerntransporteret.

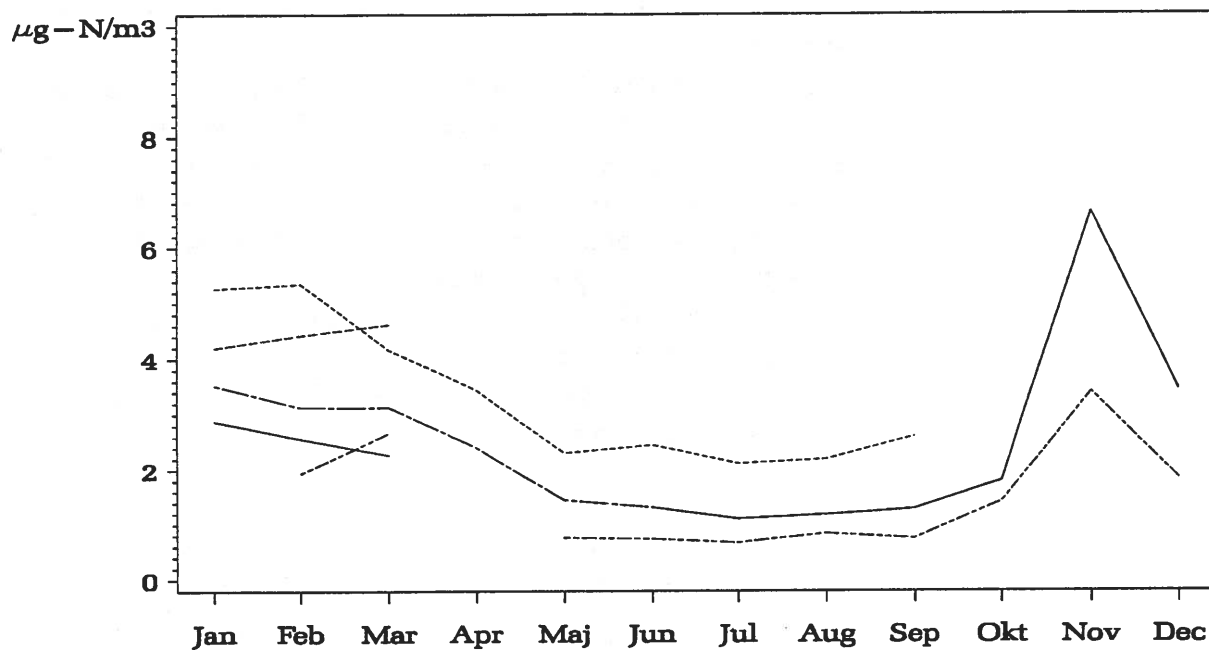
NO_2 omdannes til salpetersyre og andre nitratforbindelser i atmosfæren med en omdannelseshastighed på 3% i timen (Zlatev, Christensen, 1989). Atmosfærisk NO_2 kan også afsættes på overflader. Denne fjernelsesmekanisme er ikke særlig vigtig over havet; over land derimod fjernes en del NO_2 ved optagelse gennem planternes stomata (spalteåbninger).

Måling af NO_2 -koncentrationer er i løbet af 1991 reduceret til målestationerne Ulborg og Anholt. Målingerne er foretaget på døgnbasis. De beregnede månedsmiddelværdier er vist i figur 9, mens resultaterne af døgnmålingerne er vist i appendix 2, figur A5. Af figur A5 og 9 ses, at koncentrationerne varierer tilnærmelsesvis parallelt. Da der kun er målt NO_2 -koncentrationer på målestationen Keldsnor i 2 måneder, og da der på denne målestation de tidligere år er fundet højere værdier end på de andre målestationer, har det været nødvendigt at estimere en årsmiddelværdi. Dette er gjort ud fra tidligere års sammenligninger, hvor NO_2 -koncentrationen på Keldsnor i middel ligger 1,4 gange højere end den gennemsnitlige NO_2 -koncentration på Anholt. De højeste værdier måles i vintermånederne november, december, januar og februar. I disse måneder må depositions- og omsætningshastigheden for NO_2 anses for lav. Koncentrationen er markant lavest i juni, juli og august.

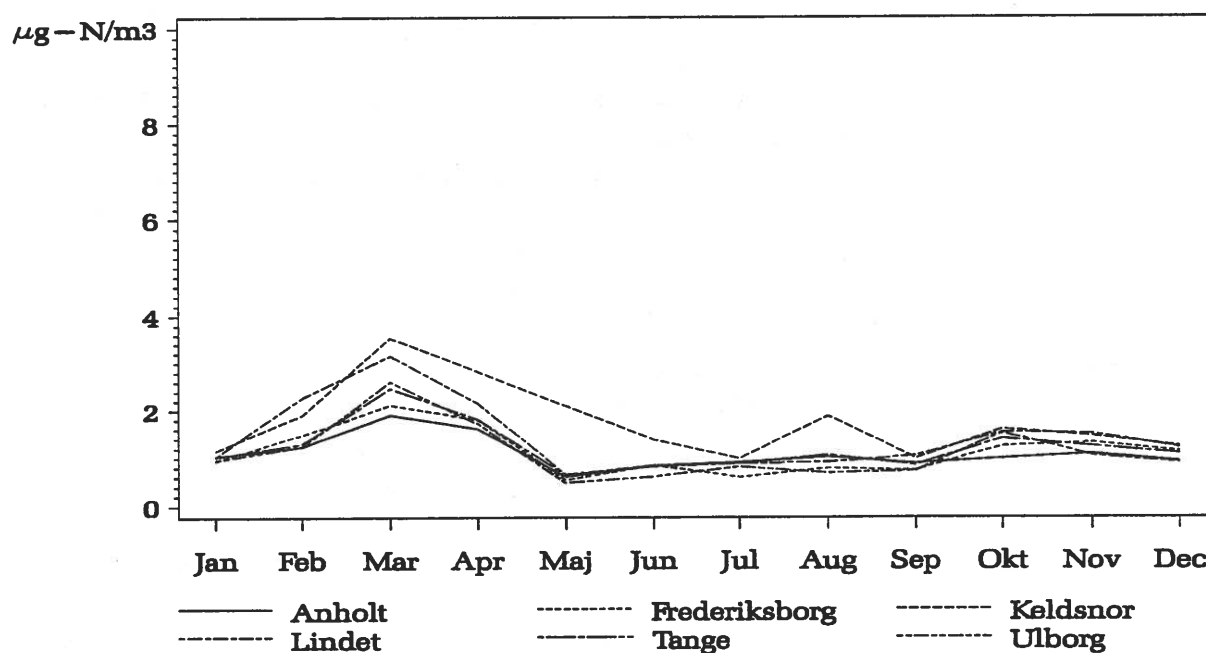
Sum af nitrat og salpetersyre

Salpetersyre (HNO_3) dannet fra NO_2 har en meget større depositions- og omsætningshastighed end NO_2 ; det er derfor meget vigtigt for vurderingen af kvælstoftilførslen fra disse forbindelser at kende HNO_3 -koncentrationen i atmosfæren og dens geografiske og tidsmæssige variation. Den metode, der anvendes i det atmosfærekemiske måleprogram til opsamling af HNO_3 og NO_3^- , er som nævnt i afsnit 2.2 ikke egnet til bestemmelse af koncentrationen af HNO_3 . Derfor kendes kun summen af nitrat- og salpetersyrekoncentrationen. Den er målt på døgnbasis og beregnede månedsmiddelværdier er vist i figur 9. De oprindelige døgnmålinger er vist i appendix 2, figur A6. Koncentrationerne målt på de forskellige stationer følger hinanden over året. De højeste niveauer ses i marts, april og oktober.

NO₂



NO₃



Figur 9. Årsvariationen i 1991 af koncentrationen af NO₂ og total NO₃⁻, afbildet som månedsmiddelværdier.

Ammoniak i atmosfæren stammer fra afdampning fra biologisk materiale. Set på landsplan kan mere end 90% henføres til husdyrbrug, hvor der ved udbringning af gylle emitteres store mængder ammoniak.

Plot over koncentrationen af NH_3 og NH_4^+ på døgnbasis er for 6 målestationer for 1. kvartal vist i figur 10. Tilsvarende plot for hele året er vist i appendix 2 figur A3 og A4. Beregnede månedsmiddelværdier for koncentrationen af NH_3 og NH_4^+ er vist i figur 11. Figurerne viser, at ammoniakkoncentrationen i atmosfæren varierer både tidsmæssigt og geografisk mere end de andre kvælstofforbindelser. Ammoniakkoncentrationen er størst i den varme årstid med absolutte maxima forår og efterår, hvor gylleudbringningen sker. Ammoniakemissionen fra de modne afgrøder medvirker muligvis også til at forhøje niveauerne i efteråret. For ammonium gælder det, at koncentrationen målt på de forskellige stationer følger hinanden over året. Den sydligste målestation, Keldsnor måler de højeste koncentrationer, mens Anholt og Ulborg ligger lavest. Der er på alle stationer, et maximum i marts og april (figur 11).

Da ammoniak omdannes til ammonium og ammoniaks depositions-hastighed til overflader er stor, falder koncentrationen i atmosfæren hurtigt med afstanden fra kilden (Asman et al., 1989). Dette forhold gør det meget vanskeligt at bestemme et regionalt gennemsnit for ammoniakkoncentrationen ud fra stationsmålingerne. Det er også et spørgsmål om bestemmelse af ammoniakkoncentrationen og depositionen over et område overhovedet har nogen mening, når området som f.eks. landbrugsområder er nettoemitterende, det vil sige at emissionen overstiger depositionen.

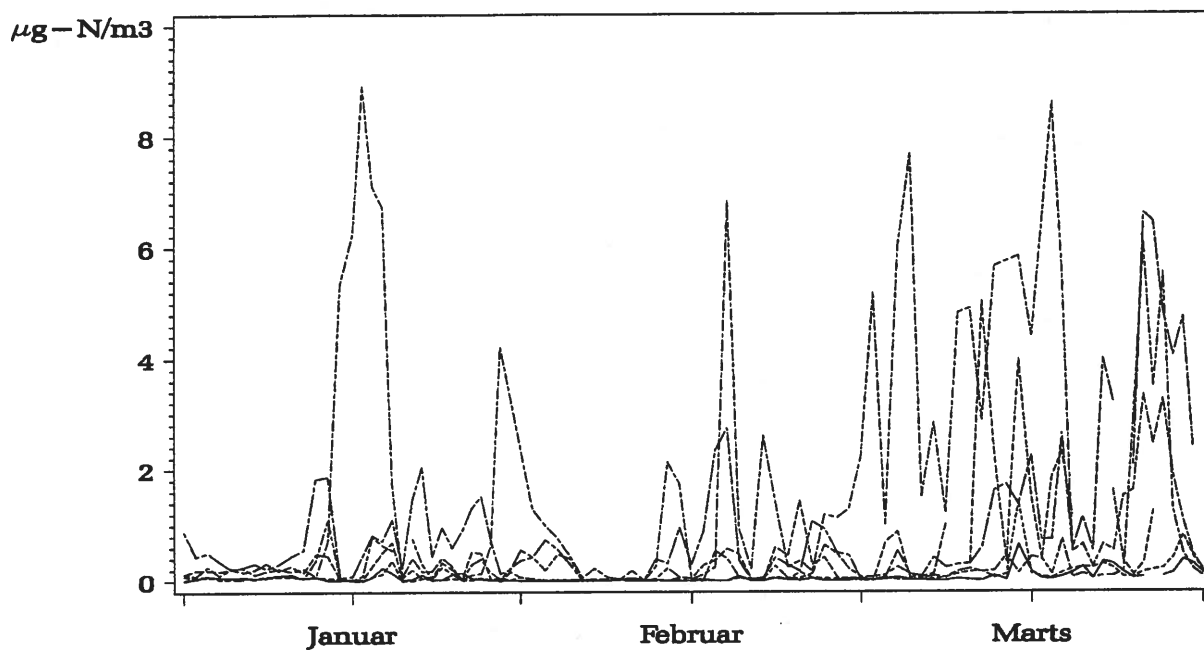
I det atmosfærekemiske måleprogram er gas- og aerosolmålestationerne derfor placeret i skov- og naturområder. I disse områder er der en netto tørdeposition d.v.s. tørdepositionen er større end emissionen. Herefter vil alle koncentrationsmålinger i princippet kunne omregnes til depositions-målinger, hvis man kender tørdepositions-hastigheden i måleperioden (se nærmere herom i afsnit 4.2).

Årsgennemsnit

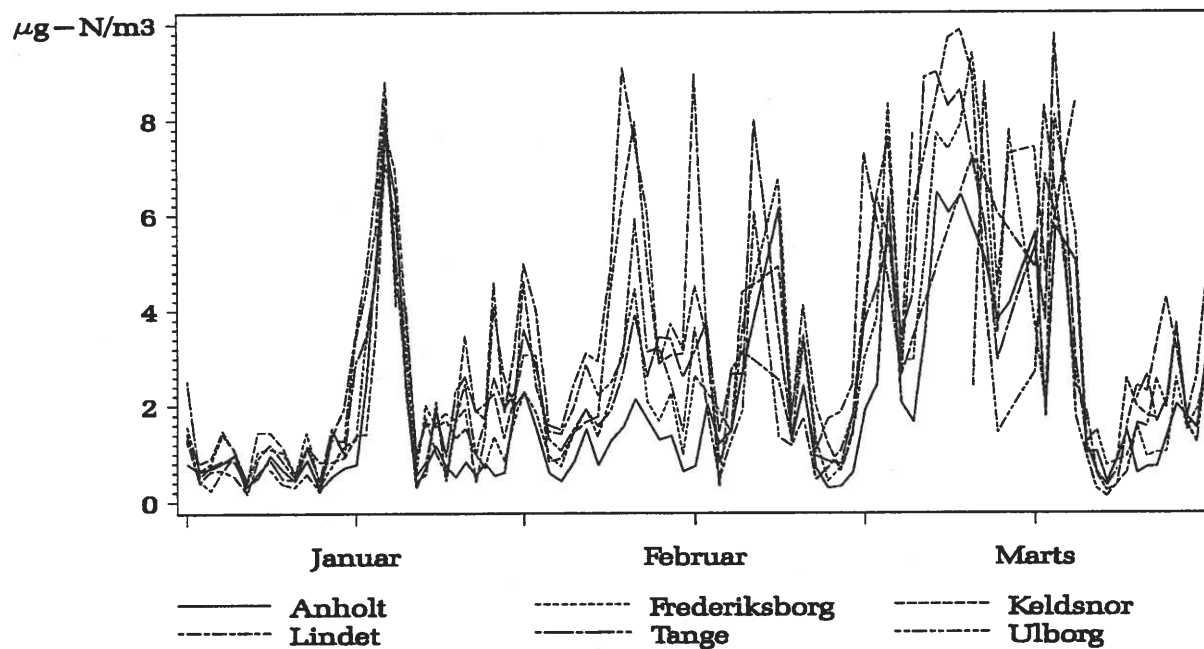
Af tabel 8 fremgår det, at variationer i årsgennemsnittet mellem de enkelte stationer er ringe for de partikulært bundne kvælstofforbindelser såsom NH_4^+ og total NO_3^- . Variationen for de gasformige forbindelser er betydelig større, især for ammoniak, der har lokal oprindelse. Gasformig salpetersyre udgør en mindre andel af total nitrat, forholdet mellem NO_3^- og HNO_3 i atmosfæren er undersøgt (Andersen, Hilbert, 1992).

Den kummulerede hyppighed af de målte koncentrationer i 1991 af en række kvælstofholdige gasser er vist i appendix figur A7, A8 og A9. Værdierne på y-aksen angiver hvor stor en procentdel af målingerne, der er lig med eller mindre end den tilhørende x-værdi (bemærk at x-aksen er logaritmisk). Median koncentrationen kan aflæses fra kurven for y-værdien lig 50%.

NH₃

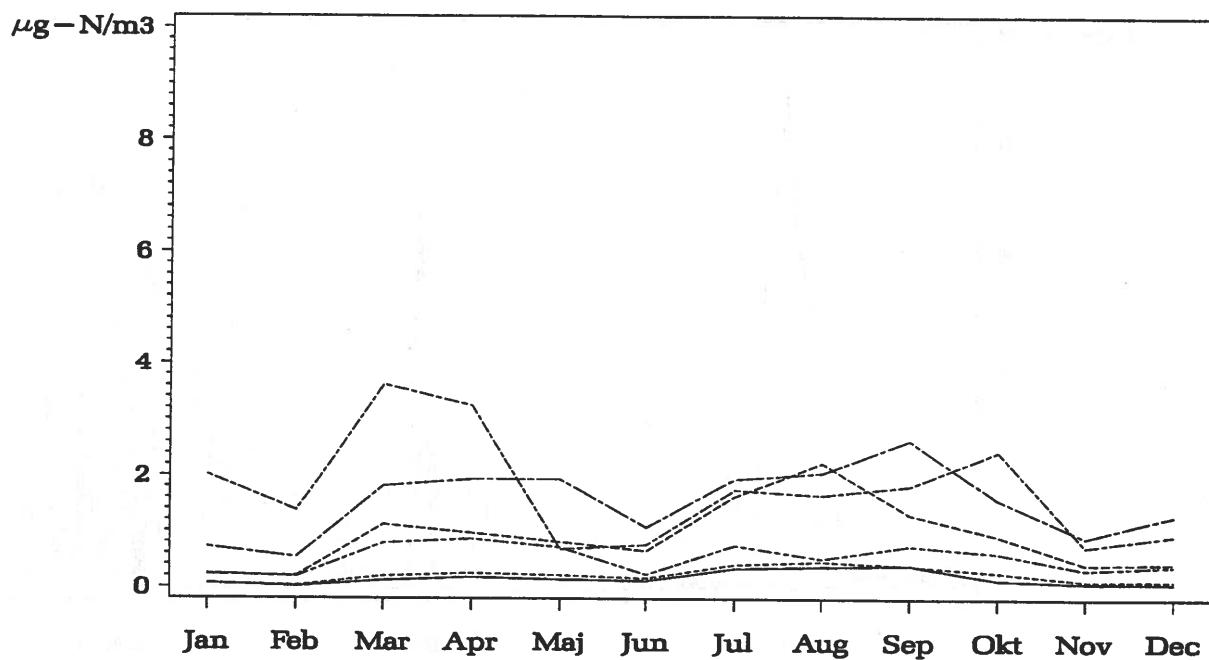


NH₄

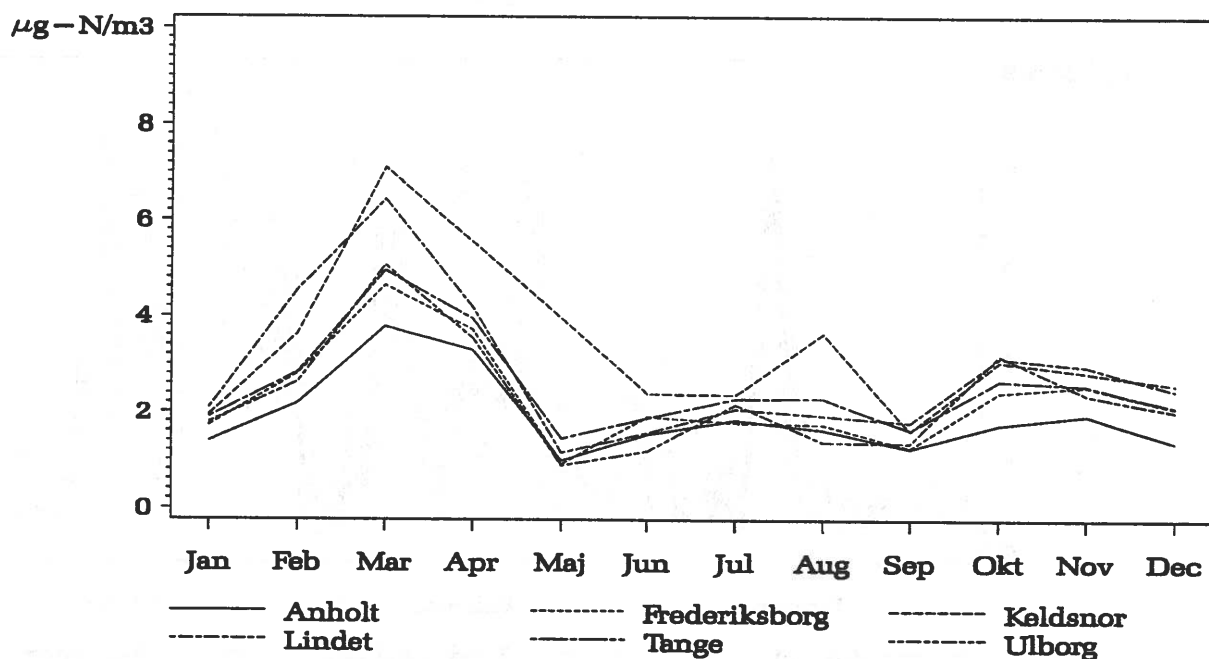


Figur 10. Døgnværdier i 1. kvartal af 1991 for NH₃ og NH₄⁺ for 6 stationer. Enhed µg N/m³.

NH₃



NH₄



Figur 11. Årsvariationen i 1991 af koncentrationen af NH₃ og NH₄⁺, afbildet som månedsmiddelværdier.

Table 8. Den atmosfæriske koncentration af nogle kvælstofforbindelser målt på 6 danske målestationer i 1991, beregnet som årgennemsnit af alle måledøgn. - ingen målinger, * ingen målinger efter september 1991. Enhed $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

	Årgennemsnit af døgnmålinger i 1991			
	$\text{NH}_3\text{-N}$	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	total $\text{NO}_3^-\text{-N}$
Ulborg	0,53	2,3	1,6	1,11
Tange	1,53	2,5	-	1,22
Anholt	0,17	1,9	2,4	1,08
Frederiksborg	0,22	2,3	3,2*	1,12
Lindet	1,74	2,8	-	1,42
Keldsnor	0,81	2,8	-	1,48
Gennemsnit	0,83	2,4	2,4	1,24

4.2 Tørdeposition; måling og beregning

Beregning af tørdepositionen af en gas- eller aerosol kræver kendskab til koncentration og depositions-hastighed for de pågældende stoffer. Som vist i forrige afsnit varierer koncentrationen fra døgn til døgn, for de fleste forbindelser sandsynligvis fra time til time. Der er al mulig grund til at antage at også depositions-hastigheden varierer med tiden. Vores viden om depositions-hastigheder er imidlertid meget sparsom; tørdepositions-hastigheden for et stof varierer således ikke blot med tiden, men er også forskellig over land og over vand.

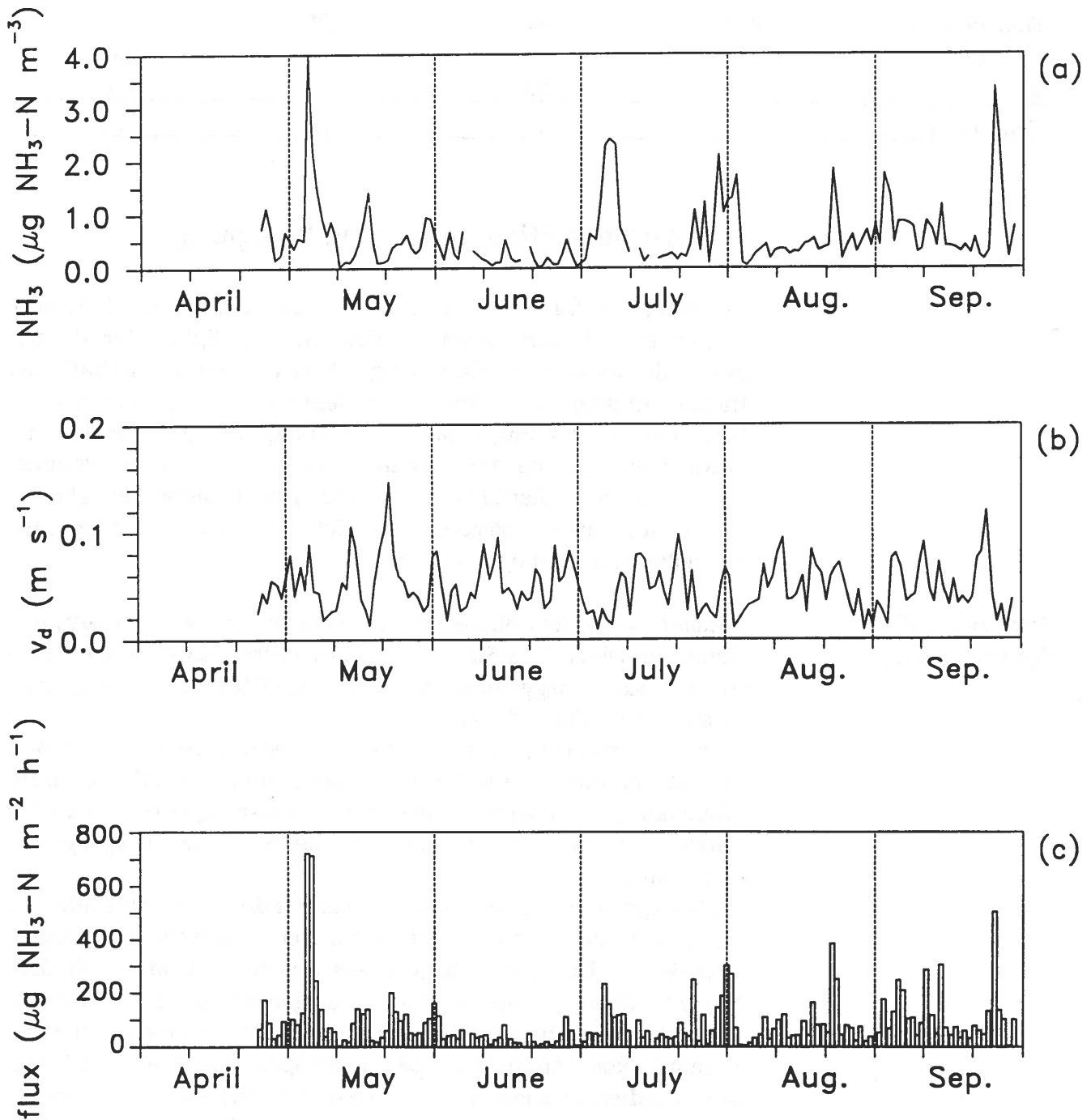
Bestemmelse af depositions-hastighed

Bestemmelse af depositions-hastigheder er gennemført over hav i forskningsprojektet "Hav 90" og over skov i forskningsprojektet "Ion-balance i skov". Begge projekter er udført af DMU i samarbejde med Risø's Meteorologiafdeling.

Depositions-hastigheder er i begge projekter bestemt ved den såkaldte 'gradient metode', hvor koncentrationerne måles samtidig i flere højder. Målingernes tidsmæssige opløsning er tre timer eller mindre i modsætning til Det Atmosfærekemiske måleprogram's døgnmålinger.

Målinger af ammoniak over skov viste at depositions-hastigheden ikke er konstant, men er en funktion af den atmosfæriske turbulens over skoven. Denne turbulens er især bestemt af vindhastigheden. Nogle af undersøgelsens resultater fremgår af figur 12. Den øverste kurve (a) viser døgnværdier i den pågældende sommerperiode for ammoniak-koncentrationen på overvågningsstationen Ulborg. Døgnværdierne varierer mellem 0,05 og $4 \mu\text{g NH}_3\text{-N}/\text{m}^3$. Kurven (b) viser døgnmiddelværdier for depositions-hastigheder beregnet ud fra meteorologiske målinger og den empiriske fundne sammenhæng mellem depositions-hastighed og atmosfærisk turbulens på den pågældende lokalitet. Det fremgår, at depositions-hastighederne

varierer mellem 1 og 15 cm/sek med en gennemsnitlig depositions­hastighed for perioden maj til december 1991 på 4,5 cm/sek. Af figur 12 ses, at en stor depositions­hastighed ofte ses samtidig med en lav ammoniak­koncentration. Tørdepositionen bestemmes som produktet af koncentrationen og depositions­hastigheden. Disse parametres modsatrettede variationer betyder derfor, at en midling over længerevarende perioder giver øget mulighed for fejlestimer.



Figur 12. Ammoniakmålinger på målestation Ulborg 1990. a) NH₃-koncentration på døgnbasis, b) NH₃ depositions­hastighed som funktion af tiden, c) NH₃-tørdeposition på døgnbasis. Reproduceret efter Andersen et al, 1992.

Bestemmelse af depositions-hastigheder over land og hav for de forskellige gasser og partikler er endnu på et indledende stadium. Der skal i denne rapport ikke gøres yderligere rede for tørdepositionen over land, idet dette ikke umiddelbart påvirker vandmiljøplanens kvælstofbudget. Kvælstofdepositionen på havet har derimod en direkte virkning på havets kvælstofbudget. I det efterfølgende vil beregning af tørdepositionen udelukkende omfatte forholdene på havet. Måling af depositions-hastigheder over hav er som tidligere nævnt utilstrækkeligt undersøgt. De depositions-hastigheder, der anvendes her bygger dels på modelberegninger, dels på erfaringer af målinger over land (Asman, 1992).

Depositions-hastigheder

Til estimering over hav er følgende gennemsnitsværdier for tørdepositions-hastigheder anvendt:

Ammoniumpartikler	0,1 cm/sek
Nitratpartikler og salpetersyre	0,3 cm/sek
Ammoniakgas	0,5 cm/sek
Nitrogendioxid	0,05 cm/sek

Tørdepositions-hastigheden for summen af nitratpartikler og salpetersyre er et vægtet gennemsnit af de to forbindelsers depositions-hastigheder.

Tørdeposition over hav

Til beregning af den gennemsnitlige tørdeposition over havet er der anvendt gas- og aerosolkoncentrationer fra målestationerne Keldsnor og Anholt. For målestationen på Keldsnor er koncentrationer, der stammer fra dage med vind fra de to vestlige sektorer (180° - 360°), sorteret fra, da der kan være bidrag fra lokale kilder (jfr. figur 18, side 52). For koncentrationen af NO₂ på målestationen Keldsnor anvendes en estimeret værdi som nævnt i afsnit 4.1. På grundlag af de forannævnte depositions-hastigheder og de målte koncentrationer (estimeret for NO₂), er kvælstoftørdepositionen på de to målestationer beregnet; resultaterne er vist i tabel 9. På baggrund heraf opgives tørdepositionen af kvælstof for 1991 til havet til ca. 0,2 - 0,4 ton N/km². Den relative usikkerhed vurderes til 50%.

Tabel 9. Estimerede tørdepositions-værdier over hav ud fra målinger på Anholt og Keldsnor og de ovenfor viste tørdepositions-hastigheder. * Til beregninger for NH₃ er kun anvendt måleperioder med vind fra havet. ** Tørdepositionen på Keldsnor er på basis af 10 måneders målinger

Kvælstofforbindelser	Gas- og aerosol-koncentrationer µg N/m ³		Estimeret tørdeposition ton N/km ² , år	
	Anholt	Keldsnor**	Anholt	Keldsnor
Stationer				
NH ₄ ⁺ -part.	1,9	2,8	0,06	0,09
NO ₃ ⁻ -total	1,1	1,5	0,10	0,14
NH ₃ -gas *	0,17	0,46	0,03	0,07
NO ₂ -gas	2,4	3,4	0,04	0,05
Sum af N-tørdeposition			0,23	0,35

5 Deposition af kvælstofforbindelser på hav

Til estimering af den samlede atmosfæriske deposition af kvælstofforbindelser på hav er anvendt målte våddepositionsverdier fra kyst- og ø-placerede målestationer. Til våddepositionen lægges den beregnede tørdeposition. Tørdepositionen beregnes ud fra målinger fra to kystplacerede målestationer, idet der anvendes konstante tørdepositions-hastigheder.

5.1 Våd- og tørdeposition

Årsværdier

Den samlede våd- og tørdeposition til de indre danske farvande fra Læsø til Fehmersund, er ifølge de her beskrevne målinger og beregninger $1,10 \pm 0,16$ ton N pr. km^2 for året 1991. Gennemsnitsdepositionen dækker over en geografisk variation hvor våd- og tørdepositionen for 1991 i Kattegat og det nordlige Storebælt er $0,97 \pm 0,13$ ton N per km^2 , og i det sydlige Storebælt og Vestlige Østersø er $1,28 \pm 0,19$ ton N per km^2 . Usikkerheden på estimatet skyldes især usikkerheden på bestemmelsen af tørdepositionen, der er sat til $\pm 50\%$.

Estimatet for våddepositionen over de indre danske farvande i 1991 er $0,82$ ton N/ km^2 eller ca. 12% mindre end for 1990. Estimatet for tørdepositionen er $0,28$ ton N/ km^2 eller 13 % mere end for 1990. Men 1991 estimatet kan ikke helt sammenlignes med estimatet for 1990, idet der i 1991 både er anvendt ammoniakmålinger fra Keldsnor og Anholt i modsætning til 1990, hvor der kun blev anvendt ammoniakmålinger fra Anholt.

Den samlede våd- og tørdeposition til de indre danske farvande blev for 1990 opgjort til $1,18 \pm 0,13$ ton N/ km^2 og er således ikke signifikant forskellig fra opgørelsen for 1991.

5.2 Årstidsvariation

Årstidsvariation af kvælstofdeposition

Det kvælstof, der tilføres de forskellige økosystemer med det atmosfæriske nedfald, vil i planternes vækstperiode umiddelbart blive optaget af disse. Det gælder også for phytoplankton i hav og søer. Det er derfor, set i relation til økosystemerne, vigtigt at vide på hvilket tidspunkt kvælstofdepositionen er størst.

Tabel 10 viser variationen over året af kvælstofdepositionen på Kattegat baseret på våd- og tørdepositions-målinger fra Anholt. *Tabel 11* viser kvælstofdepositionen for det nordlige og centrale Storebælt. Våddepositionen er målt på Sjællands Odde og Samsø, mens tørdepositionen er estimeret ud fra målinger på Anholt og Keldsnor. *Tabel 12* viser kvælstofdepositionen for det sydlige Storebælt og den vestlige Østersø baseret på våddeposition målt på Keldsnor,

Bagenkop og Tystofte, mens tørdepositionen er estimeret ud fra målinger på Keldsnor og for april og maj ud fra målinger på nabostationer.

Tørdepositionen er beregnet på grundlag af målte koncentrationer af kvælstofforbindelser. Disse beregninger er noget usikre, da depositions hastighederne, som nævnt i afsnit 4.2, er behæftet med en vis usikkerhed. Metoden giver dog en direkte og god sammenligning mellem forskellige geografiske lokaliteter, ligesom den giver et indtryk af de forskellige kemiske forbindelser, og dermed kilders, relative betydning for afsætningen af kvælstof.

Tabel 10. Månedsværdier for våd- og tørdepositionen af kvælstofforbindelser målt på Anholt i 1991 og antaget som repræsentativ for Kattegat. Den angivne årssum er summen af månedsværdierne. Enhed kg N/km².

	Våd- deposition	Tør- deposition	Sum af våd- og tør- deposition
Januar	41	16	57
Februar	29	19	48
Marts	86	30	116
April	43	27	70
Maj	56	11	67
Juni	85	14	99
Juli	24	18	42
August	76	19	95
September	60	17	77
Oktober	47	16	63
November	85	23	108
December	34	16	50
Årssum	666	226	892

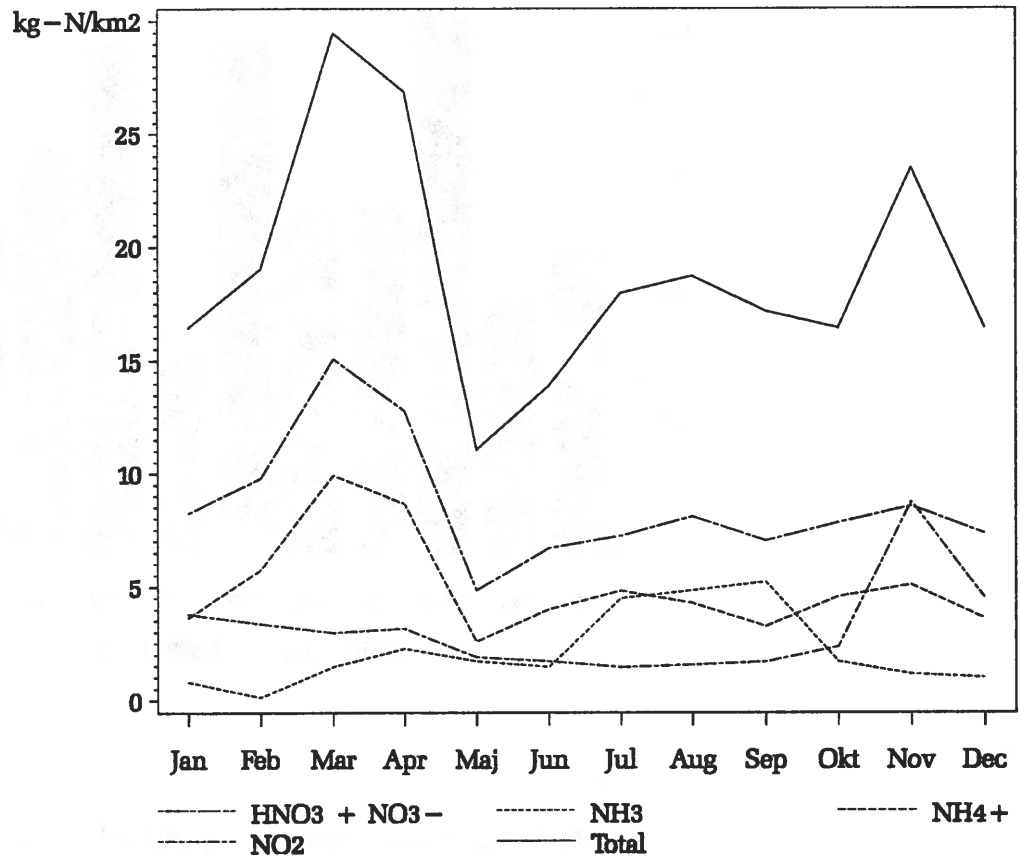
Tabel 11. Månedsværdier for kvælstofdeposition er målt på Sjællands Odde og Samsø i 1991. Tørdepositionen er estimeret ud fra målinger på Anholt og Keldsnor. Summen af våd- og tørdepositionen antaget som repræsentativ for det nordlige og centrale Storebælt. Enhed kg N/km².

	Våd- deposition	Tør- deposition	Sum af våd- og tør- deposition
Januar	49	19	68
Februar	56	25	81
Marts	88	44	132
April	97	32	129
Maj	36	14	50
Juni	122	21	143
Juli	78	23	101
August	50	31	81
September	73	20	93
Oktober	31	24	55
November	62	27	89
December	36	22	58
Årssum	778	302	1080

Tabel 12. Månedsværdier våd- og tørdeposition af kvælstof målt på Keldsnor i 1991. Våddepositionen er desuden målt i Bagenkop og på Tystofte. Estimatet gælder for sydlige Storebælt og vestlige Østersø. Tørdepositionen for april og maj er estimeret ud fra nabostationer. Enhed kg N/km².

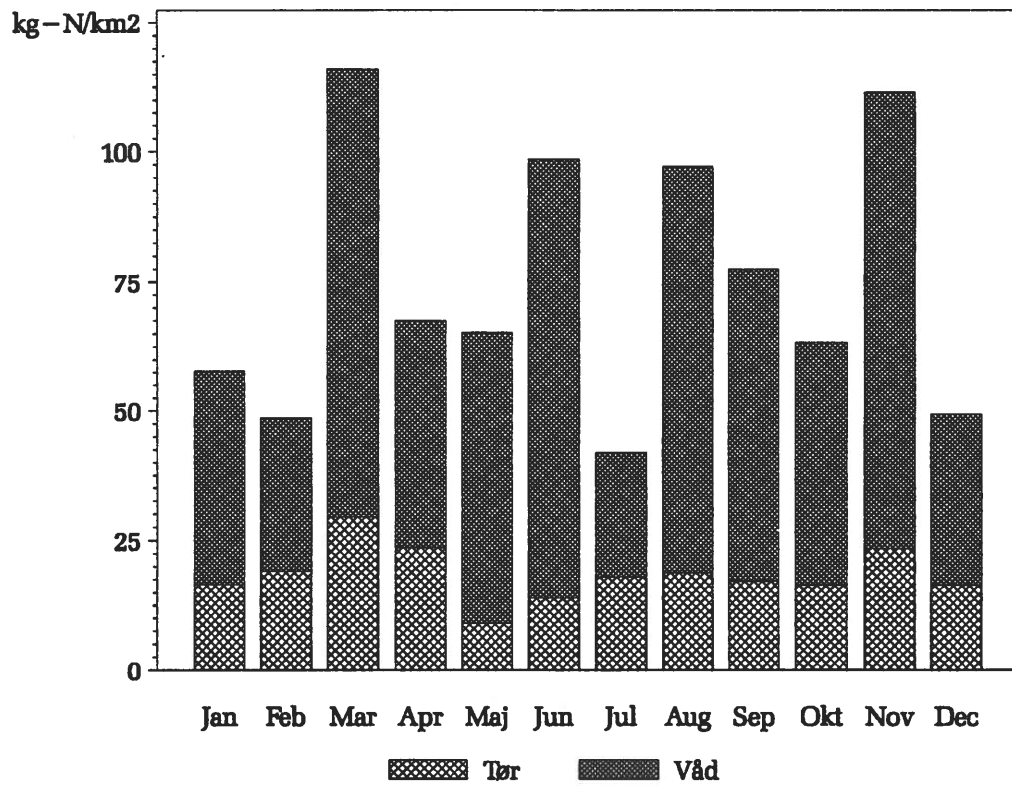
	Våd- deposition	Tør- deposition	Sum af våd- og tørdeposition
Januar	58	21	79
Februar	50	31	81
Marts	110	59	169
April	102	36	138
Maj	54	18	72
Juni	152	28	180
Juli	69	28	97
August	111	43	154
September	111	24	135
Oktober	49	31	80
November	68	32	100
December	65	27	92
Årssum	999	377	1377

Resultaterne fra Anholt er summeret i figur 13. Manglende værdier for NO₂-koncentrationen fra april og maj måned er erstattet af måleværdier fra målestationen Tange. På Anholt er NH₃-depositionen lav som følge af lave NH₃-koncentrationer. De største koncentrationer måles i sommer månederne juli, august og september. NO₂-depositionen er også lav, men den toppes i vintermånederne.



Figur 13 Tørdeposition af kvælstofholdige gasser og aerosoler på hav beregnet på basis af koncentrationmålinger på Anholt i 1991. Enhed: kg N/km² per måned.

I figur 14 vises våd- og tørdepositionen på Kattegat beregnet på basis af målinger på Anholt. Det ses, at våddepositionen er meget større end tørdepositionen, og at variationen over året er stor og usystematisk.



Figur 14 Totaldepositionen af kvælstofforbindelser på hav i 1991. Enhed: kg N/km² per måned.

6 Atmosfærens indhold af andre stoffer

Måling af atmosfærens og nedbørens indhold af kvælstofforbindelser er omtalt i de tidligere afsnit. Samtidig med disse måles en række andre kemiske forbindelser, der på forskellig måde kan påvirke økosystemerne i baggrundsområderne.

Det drejer sig bl.a. om svovlforbindelser, havsalt og tungmetaller. En del af disse data vil kort blive beskrevet i de følgende afsnit, mens en mere detaljeret beskrivelse for disse forbindelser vil blive rapporteret i specialrapporter til bl.a. Skov- og Naturstyrelsen og til internationale kommissioner.

6.1 Svovlforbindelser

Effekter

Atmosfærens indhold af svovlforbindelser og depositionen af svovl i form af tørdeposition af SO_2 og SO_4^{2-} og våddeposition af SO_4^{2-} har været genstand for stor interesse i forbindelse med forurening af skovjord og søer. Svovlforbindelser spiller især i det sydsandinaviske områder en afgørende rolle for søernes forureningstilstand.

Oprindelse

Målinger af koncentrationen af SO_2 og SO_4^{2-} bruges endvidere til at vurdere langtransport af svovlforbindelser fra de centraleuropæiske kildeområder til Skandinavien. Svovlemissionen i Europa er meget stor. Der emitteres ca. 8 mio ton S der skyldes svovlindholdet i fossile brændsler som kul og olie. Emissionen sker i form af SO_2 , og da omdannelseshastigheden til sulfater er lav og tørdepositions-hastigheden af SO_2 er lille, vil SO_2 spredes over store afstande (100 - 1000 km) før hovedparten er deponeret.

Våddeposition

I *tabel 13* (side 42) er vist våddepositionen af klorid (Cl^-) og sulfat (SO_4^{2-}). Sulfat er opført som total sulfat, hvilket svarer til den målte mængde, samt som antropogent sulfat, hvilket svarer til den mængde sulfat, der blive tilbage, når sulfatbidraget fra havsalte trækkes fra. Havsaltkorrektionen er foretaget på baggrund af de målte kloridkoncentrationer, sammenholdt med kendskabet til forholdet mellem Cl^- og SO_4^{2-} i havvand. Se afsnit 6.2. Havsalt er den altdominerende kilde til Cl^- i nedbør målt på baggrundsstationerne. Våddepositionen for SO_4^{2-} (total sulfat) for samtlige målestationer er vist på halvmånedsbasis i *appendix 3 figur A10*.

Den sulfatdeposition, som ikke skyldes havsalt (*tabel 13*), er meget jævnt fordelt over Danmark. Der er dog fundet høje værdier på Almindingen, denne station har kun haft én bulkopsamler i 1991, hvorfor den ikke bør tillægges for stor vægt. Stationen er udbygget med yderligere bulkopsamlere i 1992. Der er endvidere fundet værdier over gennemsnittet på Sepstrup Sande, Lindet og Frederiksborg.

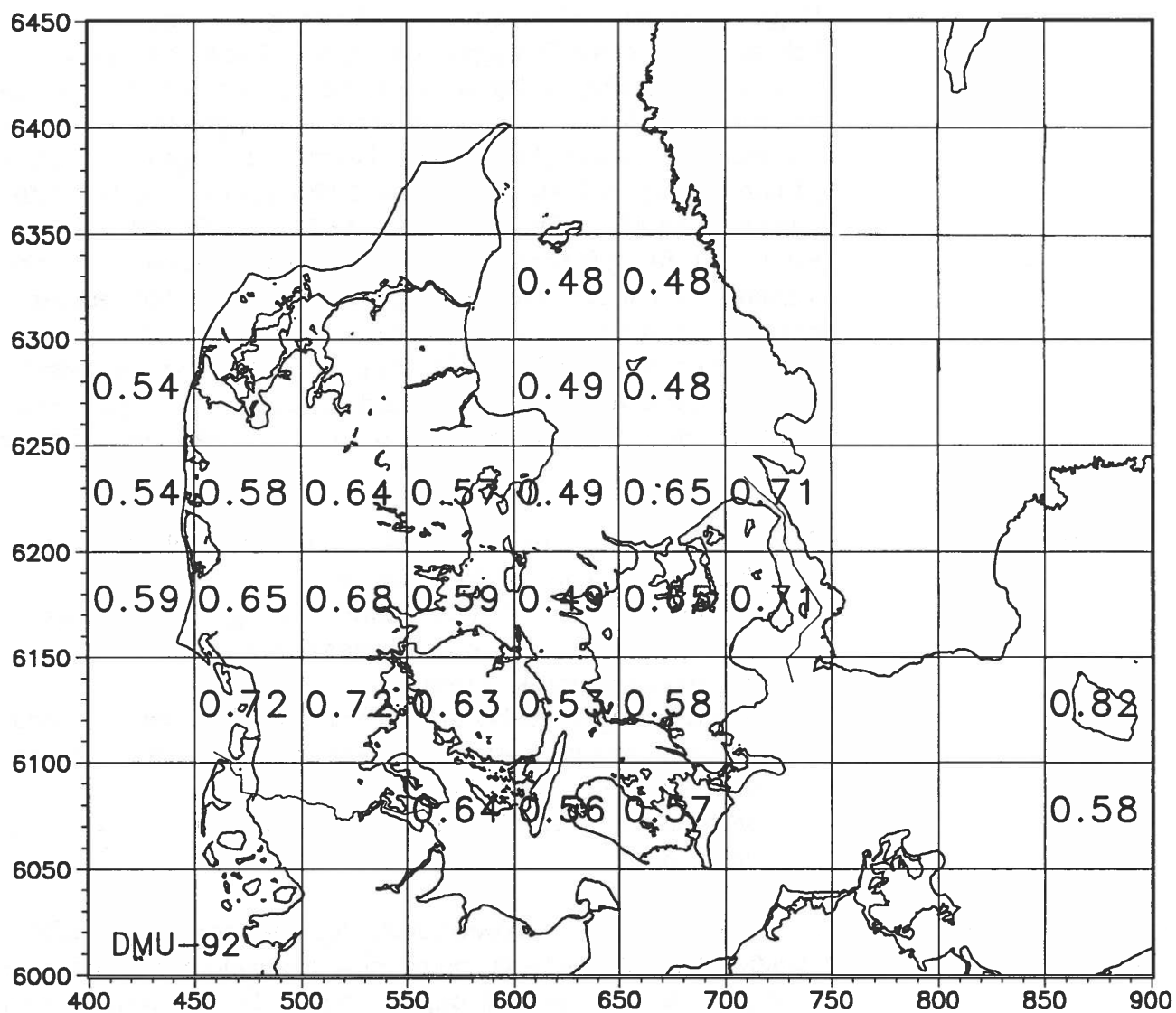
Tabel 13. Våddepositionen for 1991 af klorid, total sulfat ($\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$), og antropogent sulfat ($\text{SO}_4^{2-}\text{-S}^*$) (totalsulfat korrigeret for bidrag fra havsalt).

	Nedbør mm	Cl ⁻ kg/km ²	$\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ kg/km ²	$\text{SO}_4^{2-}\text{-S}^*$ kg/km ²
<i>Jylland</i>				
Husby	634	16225	1300	537
Ulborg	737	5536	830	582
Tange/Foulum	569	2989	731	587
Sepstrup Sande	711	3550	861	694
Lindet	755	5754	985	715
<i>Øerne</i>				
Anholt	465	4221	677	481
Samsø	465	2594	586	464
Sjællands Odde	455	5398	760	507
Keldsnor	457	12035	1119	554
Bagenkop	549	3332	716	559
Frederiksborg	711	1271	770	708
Tystofte	477	1506	646	576
Almindingen	695	1232	876	817
Pedersker	541	1315	639	576
Gennemsnit	587	4783	821	597

Figur 15 viser våddepositionen af havsaltskorrigerede sulfat beregnet ud fra målinger på de 14 stationer, der er nævnt i tabel 1. Kvadraterne er udlagt i UTM-32 koordinater og hvert kvadrat er 50 x 50 km². Kvadrater med en eller flere målepunkter i kvadratet tildeles middelværdien af de aktuelle målinger. Øvrige kvadrater tildeles interpolerede værdier. Værdierne fra kyststationerne er noget lavere end værdierne fra stationerne inde i landet. Det skyldes to forhold:

- Nedbørsmængden er større på stationerne inde i landet end på kyststationerne.
- Ammoniak/ammoniumkoncentrationen i luft og nedbør er lidt større på stationerne inde i landet, hvilket medfører en større mulighed for omdannelse af SO_2 til SO_4^{2-} og hermed mulighed for depositionen af ammonium sulfat.

Sammenligner man kvadratværdierne i Storebælt og Kattegatområdet, kan man se en svag faldende sulfatgradient fra Langeland i syd med 0,56 ton S/km², år til 0,48 ton S/km², år nord for Anholt. Betragtes de jyske indlandskvadrater er der også en svag faldende gradient fra syd mod nord og fra øst mod vest. På grund af disse gradienter kan der ikke umiddelbart ekstrapoleres ud over det område, som målingerne dækker.



Figur 15. Våddepositionen af sulfat for 1991 målt på kyst-, skov og natur-arealer. Værdierne, som er korrigeret for bidrag fra havsalt, er indlagt i et 50 x 50 km² kvadratnet. Koordinatværdierne angiver km i UTM-nettet. Enhed ton S/km².

Koncentration

SO₂ og SO₄²⁻sulfat i aerosoler måles på døgnbasis på 6 stationer. Døgnmålingerne for 1. kvartal er afbildet i *figur 16*, mens plot over hele året ses i *appendix 4 figur A14 og A15*. Heraf fremgår det, at variationen fra dag til dag er meget stor, men at koncentrationsniveauerne på de enkelte stationer følges ad. Af figurerne i *appendix* kan man også se, at Keldsnor ligger højest med aftagende niveauer på nordlige og nordvestlige stationer. I 1991 var de maksimalt målte værdier henholdsvis 58 µg SO₂-S/m³ (= 116 µg SO₂/m³) og 42 µg SO₂-S/m³ (=84 µg SO₂/m³) begge målt i vintermånederne januar og februar. Den kummulerede hyppighed af svovldioxidkoncentrationen i 1991 er vist i *appendix 4 figur A16*. Værdien på y-aksen angiver hvor stor en procentdel af målingerne, der er lig med eller mindre end den tilhørende x-værdi (bemærk at x-aksen er logaritmisk). Median koncentrationen kan aflæses fra kurven ved y-værdien lig 50%.

Anvendelse af data

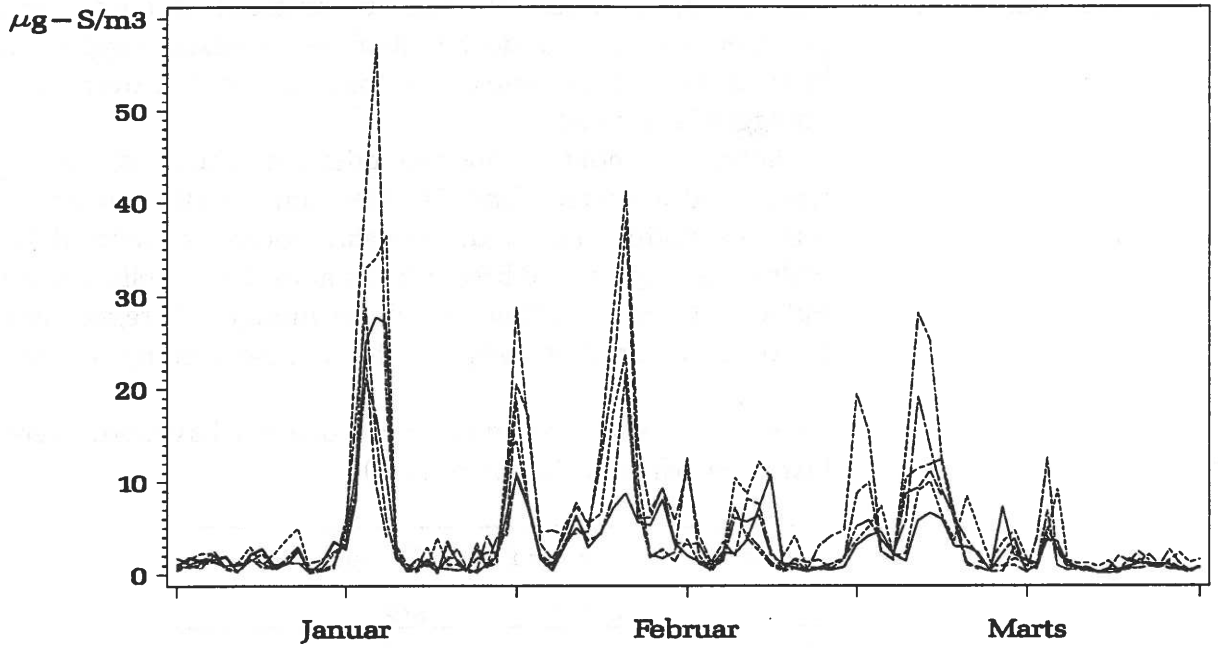
Døgnmålingerne af svovldioxid i det atmosfærekemiske måleprogram har tre hovedanvendelser; idet de

- indgår i modelarbejde bl.a. i EMEP's "Long Range Transport" modeller, samt nationalt dansk modelarbejde og undersøgelse af atmosfærekemiske processer.
- beskriver baggrundsbelastningen i Danmark af denne luftforureningskomponent samt eventuelle overskridelser af grænseværdier f.eks. "Critical Load".
- benyttes til beregning af SO₂-depositionen på skov- og naturarealer.

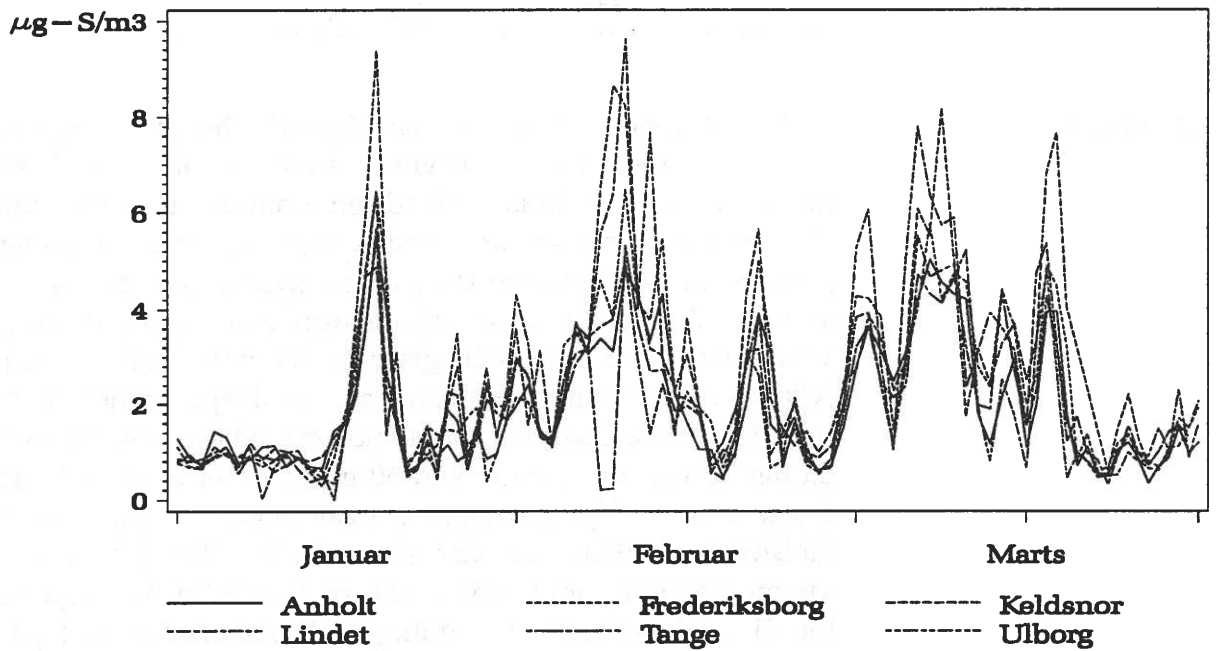
Depositionshastigheder

Vores viden om SO₂-tørdepositionshastigheder er stadig så ufuldstændig, at vi må benytte gennemsnitlige depositionshastigheder fra litteraturen til at beregne tørdepositionen af SO₂. I virkeligheden dækker en gennemsnitlig tørdeposition over store variationer således som det er beskrevet i *afsnit 4.2*. Depositionen af SO₂ er bl.a. bestemt af om planternes spalteåbninger er åbne. Atmosfærens fugtighedsforhold og indhold af bl.a. ammoniak er også afgørende for tørdepositionshastigheden.

SO₂



SO₄



Figur 16. Døgnmålinger af svovldioxid og sulfat fra 6 stationer i første kvartal af 1991 udtrykt som µg S/m³.

6.2 Havsalt

Havsalts sammensætning

Det danske landareal er med sin kystnærhed i udpræget grad påvirket af kystklima, denne påvirkning omfatter også påvirkning med havsalt, der af atmosfæren transporteres ind over land fra de omliggende farvande.

Havsalt indeholder store mængder natriumklorid, men også en række andre stoffer. *Tabel 14* viser koncentration af nogle af de vigtigste stoffer i havvand. Koncentrationen i forhold til klorid er endvidere angivet. Ved bestemmelse af nedbørens eller aerosolernes indhold af f.eks. klorid er det således muligt at beregne, hvor store koncentrationer af de øvrige stoffer, der nødvendigvis medfølger.

Tabel 14. De vigtigste grundstoffer opløst i havvand, citeret efter (Sverdrup, Johnson, Flemming, 1942)

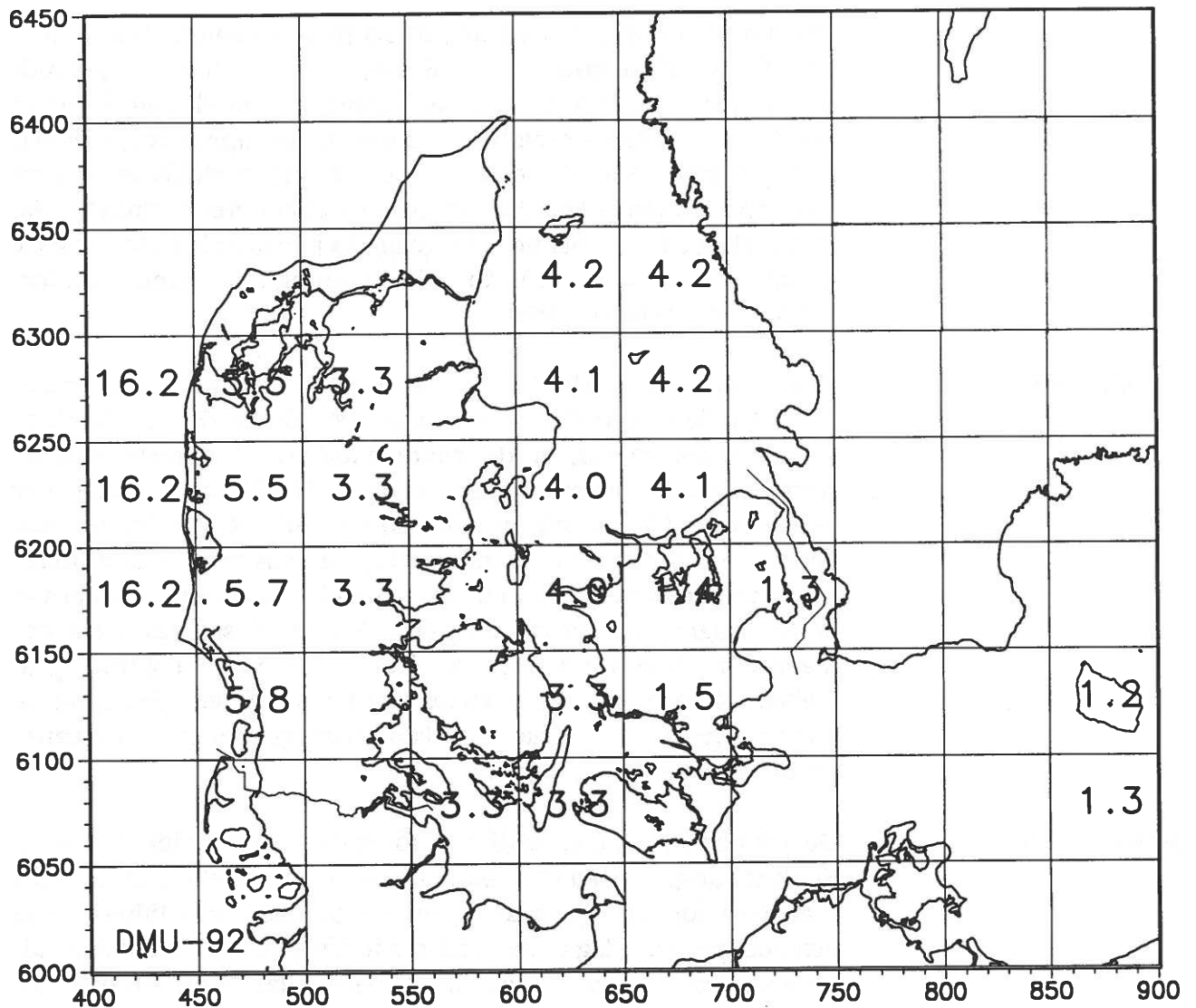
Element	Havvand, g/ton	Element/klorid g/g
Na	10561	0,56
Cl	18980	1
Mg	1272	0,067
S	884	0,047
Ca	400	0,021
K	380	0,02

Våddeposition

Våddepositionen af klorid er vist i *figur 17*. Der er foretaget samme beregningsprocedure som nævnt for sulfat i afsnit 6.1. At kortlægge tørdepositionen af klorid i et land som Danmark er næsten umuligt, da kloridnedfaldet er stort ved kysten og niveauet falder eksponentielt inden for de første 3 km fra kysten. Som det kan aflæses af *figur 17* og *tabel 13* er våddepositionen af klorid størst ved Vestkysten, med aftagende gradient fra vest mod øst ind over Jylland. I Storebælt og Kattegat er kloriddepositionen af samme størrelsesorden. Dog viser målestationen Keldsnor høje værdier, men da den er placeret mindre end 50 m fra havet er kloridtallene fra denne station ikke medtaget i arealestimerne på *figur 17*. På sjællandske indlandsstationer er værdierne faldet yderligere og af samme størrelse som værdier målt på Bornholm. Våddepositionen for Cl^- , Na^+ og Mg^{2+} for samtlige målestationer er vist på halv-månedsbasis i *appendix 3 figur A11, A12 og A13*.

Effekter

Tørdepositionen af klorid på fx en nåleskov er lige så stor som våddepositionen. Våd- og tørdepositionen af klorid på nåletræers bevoksninger, beliggende i Vestjylland mere end 10 km fra kysten, var i 1991 omkring 10 ton klorid pr. km^2 .



Figur 17. Våddepositionen af Cl for 1991 på kyst-, skov- og naturarealer. Værdierne er indlagt i 50 x 50 km² kvadratnet. Koordinatværdierne angiver km i UTM-nettet. Enhed ton Cl/km².

Virkningen af denne salttilførsel kan være direkte svidning af nåle og blade eller en tilførsel af salt til rødderne, hvorved saltkoncentrationen i jordvæsken kan blive høj især i tørkeperioder.

Tilførslen af havsalt til de øvre jordlag i skov- og naturarealer via atmosfærisk nedfald har en kompliceret virkning på ionforholdene i jorden. Havsaltet i jordvæsken er i høje koncentrationer skadeligt for trævegetationen, men med havsaltet følger som tidligere nævnt også plantenæringsstoffer. Ved fx deposition af 10 ton klorid pr. km² svarende til 100 kg klorid ha, tilføres arealet samtidig 7 kg Mg²⁺, 5 kg SO₄²⁻-S, 2 kg Ca²⁺ og 2 kg K⁺ per ha. Disse er alle vigtige plantenæringsstoffer, som er i underskud på sandede og udvaskede vestjyske jorde.

6.3 Aerosolernes grundstofsammensætning

Der indsamles aerosoler på døgnbasis på 6 stationer. Disse analyseres for en række grundstoffer. En oversigt over stoffer og årsmiddelværdier for Keldsnor og Frederiksborg er som eksempel givet i *tabel 15*. Oversigten for samtlige stationer findes i *appendix 5, tabel A1*. Na^+ og Mg^{2+} er bestemt med AAS, mens de øvrige stoffer er bestemt med PIXE. Stofferne kan stort set deles op efter deres oprindelse. Al, Si, Ca, Ti og Zr stammer hovedsageligt fra jordstøv; Na^+ , Mg^{2+} og Cl⁻ fra havsalt; mens bl.a. S, V, Cr, Ni, Cu, Zn og Pb udsendes fra forskellige antropogene kilder.

Grænseværdier

Flere af de målte stoffer (As, Cd, Cr, Pb, Mn, Ni og V) er behandlet i "Air Quality Guidelines for Europe" (WHO, 1987). For alle disse stoffer undtagen Cd, er de målte middelværdier mere end en størrelsesorden under de angivne "guidelines". For Cd anbefaler WHO, at det i baggrundsområder ikke bør tillades, at eksisterende koncentrationsniveauer på under $1\text{-}5\text{ ng/m}^3$ bliver større. Cd findes på de danske stationer kun i meget få tilfælde i koncentrationer over detektionsgrænsen på ca. 1 ng/m^3 . Man skal således være opmærksom på, at værdierne i *tabel 15* er beregnet på grundlag af mellem 14 og 36 positive døgnværdier i løbet af hele 1991 og at de angivne værdier derfor nærmest kan betragtes som en øvre grænse for de faktiske middelværdier.

Middelværdier

De aritmetiske middelværdier er for stationerne Frederiksborg og Keldsnor angivet med tilhørende spredninger i *tabel 15*, og *appendix 5 tabel A1* for samtlige gas- og aerosolstationer. Spredningerne er beregnet på grundlag af de kvadrerede afvigelser fra middelværdien. Koncentrationsværdierne vil i de fleste tilfælde være tilnærmelsesvis logaritmisk normalfordelte; derfor kan spredningerne ikke umiddelbart bruges til statistiske vurderinger, der forudsætter en almindelig normalfordeling. I nogle tilfælde bevirker den skæve fordeling af koncentrationsværdierne endda, at spredningen bliver større end middelværdien. De anførte spredninger illustrerer imidlertid godt variationen af de registrerede koncentrationer.

I de tilfælde, hvor mere end 10% af de målte koncentrationer har været under detektionsgrænsen, er problemet med en realistisk værdiansættelse løst ved at foretage et fit af koncentrationsværdierne til en logaritmisk normalfordeling. De med stjerne mærkede middelværdier og spredninger i tabellerne er beregnet på grundlag af de fittede fordelinger.

Tabel 15. Indholdet af grundstoffer i aerosoler opsamlet på stationerne Keldsnor og Frederiksborg. Årsmiddelværdier, ng/m³. Værdien i kolonnen "Antal" angiver antallet af bestemmelser over detektionsgrænsen. (* beregnet på grundlag af fit til log-normal fordeling)

	Frederiksborg			Keldsnor		
	Antal	Middel ng/m ³	Spred	Antal	Middel ng/m ³	Spred
Na	344	1000	800	266	2180	1740
Mg	342	110	100	263	260	160
Al	295	144	193	267	164	260
Si	321	430	589	249	463	722
S	345	1945	1601	269	2267	1685
Cl	297	1049	1571	262	2378	2497
K	345	210	162	269	246	190
Ca	345	184	223	269	237	307
Ti	335	12,1	14,7	253	14,0	19,1
V	319	6,3	4,9	245	9,1	7,5
Cr	167	1,5*	1,8*	117	1,7	3,4*
Mn	338	6,7	7,1	259	8,0	9,8
Fe	345	178	202	270	207	258
Ni	311	2,5	2,1	253	3,6	3,5
Cu	334	3,2	2,8	234	3,5	4,7
Zn	346	31,4*	36,8*	268	38,1	52,1
As	196	2,4*	5,4*	99	3,6*	31,4*
Se	337	0,9	0,9	261	1,2	1,1
Br	343	8,4	5,9	267	11,3	6,9
Sr	341	1,9	1,8	267	2,9	2,6
Zr	200	0,6*	0,9*	138	0,6*	1,1*
Mo	101	0,3*	0,5*	104	0,5*	0,8*
Cd	28	0,4*	0,6*	32	0,6*	0,7*
Sn	103	1,5*	1,7*	99	2,0*	2,5*
Sb	76	1,4*	1,3*	60	1,5*	1,6*
Ba	60	4,8*	4,7*	50	5,7*	5,8*
Pb	346	27,1	28,7	268	29,3	33,6

7 Kildevurdering

Sammenligninger mellem koncentrationerne af de målte stoffer i luften og vindretningerne giver et overblik over hovedkildernes geografiske placering og til en vis grad også de stofomdannelser, der sker i atmosfæren. For de luftforureningskomponenter, der måles i det atmosfærekemiske måleprogram, bestemmes døgnmiddelkoncentrationer. På basis af meteorologiske observationer, som er foretaget af Danmarks Meteorologiske Institut i Kastrup lufthavn og på flyvestation Karup, er der for hver station beregnet døgnmiddelværdier for vindretningerne. Det antages, at disse værdier er repræsentative for forholdene omkring målestationerne og i det mindste kvalitativt kan bruges til at vurdere langtransporten.

Vindretninger

De meteorologiske målinger af vindretningerne foreligger som øjebliksværdier fra hver 3. time. Hver observation repræsenteres ved beregningerne, som en enhedsvektor (vindretningsvektor), hvis retning svarer til vindretningen. Døgnmiddelvindretningen er bestemt som retningsvektoren af vektorsummen for det pågældende døgnvindretningsvektorer. Alle observerede vindretninger er altså, uafhængig af vindhastighederne, tillagt lige stor vægt. Hvis vindretningen varierer meget inden for et døgn har middelvindretningen naturligvis ingen mening. Som mål for ændringerne i vindretningerne er de beregnede døgnmiddelværdier tillagt en "stabilitet", der er defineret som forholdet mellem længden af de summerede vindretningsvektorer og antallet af observationer. Hvis vindretningen har været konstant vil stabiliteten blive 1, mens den med helt skiftende vindretninger bliver tæt på 0.

Der er benyttet data fra flyvestation Karup i forbindelse med resultater fra Lindet, Keldsnor, Tange og Ulborg, mens resultaterne fra Frederiksborg og Anholt er sammenholdt med observationerne fra Kastrup lufthavn. Døgnmiddelvindretningerne er delt op i otte 45°s vektorer, således at der til hver dag på hver station er bestemt en sektor svarende til vindretningen. Hvis den beregnede stabilitet er mindre end 0,85, hvilket svarer til at vindretningen har ændret sig mere end ca. 45°, betragtes vindretningen som ubestemt og dagens resultater fjernes fra beregningerne. Herved mistes ca. 1/3 af målingerne. Resultater fra tre hele år (1989-1991) er inkluderet i beregningerne. Selv med så mange målinger er det statistiske materiale for de mindst hyppige vindretninger ret spinkelt (se *tabel 16*).

Tabel 16. Antal dage med vind fra nedennævnte retningssektorer i perioden 1989-1991.

Sektor (°)	0-45	45-90	90-135	135-180	180-225	225-270	270-315	315-360
Kastrup	32	58	51	61	115	230	146	32
Karup	32	61	74	78	189	223	116	27

7.1 Kvælstofforbindelser

Koncentrationsfordelinger

De målte koncentrationer i luften sorteres efter de beregnede vindretningssektorer og den aritmetiske middelværdi for hver sektor beregnes. De beregnede værdier er indtegnet som retningsdiagrammer på kortene *figur 18*, således at radius i det cirkeludsnit, der peger mod vindretningen, er proportional med den tilsvarende middelkoncentration.

NO_2

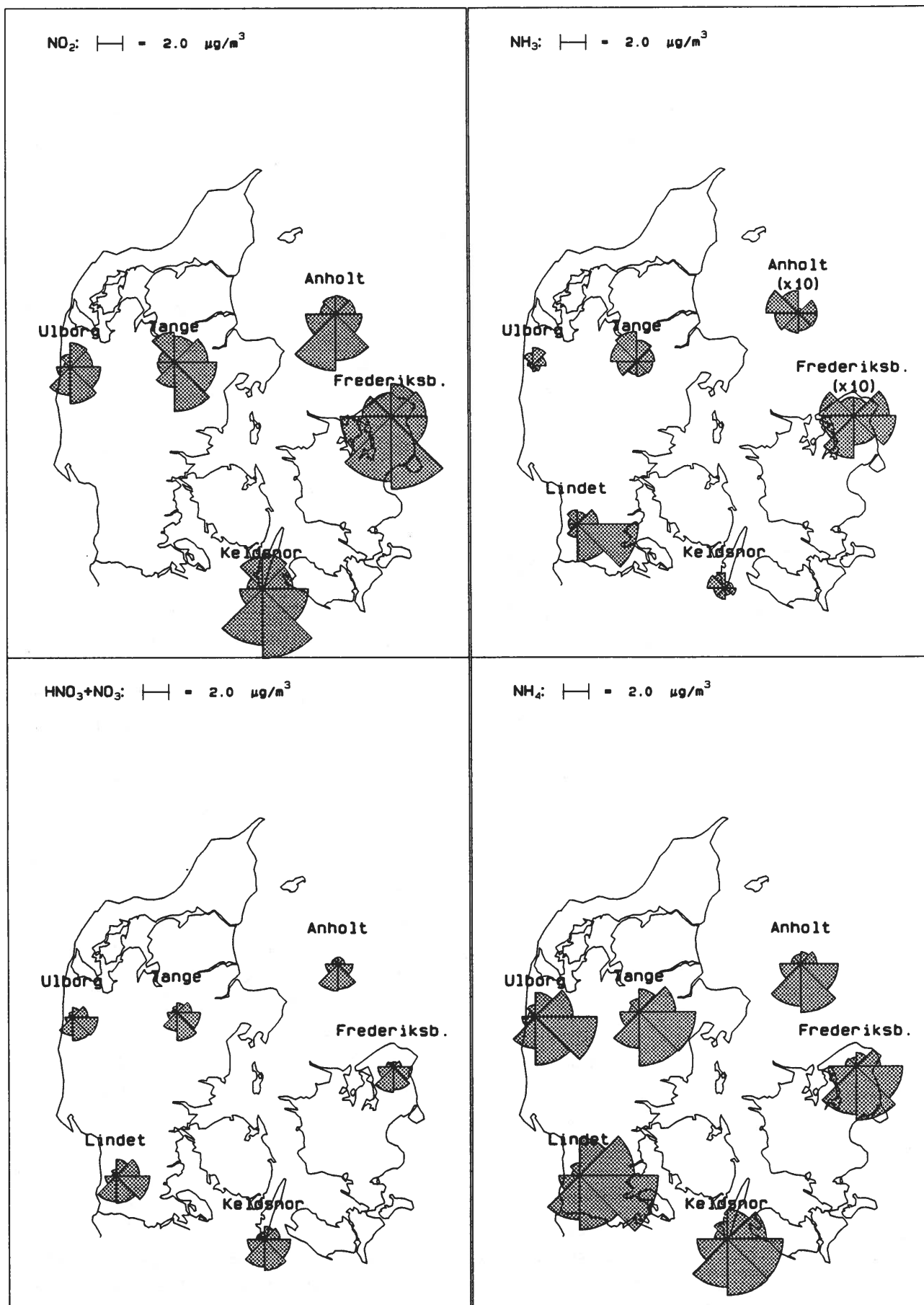
For NO_2 tyder fordelingerne på, at både store kraftværker og storbyområder kan spores. På Anholt er der således størst koncentrationer ved vinde fra retningen mod SSV, hvor de fleste af de store kraftværker er placeret (bl.a. Skærbæk, Asnæs og Stignæs) og fra SSØ i retning mod København. Frederiksborg er tydeligvis påvirket af København. Både Ulborg og Tange modtager relativt store bidrag fra SSØ og ØSØ, hvor flere af de store kraftværker ligger. Keldsnor modtager et stort bidrag fra Nordtyskland. Den ret store forskel mellem niveauerne ved de enkelte stationer viser, at de lokale (indenlandske) kilder bidrager relativt meget.

NH_4^+ og $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$

Sammenlignes fordelingerne for NH_4^+ og $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ (*figur 18*) ses det samme mønster, men koncentrationerne af NH_4^+ er 2-3 gange større end af $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$. Adderes nitrat koncentrationerne til værdierne for partikulært S, som hovedsageligt forekommer som sulfat, (*figur 19*) bliver der endnu bedre overensstemmelse med NH_4^+ fordelingerne. *Figur 20* viser fordelingerne for NH_4^+ sammen med summen af HNO_3 , NO_3^- og SO_4^{2-} (SO_4^{2-} er korrigeret for havsaltbidrag på grundlag af natrium resultaterne, se *afsnit 6.2*). Resultaterne er omregnet til ækvivalenter så de umiddelbart kan sammenlignes. Det ses, at der i næsten alle tilfælde er overensstemmelse med formodningen om, at nitrat, sulfat og ammonium hovedsageligt forekommer i forbindelserne NH_4NO_3 og $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. På Frederiksborg og især på Anholt er der dog et underskud af NH_4^+ , fordi der ikke er tilstrækkeligt NH_3 til at neutralisere den syre, der dannes ved oxidation af SO_2 og NO_2 . Dette er i overensstemmelse med at NH_3 fordelingerne viser meget lave koncentrationer på disse to stationer. Samme fænomen kan ses ved vestlige vindretninger på stationerne tæt på den jyske vestkyst og på Keldsnor i alle retninger ud over Østersøen.

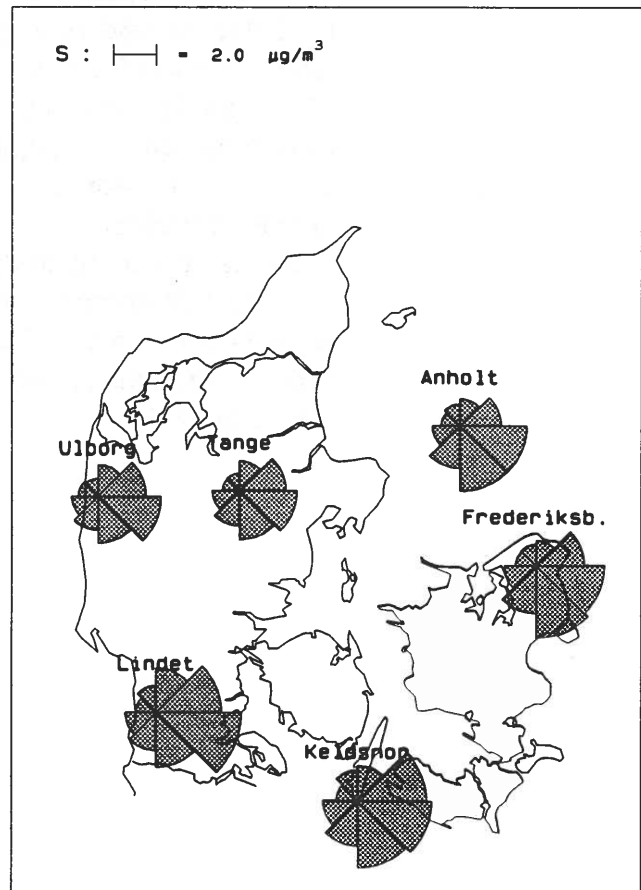
NH_3

Ammoniakkoncentrationen fordelt på vindretninger (*figur 18*) varierer meget fra station til station, men det er især påfaldende, at der er meget lave bidrag fra syd og sydøst. Lindet udviser dog de største koncentrationer mod ØSØ, hvilket skyldes at der ligger en grisefarm ca. 500 m SØ for stationen. Selv i landbrugsområderne er der kun et lille overskud af NH_3 til at neutralisere den sure aerosol, der har sin oprindelse i Central- og Østeuropa.

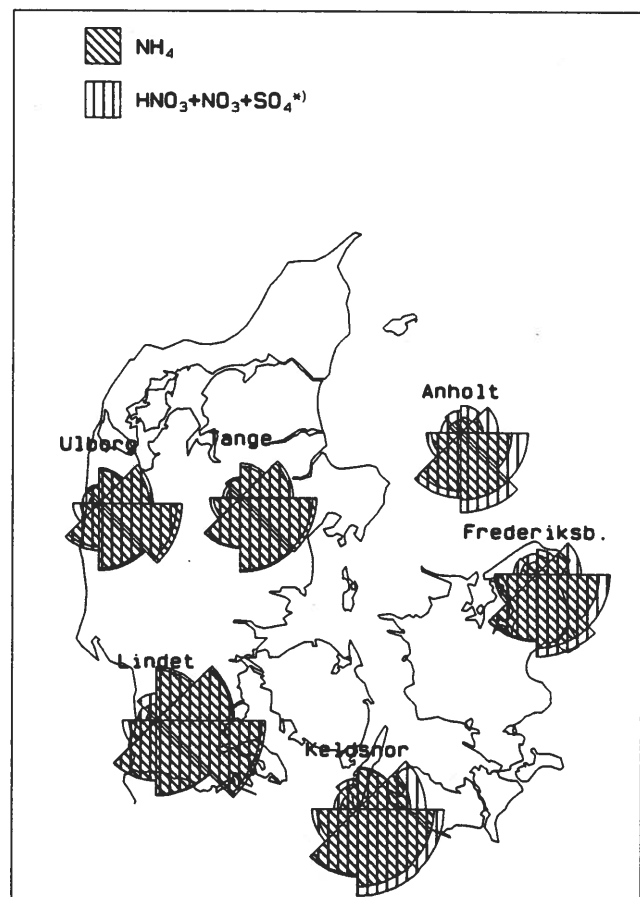


Figur 18. Koncentrationer af forskellige kvælstofforbindelser fordelt på vindretningssektorer. Radierne i cirkeludsnittene er proportionale med middelkoncentrationerne indenfor de pågældende sektorer.

Figur 19. Koncentrationer af partikulært svovl, fordelt på vindretningssektorer



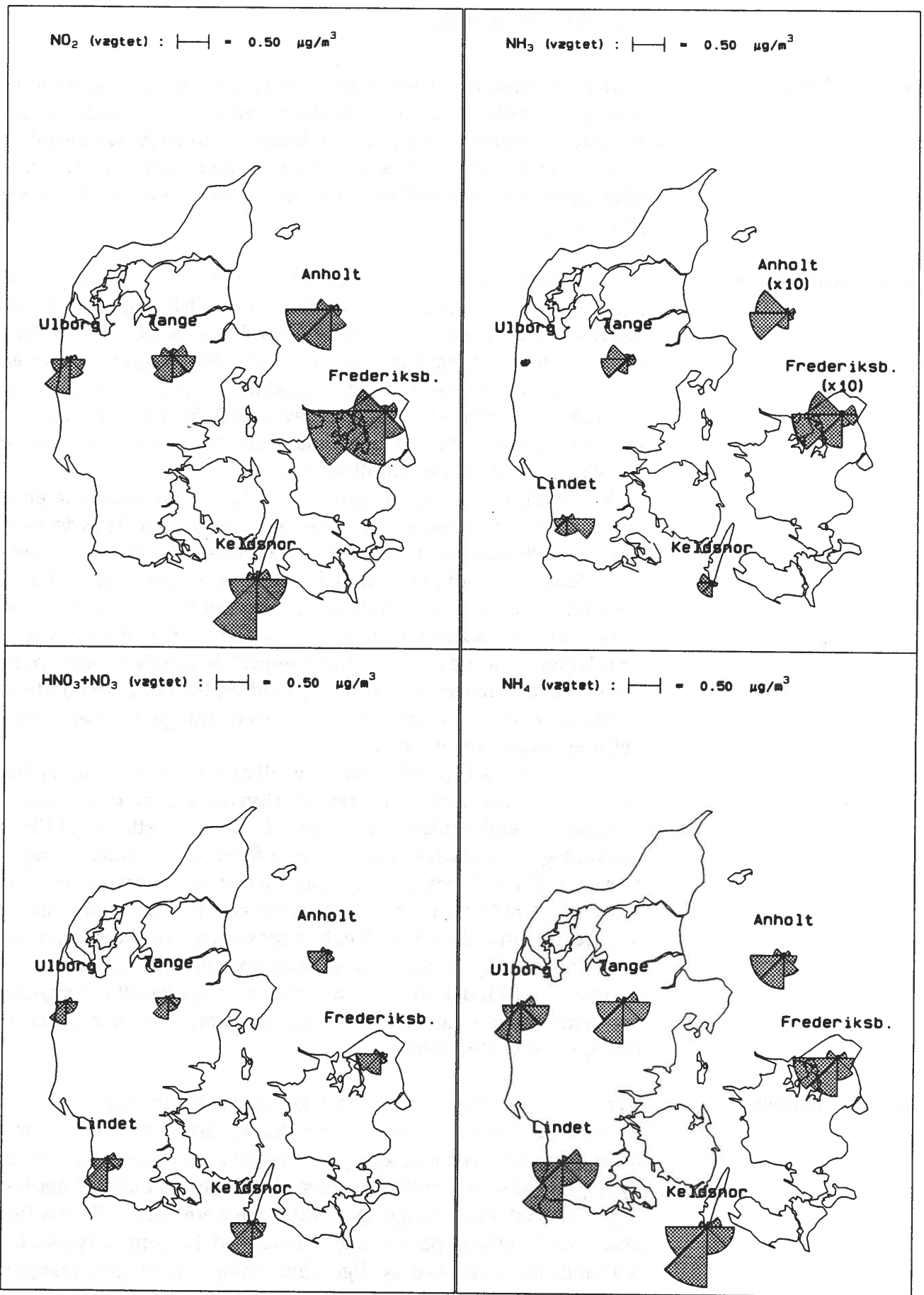
Figur 20. Sammenligning af koncentrationen af NH_4^+ (i ækvivalenter) og med koncentrationen af summen af HNO_3 , NO_3^- og SO_4^{2-} (i ækvivalenter). SO_4^{2-} -værdierne er korrigeret for bidrag fra havsalt (SO_4^*)



Total tilførsel

I det foregående er det kun middelkoncentrationerne, der er diskuteret. Da hyppigheden af de forskellige vindretninger er meget forskellig (se *tabel 16*) siger middelværdierne ikke så meget om den totale tilførsel af stof svarende til de forskellige vindretninger. I *figur 21* er vist døgnmiddelkoncentrationer vægtet med antallet af dage med vind fra den pågældende sektor og normeret så radierne angiver, hvor stor en del af årsmiddelværdien, der stammer fra denne vindsektor.

Det ses nu, at til trods for at de største koncentrationer for de fleste stoffer optræder ved sydøstlige vinde, tilføres Danmark de største gas og partikel bidrag fra sydvest og vest. Dette gælder dog ikke for ammoniak, der synes at være lokalt emitteret (se *afsnit 4.1* om ammoniak).



Figur 21. Vægtede koncentrationer af forskellige kvælstofforbindelser. Radierne repræsenterer den del af den totale middelværdi, som stammer fra de pågældende sektorer.

7.2 Andre stoffer

Kildevurdering

Kildeområderne for svovlforbindelser og metaller er søgt identificeret på grundlag af vindretningsfordelinger og forskellen mellem absolutkoncentrationerne på de forskellige stationer på samme måde som for kvælstofforbindelserne. De beregnede værdier for nogle kildetypiske stoffer er indtegnet som retningsdiagrammer på kortene figur 22 og 23.

Antropogene forbindelser

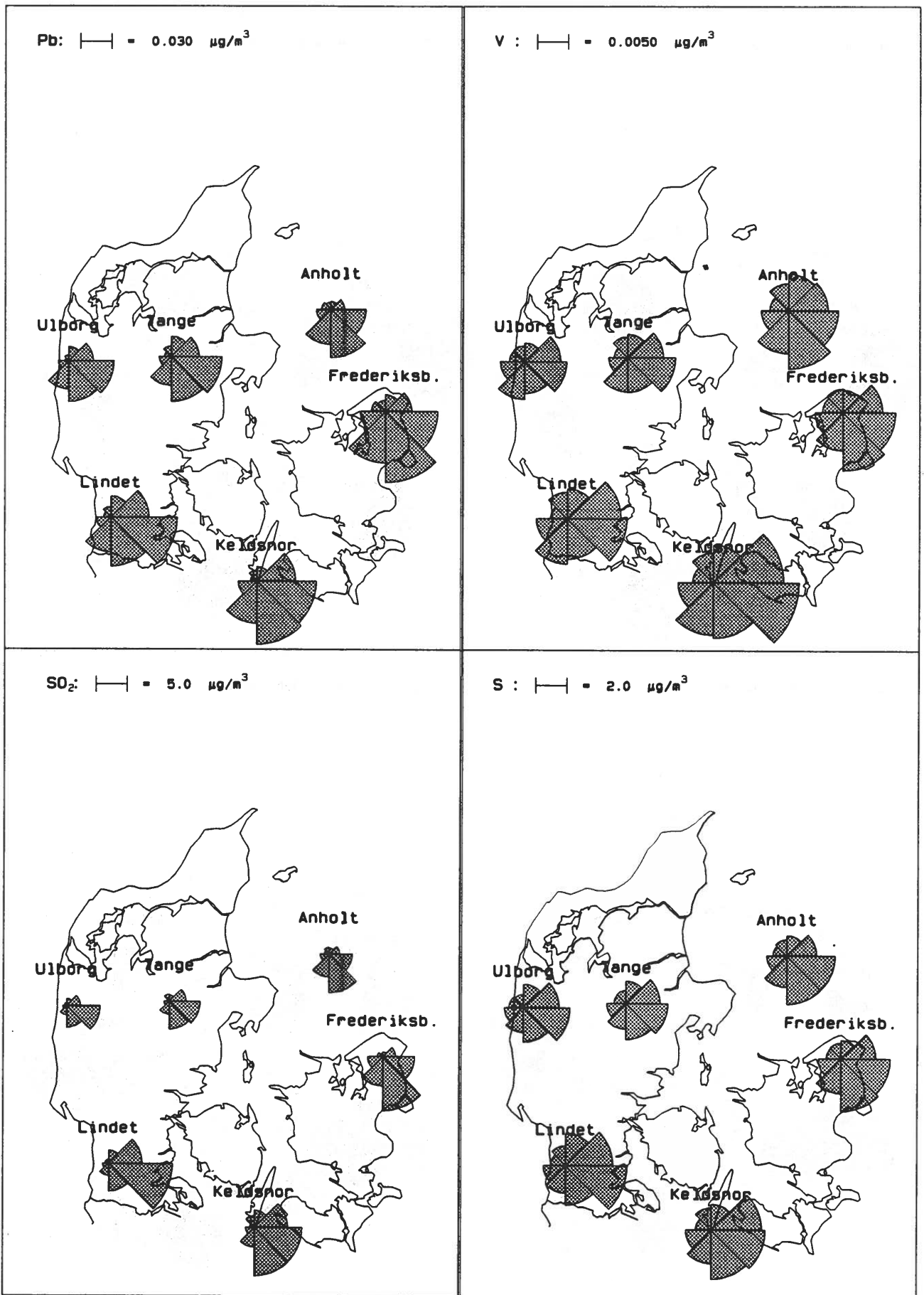
Sammenlignes $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ (figur 18) med SO_2 og partikulært S på figur 22 er det tydeligt, at svovltilførslen fra Østeuropa er relativt større end fra Vesteuropa. Dette er et resultat af, at der i EF landene anvendes fossile brændsler med lavt svovlindhold, og at der sker en mere effektiv fjernelse af SO_2 fra røggassen fra større fyringsanlæg. Når der gennemføres tilsvarende krav til NO_x fjernelse og katalysatorer er monteret på alle biler, må man forvente en tilsvarende reduktion af nitrat koncentrationerne.

For Pb (bly) og V (vanadium) (figur 22), som hovedsagelig er af antropogen oprindelse, ses de største koncentrationer fra sydøstlige retninger. Pb stammer i nogen grad fra industrielle processer, men hovedkilden er stadig brug af blyholdig benzin. Olie indeholder V, men det vil fjernes ved raffinering. Derfor kan V koncentrationerne bruges som indikator for brug af svær olie. Der er relativt større værdier for V for sydvestlige vindretninger. De store V koncentrationer på Anholt indikerer et væsentligt bidrag fra skibe. Begge disse iagttagelser er i overensstemmelse med tidligere receptormodelberegninger (Kemp, 1992).

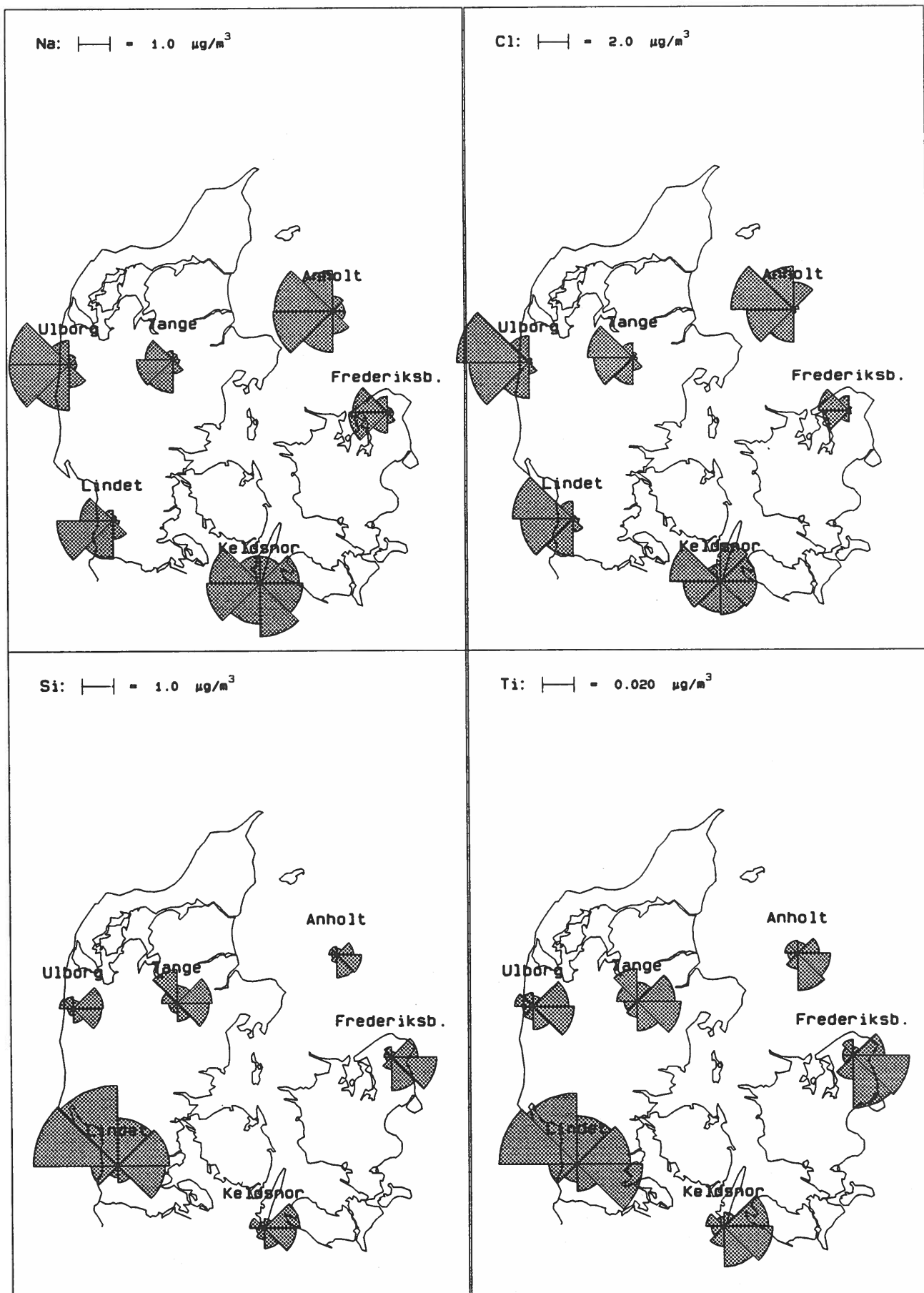
For stofferne SO_2 , partikulært S (svovl) og Pb er der en tydelig SØ → NV gradient, som indikerer, at størstedelen af disse stoffer stammer fra kilder udenfor Danmark. Da koncentrationen af Pb er uafhængig af kemiske reaktioner i atmosfæren, kan gradienten tages som et mål for deposition og dispersion under transporten over Danmark. Gradienten for SO_2 er større end for Pb, mens den er mindre for partikulært S, hvilket hænger sammen med den gradvise oxidation af SO_2 til SO_4^{2-} under transporten. Når værdierne fra stationen ved Lindet afviger noget fra de øvrige resultater skyldes det sandsynligvis, at stationen kun har kørt den sidste del af trærsperioden 1989-1991.

Marine forbindelser

Både Na og Cl (figur 23) stammer hovedsageligt fra havet. Der ses da også de største koncentrationer ved vindretninger fra havområder og specielt ved vestlige og nordvestlige vinde med den største hyppighed af store vindhastigheder i kombination med lav nedbør (figur 24). Ved nordvestlige og nordlige vindretninger er Cl/Na forholdet ca. 2, hvilket passer nogenlunde med 1,8 som er typisk for havvand, mens der ved sydlige vindretninger tydeligvis mangler noget Cl. En indlysende forklaring er, at NaCl ved vekselvirkning med HNO_3 og H_2SO_4 spaltes under dannelse af gasformig HCl. Da de stærke syrer i luften som beskrevet i afsnit 7.1, stort set er neutraliseret må reaktioner som $2\text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$



Figur 22. Koncentrationer af Pb (bly), V (vanadium), SO₂ (svovldioxid) og S (svovl) fordelt på vindretningssektorer. Radierne i cirkeludsnittene er proportionale med middelkoncentrationerne indenfor de pågældende sektorer.

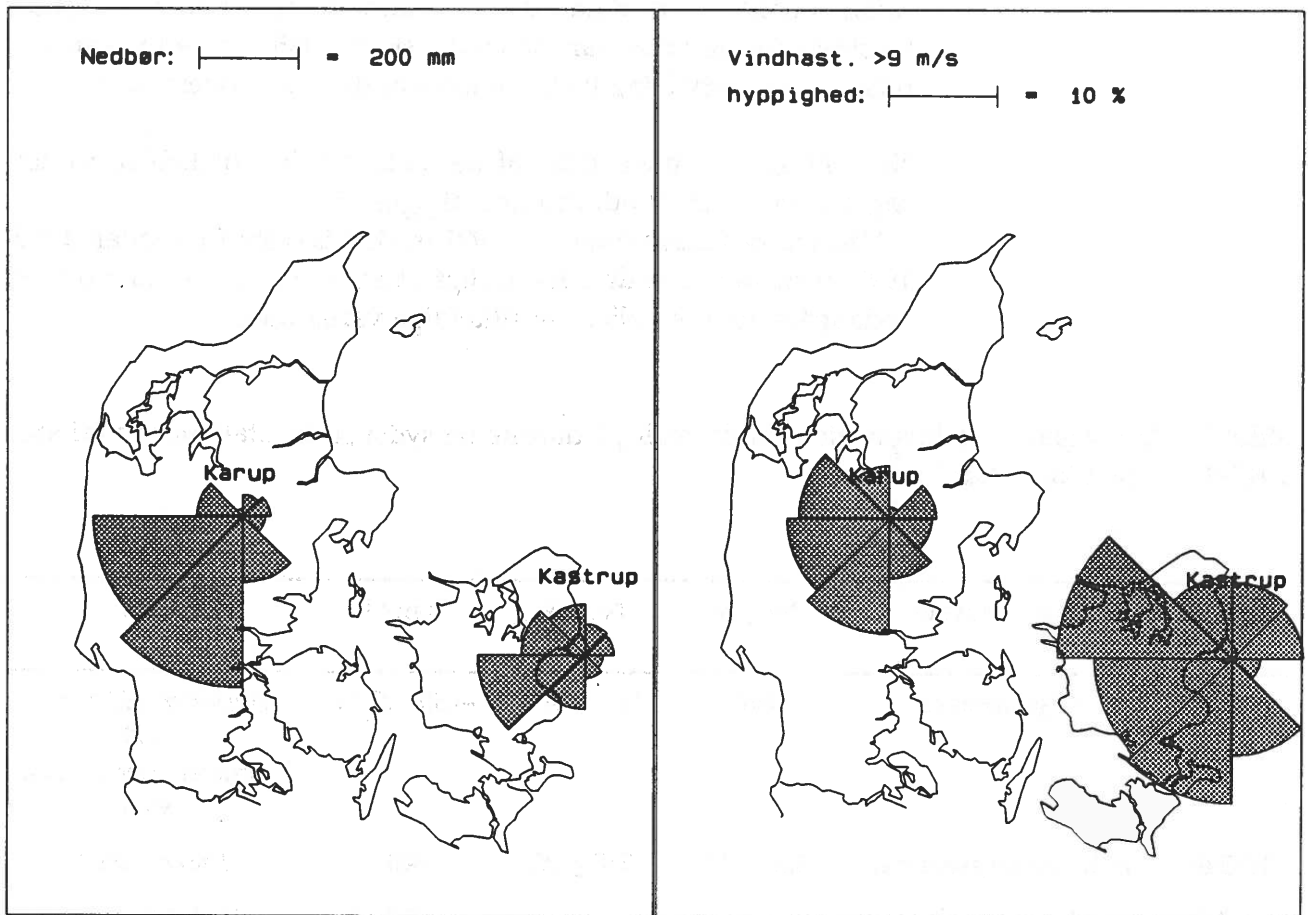


Figur 23. Koncentrationer af Na (natrium), Cl (klorid), Si (silicium) og Ti (titan) fordelt på vindretningssektorer. Radierne i cirkeludsnittene er proportionale med middelkoncentrationerne indenfor de pågældende sektorer.

også tages i betragtning, idet den videre reaktion $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$ med de relativt lave koncentrationer, der forekommer, vil være forskudt mod højre. Tilsvarende reaktioner med NO_3^- i stedet for SO_4^{2-} kan også forekomme.

Mineralske forbindelser

Si (silicium) og Ti (titan) (figur 23) er medtaget som indikatorer for jordstøv, der især består af ret store partikler. Her kan man konstatere, at de største koncentrationer forekommer ved østlige vinde. Det kan have to årsager, dels er nedbør ret sjælden ved disse vindretninger (figur 24), og dels kan der komme et langtransporteret bidrag fra de enorme Eurasiske fastlandsområder. På Lindet er der et stort lokalt bidrag, som sandsynligvis er et resultat af markarbejde i nærheden af stationen.



Figur 24. De totale nedbørsmængder målt i Kastrup og Karup fordelt på vindretninger (venstre plot) samt hyppigheden af vindhastigheder på over 9 m/s i forhold til den totale hyppighed af de pågældende vindretninger (højre plot).

8 Udviklingstendenser

8.1 Våddeposition af kvælstofforbindelser

Den tidsmæssige udvikling af våddepositionen bestemt ved målinger i Danmark og det sydlige Sverige kan på enkelte stationer føres tilbage til 1881 (*Hansen, 1931*), men brugbare data til bestemmelse af våddepositionen i baggrundsområder med moderat landbrugspåvirkning starter i 1947. En kort beskrivelse af stationer og projekter er givet i Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1990 (*Hovmand, Grundahl, 1991*).

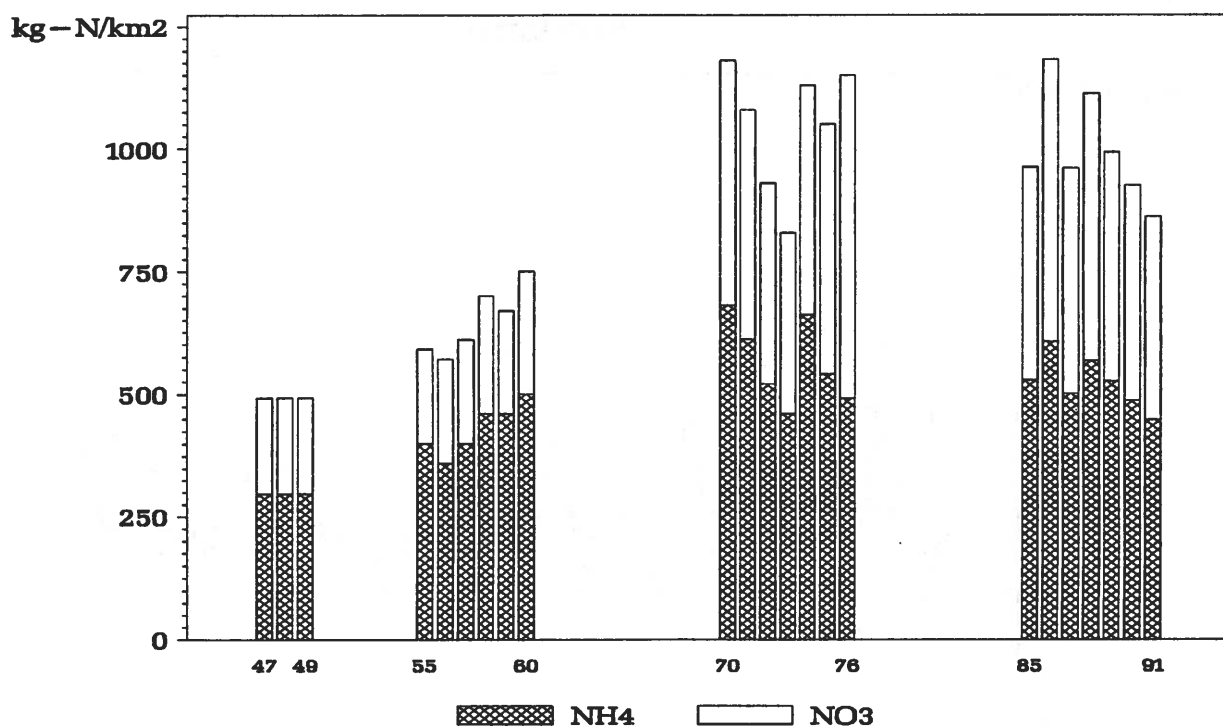
Data fra det atmosfærekemiske måleprograms stationer er sammenholdt med data fra to målestationer placeret i skov. Sidstnævnte stationer har indsamlet siden 1985, og derfor kan den tidsmæssige udvikling bedre aflæses af disse stationers data.

Tabel 17 giver sammendrag af de data, der fra forskellige undersøgelser er brugt til udformning af *figur 25*.

Våddepositions værdien for 1991 er den laveste i perioden 1985-1991, men det er endnu for tidligt at sige, om der er tale om en nedadgående trend eller om tilfældige variationer.

Tabel 17. Atmosfærisk våddeposition (bulk) målt på danske og sydsvenske stationer i perioden 1947-91. Enhed kg N/km² per år.

Periode	Stationsudvalg	NH ₄ -N	NO ₃ -N	Sum-N	Referencer
1947-50	9 Sydsvenske	297	150 - (240)	~450 - (540)	<i>Ångström, Högberg (1952)</i> Estimeret efter <i>Hansen (1931)</i>
1955-61	10 Landbrugsstationer	430 ± 48	218 ± 22	648	<i>Jensen (1962)</i>
1967-68	1 Sydsvensk			820	<i>Nihlgård (1970)</i>
1970-78	Tystofte	565 ± 85	440 ± 94	1005	<i>Jørgensen (1978)</i>
1985-91	2 skovst	521 ± 57	481 ± 55	1003	<i>Hovmand, Bille-Hansen (1988)</i> <i>Hovmand (1990)</i>
1989-91	10 målestationer	502	442	944	Dette projekt

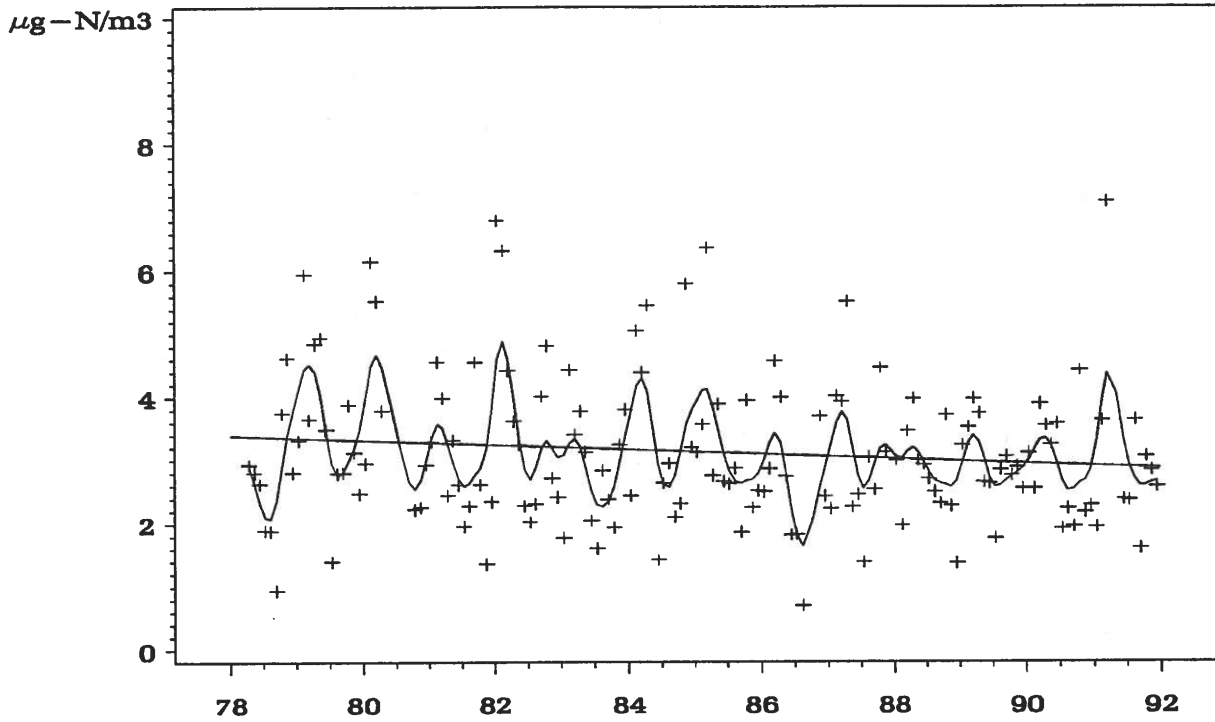


Figur 25. Udviklingen i våddeposition af uorganisk kvælstof på danske og sydsvenske baggrundsstationer fra 1947 til 1991.

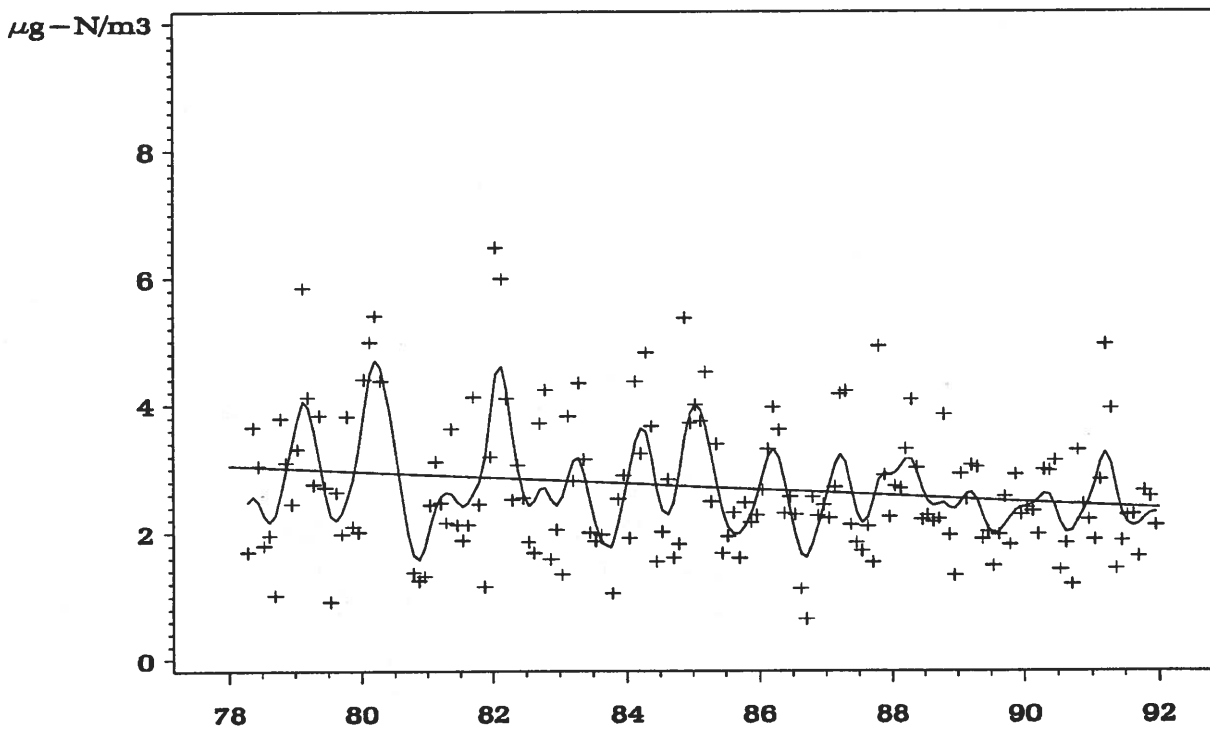
8.2 Partikulært ammonium

Som følge af oprettelsen af to permanente danske EMEP stationer i midten af halvfjerdserne findes der i dag en kontinuert måleserie af koncentrationen af partikulært ammonium i atmosfæren (Heidam, 1986). Figur 26 viser en svag faldende tendens i ammoniumkoncentrationen fra januar 1978 til januar 1992. På målestationen Keldsnor er faldet fra 3,4 til 2,8 $\mu\text{g NH}_4^+\text{-N/m}^3$ og på Tange fra 3,0 til 2,3 $\mu\text{g NH}_4^+\text{-N/m}^3$. På figuren er angivet såvel månedsgennemsnit som et udglattet forløb, der er beregnet ved hjælp af et SAS-udglatningsprogram (SAS 1990). Toppene på kurven falder i de fleste tilfælde omkring marts. Faldet i ammoniumkoncentrationen er omkring 20% over en 14 årig periode.

Keldsnor



Tange



Figur 26. Udvikling i atmosfærisk koncentration af partikulært ammonium fra 1978 til 1992. Enhed $\mu\text{g NH}_4^+\text{-N}/\text{m}^3$. Enkeltpunkter angiver månedsmiddelværdier.

9 Konklusion

Den atmosfæriske kvælstoftilførsel til indre danske farvande var i 1991 lidt mindre end de tidligere år. Tilførslen er dog stadig betydelig i sammenligning med udledninger fra land, idet der fra atmosfæren tilførtes 44.000 ton kvælstof til de indre farvande mellem Læsø og Fehmernsund.

Tilførslen med nedbør skønnes bestemt med tilstrækkelig nøjagtighed, hvorimod tilførslen i form af tørdeponerede kvælstofforbindelser er bestemt med meget stor usikkerhed, fordi grundlæggende oplysninger om tørdeposition mangler. Tørdeposition over skov og naturarealer er betydelig og undersøges i en række DMU-projekter. Tørdeposition over hav er mindre, men dog vigtig for den samlede belastning af vore farvande ikke mindst fjorde og andre kystnære områder. En indsats for bestemmelse af tørdeposition på havoverflader, kombineret med modelarbejde er derfor stadig nødvendig. Nærværende måleprogram dokumenterer en betydelig fjerntransport af kvælstofforbindelser; en begrænsning af belastningen kræver derfor både en dansk og en nordvesteuropæisk indsats, mod emissionerne.

Referencer

Andersen, H.V., Hilbert, G. (1992). Measurements of $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ and $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ by denuder and filter pack. Danmarks Miljøundersøgelser. Vil blive publiceret som faglig rapport fra DMU.

Andersen, H.V., Hovmand, M.F. (1992). Measurements of $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ by denuder and filterpack. Vil blive publiceret som faglig rapport fra DMU.

Andersen, H.V., Hovmand, M.F., Hummelshøj, P., Jensen, N.O. (1992). Measurements of the NH_3 flux to a spruce stand in Denmark. Vil blive publiceret i *Atm. Environ.*

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., Pinksterboer, E.F., Maas, J.F.M. and Erisman, J.W. (1989). Gradients of the ammonia concentration in a nature reserve model results and measurements. *Atmos. Environ.* 23. 2259-2265.

Asman, W.A.H. (1992). Personlig oplysning.

Fisher, R.A. (1957). *Statistical methods for Research Workers*, Oliver and Boyd, Edinburg.

Fulgsang, K. (1986). A Filter Pack for Determination of total Ammonia, total Nitrate, Sulphur Dioxide and Sulfate in the Atmosphere. MST Luft A-103. 30 s.

Hansen, F. (1931). Undersøgelser af Regnvand. *Tidsskrift for Planteavl*, 37, p 123-150.

Heidam, N.Z. (1986). DK-EMEP. Bulletin 1978-82. MST LUFT-A102. Roskilde. 53 s.

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

Hovmand, M.F. og Bille-Hansen, J. (1988). Ionbalance i skovøkosystemer med måling af Atmosfærisk Stofftilførsel II. MST LUFT A-127, 124 s.

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

Jensen, J. (1962). Undersøgelse over nedbørens indhold af plantenæringsstoffer. Tidsskrift for planteavl, 65, 894-906.

Johnsen, S.A.E. and Cambell, J.L. (1988). PIXE, a novel technique for elemental analysis. John Willey & sons, Chichester.

Jørgensen, V. (1978). Luftens og nedbørens kemiske sammensætning i danske landområder. Tidsskrift for planteavl. Beretning 1434.

Kemp, K. (1992). A multi-point receptor model for long range transport over Southern Scandinavia. Atmos Environ (In press).

Nihlgård, B. (1970). Precipitation, its chemical composition. Oikos 21. p 208-217.

SAS (1990). SAS Institute Inc., SAS/Graph Software: REference. Cary, N.C. 1, 416.

Sverdrup, H.U., Johnson, M.W. and Flemming R.H. (1942). The Oceans Prentice Hall. New York.

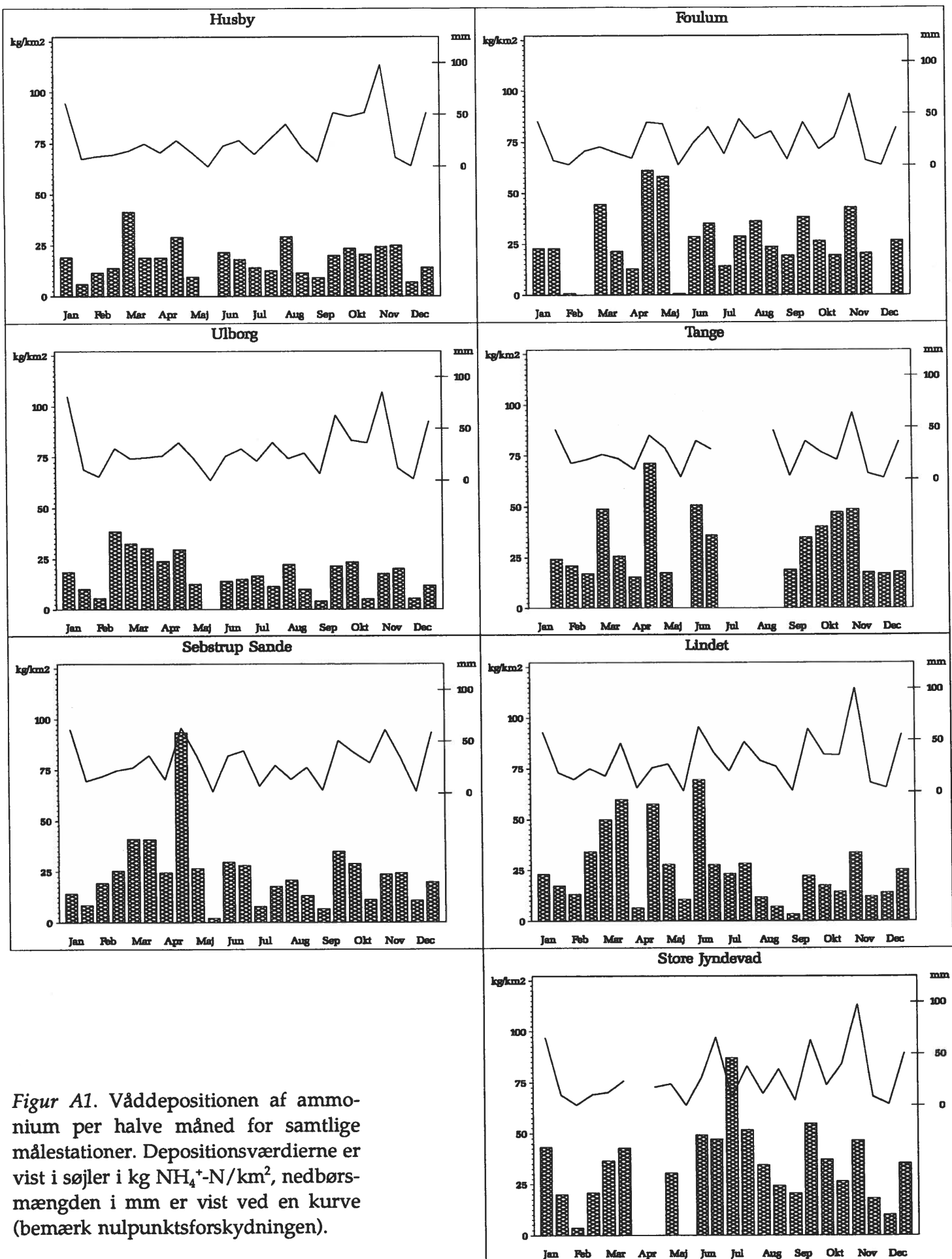
Zlatev, Z. and Christensen, J. (1989). Studying the Sulphur and Nitrogen Pollution over Europe in: Modelling and its application. Editor Han van Dop, . Plenum Press. N. Y. and London.

WHO (1987). Air Quality Guidelines for Europe. WHO regional Publications, Europe Series No 23, Copenhagen, 426 s.

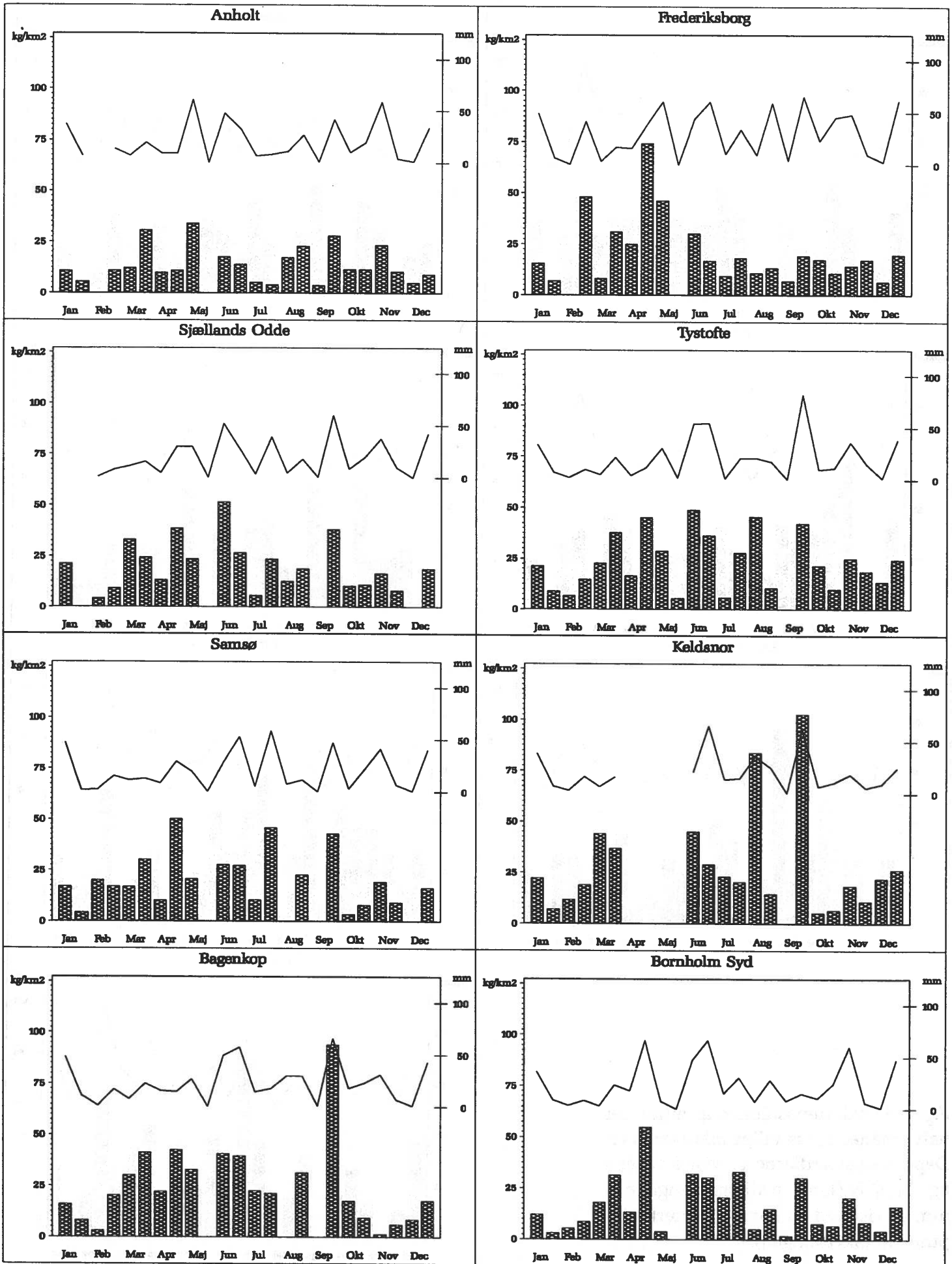
Ångström, A. og Högberg, L. (1952). On the content of Nitrogen in Atmospheric Precipitation in Sweden II. Tellus, 4, 271-279.

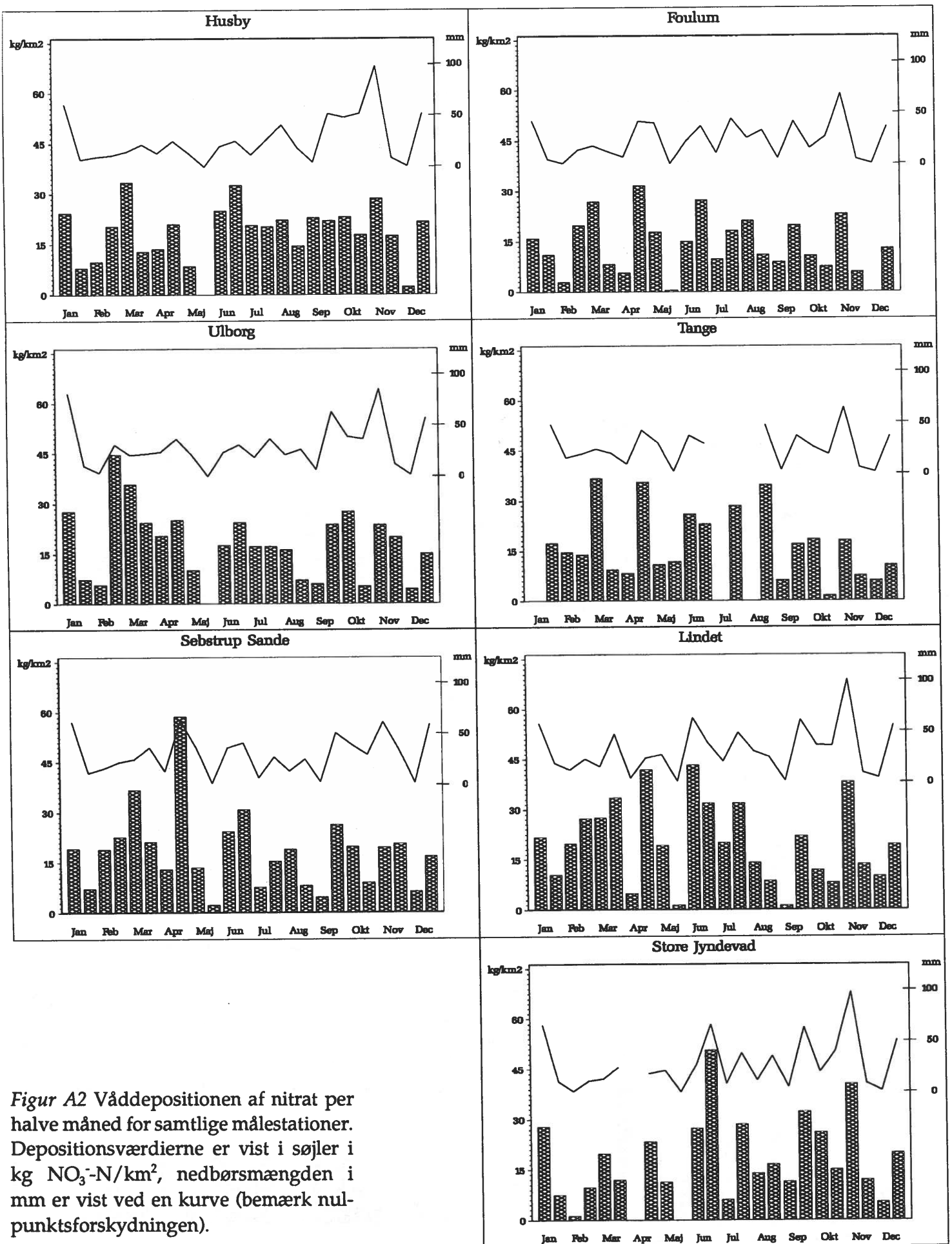
Appendix

A.1 Våddeposition af kvælstofforbindelser; halvmånedsværdier

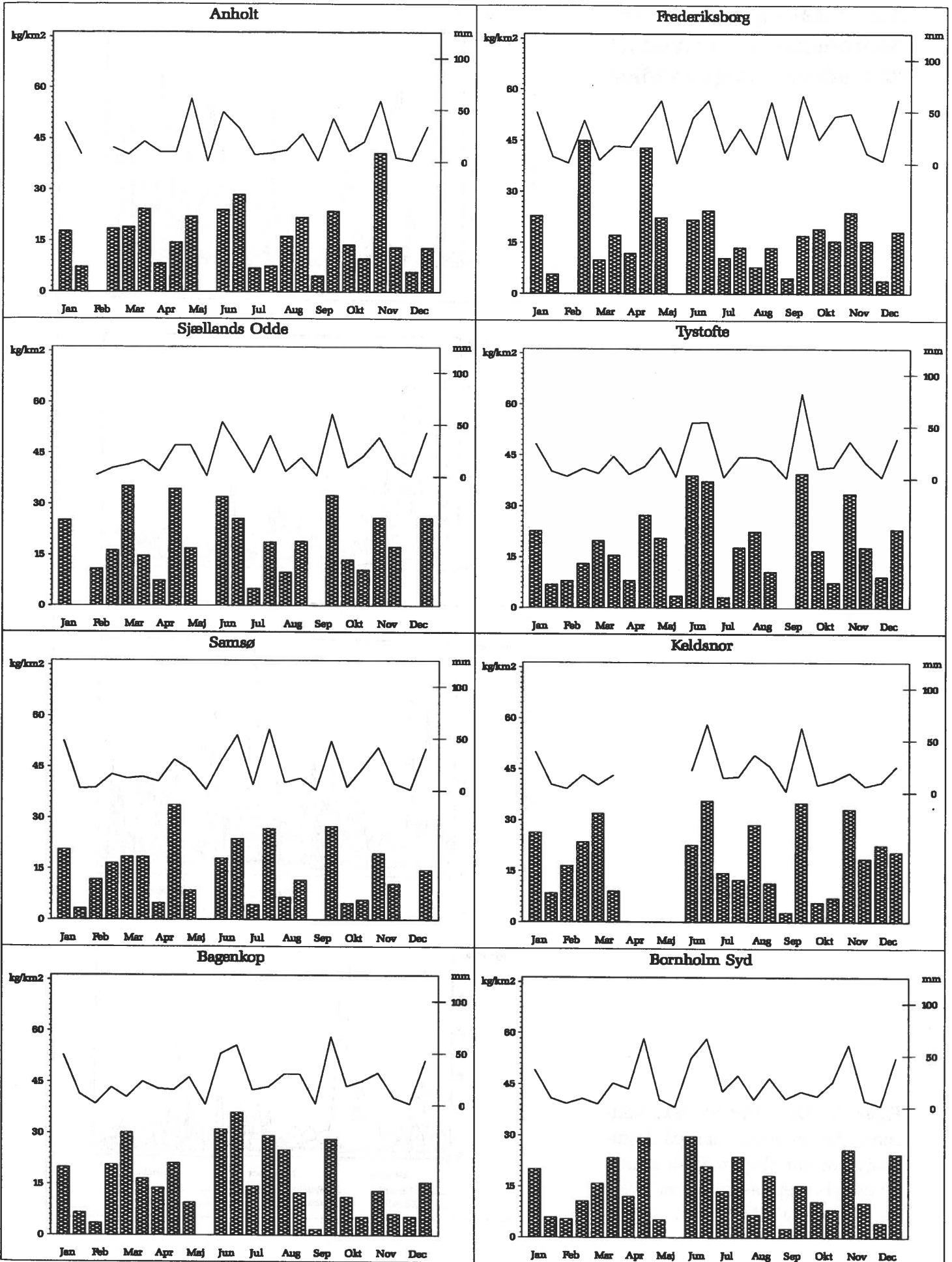


Figur A1. Våddepositionen af ammonium per halve måned for samtlige målestationer. Depositionsværdierne er vist i søjler i kg NH₄⁺-N/km², nedbørsmængden i mm er vist ved en kurve (bemærk nulpunktsforskydningen).

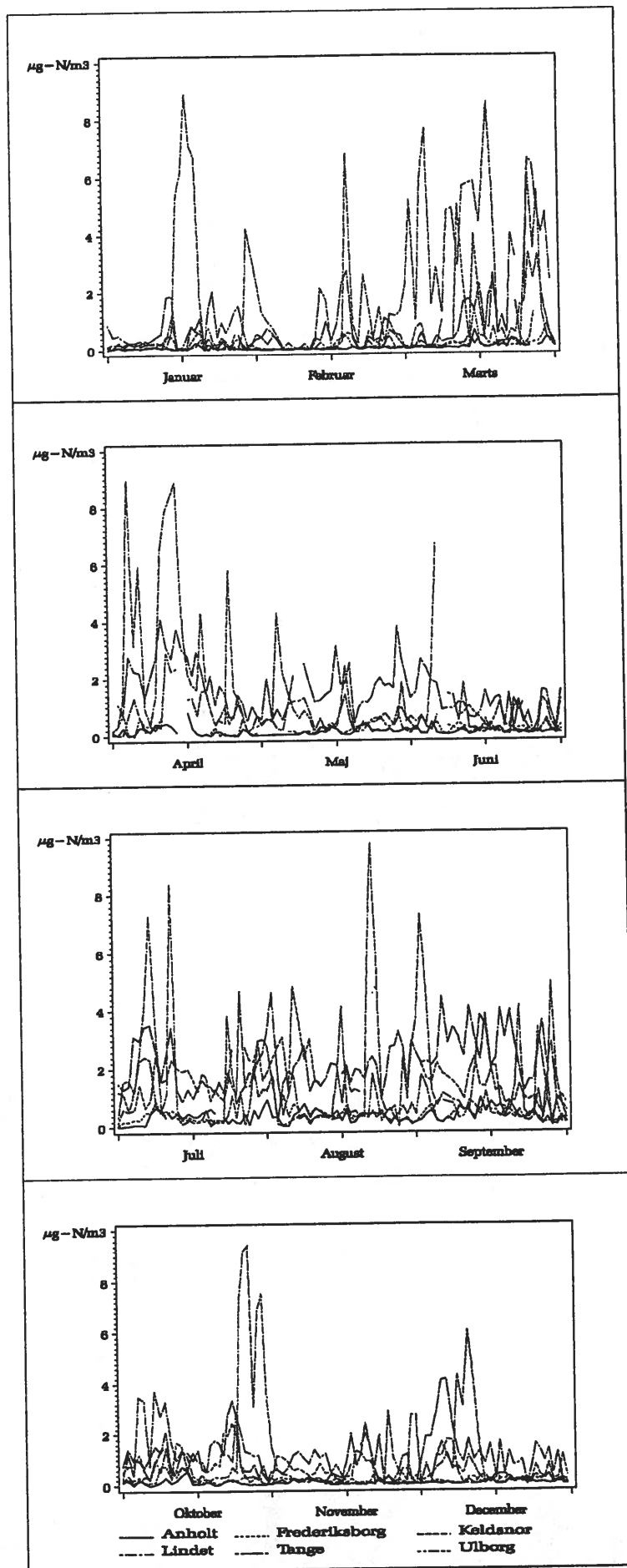




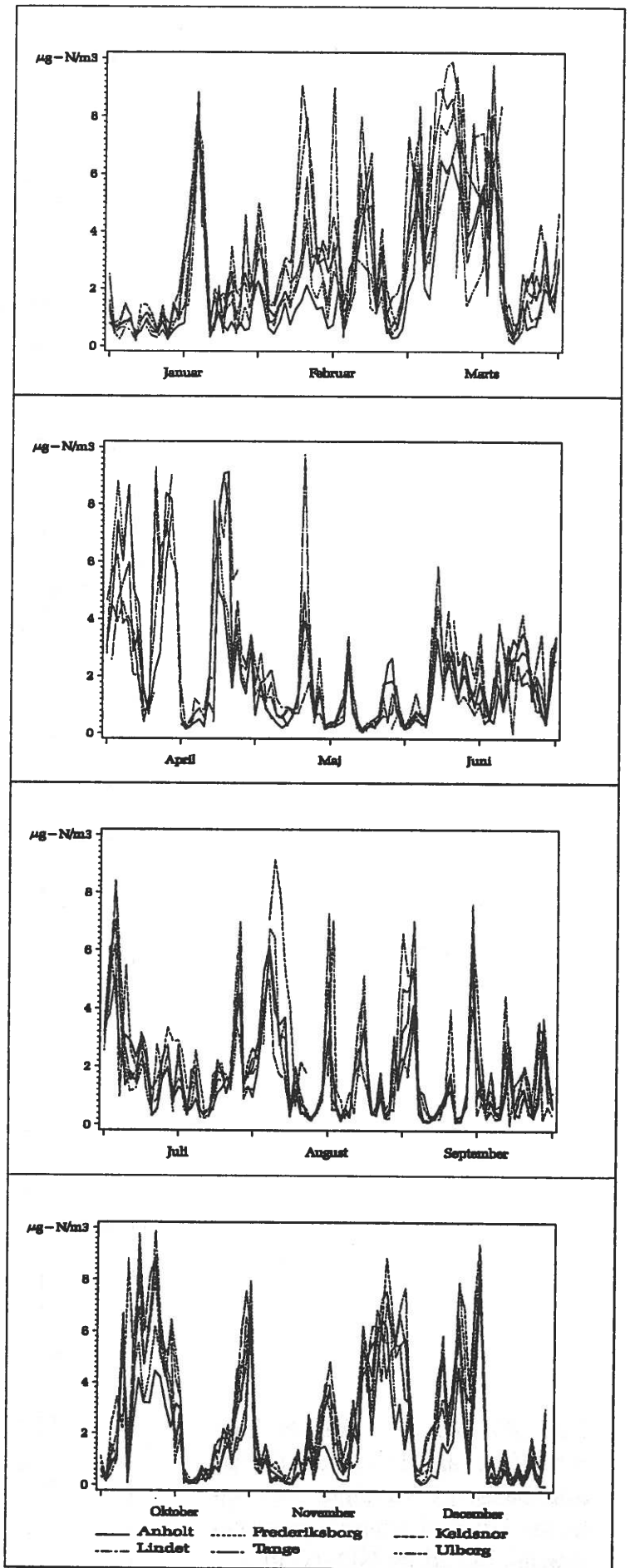
Figur A2 Våddepositionen af nitrat per halve måned for samtlige målestationer. Depositionsværdierne er vist i søjler i kg NO₃-N/km², nedbørsmængden i mm er vist ved en kurve (bemærk nulpunktsforskydningen).



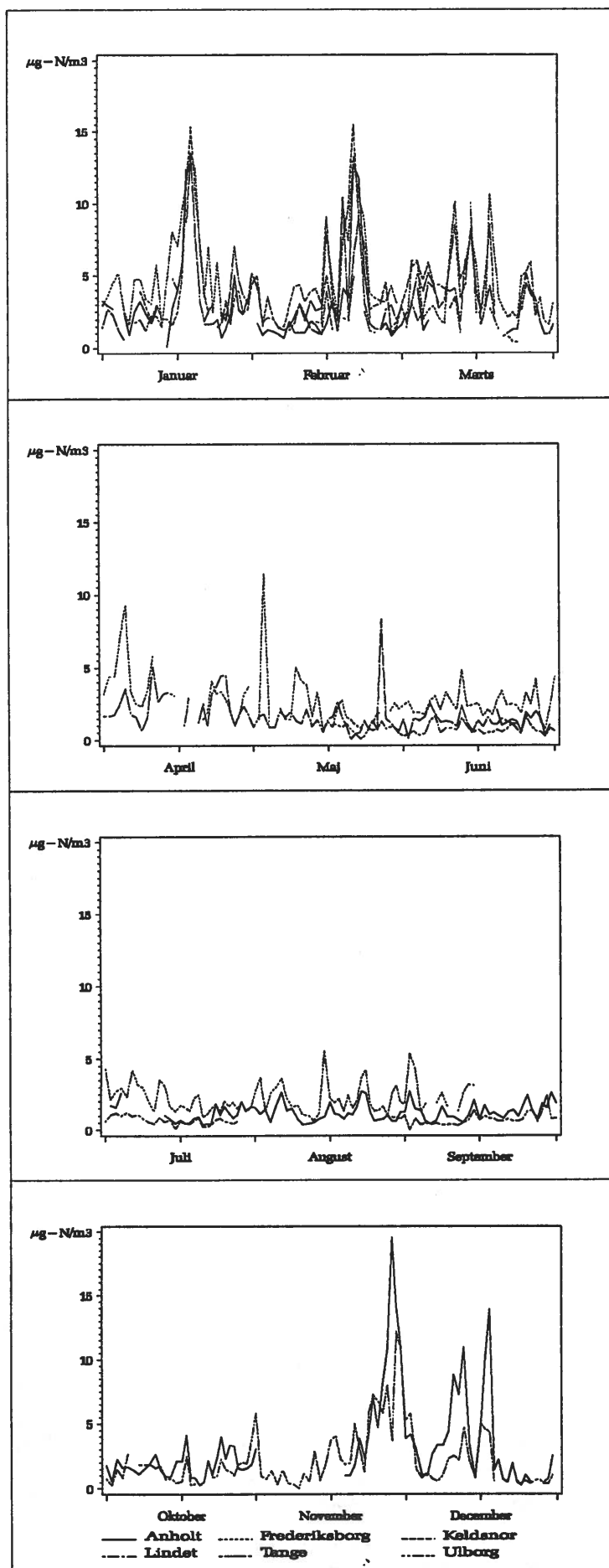
A.2 Gas- og aerosolkoncentrationer af kvælstof-forbindelser; døgnværdier



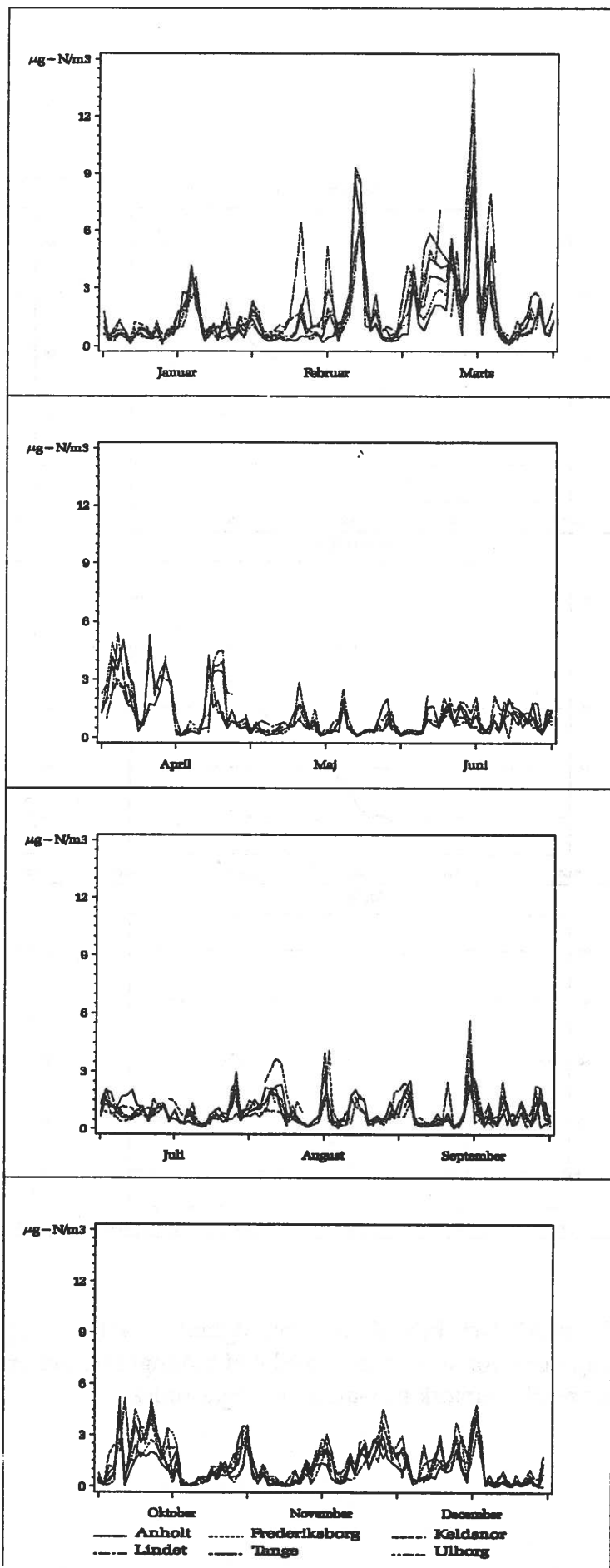
Figur A3. Den atmosfæriske koncentration af ammoniak på døgnbasis, for samtlige målestationer. Hvert plot repræsenterer et kvartal. Enhed $\mu\text{g NH}_3\text{-N/m}^3$.



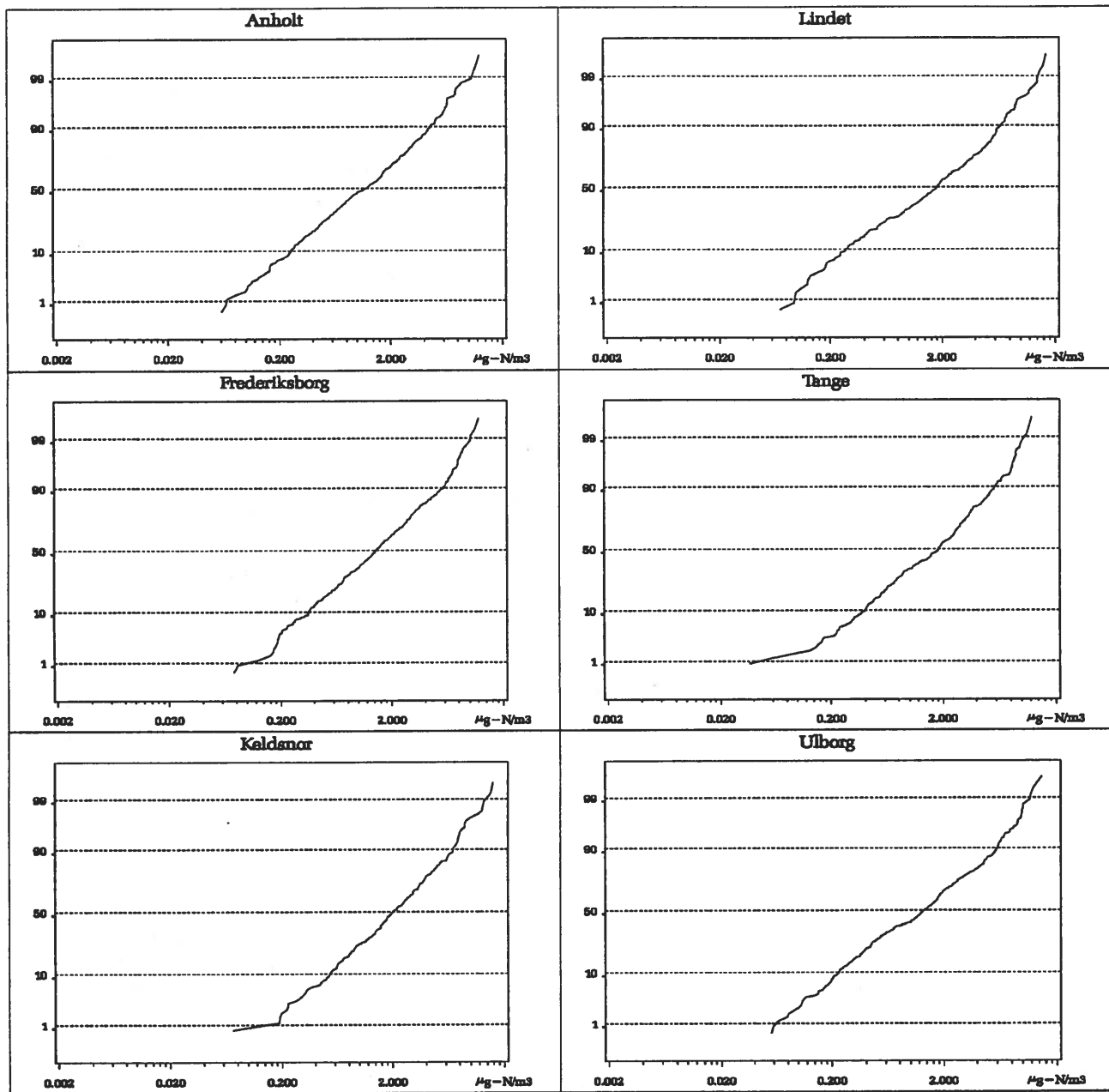
Figur A4. Den atmosfæriske koncentration af ammonium på døgnbasis, for samtlige målestationer. Hvert plot repræsenterer et kvartal. Enhed $\mu\text{g NH}_4^+\text{-N/m}^3$.



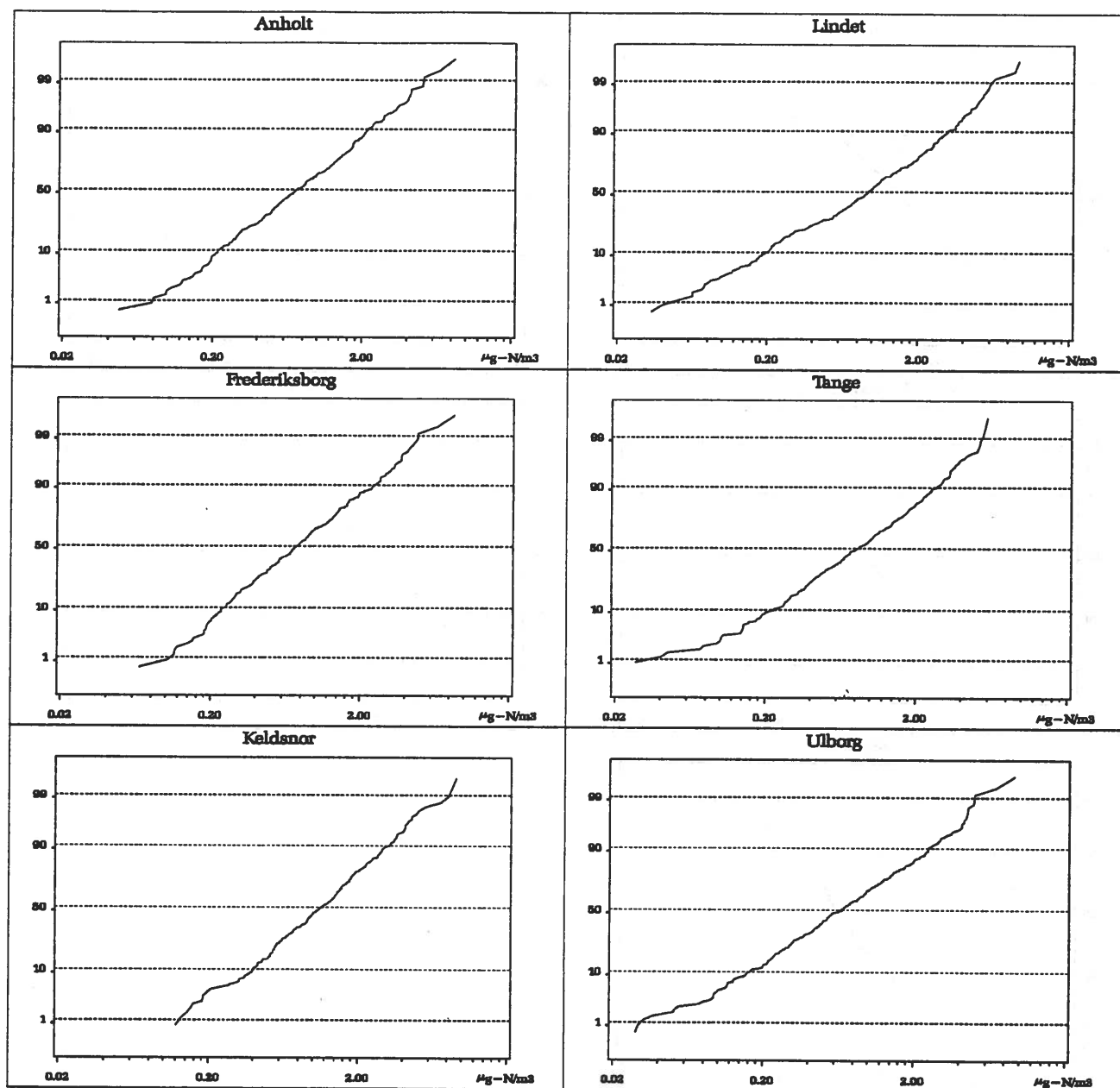
Figur A5. Den atmosfæriske koncentration af nitrogendioxid på døgnbasis, på udvalgte målestationer. Hvert plot repræsenterer et kvartal. Enhed $\mu\text{g NO}_2\text{-N/m}^3$.



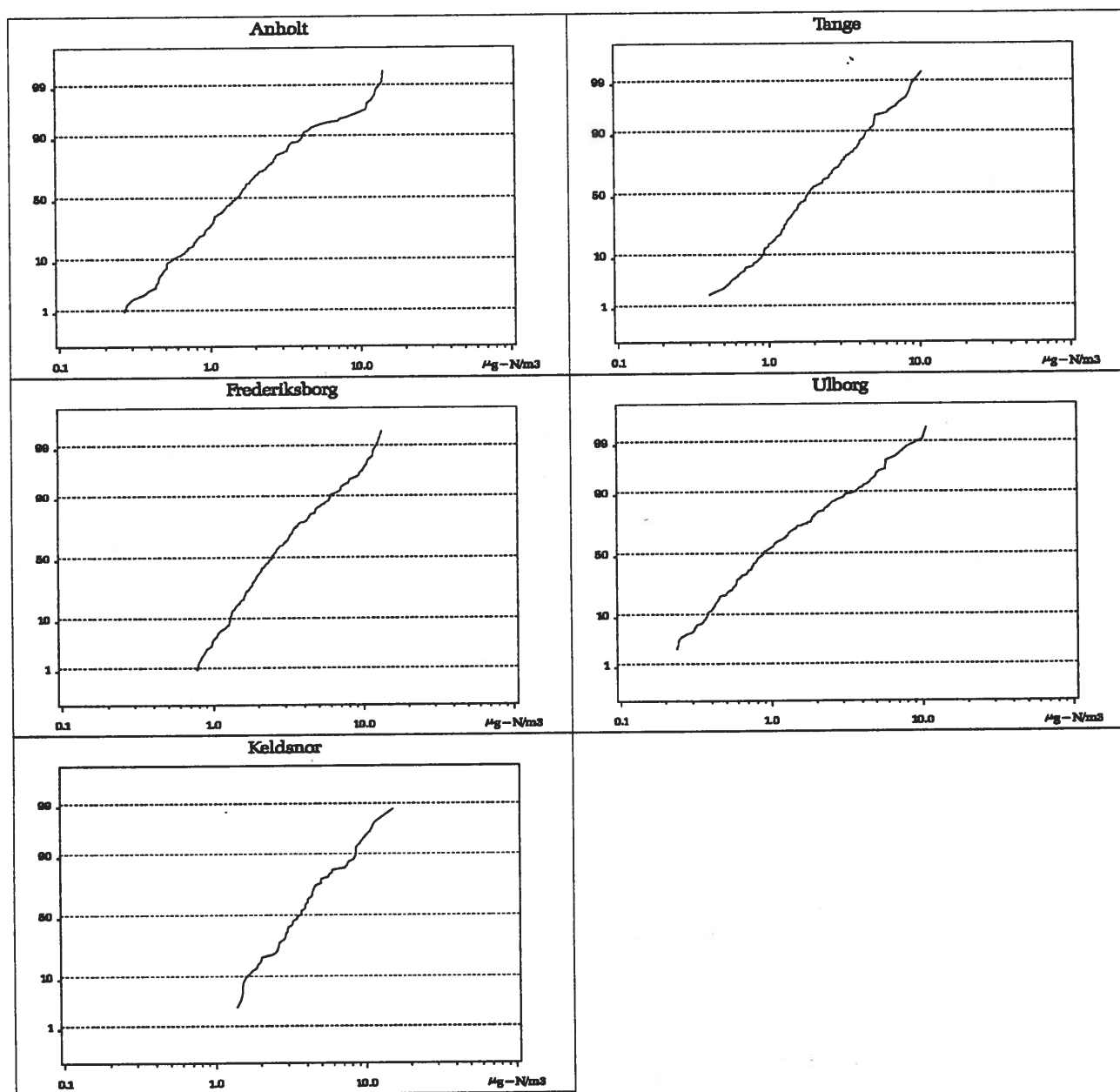
Figur A6. Den atmosfæriske koncentration af summen af salpetersyre og nitrat (total NO_3^-) på døgnbasis, på samtlige målestationer. Hvert plot repræsenterer et kvartal. Enhed $\mu\text{g (total NO}_3^-)\text{-N/m}^3$.



Figur A7. Den kumulerede hyppighed af $\text{NH}_4^+\text{-N}$ i $\mu\text{g/m}^3$ for 6 stationer. Værdien på y-aksen angiver hvor stor en procentdel af målingerne, der er lig med eller mindre end den tilhørende x-værdi (bemærk at x-aksen er logaritmisk).



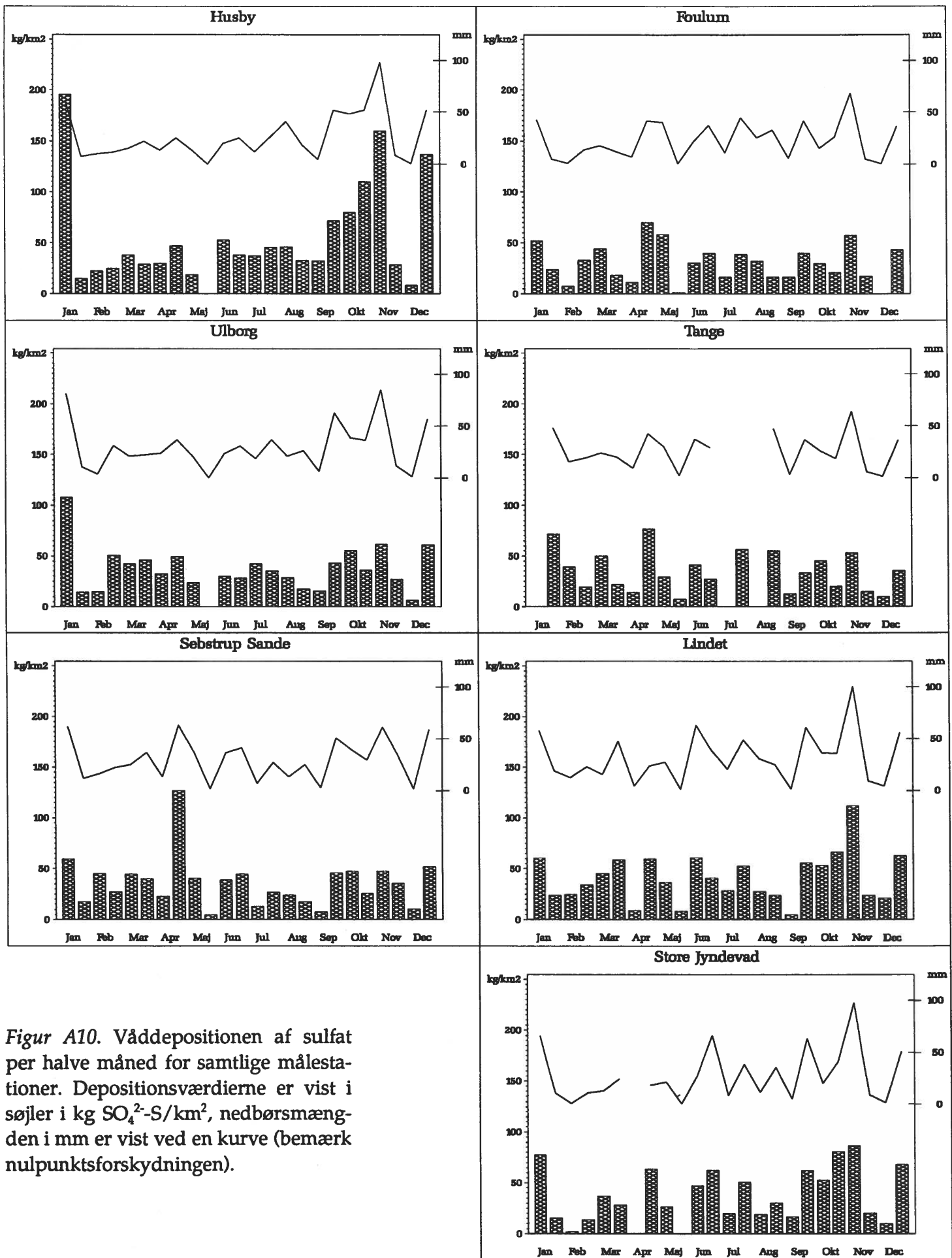
Figur A8. Den kumulerede hyppighed af $(\text{HNO}_3 + \text{NO}_3)\text{-N}$ i $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for 6 stationer. Værdien på y-aksen angiver hvor stor en procentdel af målingerne, der er lig med eller mindre end den tilhørende x-værdi (bemærk at x-aksen er logaritmisk).



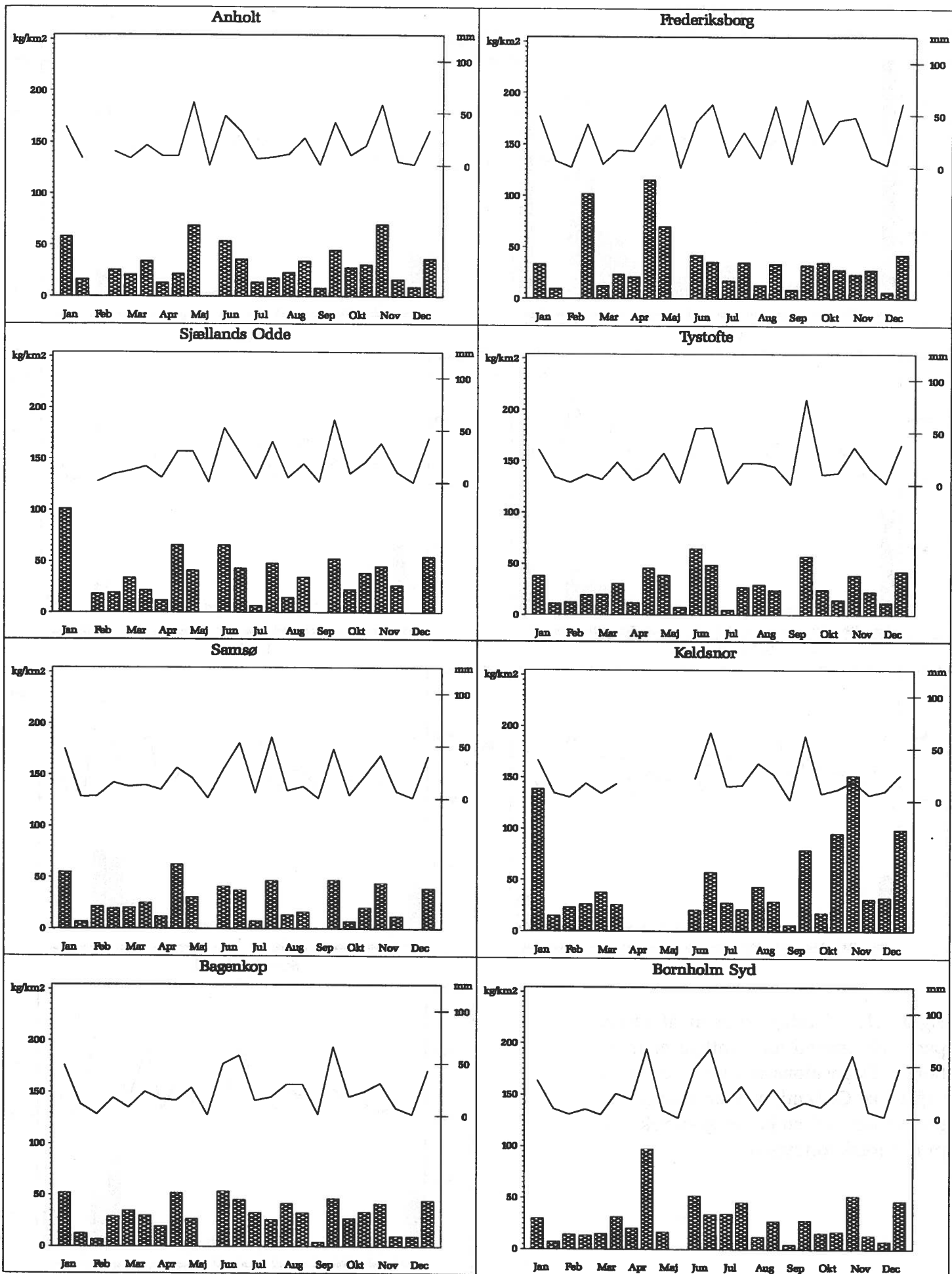
Figur A9. Den kumulerede hyppighed af $\text{NO}_2\text{-N}$ i $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for 5 stationer. Værdien på y-aksen angiver hvor stor en procentdel af målingerne, der er lig med eller mindre end den tilhørende x-værdi (bemærk at x-aksen er logaritmisk).

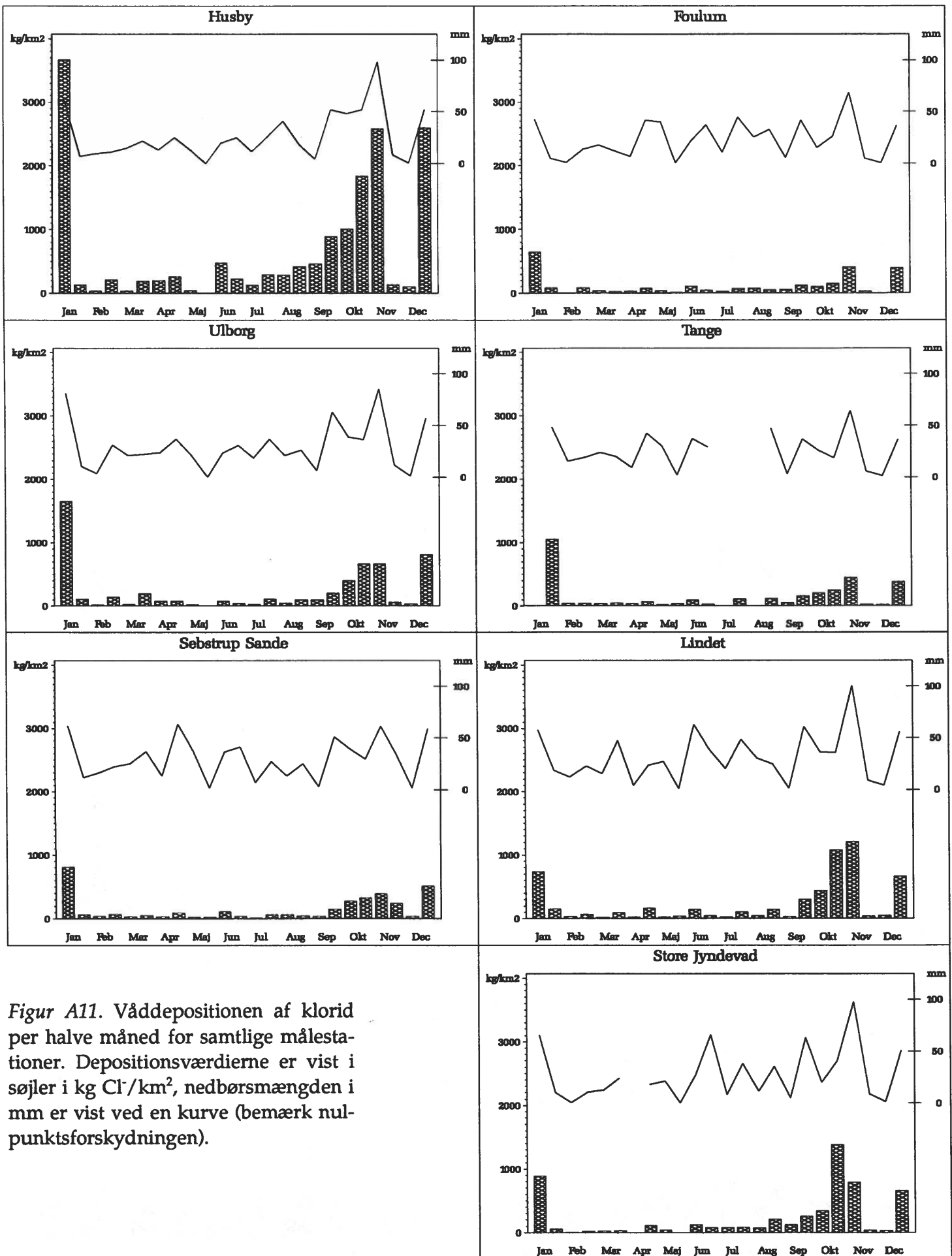
A.3 Våddeposition af sulfat og havsaltforbindelser; halvmånedsværdier



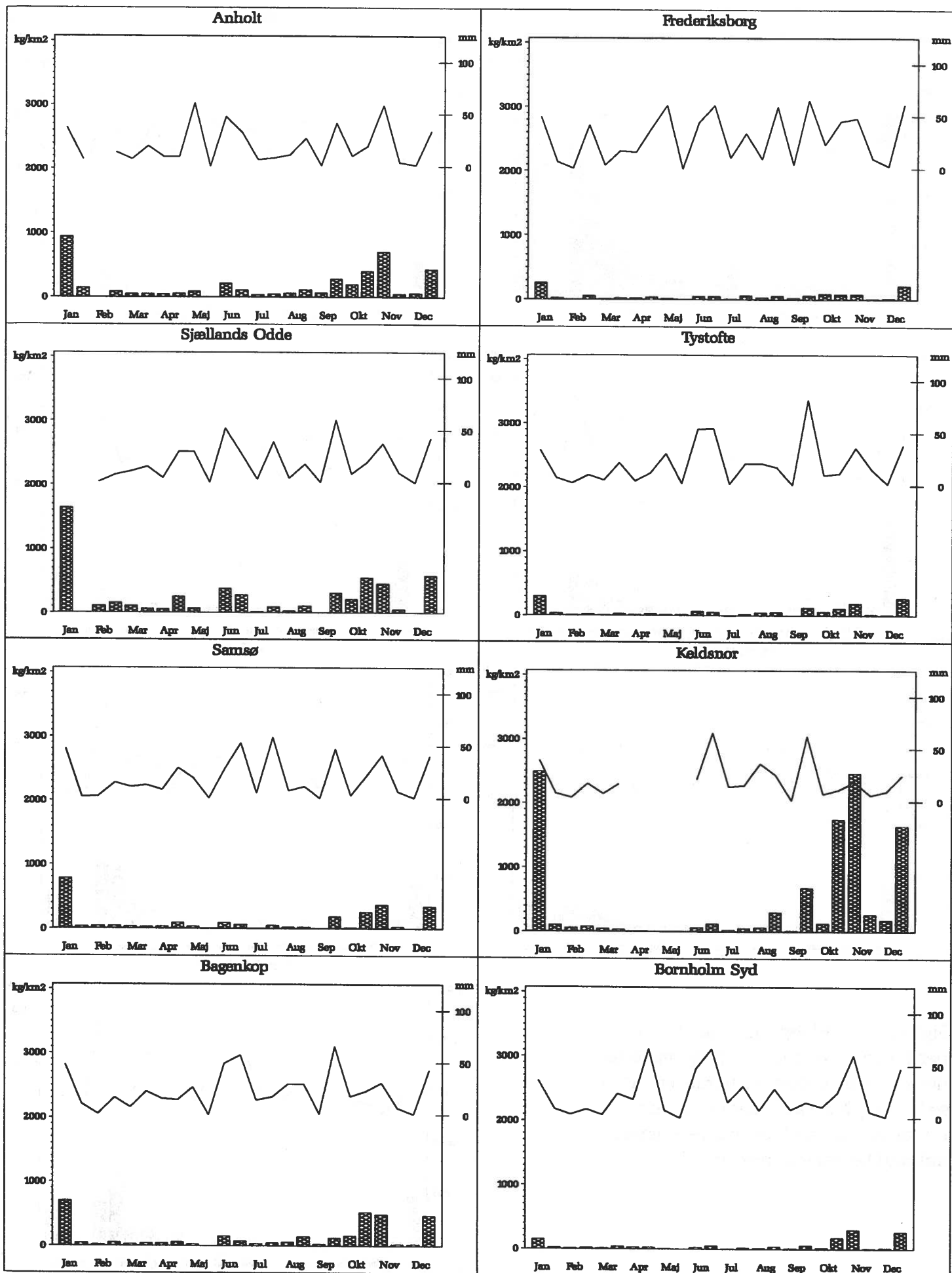


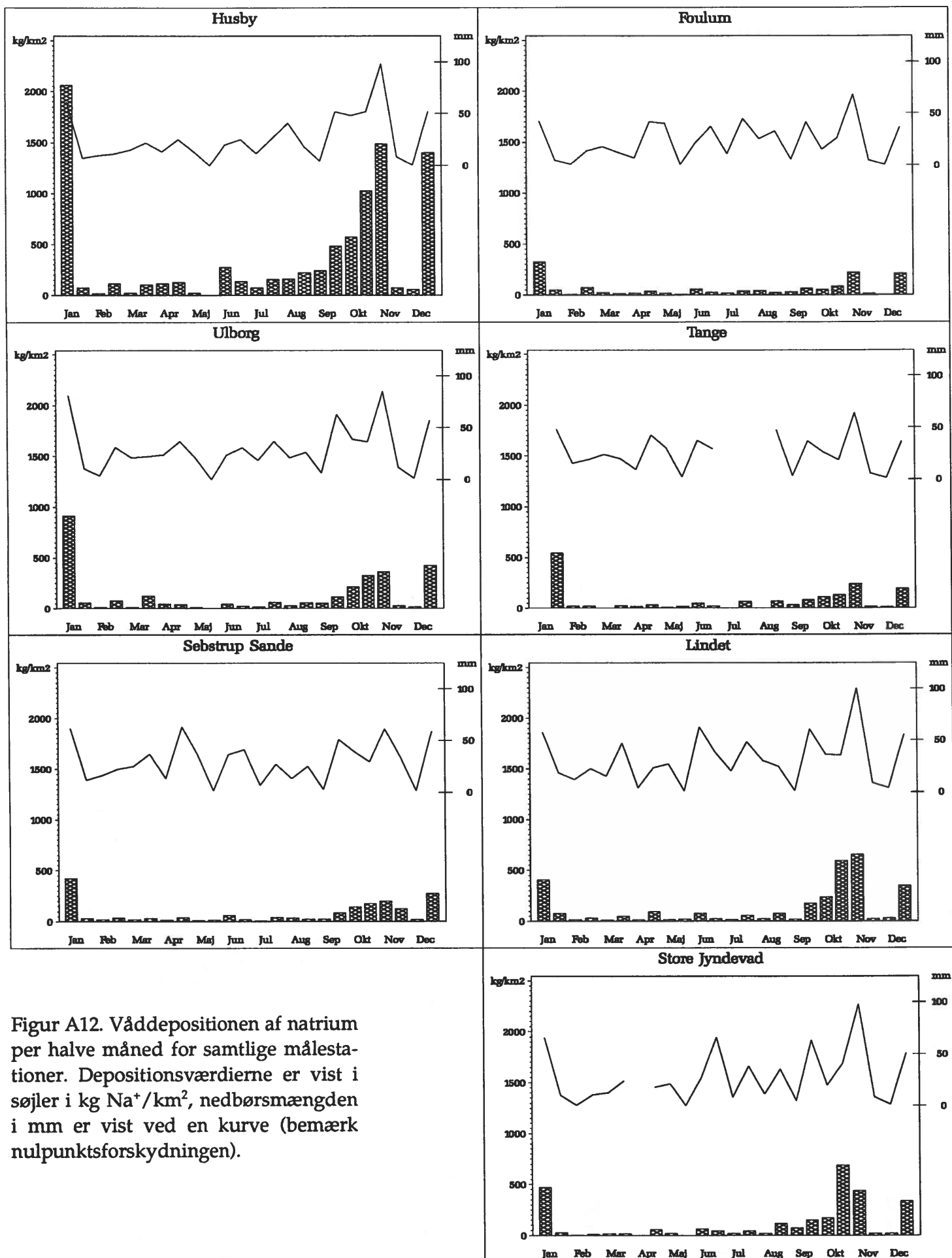
Figur A10. Våddepositionen af sulfat per halve måned for samtlige målestationer. Depositionsværdierne er vist i søjler i kg SO₄²⁻-S/km², nedbørsmængden i mm er vist ved en kurve (bemærk nulpunktshiftningen).



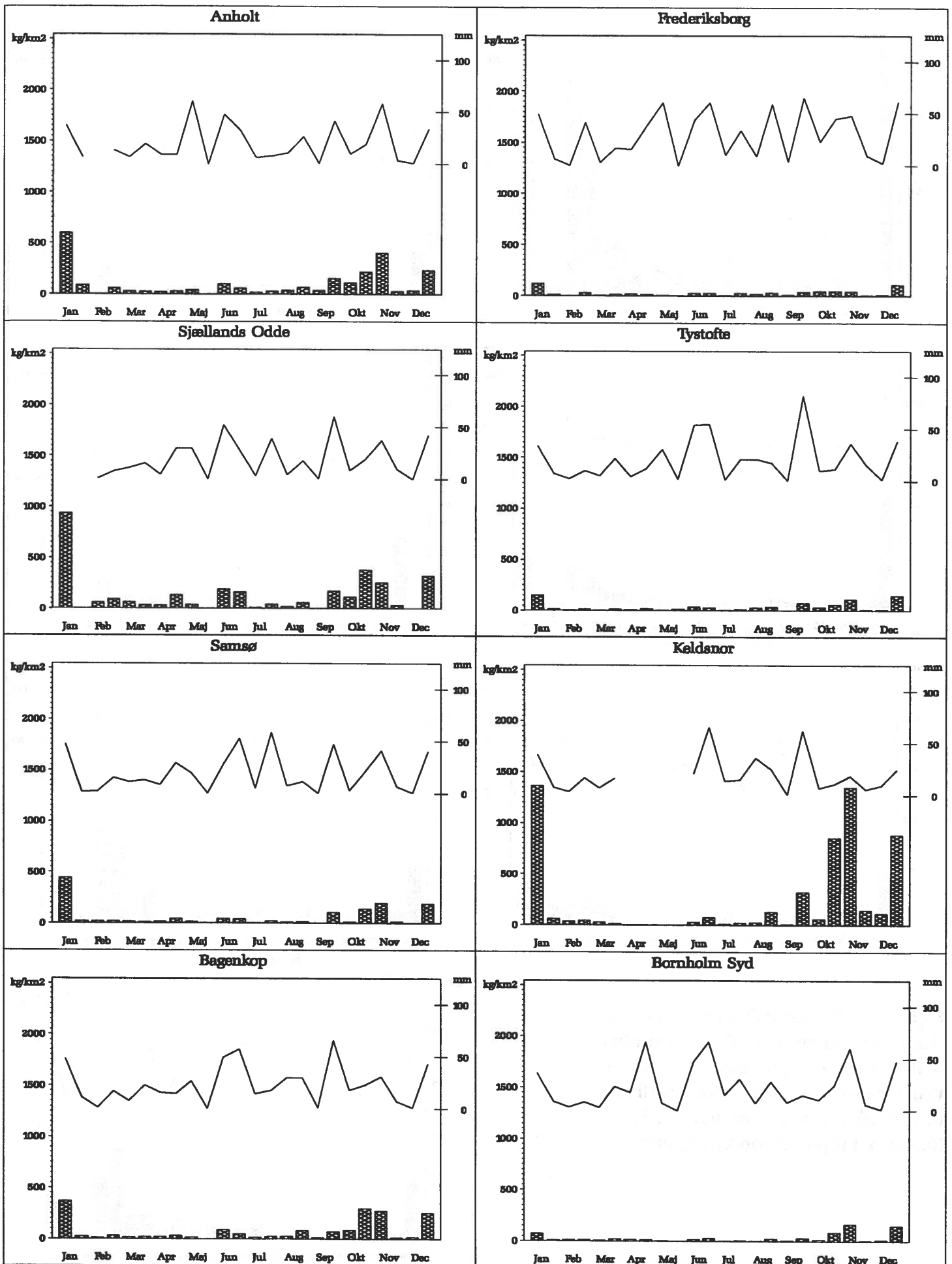


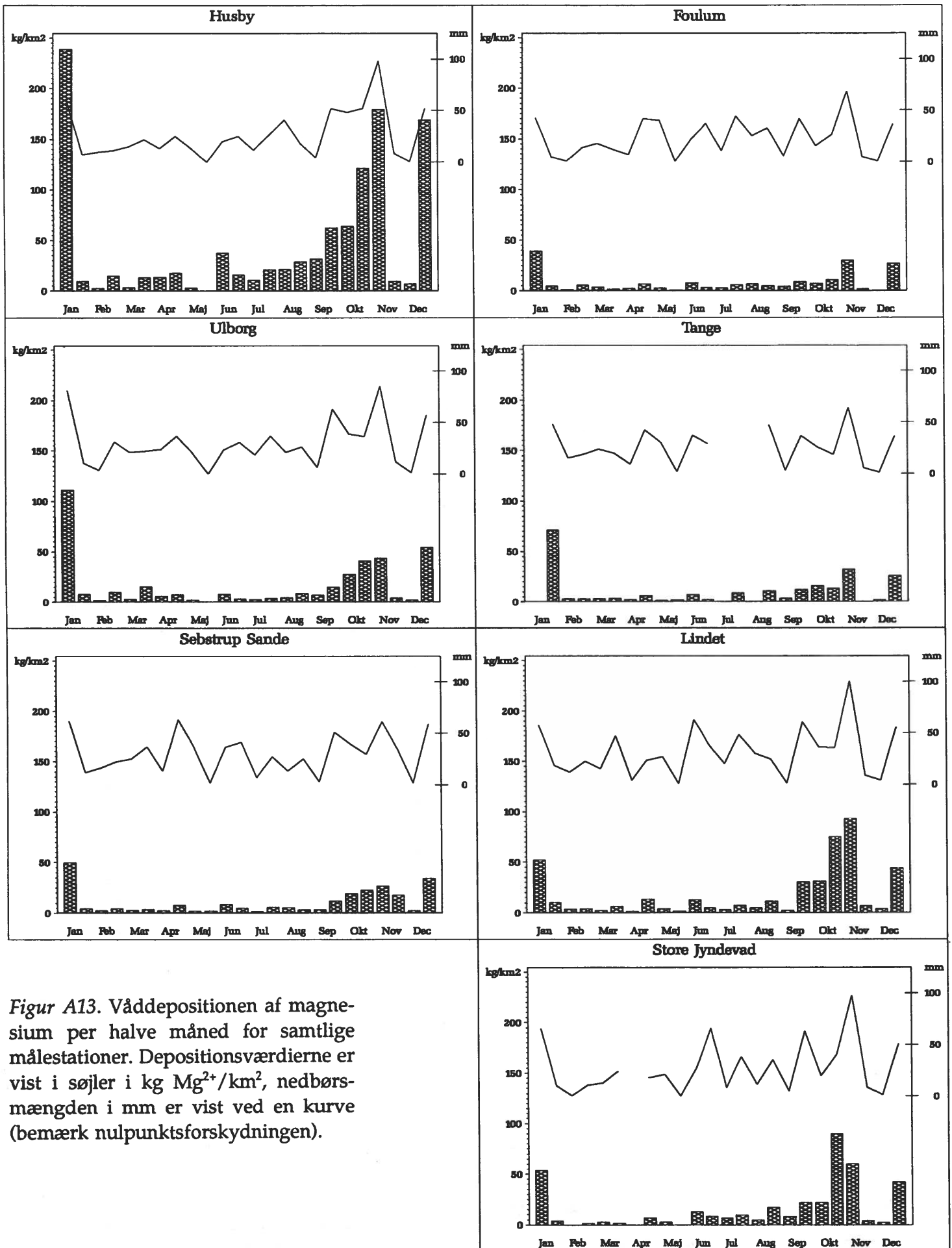
Figur A11. Våddepositionen af klorid per halve måned for samtlige målestationer. Depositionsværdierne er vist i søjler i $\text{kg Cl}^-/\text{km}^2$, nedbørsmængden i mm er vist ved en kurve (bemærk nul-punktsforskydningen).



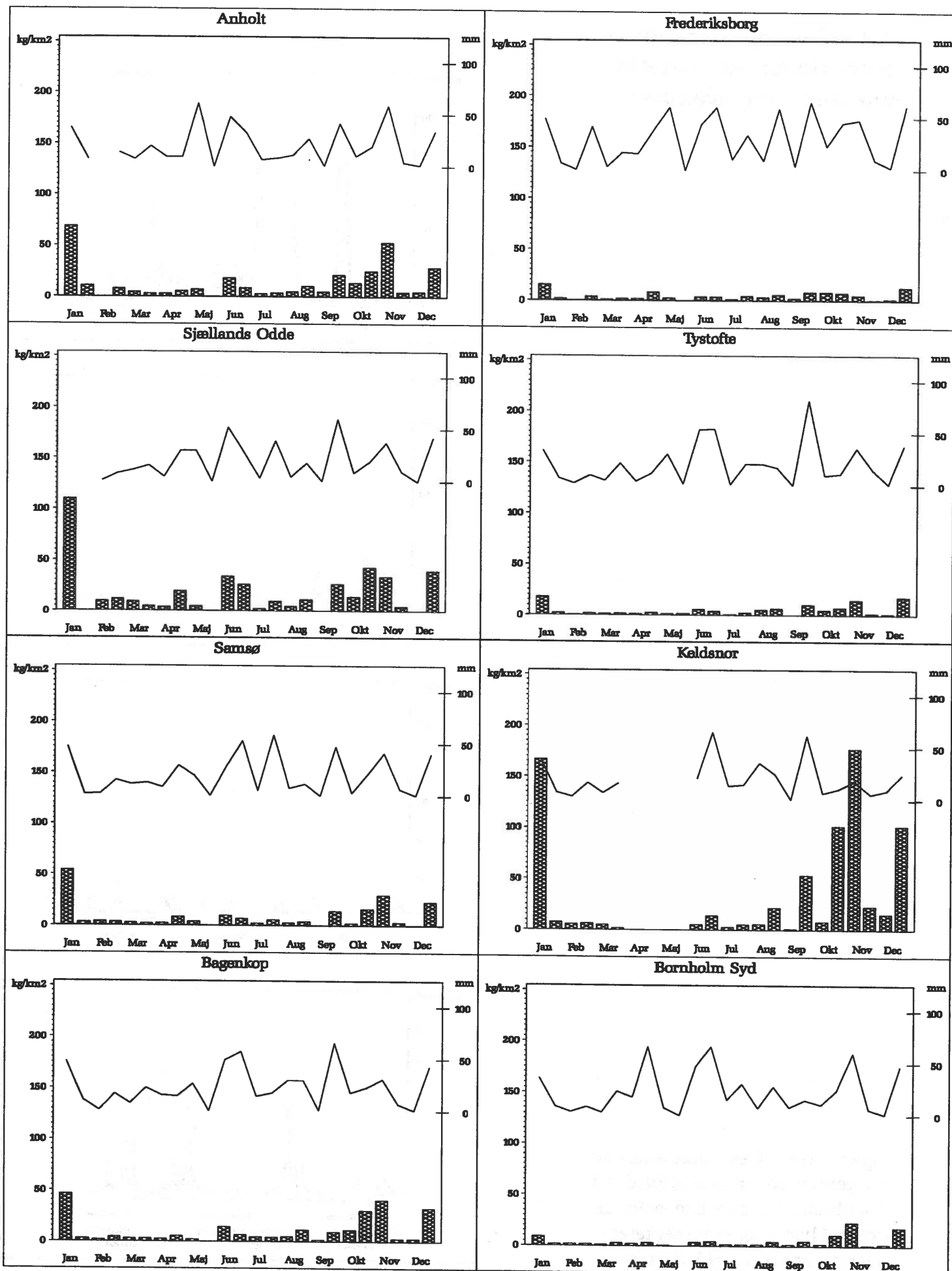


Figur A12. Våddepositionen af natrium per halve måned for samtlige målestationer. Depositionsværdierne er vist i søjler i $\text{kg Na}^+/\text{km}^2$, nedbørsmængden i mm er vist ved en kurve (bemærk nulpunktforskydningen).

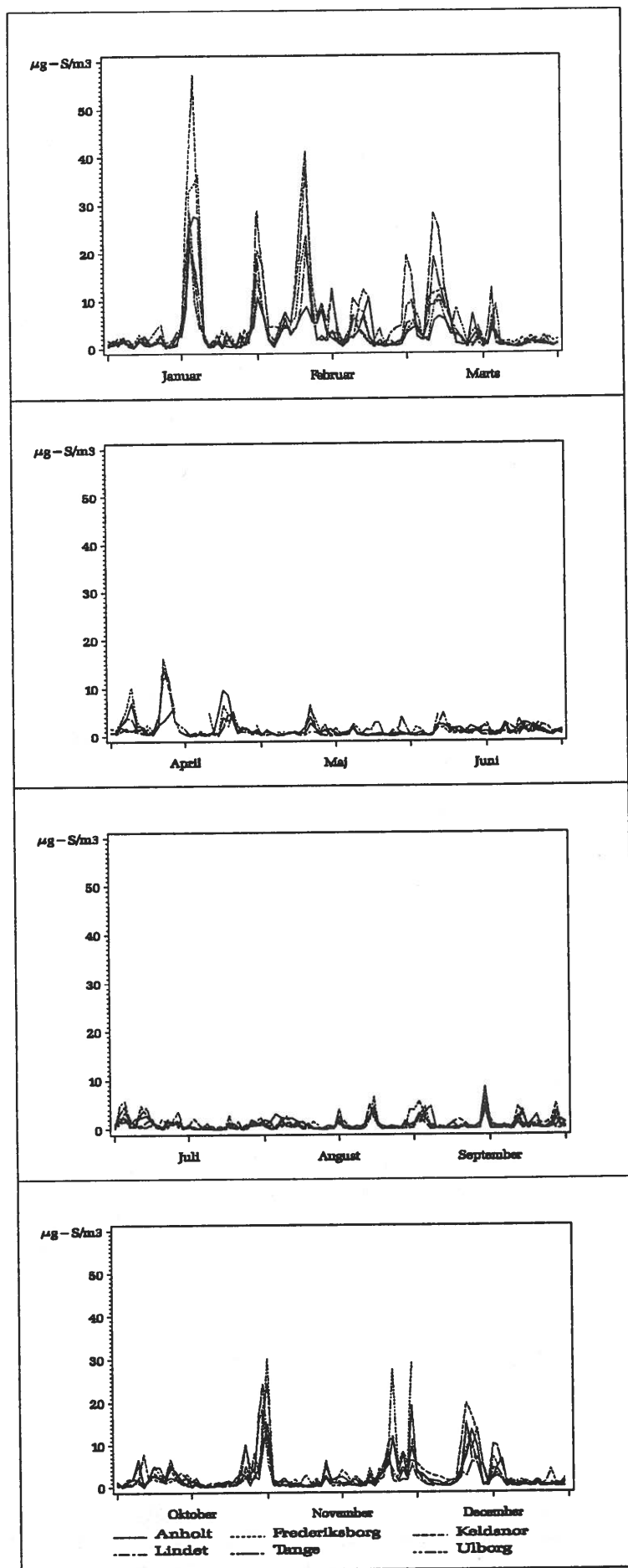




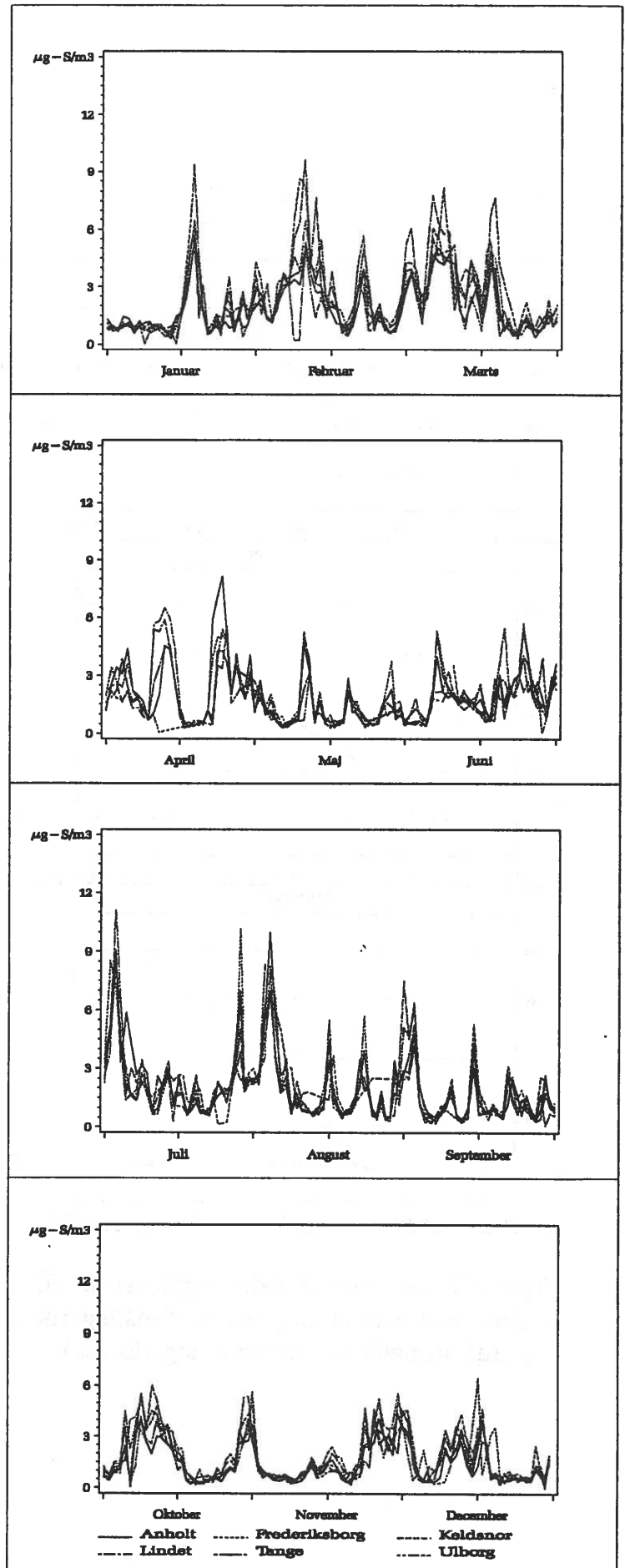
Figur A13. Våddepositionen af magnesium per halve måned for samtlige målestationer. Depositionsværdierne er vist i søjler i $\text{kg Mg}^{2+}/\text{km}^2$, nedbørsmængden i mm er vist ved en kurve (bemærk nulpunktsforskydningen).



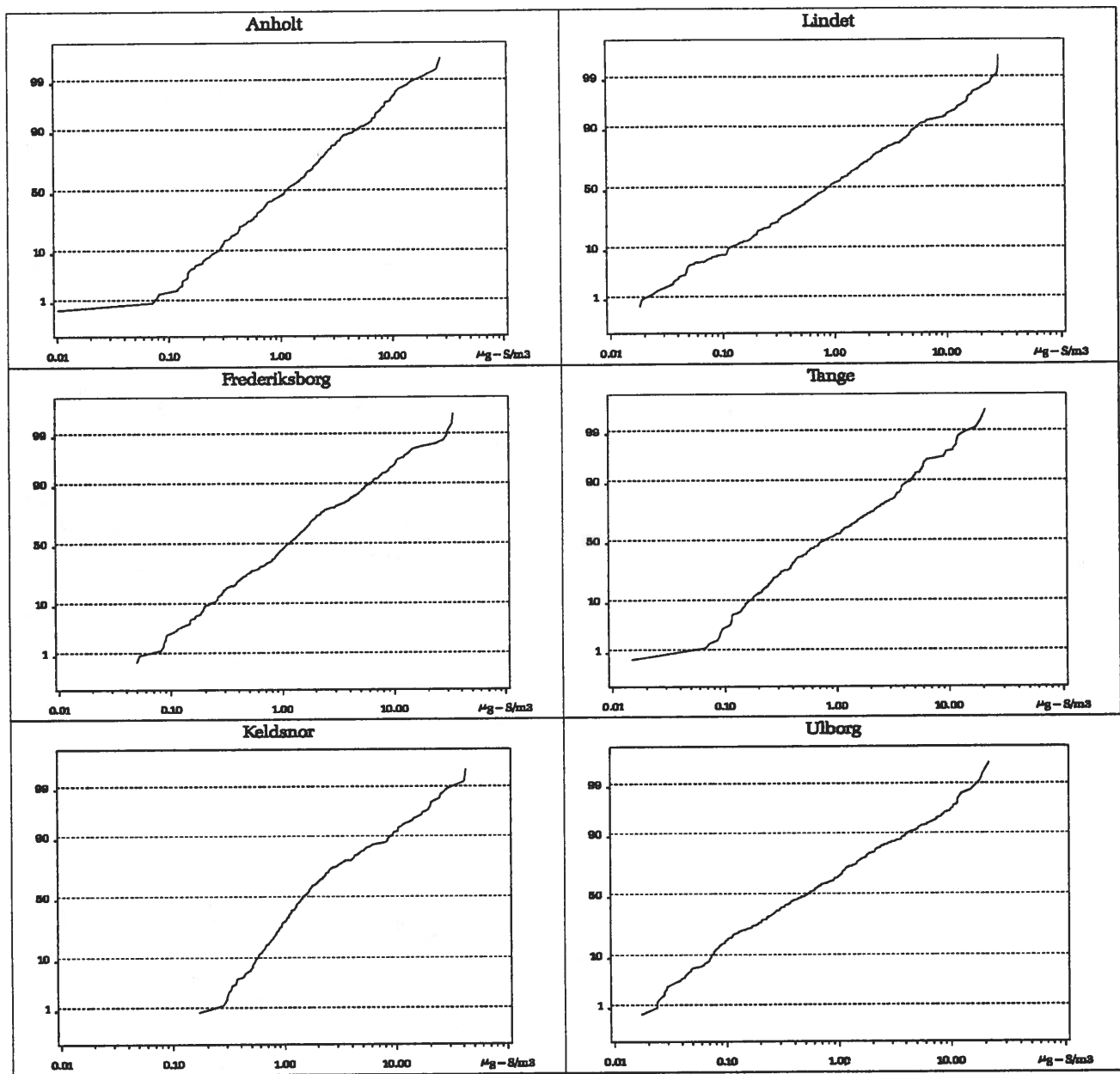
A.4 Gas- og aerosolkoncentrationer af svovlforbindelser; døgnværdier



Figur A14. Den atmosfæriske koncentration af svovldioxid på døgnbasis, for samtlige målestationer. Hvert plot repræsenterer et kvartal. Enhed $\mu\text{g SO}_2\text{-S/m}^3$.



Figur A15. Den atmosfæriske koncentration af sulfat på døgnbasis, for samtlige målestationer. Hvert plot repræsenterer et kvartal. Enhed $\mu\text{g SO}_4^{2-}\text{-S}/\text{m}^3$.



Figur A16. Den kumulerede hyppighed af SO₂-S i µg/m³ for 6 stationer. Værdien på y-aksen angiver hvor stor en procentdel af målingerne, der er lig med eller mindre end den tilhørende x-værdi (bemærk at x-aksen er logaritmisk).

A.5 Aerosolers grundstofsammensætning

Tabel 1. Indholdet af grundstoffer i aerosoler fra samtlige målestationer. Årsmiddelværdier, ng/m³. Værdien i kolonnen "Antal" angiver antallet af bestemmelser over detektionsgrænsen. (* beregnet på grundlag af fit til log-normal fordeling)

Årsmiddelværdier for grundstoffer 1991. Enhed: ng/m³

	Frederiksborg			Lindet			Anholt		
	Antal	Middel	Spred.	Antal	Middel	Spred.	Antal	Middel	Spred.
Na	344	1000	800	357	1400	1220	362	1780	1500
Mg	342	110	100	358	170	150	360	210	170
Al	295	144	193	307	366	667	346	117	187
Si	321	430	589	333	1452	2913	314	355	564
S	345	1945	1601	359	2033	1686	363	1858	1477
Cl	297	1049	1571	338	2102	2882	295	8602	*>10000 *
K	345	210	162	358	278	255	362	179	133
Ca	345	184	223	359	258	317	362	172	205
Ti	335	12,1	14,7	340	28,9	48,6	329	9,8	12,5
V	319	6,3	4,9	286	5,7*	6,7*	317	6,8	5,4
Cr	167	1,5*	1,8*	173	1,6*	2,3*	140	1,2*	1,6*
Mn	338	6,7	7,1	345	21,3	37,1	343	5,2	5,9
Fe	345	178	202	359	358	547	362	125	167
Ni	311	2,5	2,1	285	2,3*	2,8*	323	2,5	2,0
Cu	334	3,2	2,8	317	3,0	3,1	268	1,6*	2,6*
Zn	346	31,4	36,8	353	29,3	41,7	355	20,9	27,0
As	196	2,4*	5,4*	133	2,9*	26,6*	148	1,5*	6,4*
Se	337	0,9	0,9	351	1,0	0,9	341	0,7	0,6
Br	343	8,4	5,9	357	8,1	5,4	361	8,2	5,0
Sr	341	1,9	1,8	357	2,8	2,5	360	2,1	1,6
Zr	200	0,6*	0,9*	221	1,9*	7,5*	139	0,4*	0,6*
Mo	101	0,3*	0,5*	103	0,3*	0,5*	92	0,3*	0,3*
Cd	28	0,4*	0,6*	36	0,5*	0,8*	16	0,2*	0,6*
Sn	103	1,5*	1,7*	92	1,5*	1,6*	70	1,0*	1,3*
Sb	76	1,4*	1,3*	61	1,3*	1,4*	39	0,9*	0,9*
Ba	60	4,8*	4,7*	96	7,2*	7,2*	47	4,2*	4,6*
Pb	346	27,1	28,7	358	24,1	30,6	362	14,8	18,6

Tabellen fortsætter

	Ulborg			Tange			Keldsnor		
	Antal	Middel	Spred.	Antal	Middel	Spred.	Antal	Middel	Spred.
Na	351	1580	1300	361	1240	1030	266	2180	1740
Mg	351	190	160	361	150	120	263	260	160
Al	284	124 *	290*	302	170	241	267	164	260
Si	295	488	1026	324	638	1029	249	463	722
S	350	1768	1492	360	1748	1325	269	2267	1685
Cl	329	2407	3113	342	1639	2135	262	2378	2497
K	350	188	151	360	232	169	269	246	190
Ca	351	148	182	360	180	194	269	237	307
Ti	314	12,2	21,1	334	15,0	18,8	253	14,0	19,1
V	300	5,0	4,1	296	4,6*	5,4*	245	9,1	7,5
Cr	147	1,3*	2,1*	162	1,3*	1,9*	117	1,7*	3,4*
Mn	309	6,0	6,8	347	8,2	8,5	259	8,0	9,8
Fe	350	150	228	360	204	254	270	207	258
Ni	289	1,8*	2,2*	294	2,0*	2,6*	253	3,6	3,5
Cu	248	1,8*	3,0*	332	2,6	2,7	234	3,5	4,7
Zn	332	22,9	30,4	354	23,3	27,2	268	38,1	52,1
As	129	2,1*	21,6*	175	2,0*	6,0*	99	3,6*	31,4*
Se	340	0,8	0,7	345	0,8	0,7	261	1,2	1,1
Br	347	7,6	4,9	359	7,9	4,6	267	11,3	6,9
Sr	348	2,1	1,5	358	2,0	1,5	267	2,9	2,6
Zr	164	0,6*	1,0*	189	0,7*	1,3*	138	0,6*	1,1*
Mo	91	0,3*	0,4*	84	0,3*	0,3*	104	0,5*	0,8*
Cd	21	0,4*	0,4*	14	0,4*	0,3*	32	0,6*	0,7*
Sn	77	1,2*	1,5*	83	1,3*	1,1*	99	2,0*	2,5*
Sb	58	1,3*	1,0*	67	1,5*	0,9*	60	1,5*	1,6*
Ba	55	5,2*	3,1*	59	4,9*	3,8*	50	5,7*	5,8*
Pb	346	17,3	22,9	360	19,6	21,6	268	29,3	33,6

Summary in English

Atmospheric deposition of nitrogen compounds to natural resorts and to the sea, has a profound influence on the plant (primary) production in these ecosystems. Atmospheric nitrogen deposition to forests, heath land and moors is thus the major nitrogen supply to these areas.

The monitoring program

"The nation-wide Danish monitoring program" on nutrient input to the aquatic systems focus on the nitrogen input to the Danish straits, sounds and fjords. This report primarily deals with atmospheric nitrogen input to the Danish marine waters; where measurements in 1989-90 have indicated that atmospheric input accounts for one fourth of the total inorganic nitrogen loading to Danish straits covering 40,000 km². Results from 1991 confirm this finding.

Results

In the atmospheric monitoring program wet deposition is sampled at 17 locations including 7 coastal or island based monitoring stations, and 6 gas and aerosol monitoring stations. Special importance is attached to measurements of nitrogen compounds as gaseous ammonia, nitrogen dioxide and nitric acid, and the ammonium and nitrate content of aerosols and precipitation. Various other compounds and elements, including sulphur compounds and heavy metals are also measured.

In 1991 wet- and dry deposition to Kattegat were 0.97 ± 0.13 ton nitrogen per km², deposition to the Belts and western part of the Baltic Sea was 1.28 ± 0.19 ton nitrogen per km². On the average nitrogen deposition for 1991 was 1.10 ton nitrogen per km² corresponding to 44,000 ton nitrogen to the Danish straits. Wet deposition accounts for 0.82 ton nitrogen per km²; this is 10-15% lower than the wet deposition in 1989 and 1990.

Estimates of dry deposition are derived with great uncertainty, since there are no systematical measurements of dry deposition velocities. A precise documentation of year to year changes of total nitrogen deposition is therefore impossible with our present knowledge.

Origin of the pollution

Daily measurements of gasses and aerosols during the period 1989-1991 give a picture of the long range transport of most pollutants. Nitrogen compounds are mainly coming from Western Europe with south westerly winds, while sulphur compounds and most heavy metals have high concentrations in air masses coming from Eastern Europe.

Sammenfatning af Danmarks Miljøundersøgelses nationale rapporter vedrørende resultaterne af Vandmiljøplanens overvågningsprogram 1991

Tilførslen af fosfor til vandløb, søer og havet er faldet væsentligt fra 1990 til 1991. I søerne er koncentrationen af fosfor for eksempel gennemsnitligt faldet med 15%, og til havet blev der i 1991 udledt 28% mindre fosfor. Den mindre tilførsel skyldes især en bedre spildevandsrensning, men også de klimatiske forhold. I 1991 transporterede vandløbene således 13% mindre vand end gennemsnittet for perioden 1981 til 1991 - og 6% mindre end i 1990, hvilket betød mindre udvaskning af fosfor fra landjorden. Desuden har en forbedret rensning af spildevandet på rensningsanlæggene spillet en vigtig rolle.

Der er ikke sket noget fald i tilførslen af kvælstof fra 1990 til 1991, når man tager de klimatiske forhold i betragtning. Godt nok transporterede vandløbene i 1991 19% mindre kvælstof til havet, men det skyldes, at der på grund af mindre nedbør var en mindre afstrømning af kvælstof fra markerne. Målt i tons transporterede vandløbene ca. 78.500 tons kvælstof til havet i 1991.

Danmarks Miljøundersøgelses landsdækkende rapporter om Vandmiljøplanens overvågningsprogram udarbejdes årligt og omfatter: landovervågning, vandløb og kilder, søer, havet og atmosfæren. Det sker på baggrund af data og rapporter fra amtskommunerne og målinger udført af Danmarks Miljøundersøgelser. Rapporterne om Landovervågning er udarbejdet sammen med Danmarks Geologiske Undersøgelse. Rapporterne udkom første gang i 1990 og behandlede resultaterne fra 1989.

Tilførslen af næringsstofferne - fosfor og kvælstof til vandmiljøet varierer betydeligt fra år til år, især på grund af variationer i nedbør, men også på grund af forskelle i temperatur og fordampning. Når der tages hensyn til de klimatiske variationer, er der sket en væsentlig reduktion i tilførslen af fosfor til vandmiljøet, mens tilførslen af kvælstof er uændret.

Fosfor

Vandløb: Fosforkoncentrationen er blevet omtrent halveret siden 1985. Faldet ses udelukkende i de vandløb, der belastes med spildevand. Udledning af fosfor til vandløbene fra rensningsanlæg og dambrug er dog stadig stor. Ca. halvdelen af den mængde fosfor, der ender i havet, stammer fra disse kilder.

Søer: Miljøtilstanden i de danske søer reguleres især af fosfor. I 1991 var koncentrationen af fosfor i søvandet, som nævnt, gennemsnitlig 15% lavere end årene før. Miljøtilstanden er blevet bedre i de søer, hvor der har været et stort fald i koncentrationen af fosfor. På bunden af mange danske søer er der ophobet store mængder fosfor på grund af spildevand, som er blevet tilført førhen. Selv om søerne nu modtager mindre spildevand, er de stadig påvirkede af det ophobede fosfor, og det kan tage 10-20 år, før en sø kommer i ligevægt.

Hovedparten af fosfortilførslen til søerne kommer i dag fra det åbne land - landbrug og spredt bebyggelse. De fleste søer kan ikke få klart vand, medmindre man nedbringer tilførslen af fosfor fra punktkilder og det åbne land.

Havet: Tilførslen af fosfor til havet er fra 1990 til 1991 faldet med 28%. Også her skyldes det mindre vandafstrømning og en bedre rensning af spildevandet. I en række kystvande er fosforkoncentrationen derfor faldet, hvilket nogle steder medfører en længere periode, hvor fosfor potentielt kan begrænse plantevæksten.

Kvælstof

Vandløb: En statistisk analyse af kvælstoftransporten i vandløb i Vestjylland, Østjylland og på Fyn i perioden 1978-1992 viser, at efter Vandmiljøplanens ikrafttræden i 1987 er kvælstoftransporten ikke faldet, når der tages højde for de klimatiske variationer.

Ca. 80% af den kvælstof, der via vandløb føres ud i havet, stammer fra landbruget. Således tilføres vandløbene ca. 10 gange så meget kvælstof fra dyrkede arealer som fra udyrkede arealer. En interviewundersøgelse i seks små landbrugsoplande i 1991 viser, at man i højere grad end tidligere bringer husdyrgødning ud om foråret. Forårsudbringning af husdyrgødningen var steget med 8% i forhold til 1990.

Undersøgelsen viser også, at de største problemer ligger i udnyttelsen af husdyrgødningen. Således fordeles gødningen ikke hensigtsmæssigt på arealerne, selvom næsten alle ejendomme kunne gøre det. Samtidig bruges der ofte store mængder handelsgødning på arealer, der i forvejen gødes med husdyrgødning.

Undersøgelsen har klarlagt, at en forbedring af landbrugenes gødningspraksis hurtigt kan registreres i vandløb, som løber igennem oplande med lerjord. Effekten af en bedre gødskningspraksis vil derimod være betydeligt forsinket i vandløb, der gennemstrømmer sandjordsoplande.

Atmosfæren: Tilførslen af kvælstofforbindelser fra atmosfæren udgør en stor del af den samlede kvælstoftilførsel til havmiljøet. Ca. en tredjedel af den atmosfæriske tilførsel kommer fra danske kilder. I 1991 fik de indre danske farvande tilført 11 kg/ha uorganisk

kvælstof, hvoraf de 8 kilo kom fra nedbør, og resten blev tilført som kvælstofforbindelser i partikler og gasser.

Kvælstoftilførslen med nedbøren er tilsyneladende faldet med 10-15% i løbet af de sidste tre år, men det er endnu for tidligt at sige, om der er tale om en generel og blivende nedgang.

Havet: Den lavere tilførsel af kvælstof i 1989-1991 har bedret miljøet i en række kystvande. Det gælder bl.a. Limfjorden og hovedparten af de østjyske kystvande. Her er der kommet færre planktonalger, større sigtdybde, og der er sket forbedringer for bunddyr og undervandsvegetation. De milde vintre har formentlig gavnet blåmuslingerne, hvilket har understøttet denne udvikling.

Resultaterne fra overvågningsprogrammet for Vandmiljøplanen viser, at en varig reduktion i kvælstofbelastningen meget hurtigt vil medføre forbedringer i vore kystvande. Da de sidste års miljøforbedringer i vore kystvande alene skyldes klimatiske faktorer, kan den påviste udvikling dog ikke tillægges varig betydning. Hvis udvaskningen pga. klimatiske forhold igen bliver stor, vil forbedringerne forsvinde.

Iltforholdene i de danske farvande forringes stadig. I det nordlige Kattegat er forholdene stadig rimeligt gode, mens der siden 1981 årligt har optrådt mere eller mindre alvorlige iltsvind i de sydligere farvande. Den lavere kvælstoftilførsel i årene 1989 til 1991 har ikke forbedret iltforholdene i de dybere dele af vore farvande, således som det er sket i kystvandene.

Den generelle målsætning om et upåvirket eller kun svagt påvirket plante- og dyreliv i det marine miljø er dermed enten ikke opfyldt eller truet i hovedparten af de danske farvande.

Datablad

Titel: Atmosfærisk deposition

Undertitel: Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1991

Forfattere: M.F. Hovmand, L. Grundahl, K. Kemp

Afdeling: Afdeling for Forureningskilder og Luftforurening

Serietitel og nummer: Faglig rapport fra DMU, nr. 59, 1992

Udgiver: Miljøministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser

Udgivelsestidspunkt: November 1992

Feltundersøgelser: M.F. Hovmand
Laboratoriemålinger: L. Grundahl, L. Christensen, B.V. Hansen, S. Matthiesen, L. Stausgaard, B. Våbengård, B. Hansen

ETB: L. Thorsted
EDB: N.H. Bastholm, O. Manscher
EDB-grafik: O. Manscher
Lay out: J. Fenger
Bedes citeret: Hovmand, M. F., Grundahl, L., Kemp, K. (1992): Atmosfærisk deposition. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1991. Danmarks Miljøundersøgelser. Faglig rapport fra DMU, nr. 59. 98 s.

Gengivelse tilladt med tydelige kildeangivelse

Frie emneord: Kvælstofforbindelser, nitrat, ammonium, ammoniak, nitrogendioxid, atmosfærisk nedfald, bulk precipitation, våddeposition, tørdeposition, nedbørsmålinger

ISBN: 87-7772-076-8
ISSN: 0905-815x
Tryk: Grønager's Bogtryk & Offset
Sideantal: 98 s.
Oplag: 500 eks.

Pris (incl. 25% moms, excl. forsendelse): 100 kr.

Salg: Danmarks Miljøundersøgelser
Afdeling for Forureningskilder og Luftforurening
Frederiksborgvej 399
Postboks 358
4000 Roskilde
Tlf.: 46 30 12 00

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
Lufforurening
Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi
Afd. for Miljøkemi
Afd. for Systemanalyse

Danmarks Miljøundersøgelser
Postboks 314
Vejlsovej 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 Rønne

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.