



Vandmiljøplanens
Overvågningsprogram 1989

Atmosfæren

Nedfald af
kvælstofforbindelser

Faglig rapport fra DMU, nr. 7

M.F. Hovmand
Afdeling for
Forureningskilder og
Luftforurening

TITEL: Atmosfæren. Nedfald af kvælstofforbindelser

UNDERTITEL: Vandmiljøplanens overvågningsprogram 1989

SERIETITEL, NR: Faglig rapport fra DMU, nr. 7

FORFATTER: Mads F. Hovmand

BEDES CITERET: Hovmand, Mads F.: Vandmiljøplanens Overvågningsprogram. Atmosfæren. Nedfald af kvælstofforbindelser. Danmarks Miljøundersøgelser, 1990. 39 s.

TEKSTBEHANDLING: Linda West

LABORATORIEMÅLINGER: Lone Grundahl og Lone Christensen

UDGIVELSEÅR OG OPLAG: September 1990, 500 eks.

PAGINERING: 39 s.

ISBN: 87-7772-005-9

ISSN: 0905815X

EMNEORD: Vandmiljøplanen, ammonium, nitrat, ammoniak, nitrogendioxid, nedbør, atmosfærisk deposition.

COPYRIGHT: Miljøministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
Gengivelse kun tilladt med tydelig kildeangivelse

KØBES HOS: Danmarks Miljøundersøgelser, Afd. for Forureningskilder og Luftforurening, Frederiksborgvej 399, 4000 Roskilde. Tlf. 42 37 11 37

PRIS: Kr. 60,00 (inkl. moms og forsendelse)

INDHOLDSFORTEGNELSE

	side
1. FORORD	3
2. RESUMÉ	5
3. INDLEDNING	7
4. BESKRIVELSE AF VÅD- OG TØRDEPOSITION	8
5. DEPOSITIONSMÅLINGER FOR 1988-1989	10
5.1 Målenet og måleprogram	10
5.2 Våddepositionsmaalinger 1988-1989	13
5.3 Gas- og aerosolkoncentrationer, estimering af tørdeposition	22
6. SAMMENLIGNING AF RESULTATER	27
6.1 Måledata sammenlignet med modelresultater	29
6.2 Danske måledata sammenlignet med sydsvenske måledata for 1989	30
7. KILDER TIL ATMOSFÆRISK KVÆLSTOFDEPOSITION	33
8. SAMMENFATNING OG KONKLUSION	36
9. REFERENCER	38

1. FORORD

Denne rapport tilhører rækken af faglige rapporter, der udarbejdes af Danmarks Miljøundersøgelser som led i den første landsdækkende rapportering af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram.

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 næringsalte.

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 Miljøundersøgelses opgave at forestå den landsdækkende rapportering af Overvågningsprogrammet inden for disse områder: Ferske vande, Marine områder, Landovervågning og Atmosfæren.

I Overvågningsprogrammet har der fra starten været opereret med en geografisk betinget ansvarsdeling mellem amtskommunale og statslige myndigheder.

Rapporten "Ferske vandområder - vandløb, kilder og søer" er således baseret på amtskommunernes

regionale rapportering af den amtskommunale statslige myndighed.

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 "Landovervågning - næringsstofudvaskning fra rodzonen" er baseret på data indberettet af amtskommunerne fra 6 landovervågningsoplande.

Endelig er rapporten "Atmosfæren - nedfald af kvælstofforbindelser" udarbejdet på baggrund af Danmarks Miljøundersøgelsers overvågningsindsats.

2. RESUMÉ

Våddepositionen (bulk precipitation) er i kyst- og naturområder for 1989 bestemt til 1,0 ton N pr. km² (= 10 kg N/ha). Variationen mellem de forskellige landsdele er meget lille. For at bestemme våddepositionen over Kattegat er der i 1989 gennemført intensive målinger på Anholt. Prøverne indsamlet på Anholt må anses for at være repræsentative for store dele af Kattegat. Våddepositionen på Anholt var i 1989 0,92 ton N pr. km² (= 9,2 kg N/ha) eller ca. 90% af gennemsnittet for alle baggrundsstationer.

På enkelte baggrundsstationer har der været gennemført målinger siden 1985. Målinger på disse stationer viste at våddepositionen i 1989 var 10% lavere end gennemsnittet for 1987/89, dette er sandsynligvis en følge af den mindre nedbørsmængde i 1989.

Atmosfærens indhold af en række gasformige og partikelbundne kvælstofforbindelser er målt kontinuert på 6 baggrundstationer. Ud fra gas- og aerosolmålinger på Anholt og estimer af tørdepositionens hastigheder over vand kan tørdepositionen over vand beregnes til mellem 0,1 og 0,3 ton kvælstof pr. km² og år. Ammoniakkoncentrationen i atmosfæren over Anholt var som forventet meget lavere end på indlandsstationer, mens partikulært bundet kvælstof lå på næsten samme koncentrationsniveau over hele landet.

Den atmosfæriske kvælstofdeposition er for 1989 målt til 0,9 til 1,0 ton N/km² våddeposition plus en beregnet tørdeposition på 0,1 til 0,3 ton N/km² i indre danske farvande. Den samlede

atmosfæriske input til indre danske farvande er for 1989 således bestemt til mellem 1,0 og 1,3 ton N/km². Sættes arealet af de indre danske farvande til 40.000 km² bliver den atmosfæriske kvælstoftilførsel 44.000 ton N.

3. INDLEDNING

Atmosfærisk deposition af kvælstofforbindelser måles og beregnes i forbindelse med Vandmiljøplanens Overvågningsprogram.

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).

Tørdepositionen kan ikke bestemmes direkte således som våddepositionen. Tørdepositionens størrelse afhænger af kemiske og fysiske egenskaber ved det deponerende 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 lavvegetationsområder og endnu mindre på vandoverflader.

Våddepositionen er i 1989 bestemt på 10 målestationer placeret i kyst-, natur- og skovområder. Dette målnet er i 1990 yderligere udvidet til 13 målestationer, hver station er udstyret med flere opsamlere.

Målinger af kvælstofforbindelser i atmosfæren og i nedbør foretages på kyststationer samt på stationer placeret i skov- og naturområder samt i landbrugsområder. Ved hjælp af målingerne kan man bestemme den atmosfæriske tilførsel af kvælstofforbindelser til hav- og landområder.

4. BESKRIVELSE AF VÅD- OG TØRDEPOSITION

Atmosfærisk deposition opdeles ofte i våd- og tørdeposition. Mekanismerne er forskellige for de to depositionsformer, hvilket medfører at måleteknik til bestemmelse af våd- og tørdeposition også er meget forskellig.

Våddepositionen er defineret som stoftilførsel i forbindelse med nedbør. Våddepositionen er i denne undersøgelse bestemt ved opsamling i et tragt-flaske system af plastik (NILU-bulk sampler). Våddeposition kan også opsamles i en "wet-only" opsamler, der med et automatisk lukkesystem dækker tragten i tørre perioder og derved beskytter tragten mod tørdeposition af gasser og partikler. Sidstnævnte type opsamler anvendes i begrænset omfang i Overvågningsprogrammet. At måle nedbørsmængden over hav er vanskeligt, men helt afgørende for bestemmelsen af våddepositionen. I forbindelse med Overvågningsprogrammets nedbørskemiske målinger på øer og halvøer, bestemmes også nedbørsmængden. Endvidere har Meteorologisk Institut udvidet antallet af målestationer på øerne samt iværksat radarmålinger af nedbør over hav.

Tørdeposition defineres som den stoftilførsel der sker som følge af afsætning af partikler og gasser på land- og vandoverflader. Tørdeposition af gasser afhænger dels af de enkelte gassers villighed til at indgå kemiske reaktioner med den pågældende overflade dels af overfladespecifikke forhold og endelig af meteorologiske forhold. Overfladeegenskaber og meteorologiske forhold er også af betydning for partikeldeposition, men herudover er partiklernes størrelse og massefylde afgørende.

Størrelsen af tørdeposition kan beregnes ved anvendelse af modeller. Modellerne bygger på fysiske og kemiske måleresultater og teoretiske overvejelser. Vor viden om tørdeposition på hav er for øjeblikket stærkt begrænset. Internationale og danske forskningsprogrammer (bl.a. forskningsprogrammet "Hav'90") søger i disse år at klarlægge depositionens størrelse over hav.

5. DEPOSITIONSMÅLINGER FOR 1988-1989

5.1 Målenet og måleprogram

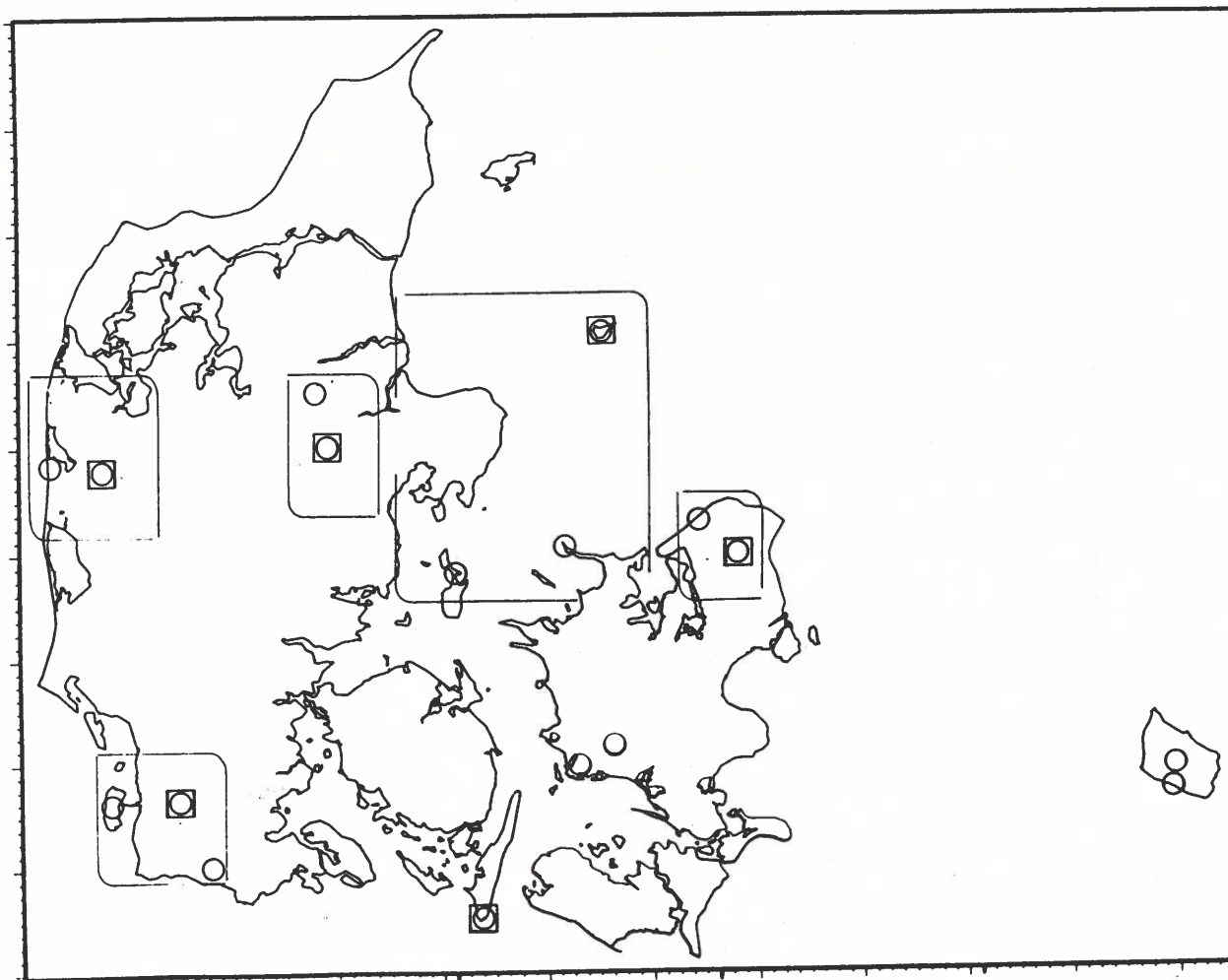
Det atmosfære- og nedbørskemiske målenet der pr. 1. januar 1990 leverer data til Overvågningsprogrammet fremgår af Figur 1.

Målenettet består dels af hav- og kystnære målestationer oprettet i efteråret 1988 og første halvdel af 1989. De øvrige målestationer var i drift i 1988 finansieret af andre måle- og forskningsprogrammer (NPO, EMEP, Forseringsprojektet). Figur 2 viser placeringen af de stationer der i 1989 har leveret data til nærværende rapport.

På alle målestationer indsamles nedbørskemiske prøver, der er opstillet 1-4 samplere pr. station. Der analyseres for følgende kemiske parametre:

NH ₄	Ammonium
NO ₃	Nitrat
SO ₄	Sulfat
Cl	Klorid
Na	Natrium
Mg	Magnesium
K	Kalium
Ca	Kalcium
pH	

Tungmetaller og ortofosfat analyseres på et mindre antal specielle opsamlere.



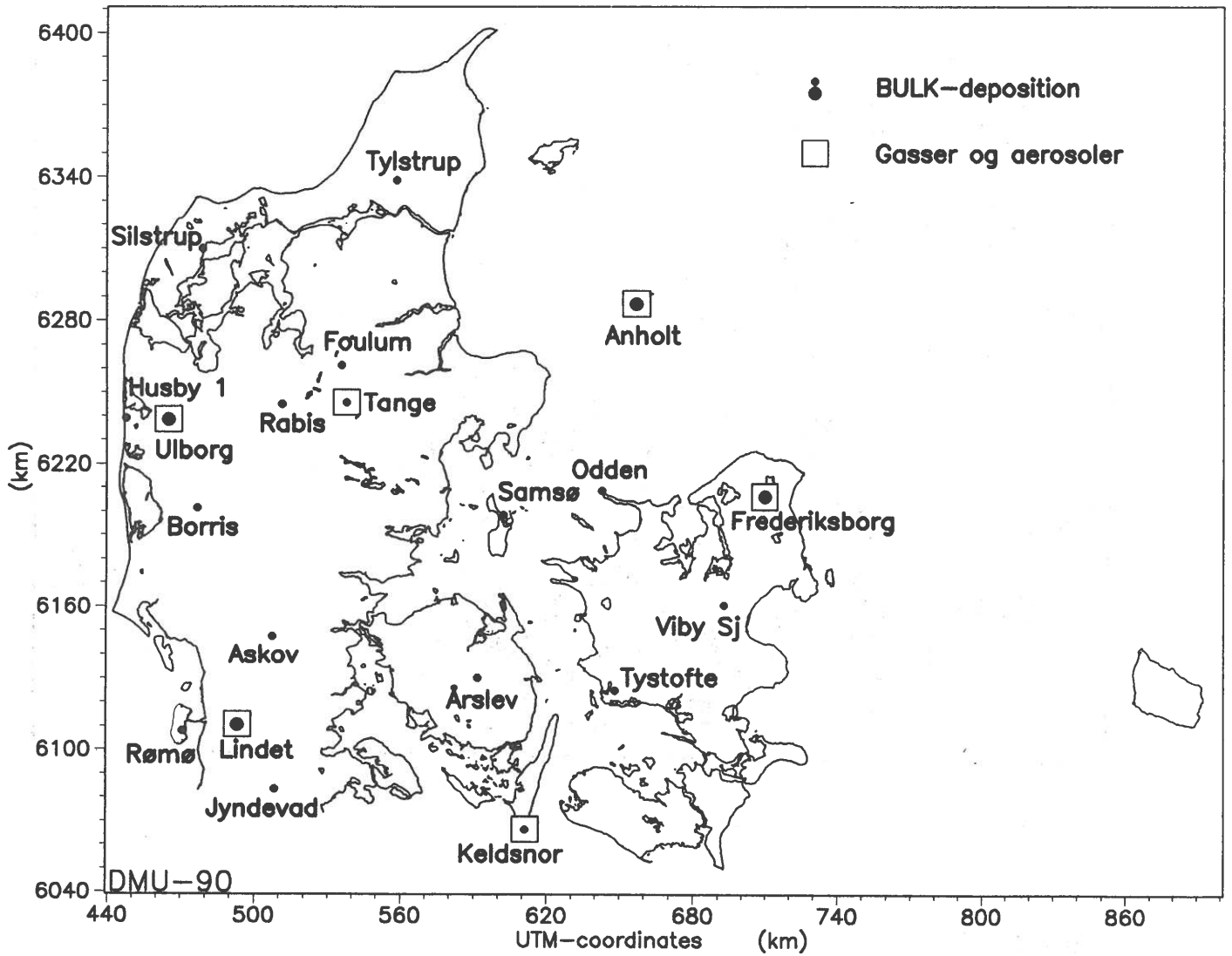
Figur 1.

Overvågningsprogrammets luft- og nedbørskemiske målestationer for 1990.

- = Gas- og partikelsamlere
- = Opsamlere for nedbørskemi

Figur 2.

Danske luft- og nedbørs-kemiske målestationer i 1989



Målestationerne for gas og aerosoler indsamler prøver der analyseres for:

NO ₂	Nitrogendioxid
SO ₂	Svovldioxid
NH ₃	Ammoniak
NH ₄	Ammonium, partikulært
NO ₃ +HNO ₃	Nitrat + saltpetersyre
SO ₄	Sulfat, partikulært
Na	Natrium
Mg	Magnesium
K	Kalium
Ca	Kalcium og tungmetaller

5.2. Våddepositionsmaalinger i 1988-1989

Våddeposition er i denne undersøgelse opsamlet ved bulk-opsamlere, dvs. plasttragte der er kontinuert eksponeret. Herved kan det ikke undgås at støv og gasser kan impacteres og adsorberes til tragtens sider. Nedbøren vil så skylle det tørafsatte materiale ned i flasken. I Overvågningsprogrammet er stationerne opsat i baggrundsområder på kyst- og naturlokaliteter, dvs. at lokale emissioner af bl.a. kvælstofforbindelser er ubetydelige. Ved sådanne placeringer minimeres muligheden for tørafsætning i tragten. Tørafsætningen af kvælstofforbindelser antages i ovennævnte områder at være 0-20%. Söderlund (1982) har i skovområder refereret tørafsætning i bulkopsamlere til 6% for kvælstofforbindelsers vedkommende. Slanina et al. (1979) sammenlignede wet-only opsamlere med bulkopsamlere, hvorved tørafsætningen i bulkopsamleren kunne estimeres til 10% for ammoniums vedkommende. Nitratkoncentrationen i bulkopsamleren var derimod 4% lavere end i wet-

only opsamlere. Derved afveg kvælstofnedfaldet totalt set kun meget lidt for de to typer opsamlere.

Våddepositionsdata vil i denne undersøgelse være baseret på bulk-opsamling idet forskellen mellem "bulkopsamling" og "wet-only opsamling" skønnes at være ubetydelig, indsamlings- og analyse-usikkerhed taget i betragtning. Dette er imidlertid kun tilfældet når bulkopsamlere er placeret uden for områder med lokale emissioner.

I tørre klimaer påvirkes bulkopsamling af jordstøv, i by- og industriområder påvirkes opsamlingerne af industristøv. Bulk-opsamling ved kyster vil være påvirket af havsalts komponenter og i landbrugsområder påvirkes bulkopsamling af ammoniakdampe og jordstøv.

I Overvågningsprogrammet skelnes der derfor mellem fire typer målearealer:

1. Kyst- og havområder
2. Natur- og skovarealer
3. Landbrugsarealer
4. Byområder

Når det drejer sig om kvælstofdeposition, behandles måleresultater fra kystområder sammen med resultater fra natur- og skovarealer. Figur 2 viser stationer fra landskabstyper 1, 2 og 3 måleåret 1989.

Målinger i landbrugsområder er især foretaget i forbindelse med NPO-undersøgelserne (Grundahl & Grønbeck, 1990), resultater herfra vil blive refereret i Figur 4. Kvælstofnedfaldet er målt

som våddeposition (bulkprecipitation) for perioden 1987-89. I den foreliggende rapport indgår der ikke målinger fra byområder.

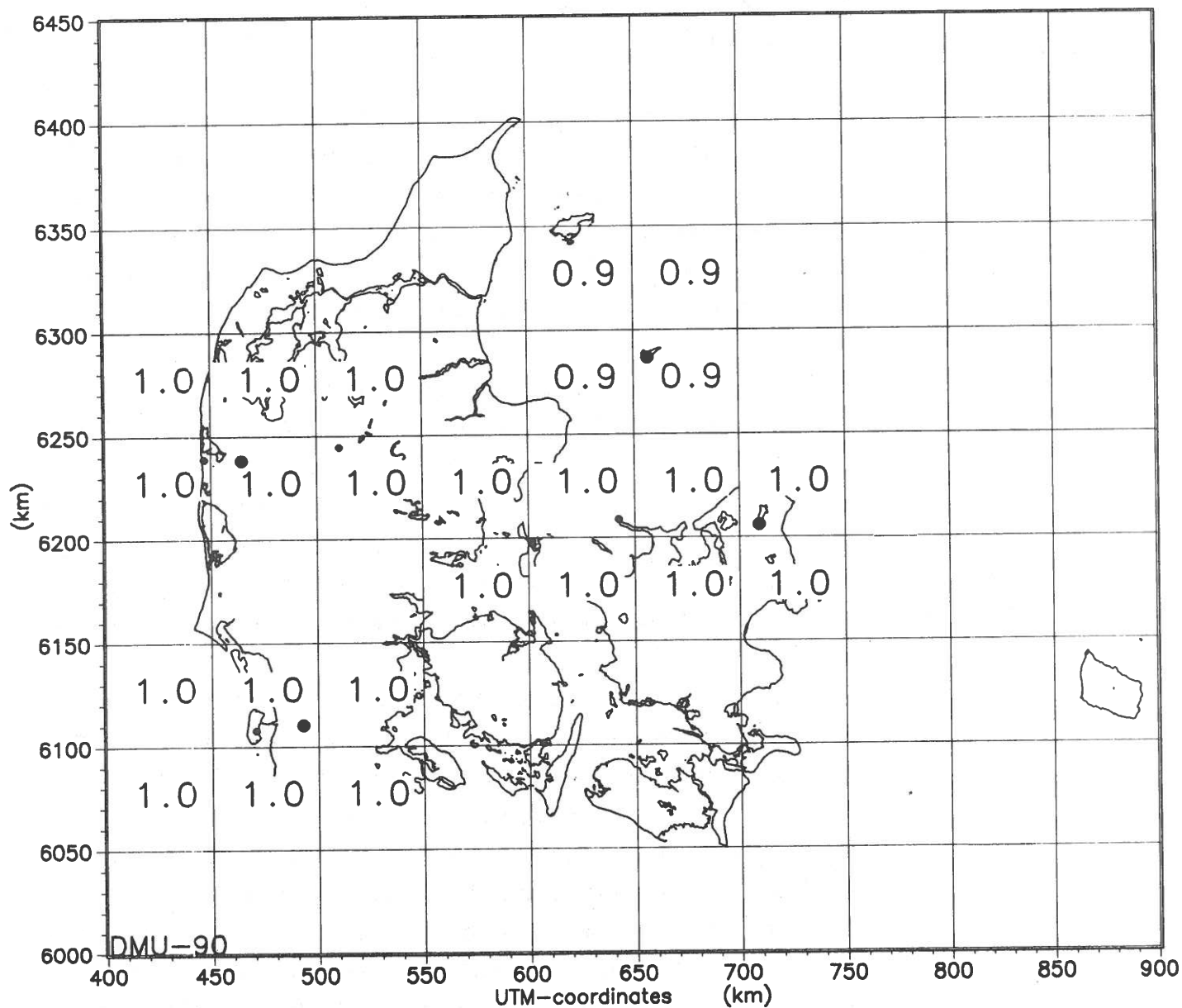
Målinger i landbrugsområder vanskeliggøres af lokale emissioner og forøget risiko for kontamineringer og tørdeposition i tragten. Tilfældige variationer i måledata er udjævnet noget ved at tage gennemsnit af to års data inden for perioden 1987-89. For kalenderåret 1989 er der ikke tilstrækkeligt med data til at der kan foretages en sammenligning mellem af kvælstofnedfaldet på kyst- og naturstationerne og nedfaldet på landbrugsstationerne.

Kvælstofnedfaldet på de 9 kyst- og naturstationer er for 1989 gengivet i Tabel 2 og på Figur 3. Stationen Rabis Bæk er oprettet i forbindelse med NPO-programmet (Grundahl & Grønbech, 1990). Rabis- og Lindetstationerne ligger på grænsen mellem landbrugs- og naturområder, hvilket påvirker ammoniumværdierne en smule.

Som det fremgår af Tabel 2 er kvælstofnedfaldet for 1989 målt i kyst- og naturområder ganske ensartet over hele landet fra 0,97 ton N/km² til 1,05 ton N/km², på Anholt lidt lavere, nemlig 0,92 ton N/km². Landsgennemsnittet for kyst- og naturområder blev for 1989 1,00 ton N/km². Det mest overraskende er nok at kvælstofnedfaldet på Anholt ligger mindre end 10% under landsgennemsnittet. Dette indikerer at nedfaldet over de indre danske farvande, inkl. Kattegat er jævnt og ligger på niveau med nedfaldet på kyst- og naturstationer. Figur 3 fremkommer ved en simpel interpolering mellem nedfaldsværdier fra de enkelte stationer.

Figur 3.

N-deposition på KYST- HAV- og NATUR -stationer i året 1989
(ton N / (km² · år))



Kyst- og naturstationer i Vestjylland og i Nordsjælland har målt nedfald siden 1985. En sammenligning mellem disse for baggrundsområdet repræsentative stationer og 8 stationer fra landbrugsområdet er foretaget i Tabel 1. Af tabellen fremgår det at kvælstofnedfaldet på landbrugsstationerne er større end på kyst- og naturstationerne, i gennemsnit ca. 30%. Det større nedfald i landbrugsområdet skyldes især højere tilførsel af ammoniak og ammonium. Af tabellen ses det endvidere, at 1989 havde 10% mindre kvælstofnedfald end gennemsnittet i den tidligere måleperiode. Det mindre nedfald af kvælstof er sandsynligvis en følge af, at der faldt mindre nedbør i 1989 sammenlignet med de tidligere år.

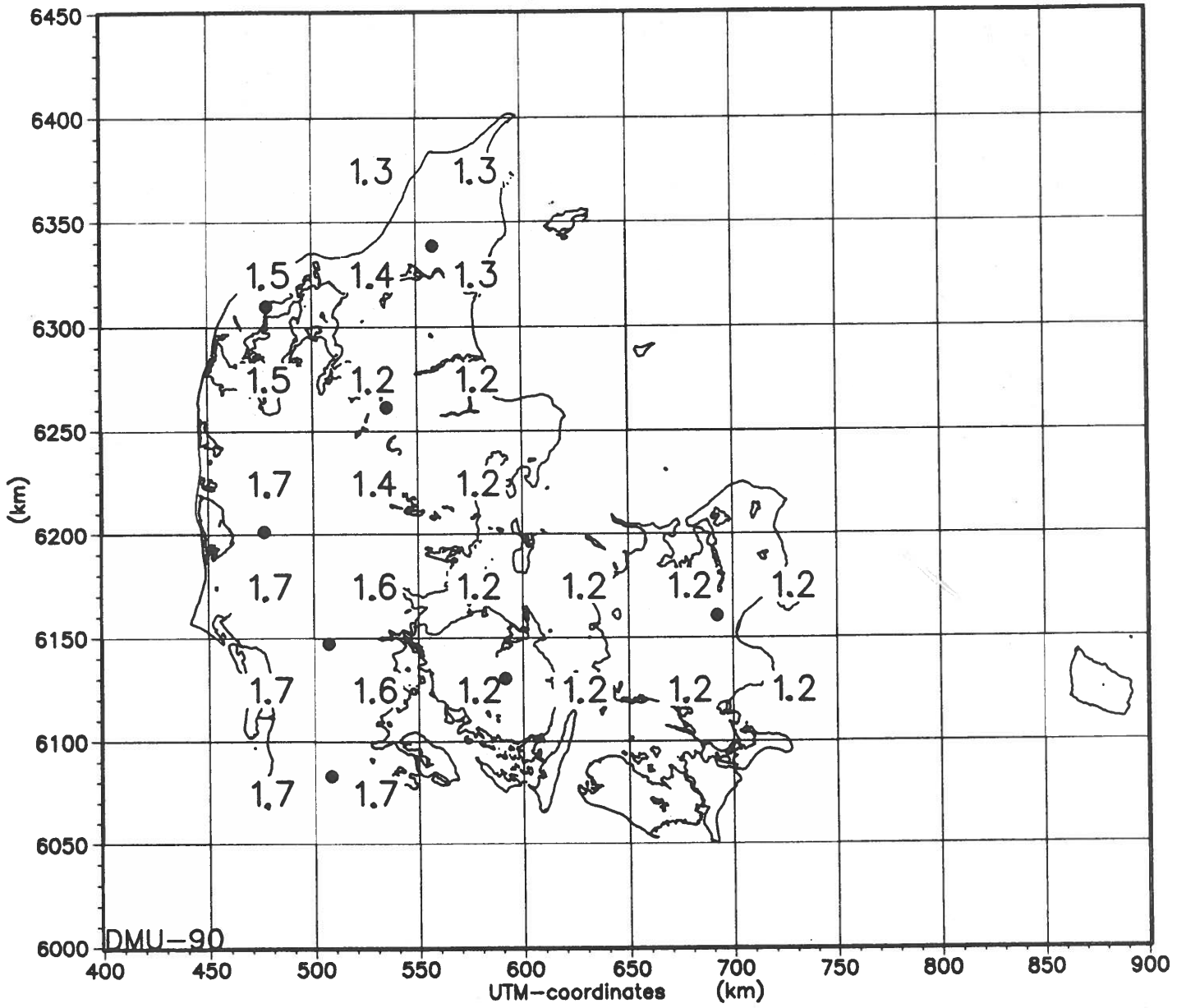
Tabel 2. Våddeposition på kyst-, natur- og skovstationer for 1989.

Station	Antal måneder	Nedbør mm/år	NH ₄ -N ---	NO ₃ -N ton N/km ² ,år	N-sum --
Husby	12	628	0.46	0.52	0.98
Ulborg	12	732	0.49	0.48	0.97
Rabis	(10)	654	0.53	0.47	1.00
Rømø	12	597	0.51	0.49	1.00
Lindet	12	625	0.59	0.46	1.05
Anholt	12	458	0.46	0.46	0.92
Samsø	12	492	0.58	0.43	1.01
Sj. Odde	12	449	0.58	0.47	1.05
Frederiksb.	12	628	0.55	0.45	1.01
Gennemsnit		530	0.53	0.47	1.00

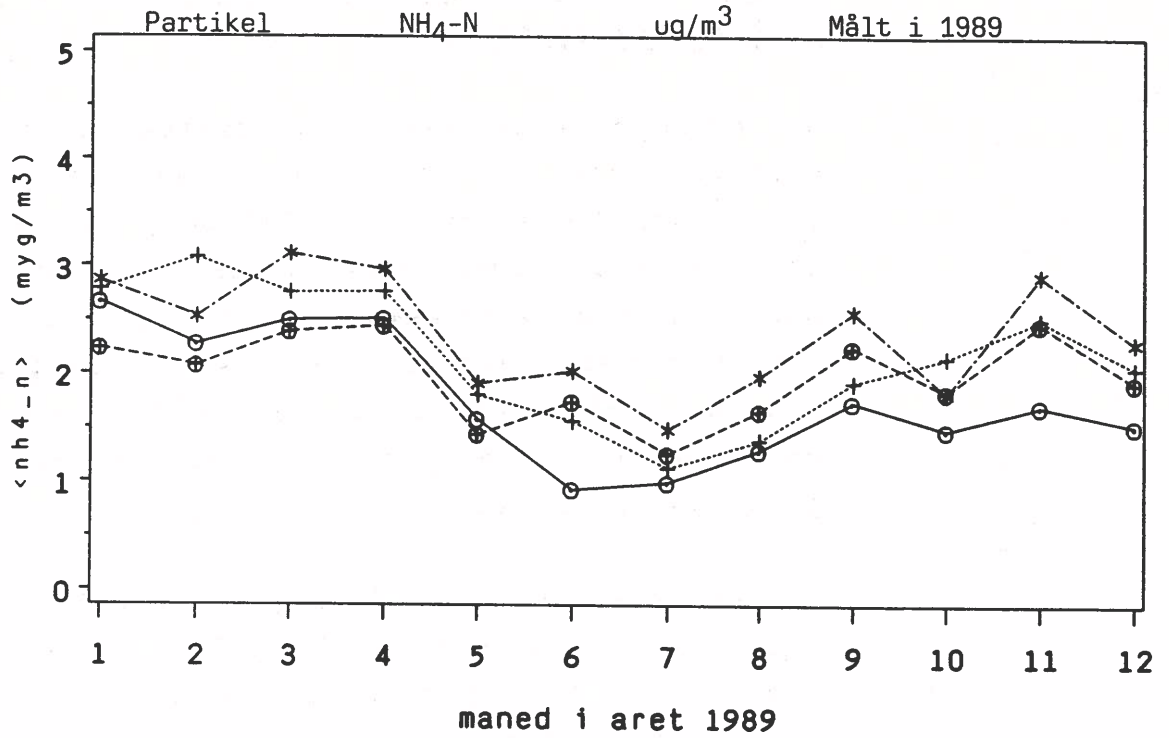
() 10 måneders data ekstrapoleret til 12.

Figur 4.

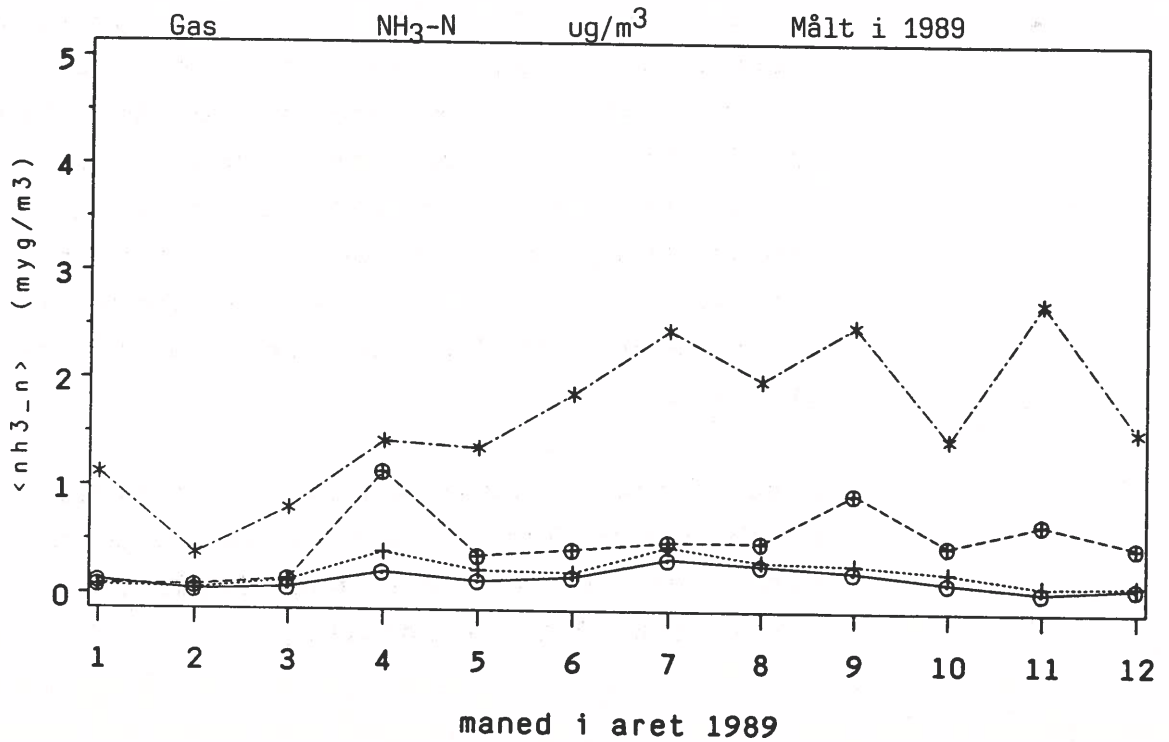
N-deposition (Bulk-precipitation) landbrugsstationer 1987/88 (ton N/km², år)



Figur 5. Ammoniumkoncentrationen i atmosfæren målt på 4 stationer



Figur 6. Ammoniakkoncentrationen (filterpack) i atmosfæren målt på 4 stationer



STATION ○-○-○ Anholt +--+ Freder
 --*- Tange ⊕-⊕-⊕ Ulborg

5.3. Gas- og aerosolkoncentrationer, estimering af tørdeposition

Da tørdeposition ikke kan bestemmes ved en direkte måling er man henvist til, ud fra en række kemiske og fysiske målinger, at beregne den. Overvågningsprogrammet har i 1989 fået data fra 5 målestationer, hvoraf stationer på Anholt og Langeland er placeret tæt ved kysten. Ulborg er placeret 12 km fra Vesterhavets kyst og Tange og Frederiksborg ligger derimod længere inde i landet.

Størst interesse samlede sig om Anholt-stationen. Figur 5 og 6 viser henholdsvis ammoniakgas- og ammoniumpartikelkoncentrationen, som månedsmiddel for Ulborg-, Tange-, Anholt- og Frederiksborg-stationerne. Af Figur 6 fremgår det at ammoniakkoncentrationen på Anholt ligger lavt hele året, der kan dog anes et sommermaksimum. Ulborg-stationen, der ligger i en skov, fremviser også et lavt niveau, mens Tange der er placeret i Midtjylland har de højeste ammoniakkoncentrationer, denne station ligger ca. 5 km fra større aktive landbrugsområder. Man kan altså forvente endnu højere ammoniakkoncentrationer ved måling direkte i landbrugsområder med store dyreforhold. Der er ikke nogen tydelig årstidsvariation med højere koncentrationer om sommeren, således som observeret i Sydsverige (Ferm, 1986).

Figur 5 viser ammoniumpartikelkoncentrationerne på de førnævnte stationer. Ammoniumkoncentrationen er ensartet over hele landet, dog noget lavere (ca. 20%) på Anholt.

Tabel 3 viser atmosfærens indhold af forskellige kvælstofforbindelser målt som døgnmiddelværdier på Overvågningsprogrammets gas- og aerosolstationer. Værdierne er årsgennemsnit for 1989.

Nitrat og saltpetersyre (= total nitrat) kan ikke adskilles ved den anvendte indsamlingsmetode. Totalnitratkoncentrationen i atmosfæren er ens over hele landet, men niveauet er ca. en faktor 2 lavere end ammonium. $\text{NH}_4\text{-N}$ og $\text{NO}_3\text{-N}$ er ligeligt repræsenteret i nedbør fra baggrundstationerne, hvilket tyder på en ligelig fordeling mellem $\text{NH}_4\text{-N}$ og $\text{NO}_3\text{-N}$ i de skydannede partikler.

De let reducerede ammoniumværdier i atmosfæren over Anholt indikerer tørafsætning over vand af ammoniumholdige partikler, uden mulighed for gendannelse af ammonium fra ammoniak.

Tabel 3. Gas og aerosol koncentrationer på 4 danske målestationer

Målestationer	Årgennemsnit af døgnmålinger for 1989			
	NO ₂ -N	NH ₃ -N µg N/m ³	NH ₄ -N	NO ₃ -N total
Ulborg	1,7	0,48	2,0	0,90
Tange	-	1,70	2,4	1,10
Anholt	2,7	0,17	1,7	1,04
Frederiksborg	3,3	0,22	2,2	1,04
Gns.	2,6	0,6	2,1	1,0

Til beregning af tørdepositionen på vandoverflader behøves oplysninger om koncentrationen af forskellige kvælstofkomponenter samt depositions hastigheden for de forskellige gasser og partikelfraktioner. Med hensyn til tørdeposition over hav er forholdene endnu ret uafklaret. Men som tentative værdier er følgende depositions hastigheder foreslået (Gun Løvblad, IVL, personlig kommunikation):

Ammonium- og nitratholdige partikler	0,1 cm/sek.
Saltpetersyre-gas	1,0 cm/sek
Ammoniak-gas	0,4 cm/sek
Nitrogendioxid	<0,1 cm/sek

Udfra de målte koncentrationer samt under antagelse af, at saltpetersyre udgør 25% af total

nitratmålingen, kan følgende regnskab for tørdeposition opstilles, se Tabel 4.

Tørdepositionen over hav er ansat til 2 ton N/(km², år) bestemt med en usikkerhed på en faktor 2 til 3. Usikkerheden skyldes flere forhold, bl.a. er koncentrationen af saltpetersyre endnu ikke bestemt ved direkte målinger, men estimeret ud fra totalnitratkoncentrationen.

Tabel 4. Årsmiddelværdier af gas- og aerosolkoncentrationer målt på Anholt samt estimeret tørdeposition på årsbasis.

Kvælstofforbindelse gennemsnits- koncentrationer µg N/m ³	Estimeret depositions- hastighed cm/sek.	Estimeret depositions- pr. år ton N/km ² , år
NH ₄ -partikulært 1,7	0,1	0,05
NO ₃ -partikulært 0,81	0,1	0,03
HNO ₃ -gasformig 0,27	1,0	0,09
NH ₃ -gasformig 0,16	0,4	0,02
NO ₂ -gasformig 2	<0,1	<0,05
Sum af N-forbindelser		ca. 0,2

Tørdeposition over land er større end over vand, dette skyldes to forhold. Vegetationsdækkede områder har en større specifik overflade pr. arealenhed, samtidig er landskabets ruhed større, især i terræn, hvor der er bakket eller skovbevokset. Endvidere er ammoniakkoncentrationen større over land end over vand, vegetationen vil optage NO_x bl.a. ved stomataoptag. Dette betyder dels at tørdepositionen over land er større end over vand, samtidig udgør depositionen af gasser over land muligvis

en større procentdel af den samlede tørdeposition.

6. SAMMENLIGNING AF RESULTATER

6.1. Måledata sammenlignet med modelresultater

Måling af nedbørens indhold af ammonium og nitrat samt måling af atmosfærens indhold af kvælstofforbindelser er forbundet med store omkostninger. Målenettet i Overvågningsprogrammet er forsøgt udformet på en sådan måde, at man får flest mulige relevante observationer indenfor den givne økonomiske ramme.

Til beskrivelse af depositionsforholdene udenfor de områder der er dækket af målestationer, kan man foretage simple ekstrapolationer, således som det er gjort ved udformningen af kortene på Figur 3 og 4.

Et helt andet udgangspunkt til beskrivelse af luftforureningskomponenter er anvendelsen af atmosfæriske transportmodeller, hvor input til modellen er emissionsopgørelser fordelt på et større geografisk område, samt en beskrivelse af meteorologiske og atmosfærekemiske forhold. Der skal her ganske kort gengives resultater fra et sådant modelarbejde der delvis er gennemført på DMU (Asman og van Jaarsveld, 1990). Den beskrevne model behandler forhold omkring ammoniak og ammonium, hvorfor sammenligninger med måledata kun kan foretages for disse stoffer.

Tabel 5 gengiver målte og beregnede data for et antal målelokaliteter i Overvågningsprogrammet.

Tabel 5. Sammenligning mellem modelberegnete og målte data.

Lokaliteter	Atmosfære data				Våddeposition	
	NH ₃ -N		NH ₄ -N		NH ₄ -N	
	µg N/m ³				ton N/km ² , år	
	B	M	B	M	B	M
Rømø					0,38	0,51
Husby					0,27	0,46
Ulborg	2,1	0,48	2,4	2,0	0,36	0,49
Rabis					0,48	0,53
Tange	3,6	1,7	2,9	2,4		
Samsø					0,46	0,58
Anholt	0,16	0,16	1,8	1,7	0,34	0,46
Frederiks- borg	0,73	0,22	2,2	2,2	0,44	0,55

B: Modelresultater gns. af perioden 1979-88

M: Målte resultater fra 1989.

En række generelle forhold vanskeliggør en nøjagtig sammenligning.

Modellen er baseret på meteorologisk statistik for Holland i perioden 1979-88.

Målingerne gælder for 1989, mens variationer på årsmiddelværdier anses for at ligge inden for 25% set over en kortere årrække.

Modellen angiver gennemsnitsværdier for arealer på 25 km².

Målingerne er punktmålinger, men stationerne er placeret således, at de er repræsentative for et "større" areal. Dette kan dog ikke lade sig gøre for ammoniakmålinger, hvor skov- og na-

turarealer nødvendigvis må give lavere værdier end målinger i de tilgrænsede landbrugsarealer.

Modellen angiver våddeposition.

Målingerne omfatter bulkdeposition der i alle tilfælde vil være højere end våddepositionsmaalinger ifølge litteraturen, dog næppe mere end 10%.

Modellen dækker hele Europa og er ikke specielt tilpasset danske klimatologiske forhold. Alligevel synes der at være en rimelig overensstemmelse mellem målte- og beregnede data. Overensstemmelsen omfatter dog ikke ammoniaktalene, hvor variationen indenfor få km kan være betydelig. Det har i Danmark endnu ikke været muligt, udfra målinger, at beskrive den gennemsnitlige ammoniakkoncentration over landbrugsområder eller over blandede landbrugs- og skovdækkede områder. Derimod kan det fastslås at ammoniakkoncentrationen over hav er meget lav, omkring en faktor 10-20 lavere end over landbrugsområder. Model og målinger er "enige" om dette udsagn. Forholdene for saltpetersyre er endnu uafklarede, men det kan forventes at saltpetersyre spiller en betydelig rolle for tørdepositionens størrelse både over vand og land.

6.2. Danske måledata sammenlignet med sydsvenske måledata for 1989

Sammenligning mellem danske målestationer og sydsvenske målestationer er foretaget for en række kvælstofforbindelser i nedbør og luft

(Lövblad, 1990). Norske og nordtyske data for 1989 er endnu ikke tilgængelige.

Sammenligningerne vises i Tabel 6. Gennemsnitsværdier for alle danske baggrundsstationer er sammenhølt med måleværdier fra 3 sydsvenske stationer: Rørvik i Bohuslen, Vavihill i Midtskåne og Hoburg på sydspidsen af Gotland.

Tabel 6. Sammenligning mellem danske og sydsvenske data for 1989.

	Våddeposition ton N/km ² , år		Konc. i atmosfæren µg N/m ³		
	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₄ -N ^x	NO ₃ -N ^{xx}
Danske baggrunds- stat. n=9	0,53	0,47			
n=4			2,6	2,7	1,0
Svenske baggrunds- stationer					
Rørvik	0,43	0,47	2,2	1,2	0,61
Vavihill	0,89	0,63	2,6	2,2	0,92
Hoburg	0,40	0,36			
Gns n=3 (2)	0,57	0,49	2,4	1,7	0,77

n= Antal målestationer

x)= Sum af NH₃ og NH₄⁺

xx)= Sum af NO₃⁻ og HNO₃

Af tabellen fremgår det at niveauet for nedbørens indhold af kvælstofforbindelser er ret ens i Danmark og det sydlige Sverige. Sammenlignes gas- og aerosolmålingerne for de to områder er der god overensstemmelse, dog mindre god for summen af ammonium og ammoniak, dette skyldes at ammoniakkoncentrationerne i Danmark er noget højere end i Sydsverige, hvorimod ammoniumkoncentrationen afviger mindre.

Sammenligner man de svenske gas- og aerosoltal med de danske i Tabel 3 kan man se at forholdet mellem partikulært ammonium og total nitrat for danske stationer er 2 til 1, dette forhold genfinder vi i tallene fra Rørvik, hvor ammoniakkoncentrationen sikkert ikke bidrager med ret meget. Omvendt kan man se på tallene fra Skåne,

at heri indgår der et betydeligt bidrag af ammoniak, sandsynligvis af størrelsesordenen $0,4 \mu\text{g N/m}^3$. Disse forhold taget i betragtning synes overensstemmelsen mellem tallene fra de to områder at være gode.

7. KILDER TIL ATMOSFÆRISK KVÆLSTOFDEPOSITION

Atmosfæren indeholder ca. 80% elementært kvælstof (N_2), alligevel er det kun meget få organismer der kan udnytte elementært kvælstof til dækning af deres kvælstofbehov, de fleste planter anvender ammonium og nitrat som kvælstofkilde.

Den atmosfæriske ammoniumdeposition, enten det er opløst i nedbør eller som partikelafsætning kan henføres til emission af ammoniak.

Ammoniak emitteres til atmosfæren naturligt i forbindelse med nedbrydning af organisk stof, især urinstof. Den naturlige emission er meget lille i forhold til den emission der i dag er en følge af det industrialiserede landbrug. Opgørelsen af ammoniakemissionen i Danmark (Asman, 1990) og i hele Europa (Buijsman et al., 1987) bygger på en opgørelse af husdyr pr. arealenhed, i disse opgørelser indgår naturlig emission ikke, da de antages kun at udgøre omkring 10% af de landbrugsmæssige emissioner. Produktion og udbringning af industriel gødning udgør 20%. Den samlede danske ammoniakemission i 1985 er opgjort til 123.000 ton NH_3 -N pr. år, for hele Europa er emissionen 5 mill. ton NH_3 -N. Udfra de foranstående antagelser har det været muligt at opstille et regnskab for den atmosfæriske emission af ammoniak for alle områder i Europa, regnet fra 1870 til 1980 (Asman og Janssen, 1987). Beregningerne for Danmark viser at ammoniumkoncentrationen i atmosfæren og i nedbør er steget 2,5 gange på 110 år, ammoniakkoncentrationen er steget lidt mere. Under forudsætning af, at andre faktorer er

uændret, betyder det at ammoniak- og ammoniumdeposition i Danmark er steget 2,5 gange siden 1870 eller omkring 2 gange siden århundredeskiftet.

Dannelsen af kvælstofilter sker naturlig både i jorden og i atmosfæren. I industrialiserede områder som Europa og Nordamerika er emission som følge af industriel aktivitet den helt dominerende. Nitrogenoxid (NO) dannes ved alle højtemperaturprocesser, hvor der tilføres atmosfærisk luft, idet ilt og kvælstof reagerer med hinanden under dannelse af NO. NO oxideres hurtigt til NO₂ der er relativt stabil og kan spredes over stor afstand. NO₂ omdannes dog til saltpetersyre med en gennemsnitlig omdannelseshastighed på 3% i timen (Zlatev og Christensen, 1989). Gasformig saltpetersyre deponeres enten direkte eller som nitrat.

Danske kilder til NO_x er fordelt på tre grupper: Kraft- og varmekværker 45%, transportmidler med benzin og dieselmotorer 35% og villafyr, industri m.m. 20% (Miljøstyrelsen, 1984). Den samlede danske NO_x-emission for 1985 er beregnet til 80.000 ton NO_x-N om året, emission for hele Europa er 6 mill. ton NO_x-N om året (Iversen et al., 1989).

Den antropogene NO_x-emission er steget kraftigt fra 1900 til i dag. Under forudsætning af at NO_x-emissionen har fulgt udviklingen i anvendelsen af fossilt brændsel er NO_x-emission i Europa steget med en faktor 4 fra 1900 til 1985. Stigningen var fra 1950 til 1985 en faktor 2-3 (Zwerner et al., 1984).

En tilsvarende beregning for USA viser en stigning i emission fra ca. 1 mill. ton $\text{NO}_x\text{-N}$ år 1900 til 3 mill. ton $\text{NO}_x\text{-N}$ i 1950, herefter stiger emissionen til 7 mill. ton $\text{NO}_x\text{-N}$ i 1985 (Garner, J.H.B. et al., 1989).

En stigning i NO_x -emissionen på en faktor 2-3 i perioden 1950 til 1985 har givetvis medført en tilsvarende stigning i nitratdepositionen. Ret få målinger går imidlertid tilbage til 50'erne. I Holland målte man på en ny station en stigning fra 1961 til 1981 i nitratindholdet i regnvand på en faktor 2 ca. 4% om året (Guicherit, R. and van den Hout, 1982).

Rolf Söderlund (1985) fandt en stigning i regnvandets nitratindhold på 54 ud af 55 europæiske stationer målt over en 25-årig periode fra omkring 1957 til 1972. Stigningen var meget varierende, men 75% af stationerne fremviste en gennemsnitlig stigning på en faktor 2 svarende til 3-6% om året.

Grundahl og Grønbeck (1990) har sammenlignet nitratnedfaldet på 4 målestationer i Jylland. Måleperioderne var 1955-61 og 1970-77, over en 15-20 årig periode steg nitratnedfaldet med en faktor 2. Op til 1987-89 steg nitratnedfaldet yderligere 20%, men i sidstnævnte periode var nedbøren 30% højere end i perioden 1970-77, hvilket vanskeliggør konklusion for måleserien i 1987-89.

Sammenfattende kan det siges, at NO_x -emission og nitratdeposition er steget en faktor 2 til 3 i perioden 1950-1985 i den centrale og nordvestlige del af Europa.

8. SAMMENFATNING OG KONKLUSION

I 1989 har DMU-FOLU som led i Vandmiljøplannens Overvågningsprogram udført et stort antal målinger af atmosfærens og nedbørens indhold af kvælstofforbindelser. Formålet med måleaktiviteten er at kvantificere den atmosfæriske kvælstofdeposition i Danmark med særlig henblik på at bestemme den atmosfæriske kvælstoftilførsel til havet.

Til opgørelsen er der anvendt måledata fra 10 målestationer, alle placeret i kyst-, natur- eller skovområder, således at målingerne ikke blev påvirket af lokale forureningskilder. Den atmosfæriske deposition er defineret som summen af våd- og tørdeposition.

Våddepositionen af kvælstofforbindelser i baggrundsområder er for 1989 bestemt til 1,0 ton kvælstof pr. km² som gennemsnit for hele landet, våddepositionen var lidt mindre over Kattegat, 0,9 ton kvælstof pr. km². Ud fra målinger af atmosfærens indhold af kvælstofholdige gasser og aerosoler er tørdepositionen estimeret til 0,2 ton kvælstof pr. km² om året over vand. Tørdepositionen er estimeret med en usikkerhed på en faktor 2. Tørdepositionen over land er betydelig større. Den samlede atmosfæriske deposition til Kattegat er i 1989 målt til 1,1 ton kvælstof pr. km² svarende til 44.000 ton kvælstof til de indre danske farvande (areal 40.000 km²). Sammenlignet med tidligere år er kvælstofdepositionen 10% mindre i 1989, dette skyldes sandsynligvis den mindre nedbørsmængde der faldt i 1989.

Den atmosfæriske kvælstofdeposition kan henføres til emission af ammoniak fra landbruget, især fra dyrehold; og til emissionen af kvælstofilter fra energiproduktion og transport.

Atmosfærisk våddeposition i Danmark kan især henføres til fjerntransporteret luftforurening. Emissionen til atmosfæren af ammoniak og kvælstofilter er for hele Europa henholdsvis 5 mill. ton ammoniakkvælstof ($\text{NH}_x\text{-N}$) og 6 mill. ton kvælstofilte kvælstof ($\text{NO}_x\text{-N}$). Emissioner til atmosfæren fra Danmark er henholdsvis 120.000 ton ammoniak-kvælstof og 80.000 ton kvælstofilte kvælstof pr. år.

REFERENCER

- ASMAN, W.A.H. (1990). A detailed ammonia emission inventory for Denmark. Ministry of the Environment. DMU Luft-A133. DMU, Rapport, DK-4000 Roskilde, Danmark.
- ASMAN, W.A.H. and JANSSEN, A.J. (1987). Estimated historical concentrations and depositions of ammonia and ammonium in Europe and their origin (1870-1980) IMO-Report R-87-2, Rijksuniversiteit - Utrecht, Holland.
- ASMAN, W.A.H. and van JAARSVELD, H.A. (1990). A variable-resolution statistical transport model applied for ammonia and ammonium. National Inst. of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, Holland.
- BUIJSMAN, E. MAAS, J.F.M., ASMAN, W.A.H. (1987). Anthropogenic NH₃ emissions in Europe. Atmospheric Environment 21, 1009-1022.
- FERM, M. (1986). Concentration measurements and equilibrium studies of ammonium. Akademisk avhandling. Dep. of Inorganic Chemistry, Göteborg, Sverige.
- GARNER, J.H.B., PAGANO, T. and COWLING, E.B. (1989). An Evaluation of the Role of Ozone and Acid deposition 1. Tech. Report SE- 59. Southeastern Forest Experimental Stations, Asheville, North Carolina, USA.
- GATZ, F.D. and DINGLE, A.N. (1971). Trace substances in rainwater. Tellus 23, 14-22.
- GRUNDAHL, L. og GRØNBECK, J. (1990). Atmosfærisk nedfald af næringssalte i Danmark. MST nr. A6. Miljøstyrelsen, København, Danmark
- GUICHERIT, R. and VAN DEN HOUT, D. (1982). The Global NO_x cycle, in: Air Pollution by Nitrogen Oxides. Elsevier, Amsterdam, Holland.
- IVERSEN, T., SALTBOES, J., SANDNES, H., ELIASSEN, A. and HOV, Ø. (1989). Airborne transboundary transport. Technical Report No. 80 (ISSN 0332-98-79). Norsk Meteorologisk Institut. Oslo, Norge.

- LÖVBLAD, G., SJÖBERG, K., HÅLLINDER, C., PETERSON, K. och LINDSKOG, A. (1990). Atmosfærisk övervakning vid IVL's PMK-stationer 1989. IVL Rapport L90/136. Göteborg, Sverige.
- MILJØSTYRELSEN. (1984). Forsuringsprojektet: Emissionsbegränsning. Miljøstyrelsen, København.
- SLANINA, J., MÖLS, J.J., BAARD, J.H., VAN DER SLOOT, H.A. and VAN RAAPHORST, J.G. (1979). Collection and Analysis of Rainwater. Intern. J. Environ. and Chem. 7, 161-176.
- SÖDERLUND, R. (1982). On the difference in chemical composition of precipitation collected in bulk and wet-only collectors. MISU, Report CM-57, University of Stockholm.
- ZWERVER, S., BOVENKERK, M. en MAK, P.J. Verzuring. Editor ADEMA, E.H. en van HAM, J. (1989). Zure regen. Pudoc Wageningen. Holland (ISBN 90-220-0851-7).
- ZLATEV, Z. and CHRISTENSEN, J. (1989). Studying the Sulphur and Nitrogen Pollution over Europe. From: Air Poll. Modeling and its application VII. Edit: Han Van Dop. Plenum Press. New York and London.