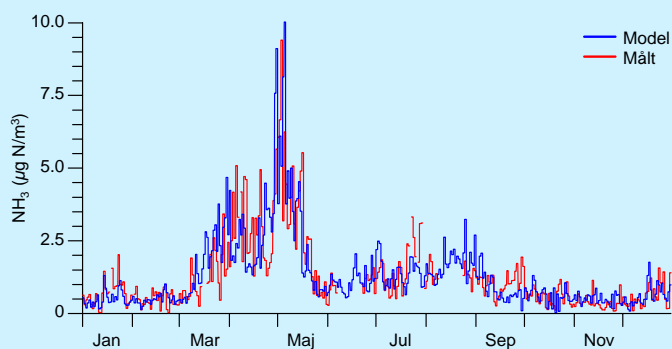




NOVA 2003

Atmosfærisk deposition 2002

Faglig rapport fra DMU, nr. 466



[Tom side]



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

NOVA 2003

Atmosfærisk deposition 2002

*Faglig rapport fra DMU, nr. 466
2003*

Thomas Ellermann

Ole Hertel

Carsten Ambelas Skjøth

Kåre Kemp

Christian Monies

Datablad

Titel:	Atmosfærisk deposition 2002
Undertitel:	NOVA 2003
Forfattere:	Thomas Ellermann, Ole Hertel, Carsten Ambelas Skjøth, Kåre Kemp & Christian Monies
Afdeling:	Afdeling for Atmosfærisk Miljø
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 466
Udgiver:	Danmarks Miljøundersøgelser Miljøministeriet
URL:	http://www.dmu.dk
Udgivelsestidspunkt:	December 2003
Faglig kommentering:	Lise M. Frohn
Finansiell støtte:	Ekstern finansiering
Bedes citeret:	Ellermann, T., Hertel, O., Ambelas Skjøth, C., Kemp, K. & Monies, C. 2003: Atmosfærisk deposition 2002. NOVA 2003. Danmarks Miljøundersøgelser. 90s. – Faglig rapport fra DMU, nr. 466. http://faglige-rapporter.dmu.dk
Sammenfatning:	<p>Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.</p> <p>Kvælstofdepositionen til danske havområder, fjorde, vige og bugte er for 2002 blevet beregnet til 107 ktøns N, hvilket er på niveau med 2001. Tilsvarende er depositionen til landområderne beregnet til 80 ktøns N, hvilket svarer til depositionen i 2001. Den samlede kvælstofdeposition til farvandene er faldet svagt i perioden 1989-2002. Depositionen til landoverflader skønnes ikke ændret betydeligt. Depositionen af svovlforbindelser til danske landområder er for 2002 estimeret til ca. 20 ktøns S. Baseret på store og signifikante fald i koncentrationer og våddeposition af svovl vurderes, at den samlede svovldeposition er faldet med ca. 50% siden 1989. For fosfor vurderes, at der ikke er sket betydelige ændringer i koncentrationer og depositioner. Depositioner og koncentrationer af tungmetaller (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, og Pb) i 2002 adskiller sig ikke væsentligt fra det seneste år. Over de sidste ti år er der sket et fald i tungmetalniveauerne på mellem en faktor to og tre; størst for Pb og Cd.</p>
Emneord:	Atmosfærisk deposition og luftkvalitet, tørdeposition, våddeposition, kvælstofforbindelser, svovl, fosfor, tungmetal, tilførsel til hav og land, emissionskilder
Layout:	Majbritt Ulrich
ISBN:	87-7772-767-3
ISSN (elektronisk):	1600-0048
Sideantal:	90
Internet-version:	Rapporten findes kun som PDF-fil på DMU's hjemmeside http://www.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrapporter/rapporter/FR466.pdf
Supplerende oplysninger:	Forsidebillede: Sammenligning mellem målt og beregnet ammoniakkoncentration ved målestationen i Tange i 2002. Beregninger er foretaget med den nye ammoniakparameterisering.
Købes hos:	Miljøministeriet Frontlinien Strandgade 29 1401 Kbk. K Tel. 32660200 Frontlinien@frontlinien.dk www.frontlinien.dk

Indhold

Forord 5

Sammenfatning 7

Summary 13

1 Indledning 19

- 1.1 Overvågningsprogrammet 19
- 1.2 Vejret i 2002 25

2 Atmosfærisk deposition af kvælstof 29

- 2.1 Våddepositions målinger på målestationerne 30
- 2.2 Bestemmelse af tørdeposition ved målestationerne 33
- 2.3 Samlet deposition ved målestationerne 40
- 2.4 ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultater 42
- 2.5 Deposition til havområderne 44
- 2.6 Deposition til landområder 47
- 2.7 Diskussion 50

3 Atmosfærisk deposition af fosfor 57

4 Atmosfærisk deposition af svovl 61

- 4.1 Våddeposition af sulfat 62
- 4.2 Bestemmelse af tørdepositionen ved målestationerne 64
- 4.3 Samlet deposition ved målestationerne 70
- 4.4 ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultater 70
- 4.5 Deposition til landområder 72
- 4.6 Diskussion og konklusion 73

5 Tungmetaldeposition 77

- 5.1 Våddeposition 77
- 5.2 Partikelkoncentrationer og tørdeposition 79
- 5.3 Udviklingen i den atmosfæriske deposition 80
- 5.4 Diskussion 82

Referencer 85

Indhold

Forord 5

Sammenfatning 7

Summary 13

1 Indledning 19

- 1.1 Overvågningsprogrammet 19
- 1.2 Vejret i 2002 25

2 Atmosfærisk deposition af kvælstof 29

- 2.1 Våddepositions målinger på målestationerne 30
- 2.2 Bestemmelse af tørdeposition ved målestationerne 33
- 2.3 Samlet deposition ved målestationerne 40
- 2.4 ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultater 42
- 2.5 Deposition til havområderne 44
- 2.6 Deposition til landområder 47
- 2.7 Diskussion 50

3 Atmosfærisk deposition af fosfor 57

4 Atmosfærisk deposition af svovl 61

- 4.1 Våddeposition af sulfat 62
- 4.2 Bestemmelse af tørdepositionen ved målestationerne 64
- 4.3 Samlet deposition ved målestationerne 70
- 4.4 ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultater 70
- 4.5 Deposition til landområder 72
- 4.6 Diskussion og konklusion 73

5 Tungmetaldeposition 77

- 5.1 Våddeposition 77
- 5.2 Partikkelkoncentrationer og tørdeposition 79
- 5.3 Udviklingen i den atmosfæriske deposition 80
- 5.4 Diskussion 82

Referencer 85

Forord

Denne rapport er udarbejdet af Danmarks Miljøundersøgelser som et led i den landsdækkende rapportering af det Nationale Program for Overvågning af Vandmiljøet (NOVA), som fra 1998 afløste Vandmiljøplanens Overvågningsprogram, iværksat efteråret 1988.

Hensigten med Vandmiljøplanens Overvågningsprogram var at undersøge effekten af de reguleringer og investeringer, som er gennemført i forbindelse med Vandmiljøplanen (1987). Systematisk indsamling af data gør det muligt at opgøre udledninger af kvælstof og fosfor til vandmiljøet samt at registrere de økologiske effekter, der følger af ændringer i belastningen af vandmiljøet med næringsalte. Med NOVA er programmet udvidet til at omfatte både vandmiljøets tilstand i bredeste forstand og miljøfremmede stoffer og tungmetaller.

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 amterne og Københavns og Frederiksberg kommuner og de statslige myndigheder.

Rapporterne "Vandløb" og "Søer" er således baseret på amtskommunale data og rapporter om overvågningen af de ferske vande.

Rapporten "Marine områder 2002. Miljøtilstand og udvikling" er baseret på amtskommunale data og rapporter om overvågningen af kystvande og fjorde samt Danmarks Miljøundersøgelsers og vore nabolandes overvågning af de åbne havområder.

Rapporten "Landovervågningsoplande" er baseret på data indberettet af amtskommunerne fra 7 overvågningsoplande og er udarbejdet i samarbejde med Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse.

Endelig er rapporten "Atmosfærisk deposition 2002" baseret på Danmarks Miljøundersøgelsers overvågning af luftkvaliteten i Danmark.

Sammenfatning

Denne rapport sammenfatter de vigtigste konklusioner fra atmosfæredelen af NOVA 2003 og opsummerer hovedresultaterne vedrørende måling og beregning af koncentrationer af atmosfæriske kvælstof-, fosfor-, svovlforbindelser og tungmetaller samt deposition til danske hav- og landområder for året 2002.

Koncentrationer og depositioner bestemmes på basis af en kombination af målinger og modelberegninger for derved at udnytte fordelene ved de to metoder bedst muligt. Konklusioner vedrørende:

- aktuelle koncentrationsniveauer ved målestationerne,
- depositionen ved målestationerne,
- sæsonvariationer og
- udviklingstendenser for koncentrationer og depositioner

er således hovedsageligt baseret på målingerne, som også er anvendt til vurdering af resultaterne fra modelberegningerne. Beregninger og konklusioner vedrørende:

- depositioner til de enkelte farvands- og landområder,
- kildefordeling og
- det danske bidrag til depositionen

baseres på modelberegningerne, som netop anvendes for at kunne ekstrapolere resultaterne fra de enkelte målestationer ud til større geografiske områder og for at kunne vurdere bidraget fra forskellige kilder.

Modelberegningerne for år 2002 er foretaget med en opdateret version af ACDEP-modellen. Opdateringerne ligger dels i en forbedret parametrisering af sæsonvariationen af de danske ammoniakemissioner og dels i en forbedret og mere detaljeret beregningsprocedure. Forbedringerne har givet en bedre overensstemmelse mellem målingerne og modelberegningerne.

Forsurende og eutrofierende kvælstofforbindelser

Modelberegningerne viser, at den samlede kvælstofdeposition til de danske farvande, fjorde, vige og bugte i 2002 varierede fra 0,7 til 1,6 tons N/km² med et gennemsnit på omkring 1,0 tons N/km² (Figur 2.11 og Tabel 2.9). Dette giver en kvælstofdeposition på 107 ktons N til de danske farvandsområder med samlet areal på 105.372 km².

Den beregnede kvælstofdeposition til farvandene i år 2002 er med et fald på kun 9% stort set på samme niveau som i 2001. Årsagen til det lille fald er bl.a. en lidt lavere nedbørsmængde over hovedparten af farvandene i 2002 set i forhold til 2001. Deposition opdelt på de forskellige danske farvandsområder kan ses i Tabel 2.9. En mere detaljeret opgørelse inkluderende fjorde, vige og bugte vil senere blive tilgængelig på internettet. Depositionen er størst til fjorde og kystnære

Kvælstofdeposition til farvande

2002 i forhold til 2001

områder. Kvælstofdepositionen til de danske farvande fordeler sig med ca. 75% tilført som våddeposition og ca. 25% som tørdeposition.

Kvælstofdeposition til landområder

Beregningerne viser at kvælstofdepositionen til landområderne ligger mellem 1,5 og 2,0 tons N/km² med størst deposition i Jylland og med mindst deposition i den østlige del af landet (Tabel 2.10). For landet som helhed beregnes en kvælstofdeposition på 80 ktøns N, hvilket stort set er på niveau med 2001; tallene viser et lille fald på ca. 10%, hvilket især skyldes en mindre våddeposition. Den geografiske variation i depositionen skyldes fordelingen af nedbør og forskelle i afstand til områder med høje emissioner i den nordlige del af det europæiske kontinent. Intensitet af husdyrbrug og dermed ammoniakemission på mere lokal skala spiller også en stor rolle. Depositionen pr. areal-enhed er generelt højere til land end til vand, hvilket primært skyldes deposition af ammoniak fra lokale landbrug, samt at kvælstofdioxid kun deponerer meget langsomt til vandoverflader.

Landområder + farvande

Depositionen af kvælstof til danske landområder og farvande i 2002 udgør sammenlagt 187 ktøns N. For 2001 er den samlede emission af kvælstof estimeret til 146 ktøns N (*Illerup et al., 2003*). Der er derfor en betydelig netto import af kvælstof til Danmark, idet emissionen forventes at være på ca. samme størrelse i 2002 og 2001.

Sæsonvariation i år 2002

For år 2002 ses store variationer i kvælstofdepositionen fra måned til måned ligesom der er stor variation mellem de forskellige målestationer. Generelt gælder dog for 2002, at depositionerne er højest i forårmånederne og lavest i vintermånederne.

Kilder til kvælstofdeposition

Modelberegningerne viser, at den atmosfæriske deposition af kvælstof til danske farvande i 2002 stammer stort set ligeligt fra landbrug og forbrændingsprocesser. For områder tæt på landbrugskilder ses dog et lidt højere bidrag fra landbruget. Således bidrager landbrugskilder med godt 57% af depositionen til Limfjorden og godt 48% af depositionen til Kattegat, mens diverse forbrændingsprocesser er kilde til resten. Endvidere viser modelberegningerne, at landbrug tilsvarende er kilde til ca. halvdelen af kvælstofdepositionen til landoverflader. Disse beregningsresultater er i god overensstemmelse med resultaterne fra målestationerne, som viser at andelen fra landbrug svarer til 46-63% for deposition til vandoverflader ved kyster og til 40-77% for deposition til en gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst).

Danske bidrag

Af den samlede deposition til farvandene bidrager danske kilder med 26% til Kattegat og 9% til Nordsøen. Derimod udgør det danske bidrag mere end 40% for nogle fjorde, vige og bugte. Det høje danske bidrag i disse områder skyldes helt overvejende deposition af lokalt emitteret ammoniak. I gennemsnit udgør det danske bidrag omkring 14% af den atmosfæriske kvælstoftilførsel til de danske farvande i år 2002. De danske kilder udgør i gennemsnit 38% af depositionen til landområderne, hvilket er betydeligt højere end for de danske farvande. For depositionerne til landområder er der store lokale variationer grundet store variationer i de lokale bidrag fra de enkelte landbrug.

<i>Langtransport</i>	Hovedparten (62-86%) af kvælstofdepositionen i Danmark stammer fra udlandet, hvilket hænger sammen med, at kvælstofforbindelserne kan transporteres med luften over store afstande. I Danmark kommer den største del af luftforureningen fra den nordlige del af det europæiske kontinent, hvor emissionerne fra både landbrug og forbrændingsprocesser er høje.
<i>Udviklingstendenser for den samlede kvælstofdeposition til farvande m.m.</i>	Den samlede deposition af kvælstof til de danske farvande består for størstedelen af våddeposition (69-80%). Da våddepositionen af kvælstof, som middel for målestationerne, er faldet med ca. 17% over perioden 1989-2002 vurderes det, at der ligeledes har været et fald i den samlede kvælstofdeposition til de danske farvande (tørdepositionen udgør kun en lille del af den samlede deposition til farvandene, og der er ikke set betydelige stigninger i tørdepositionen). Ændringerne fra år til år er ofte betydelige og kan være større end den samlede ændring over perioden. Derfor er ændringerne af våddepositionen kun statistisk signifikant på en ud af de syv målestationer.
<i>Ændringer i samlet deposition til landområder</i>	Kvælstofdepositionen til danske landområder består af ca. 50% våddeposition og ca. 50% tørdeposition. Med et forsigtigt skøn vurderes det, at der ikke er sket væsentlige ændringer over perioden 1989-2002. Denne vurdering bygger på, at der kun er sket et lille fald i våddepositionen, og at tørdepositionen ikke er ændret betydeligt. Tørdepositionen udgøres for en stor del af deposition af ammoniak og for ammoniak ses for hovedparten af målestationerne ikke nogen statistisk signifikant ændring (se nedenfor).
<i>Lokale ændringer</i>	Ovenstående vurdering gælder for Danmark, som helhed. Lokalt vil der uden tvivl kunne forekomme ændringer i kvælstofdepositionen i lighed med situationen ved målestationen ved Tange (se nedenfor). Den betydelige reduktion i ammoniakkoncentrationen ved Tange vil medføre et fald i tørdepositionen af ammoniak, der ved Tange udgør lidt over en tredjedel af den samlede deposition.
<i>Udviklingstendenser for koncentration</i>	<p>Ændringerne i luftkoncentrationerne af kvælstofforbindelserne på målestationerne viser samme billede, som ved tidligere rapporter:</p> <ul style="list-style-type: none"> • For NH_x (summen af gasformig ammoniak og partikelbundet ammonium) måles signifikante fald på alle målestationer på 33-45% i løbet af perioden 1989-2002. Af dette fald udgøres hovedparten af partikulært bundet ammonium, der i samme periode er faldet med 41-48% på alle målestationerne. For ammoniak varierer billedet meget fra målestation til målestation. Ved Tange observeres et statistisk signifikant fald på 35% i løbet af perioden, mens ændringerne på de øvrige målestationer er mindre og ikke statistisk signifikante. • For årsmiddeldkoncentrationen af sum-nitrat (sum af salpetersyre og partikulært bundet nitrat) observeres signifikante fald på alle målestationer. Faldet ligger på 23-30% for perioden 1989-2002. • For kvælstofdioxid ses på basis af de nuværende tidsserier ingen udviklingstendens for perioden 1989-2002. Variationer fra år til år er store og overskygger eventuelle tendenser.

Da ændringerne i koncentrationerne af partikulært bundet ammonium og sum-nitrat er meget ens på målestationerne gælder de målte reduktioner formodentligt for landet som helhed.

Emissionsændringer

Ændringerne i koncentrationer og våddeposition skyldes fald i emissionerne af ammoniak og kvælstofilter i den nordlige del af det europæiske kontinent. Lokale danske kilder påvirker også koncentrationsniveauerne og reduktionen i emissionen i Danmark har derfor også betydning.

Mere nedbør og ændret kemi

Ændringerne i våddeposition og ammoniakkoncentration er mindre end forventet på basis af faldet i emissionerne. Årsagen til at ændringerne i emissionerne ikke har haft større effekt er formodentligt, at to faktorer har modvirket et fald i depositionerne. Den ene faktor er ændringer i nedbørsmængderne, som medfører store variationer i våddepositionen fra år til år, hvilket gør det vanskeligt at observere en trend. Dernæst har de tre våde år i 1998-2000 på flere af målestationerne givet anledning til en gennemsnitlig stigning i nedbørsmængderne i løbet af perioden 1989-2002. Den anden faktor er, at faldet i luftens indhold af svovlforbindelser efter alt at dømme har medført, at ammoniak omdannes langsommere i atmosfæren, og at koncentrationen af ammoniak derfor er faldet mindre end forventet på basis af reduktionen i emissionerne.

Usikkerhed på beregningerne

Usikkerheden i beregning af deposition af kvælstof til de danske land- og vandområder er meget svær at bestemme. Med udgangspunkt i sammenligning mellem modelberegninger og målinger estimeres den samlede usikkerhed i beregningerne af kvælstofdepositionen til land til 50%. Anlægges igen en forsigtig betragtning kan usikkerheden i beregningerne for Kattegat estimeres til ca. 30%, hvilket også skønnes at gælde for resten af de indre danske farvande. For den danske del af Nordsøen har vi ikke måledata for nedbørsmængderne, som er meget vigtige for resultatet, og usikkerheden kan derfor være større for Nordsøområdet (op mod 50%).

Fosfordeposition

Fosfordeposition og udviklingstendenser

Det estimeres, at den uorganiske fosfordeposition til de Indre Danske Farvande (areal 31.500 km²) er på ca. 130 tons uorganisk opløseligt P i 2002. Dette estimat bygger på måling af våddeposition af fosfor med optimerede metoder. Estimatet angiver en øvre grænse. Det vurderes forsat, at der ikke er sket ændringer i fosfordepositionen. Denne vurdering støttes af målinger udført af Fyns Amt (Fyns Amt 2003).

Forsurende svovlforbindelser

Svovldeposition

For svovlforbindelserne er der for år 2002 beregnet en samlet deposition til en gennemsnitlig landoverflade på 0,3-0,9 tons S/km² (se Figur 4.9), hvilket resulterer i en samlet deposition til de danske landområder på ca. 27.000 tons antropogen svovl. Imidlertid er modellens beregninger overestimerede og et realistisk bud på den samlede atmosfæriske antropogene svovldeposition til danske landområder vurderes derfor til ca. 20.000 tons S. Tallet kan sammenlignes med de danske atmosfæriske svovlemissioner på ca. 12.700 tons S i 2001 (*Illerup et al., 2003*).

<i>Sulfat fra havsalt</i>	Hovedparten af svovldepositionen udgøres af våddeposition af sulfat (64% i middel for landet), hvoraf 10-25% er naturligt og stammer fra havsalt. Størst sulfatbidrag fra havsalt ses i den vestlige del af Jylland pga. kort afstand til Nordsøen, mens havsalt kun bidrager med en lille del af sulfatdepositionen i den østlige del af landet. Den store indflydelse af havsalt i den vestlige del af Jylland bevirker, at den samlede svovldeposition er størst i Vestjylland og mindst i den østlige del af landet.
<i>Kilder</i>	Hovedparten af svovldepositionen i Danmark stammer fra langtransport af svovlforbindelser fra den nordlige del af det europæiske kontinent, hvor emissionerne fra diverse forbrændingsprocesser er høje. ACDEP beregningerne viser således, at kun ca. 6% af svovldepositionen stammer fra danske kilder.
<i>Udviklingstendenser</i>	Udviklingstendenserne for svovldepositionen er langt klarere end for kvælstofdepositionen. For perioden 1989-2002 ses for alle målestationerne signifikante og kraftige fald i våddeposition af sulfat og i koncentrationerne af svovldioxid og partikulært bundet sulfat. Reduktionen i den samlede svovldeposition estimeres til ca. 50% baseret på reduktionerne i våddepositionen, der udgør den største del af depositionen. Årsagen til de store reduktioner er uden tvivl de store fald i emissionerne af svovldioxid i Danmark og i den nordlige del af det europæiske kontinent.
<i>Usikkerhed på beregningerne</i>	Som for kvælstof skønnes usikkerheden på beregningerne til at være betydelig. På basis af sammenligning mellem depositionerne bestemt med ACDEP og målingerne ved målestationerne vurderes, at ACDEP overestimerer svovldepositionen med op til 55% på en enkelt målestation. Det estimeres, at modelberegningerne kan være usikre med op til ca. 50%.
Tungmetaldeposition	
<i>Deposition</i>	Den gennemsnitlige deposition (mg/m^2) for det danske baggrundsområde var i 2002: Cr = 0,12, Ni = 0,22, Cu = 0,75, Zn = 7,4, As = 0,12, Cd = 0,04 og Pb = 1,0. Dette svarer i store træk til niveauerne for 2001.
<i>Koncentration</i>	Den gennemsnitlige koncentration af partikulært bundet tungmetal (ng/m^3) var for 2002: Cr = 0,5, Mn = 3,4, Fe = 94, Ni = 1,5, Cu = 1,5, Zn = 13, As = 0,6, Cd = 0,3 og Pb = 5,3, hvilket for de fleste af de målte tungmetaller er på niveauer med 2001. Jern afviger med en stigning på ca. 40% fra dette mønster.
<i>Trends og emissionsændringer</i>	Udviklingen i depositionen og i det atmosfæriske koncentrationsniveau af tungmetaller har for perioden 1990 til 2002 været stadig faldende. Nedgangen i tungmetalniveauerne har været mellem en faktor to og en faktor tre. Størst nedgang måles for stofferne Pb og Cd. Udviklingstendenserne følger ændringerne i emissionerne af tungmetallerne. I Danmark og mange andre europæiske lande er der sket betydelige reduktioner i emissionerne. For enkelte tungmetaller er der dog ikke sket nævneværdige reduktioner i danske udledninger og de observerede ændringer skyldes derfor navnlig emissionsreduktioner i den nordlige del af det europæiske kontinent.

Deposition til farvande

For 2002 er tungmetaldepositionen til de indre danske farvande med et samlet areal på 31.500 km² estimeret til: Cr = 4 tons, Ni = 7 tons, Cu = 24 tons, Zn = 236 tons, As = 4 tons, Cd = 1,1 tons og Pb = 32 tons. Depositionen ligger derfor på niveau med 2001. Estimerne er baseret på en middelværdi af målinger fra alle 8 målestationer. Usikkerhederne i depositionsverdierne for de enkelte tungmetaller er ca. 30%. Sammenlignes med værdier for landbaserede udledninger af tungmetaller, er det atmosfæriske bidrag af samme størrelsesorden som disse og i nogle tilfælde større.

Summary

This report presents measurements and calculations from the atmospheric part of NOVA 2003 and covers results for 2002. It summarises the main results concerning concentrations and depositions of nitrogen, phosphorus and sulphur compounds related to eutrofication and acidification and selected heavy metals. Depositions of atmospheric compounds to Danish marine waters as well as land surface are presented.

Measurements

In 2002 the monitoring program consisted of nine stations. Wet deposition of ammonium, nitrate, phosphate (semi quantitatively) and sulphate were measured using bulk precipitation samplers at eight of the stations. At six stations additional measurements of atmospheric content of nitrogen, phosphorus, and sulphur compounds in gas and particulate phase were carried out using filter pack samplers. Filters were analysed at the National Environmental Research Institute. Finally, nitrogen dioxide was measured using nitrogen dioxide filter samplers and monitors at two monitoring stations and wet deposition and air concentrations of nine heavy metals were measured.

Model calculations

The measurements in the monitoring programme were supplemented with model calculations of concentrations and depositions of nitrogen and sulphur compounds to Danish land surfaces as well as marine waters, fjords and bays using the ACDEP model (Atmospheric Chemistry and Deposition). The model is a so-called trajectory model and simulates the physical and chemical processes in the atmosphere using meteorological and emission data as input.

The advantage of combining measurements with model calculations is that the strengths of both methods can be utilised. Conclusions concerning:

- actual concentration levels at the monitoring stations,
- deposition at the monitoring stations,
- seasonal variations and
- long term trends in concentrations and depositions

are mainly based on the direct measurements. These are furthermore used to validate the results of the model calculations. Conclusions concerning

- depositions to land surfaces and to the individual marine waters,
- contributions from different emission sources and
- the contribution from Danish sources

are mainly based on the model calculations.

Acidifying and eutrofying nitrogen compounds

Nitrogen deposition to Danish waters

The model calculations for 2002 showed, that the total nitrogen deposition to the Danish waters, fjords and bays varied between 0.7 and 1.6 tonnes N/km² with an average of about 1.0 tonnes N/km² (Figure 2.11). This gives a total nitrogen deposition to the Danish waters of 107 ktonnes N.

2002 compared to 2001

In 2002 the nitrogen deposition was 9% lower compared to 2001. The reason for this decrease is mainly less precipitation to the Danish waters in 2002 compared to 2001. The calculated total depositions of nitrogen are given in Table 2.9 for the Danish main waters. Depositions to fjords and bays will later be available on the Internet. The depositions are highest to the fjords and coastal waters. 75% and 25% of the nitrogen deposition to the Danish waters are wet and dry deposited, respectively.

Nitrogen deposition to land surface

The annual nitrogen deposition to Danish land surfaces was between 1.5 and 2.0 tonnes/N km² in 2002. The highest deposition is in Jutland and the lowest in the eastern part of Denmark. For the entire country the annual nitrogen deposition is calculated to 80 ktonnes, which is comparable to 2001. The geographical variation in the deposition is due to the geographical variation in the precipitation as well as differences in the distance to high emission areas in the northern part of the European continent and intensity of animal husbandry (and thereby ammonia emissions on a more local scale). The deposition per area is in general higher to land surfaces compared to the deposition to water surfaces, mainly due to higher depositions of ammonia emitted from local farms, higher deposition velocity of nitrogen dioxide to land surfaces compared to water surfaces and higher precipitation.

Land + water

The total deposition of nitrogen to the Danish land and water surfaces amounts in 2002 to 187 ktonnes N, which is some-what larger than the Danish emission of nitrogen. In 2001 the total emission was estimated to 146 ktonnes N (*Illerup et al., 2003*), and there is therefore a significant net import of nitrogen to Denmark.

Seasonal variation in 2002

In 2002 there are large monthly variations in the nitrogen deposition as well as large variations between the different monitoring stations. In general the deposition is highest during spring and lowest during winter. The general picture of the seasonal variations averaged over the monitoring period (1989-2002) has not changed since the previous annual report (*Ellermann et al. 2002*).

Sources of nitrogen deposition

Model calculations show that the nitrogen deposition to the Danish waters in 2002 originates from farming (about 40%) and combustion processes (about 60%). For areas located close to agricultural areas a somewhat higher contribution from farming is calculated. Some examples are Limfjorden where farming is responsible for about 57% of the deposition and Kattegat where farming is responsible for about 48% of the deposition. Moreover, the model calculations show that about 50% of the nitrogen deposition to land surfaces originate from farming. These results from the model calculations are in good agreement with the results from the monitoring stations, where the

measurements show that farming accounts for 46-63% of the deposition to the coastal waters and 40-77% of the deposition to an average land surface (10 cm high vegetation).

Danish sources

The model calculations show that Danish sources contributes with 26% and 9% of the total nitrogen deposition to Kattegat and the Danish part of the North Sea, respectively. However, to some fjords and bays the contribution may be as high as 40%. The high Danish contribution to these areas is mainly due to deposition of locally emitted ammonia. On average the Danish contribution is calculated to 14% of the total nitrogen deposition to the Danish waters in 2002. On average the Danish sources contribute with 38% of the nitrogen depositions to land surfaces, which is comparable to the contributions to the waters. For the deposition to the land surfaces there are large geographical variations on a local scale due to emissions of ammonia from individual farms.

Long range transport

The majority of the nitrogen deposited in Denmark (62-86%) originates from foreign countries; this can be explained by the fact that nitrogen compounds can be transported over large distances in the atmosphere. Considering Denmark it is known from analyses of measurements and model calculations that the main part of the nitrogen compounds comes from the northern part of the European continent where there are high emissions of nitrogen compounds from farming as well as combustion processes.

Long term trends for the total nitrogen deposition

It is estimated that there has been a small decrease (about 17%) in the general total deposition of nitrogen to water surfaces for the period 1989-2002. This estimate is based on the fact that the total deposition of nitrogen mainly consists of wet deposition and that there has been a significant decrease in the average wet deposition to the Danish monitoring stations.

The total deposition to average land surfaces (corresponding to 10 cm high vegetation) consists of roughly equal parts of wet and dry deposition. Due to the large variability in ammonia concentrations and trends it is difficult to extract general trends for the total depositions of nitrogen. However, a conservative estimate is that no clear changes has occurred for the general deposition to Danish land surfaces during the period 1989-2002. The reason for this is most likely that an increase in precipitation and a decrease in the atmospheric sulphur content have counter balanced the decrease in the emissions. The years 1998-2000 have been very wet and on many of the monitoring stations a tendency for an increase in the amount of precipitation has been measured during the period 1989-2002. In general this will lead to an increase in the depositions of nitrogen. Besides this there has been a very large decrease in the sulphur emissions during the last decades. This may lead to a longer lifetime of ammonia in the atmosphere and thereby to an increase in the ambient ammonia concentration and subsequently an increase in the total nitrogen deposition. The changes in precipitation and sulphur emissions will therefore diminish the large effort, which has been carried out in order to reduce the nitrogen depositions by reducing the emissions.

Local changes

On a local scale the nitrogen deposition may of course be significantly modified due to local changes mainly in farming activities. As an example a statistical significant reduction of 35% in the ammonia concentration has been measured at the monitoring station at Tange during the period 1989-2002. This marked reduction in ammonia has led to a significant reduction of the dry deposition of ammonia, which for Tange accounts for about one third of the total deposition.

Long term trends of concentrations

The long-term trends in the concentrations of nitrogen compounds at the monitoring stations show the same general pattern as previously reported:

- For NH_x (sum of gas phase ammonia and particulate ammonium) statistically significant reductions of 33-45% have been observed over the period 1989-2002. The reductions are mainly due to reduction in concentrations of particulate ammonium, which has been reduced with 41-48% during the period. For ammonia there are large variations between the monitoring stations. At Tange there has been a statistically significant reduction of 35%, while the trends at the other stations are insignificant.
- For sum-nitrate (sum of nitric acid and particulate nitrate) statistically significant reductions have been observed at all monitoring stations. The reductions were between 23 and 30% over the period 1989-2002.
- No long-term trends can be observed for nitrogen dioxide on the basis of the present time series. The large variations between the years conceal possible trends.

The long-term trends in particulate ammonia and sum-nitrate are at the same level for all monitoring stations. It is therefore estimated that these reductions are representative for Denmark as a whole. The reductions are mainly due to reductions in the emissions of ammonia and nitrogen dioxide in the northern part of the European continent. Also local Danish emission reductions contribute.

Ammonia

The ammonia concentration has not changed as much as the concentration of other compounds. This may be due to the pronounced decrease in atmospheric sulphur content or because local conditions at the sites of the six monitoring stations do not reflect the general picture for Denmark as a whole.

Uncertainties

The uncertainty in the model calculations of nitrogen deposition to Danish land and water surfaces is very difficult to estimate. On the basis of the comparison between model calculations and measurements it is estimated, that the total uncertainty for the calculations of nitrogen deposition to land surfaces may be as high as 50%. For the depositions to Kattegat it is estimated that the uncertainty is about 30%, which is assumed also to be true for the rest of the inner Danish waters. For the Danish part of the North Sea the uncertainty may be as high as 50%.

Deposition of phosphorous

It is estimated that the deposition of inorganic phosphorous to the inner Danish waters (area 31,500 km²) is about 130 tonnes P in 2002. This estimate is based on optimised methods for sampling and analysis. This is regarded as an upper limit. It is estimated that the phosphorus deposition has not changed significantly during the period 1989-2002. This estimate is supported by measurements of the atmospheric content of particulate phosphorous and measurements carried out by Fyns Amt (2003).

Deposition of acidifying sulphur

Deposition of sulphur

In 2002 the sulphur deposition to Danish land surfaces is calculated to 0.3-0,9 tonnes S/km². This leads to a total deposition of 27.000 tonnes S to Danish land surface. However, the model calculations give results, which are considerably higher than the measurements and it is therefore more realistic to estimate a total deposition of about 20,000 tonnes S. This is of the same magnitude as the annual Danish emissions of sulphur; 12.700 tonnes S (Illerup et al., 2003). The model calculations show a fairly even geographical distribution of the sulphur deposition, though higher depositions are calculated for the areas around the main cities and in areas with high precipitation. The lack of significant gradients in the deposition pattern is probably because sulphate originating from sea salt is not included in the AC-DEP-model.

Sulphur from sea salt

The main part of the deposited sulphur arises from wet deposition (64 % in average) of which 10-25% originates from sea salt. The largest contribution from sea salt is measured in the western part of Jutland due to the short distance to the North Sea. In the eastern part of Denmark only a minor part of the wet deposition is due to sea salt

Sources

The main part of the sulphur deposition originates from long range transport of sulphur from the northern part of the European continent, where the emissions for combustion processes are high. The ACDEP-calculations show that only about 6 % of the sulphur deposition are due to emissions from Danish sources.

Long term trends

The long term trends for the sulphur depositions are more pronounced than the trends observed for the nitrogen deposition. For the period 1989-2002 significant and high decreases in the atmospheric content of sulphur dioxide and particulate sulphate as well as in the wet depositions of sulphur were measured at all the monitoring stations. The decrease in the total sulphur depositions are estimated to be about 50% during the period 1989-2002. This estimate is based on the decrease measured for the wet deposition, which account for the main part of the total deposition of sulphur. The background for the decrease is the large reductions in the emissions of sulphur dioxide in Denmark and the northern part of the European continent which has been carried out during the same period.

As for the nitrogen deposition a considerable uncertainty is estimated for the model calculations. Based on the comparison of model calculations and measurements it is estimated that the ACDEP model calculates too high depositions. The error may be as high as 55% and it is therefore estimated that the uncertainty may be as high as 50%.

Deposition of heavy metals

In 2002 the annual average deposition of heavy metals to Danish background areas were Cr = 0.12, Ni = 0.22, Cu = 0.75, Zn = 7.4, As = 0.12, Cd = 0.04 and Pb = 1.0 (all in units of mg/m²).

The average concentration of particulate heavy metal (units of ng/m³) were for 2002: Cr = 0.5, Mn = 3.4, Fe = 94, Ni = 1.5, Cu = 1.5, Zn = 13, As = 0.6, Cd = 0.2 and Pb = 5.3. The concentrations are at the same level as in 2001, except for Fe, where a 40 % increase is observed.

During the period 1990 to 20002 there have been clear decreases in the concentrations and depositions of heavy metals. The levels of the heavy metals have decreased by a factor of two to three with the highest decreases for Pb and Cd. The decreases are due to the reductions in the emissions of heavy metals in Denmark and many of the European countries.

For year 2002 the deposition of heavy metals to the inner Danish waters with a total area of 31,500 km² has been estimated to Cr = 4 tonnes, Ni = 7 tonnes, Cu = 24 tonnes, Zn = 236 tonnes, As = 4 tonnes, Cd = 1,1 tonnes and Pb = 32 tonnes. These estimates are based on measurements performed at all the monitoring stations. The uncertainty of the estimated depositions is about 30 %. When the atmospheric depositions are compared with land based runoff of heavy metals it is seen that the contributions from the atmosphere are of the same order of magnitude. For some of the compounds the atmospheric contributions are even larger than the runoff.

1 Indledning

NOVA - BOP

Årets rapport præsenterer resultater fra atmosfæredelen af det Nationale Overvågningsprogram for Vandmiljøet (NOVA 2003) for 2002 og omfatter resultater fra bestemmelse af luftkoncentrationer og depositionsmængder af de kvælstof-, fosfor-, og svovlforbindelser, som er vigtigst i relation til eutrofiering og forsurening samt en række miljøfarlige tungmetaller. For at sætte målingerne i relief diskuteres sæsonvariationer og mulige udviklingstendenser for niveauerne af luftforureningskomponenterne i perioden 1989-2002, hvor Vandmiljøplanens Overvågningsprogram og NOVA 2003 har været i funktion. Endvidere fremlægges resultater fra modelberegninger af depositionsmængder for 2002. Arbejdet udføres af Danmarks Miljøundersøgelser (DMU), Afdeling for Atmosfærisk Miljø (ATMI), som en del af Det Atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram (BOP).

Som udgangspunkt for præsentationen af resultaterne gives i dette kapitel en kort introduktion til BOP. En detaljeret gennemgang af måle- og analysemetoder samt modelopbygning og beregningsprocedure er givet i *Ellermann et al. (1996)* og *Ellermann et al. (2000)*. Efter introduktionen til BOP gives en kort beskrivelse af de danske meteorologiske forhold i år 2002, da disse spiller en afgørende rolle for niveauer og depositioner af luftforureningskomponenter.

1.1 Overvågningsprogrammet

Formål og strategi

Formålet med BOP er dels at beskrive luftforureningen over danske land- og havområder, dels at bestemme den atmosfæriske tilførsel af eutrofierende, forsurende og miljøskadelige stoffer til danske økosystemer. Det er hensigten med overvågningsprogrammet, at det skal være landsdækkende, kontinuert og langsigtet. Resultaterne fra overvågningsprogrammet bruges til at beskrive den geografiske og tidslige variation af luftforureningskomponenterne og giver mulighed for at vurdere årsagerne til eventuelle ændringer. Endvidere er overvågningsprogrammet rettet mod baggrundsområderne i Danmark (uden for byer og ikke tæt ved lokale kilder), idet det er hensigten at måleprogrammet skal afspejle de regionale niveauer, og ikke blot en enkelt tæt ved liggende kilde.

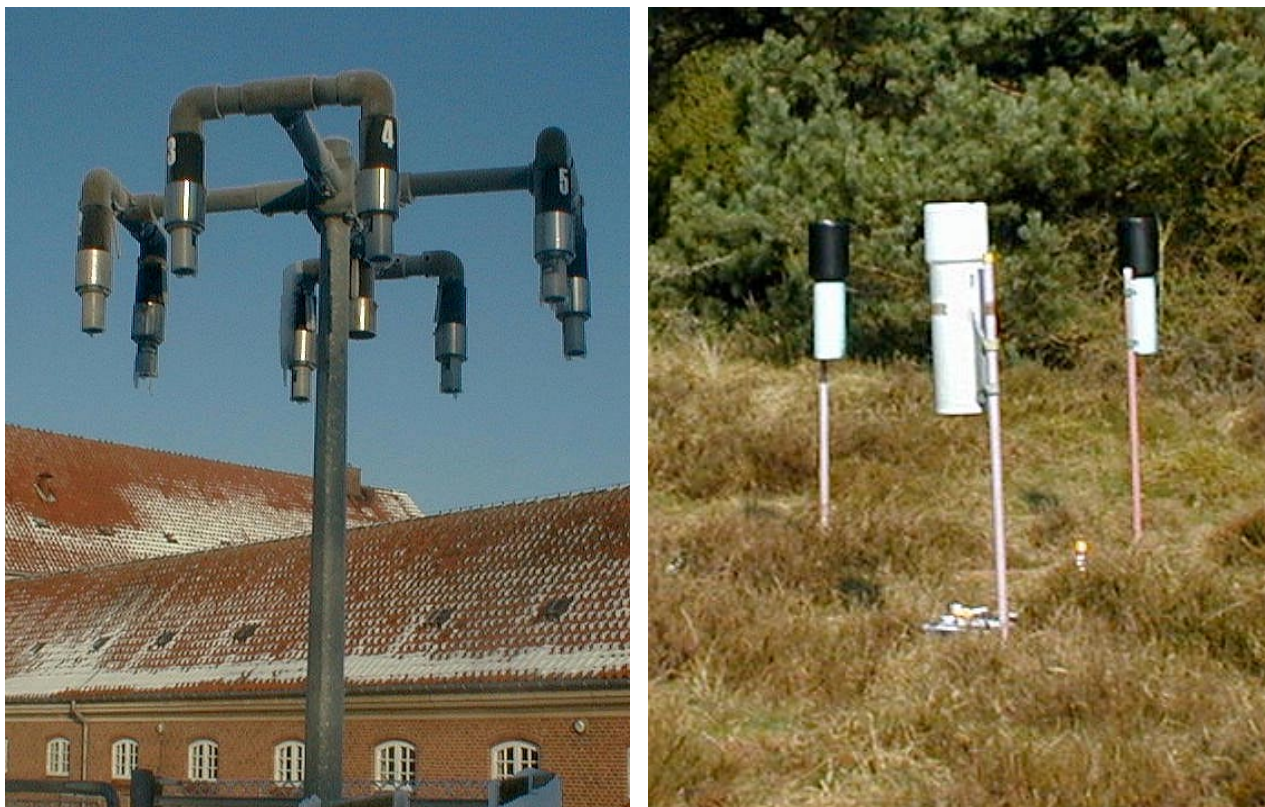
Målinger og modeller

Siden 1994 har beregninger med luftforureningsmodeller været en vigtig del af overvågningsprogrammet. Kombinationen af målinger og modelberegninger giver mulighed for at beskrive koncentrationer og depositioner for områder, som er svære at dække vha. målestationer, især havområderne. Modellerne giver en større geografisk opløsning samt mulighed for at vurdere årsager til de observerede niveauer og betydningen af bidrag fra de forskellige kilder til forureningen i Danmark.

Optimering af målenettet

I 2002 omfattede målenettet i BOP 9 målestationer (se Figur 1.2), fordelt over det danske baggrundsområde og opdelt på seks hovedstationer og tre nedbørsstationer. 1. marts 2002 blev nedbørsstationen ved

Lille Valby nedlagt, som følge af besparelser. Endvidere blev der oprettet en ny station med måling af tungmetaller ved Hansted.



Figur 1.1 Eksempler på udstyr på målestationerne. Til venstre: Filterpackopsamler til opsamling af luftprøver. Opsamleren består af en filterholder (for enden af hver af de otte arme) med tre filtre, som luften suges igennem, hvorved partikler og gasser opsamles og separeres. Til højre: Nedbørsopsamlere til bestemmelse af bulkdeposition (dvs. våddeposition plus et lille bidrag fra tørdeposition). Nedbørsopsamlerne består af et stativ, en tragt og en opsamlingsflaske monteret forinden på tragten. Opsamlingsflasken er placeret i et rør for at beskytte mod solens lys.

Måleprogrammet

Placeringen samt en beskrivelse af lokaliteten ved målestationerne fremgår af Figur 1.2 og Tabel 1.1. På hovedstationerne måles:

- Våddeposition af kvælstofforbindelser (ammonium og nitrat), sulfat, fosfat og en række udvalgte tungmetaller.
- Koncentrationer af kvælstofforbindelser i gas- og partikelfase (ammoniak, kvælstofdioxid, partikelbundet ammonium og sum af partikulært bundet nitrat og salpetersyre) samt svovldioxid og partikulært bundet sulfat.
- Indholdet af partikulært bundet fosfor og en række udvalgte tungmetaller.

Våddeposition

Ved nedbørsstationen ved Pedersker måles våddeposition af alle komponenter, mens der ved Gunderslevholm og Hansted kun måles våddeposition af tungmetaller.

Figur 1.2 Målestationer i BOP. (●) Station hvor der måles våddeposition af kvælstof, fosfor, sulfat og tungmetaller. Rød markering angiver målestationer, hvor der kun indgår våddeposition af tungmetaller. Grøn markering angiver, hvor der kun indgår kvælstof, fosfor og sulfat. (▲) Station med måling af koncentrationer af de vigtigste kvælstof-, fosfor- og svovlforbindelser på partikel- og gasform. Endvidere bestemmes luftens indhold af udvalgte partikelbundne tungmetaller.



Målingerne af våddeposition af kvælstof, sulfat og fosfor foretages på halvmånedsbasis vha. bulkopsamlere (se Figur 1.1). En bulkopsamler har en åben nedbørstragt, hvilket betyder at bulkopsamlerne opsamler våddeposition plus et mindre bidrag fra tørdeposition af luftens indhold af luftforureningskomponenter. Nedbørprøverne analyseres efterfølgende i laboratoriet på DMU-ATMI for bl.a. indhold af ammonium, nitrat, fosfat, sulfat og en række tungmetaller. Analysen for fosfat er dog kun semikvantitativ pga. store vanskeligheder med kontaminering af prøverne med fosfatholdigt biologisk materiale f.eks. fugleklatrer (se Kapitel 3).

Våddeposition af tungmetaller

For at bestemme våddepositionen af tungmetaller er det nødvendigt at konservere nedbørprøverne med en fortyndet opløsning af salpetersyre. Derfor anvendes separate bulkopsamlere til bestemmelse af våddepositionen af tungmetaller. Disse prøver indsamles på månedsbasis.

Gasser og partikelbundne komponenter

Målingerne af luftens indhold af kvælstof- og svovlforbindelser foretages på døgnbasis vha. filterpackopsamlere (se Figur 1.1). Med filterpackmetoden opsamles prøver af gas og partikler på tre filtre i serie, hvorved de forskellige kemiske forbindelser kan separeres fra hinanden. Filtrene analyseres efterfølgende i laboratoriet, og ud fra analyseresultaterne og det anvendte luftvolumen bestemmes luftens indhold af ammoniak, svovldioxid og salpetersyre samt indholdet af partikulært bundet ammonium, nitrat og svovl. Filterpackmetoden giver ikke nogen fuldstændig separation af salpetersyre og partikulært nitrat, og derfor rapporteres alene summen af koncentrationerne; i det følgende betegnet sum-nitrat. Det første filter (partikelfiltret) analyseres endvidere for fosfor og en række tungmetaller (se Tabel 1.2).

Tabel 1.1 Målestationer i BOP i 2002. Den geografiske placering er angivet i UTM-32-koordinater (Universal Transverse Mercator Grid). Endvidere angives landskabstype, lokale kilder, hvilke prøveopsamlere, der er på lokaliteten, samt tidspunktet for oprettelse af målestationen. Bemærk, at målestationerne ved Tange og Sepstrup Sande opfattes som en samlet målestation.

Stationsnavn	UTM-koordinater (km Ø, km N)	Landskabstype	“Lokale” kilder	Prøvetagere ^A			Oprettelsestidspunkt
Ulborg	465, 6239	skov	få	nedb.,	metal	luftp. ^D	85.05.23
Tange	537, 6246	skov, sø	landbrug			luftp.	78.10.01
Sepstrup Sande	526, 6215	hede	få	nedb.,	metal		89.06.01
Lindet	493, 6111	skov	landbrug	nedb.,	metal,	luftp.	88.06.01
Anholt	654, 6289	kyst	få	nedb.,	metal,	luftp. ^B	88.09.15
Keldsnor ^C	611, 6066	kyst, skov	landbrug	nedb.,		luftp. ^D	78.10.01
Frederiksborg	709, 6206	skov	Hillerød by	nedb.,	metal,	luftp.	85.05.23
Hansted	473, 6322	skov	få		metal		01.11.01
Pedersker	880, 6113	kyst	få	nedb.,	metal		89.06.06
Gunderslevholm	665, 6135	skov	få		metal		75.01.01

A. Nedb.: Bulk-opsamlere til indsamling af nedbør; metal: våddeposition af udvalgte tungmetaller; luftp.: filterpacks til opsamling af luftprøver

B. Suppleret med NO₂-opsamler.

C. Består af tætplacerede målestationer ved sydspidsen af Langeland.

D. Suppleret med monitor til måling af kvælstofdioxid

NO₂-målingerne

Kvælstofdioxid (NO₂) målingerne foretages på døgnbasis med NO₂-opsamlere (findes kun på Anholt) og NO_x-monitører. En NO₂-opsamler opkoncentrerer luftens kvælstofdioxid på et imprægneret glasfilter, og ved den efterfølgende analyse i laboratoriet bestemmes koncentrationen ud fra analyseresultat og luftvolumen. Desuden måles kvælstofdioxid med kemiluminescensmonitor ved Ulborg, samt ved Lille Valby og Keldsnor i forbindelse med det Landsdækkende Måleprogram (LMP). Monitormålingerne vil i denne sammenhæng blive præsenteret i form af beregnede døgnmiddelværdier.

Internationale forpligtelser og programmer

Ud over anvendelsen af måleresultaterne i NOVA 2003 varetages de danske forpligtelser i forbindelse med internationale monitoringsprogrammer via BOP. Det drejer sig om følgende tre programmer:

- Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe (EMEP), som fokuserer på den grænseoverskridende luftforurening i Europa.

- Monitoring under Oslo-Paris-Kommissionen (OSPAR) til overvågning af luftforureningens belastning af Nordsøen.
- Monitoring under Helsinki-Kommissionen (HELCOM) til overvågning af luftforureningens belastning af Østersøen.

I disse overvågningsprogrammer måles en lang række kemiske forbindelser relateret til luftforurening, herunder hovedparten af de i Tabel 1.2 anførte forbindelser. Disse luftforureningskomponenter bidrager desuden til den nødvendige kvalitetssikring af en række af de andre målinger.

Andre projekter

Endvidere indgår en række af målestationerne i Overvågningsprogram for skov og naturlokaliteter ledet af Forskningscenter for Skov og Landskab. Måledata fra BOP anvendes desuden i mange forskningsprojekter på DMU, blandt andet i forbindelse med udvikling og verifikation af luftforureningsmodeller.

Tabel 1.2 Liste over analyserede forbindelser i nedbørsprøver og i gas- og partikelprøver. Nedbørsprøverne opsamles på halvmånedsbasis undtagen for tungmetaller, hvor prøver opsamles på månedsbasis. Gas- og partikelprøver opsamles på døgnbasis. "XX" indikerer akkrediterede metoder (opsamling inklusiv analyse).

	Nedbørsprøver	Gas- og partikelprøver
Kvælstofdioxid		XX
Ammonium	XX	XX
Ammoniak		XX
Nitrat	XX	
Sum-nitrat		XX #
Sulfat	XX	XX
Svovldioxid		XX
Klorid	XX	X *
Natrium	X	X
Magnesium	X	
Kalium	X	XX
Calcium	X	XX
Brintioner	XX	
Fosfor	X *	XX
Tungmetaller	X **	XX **

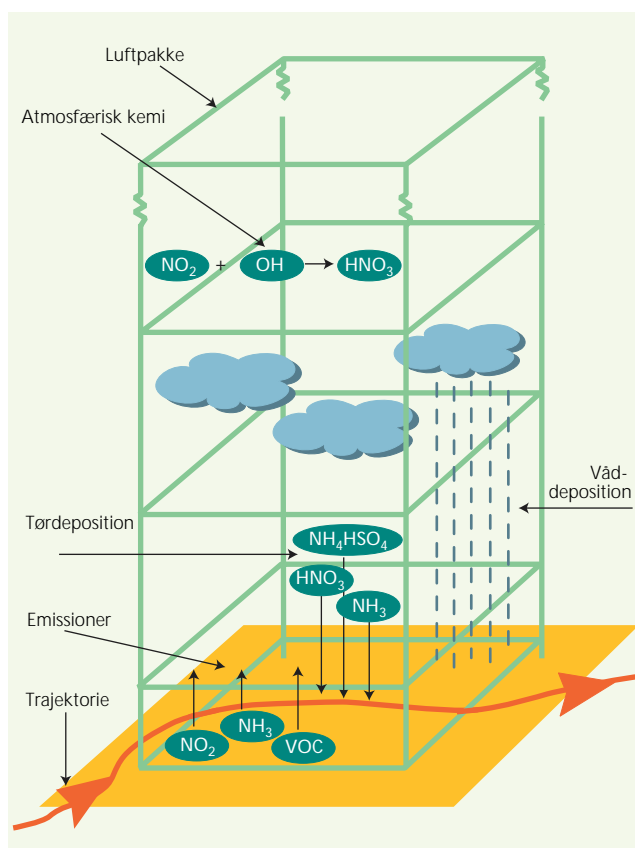
Sum-nitrat er summen af luftkoncentrationen af salpetersyre og partikulært bundet nitrat. * semikvantitativt. ** As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn.

Akkreditering

For at sikre høj kvalitet af overvågningsprogrammet har DMU-ATMI i de seneste år arbejdet hen mod en akkreditering af samtlige prøveopsamlinger og analyser. I 1999 blev DMU-ATMI akkrediteret under EN45001 til at foretage opsamlinger og analyser for en stor del af de komponenter, der måles i forbindelse med NOVA 2003 (se Tabel 1.2). Akkrediteringen overgik i 2002 til ISO 17025, som er den nye standard for akkreditering af prøvningslaboratorier i Danmark. Data fra deltagelse i præstationsprøvninger m.m. bliver præsenteret andetsteds i forbindelse med den løbende kontrol af akkreditering.

Modelberegninger af luftkoncentrationer og depositioner foretages inden for BOP med DMU-ATMI's transportmodel kaldet ACDEP (*Atmospheric Chemistry and Deposition*). Formålet er via sammenstilling af måleresultater og modelberegninger at opnå et bedre grundlag for vurdering af kvælstofbelastningen primært til de danske hav- og fjordområder. ACDEP-modellen er en trajektoriemodel, hvor luftpakker følges under fire døgn transport frem til et net af gitterfelter på 30 km x 30 km, som er repræsenteret ved midtpunktet, betegnet receptorpunktet (Figur 1.3).

Figur 1.3 Opbygningen af trajektoriemodellen ACDEP (*Atmospheric Chemistry and Deposition* model). Under transporten modtager luftpakken udslip fra de kilder, som passerer, og stofferne omdannes kemisk, spredes i lodret retning og afsættes ved tør- eller våddeposition.



Under transporten modtager luftpakkerne emissioner, der foregår spredning af forureningen i vertikal retning, forbindelserne omdannes kemisk og fjernes ved våd- og tørdeposition. Modellen udregner således koncentrationer samt tør- og våddepositions mængder til nettet af gitterfelter. Gitterfelterne dækker de danske hav- og fjordområder samt landområder. For samtlige receptorpunkter udregnes trajektorier 24 gange i døgnet. Alt i alt foretages beregninger af lidt over 2 millioner trajektorier til de 233 gitterfelter for hvert beregningsår. En detaljeret gennemgang af ACDEP-modellen er givet i *Hertel et al. (1995)*, og en beskrivelse på dansk af model og beregningsprocedure er givet i *Ellermann et al. (1996)*.

Meteorologiske modeldata, emissionsopgørelser

Beregningerne for 2002 er udført med meteorologiske data baseret på Eta-modellen fra DMU-ATMI's THOR system (*Brandt et al. 2000*). Eta-data foreligger med betydelig højere geografisk og tidslig opløs-

ning end de tidligere anvendte data fra *EMEP*. Overgangen til Eta data, som fandt sted i 2001, har medført en væsentlig forbedring af resultaterne (*Ambelas Skjøth et al., 2002*). Til modelberegningerne anvendes emissionsopgørelser på 16,67 km x 16,67 km for hele Europa (*Hertel et al., 2002*). Disse er baseret på *EMEP*'s emissionsopgørelser på 50 km x 50 km, en detaljeret opgørelse på 16,67 km x 16,67 km for EU's landområde og en detaljeret opgørelse for Danmark som bl.a. indeholder placering af ca. 70 større punktkilder. Emissionsopgørelserne omfatter udslip fra skibstrafik (udarbejdet af *EMEP*), som første gang blev medtaget i modelberegningerne i 2000. Disse emissioner udgør en væsentlig kilde til svovl- og kvælstofoxidemissionerne i Europa. Beregninger for år 2002 er udført på basis af de nyeste tilgængelige emissionsdata, som er sammenstillet ud fra nationale emissionsopgørelser for 2001 udarbejdet af DMU-SYS samt internationale opgørelser for 2000 samlet og distribueret af *EMEP*.

Ammoniak sæsonvariation

I løbet af 2001 og 2002 er der på DMU udviklet en ny og væsentligt forbedret parametrisering af sæsonvariationen af ammoniakemissionen (*Gyldenkerne et al., 2003; Ambelas Skjøth et al. 2003*). Den nye parametrisering er baseret på faglig viden om dansk landbrugspraksis, en simpel vækstmodel for afgrøderne og temperaturen. Parametriseringen har vist sig at give anledning til ændringer i sæsonfordelingen af ammoniakkoncentration og -deposition, men ændrer ikke væsentligt på den beregnede totale årlige kvælstofdeposition til de danske hovedfarvande og amter. Den nye parametrisering er nærmere beskrevet i kapitel 2.

Forbedret modelversion

Modelberegningerne for 2002 er endvidere blevet udført med en ny og forbedret modelversion. Forbedringen ligger i at tidsintervallerne mellem trajectoriernes ankomsttidspunkter er forkortet fra 6 timer til 1 time. Dette giver en væsentligt bedre overensstemmelse mellem målt og beregnet våddeposition i sommermånederne. Denne modelforbedring er muliggjort takket være udviklingen i regnehastighed på de tilgængelige computere. Konsekvenserne af denne ændring og den nye parameterisering for ammoniakemission diskuteres nærmere i kapitel 2.

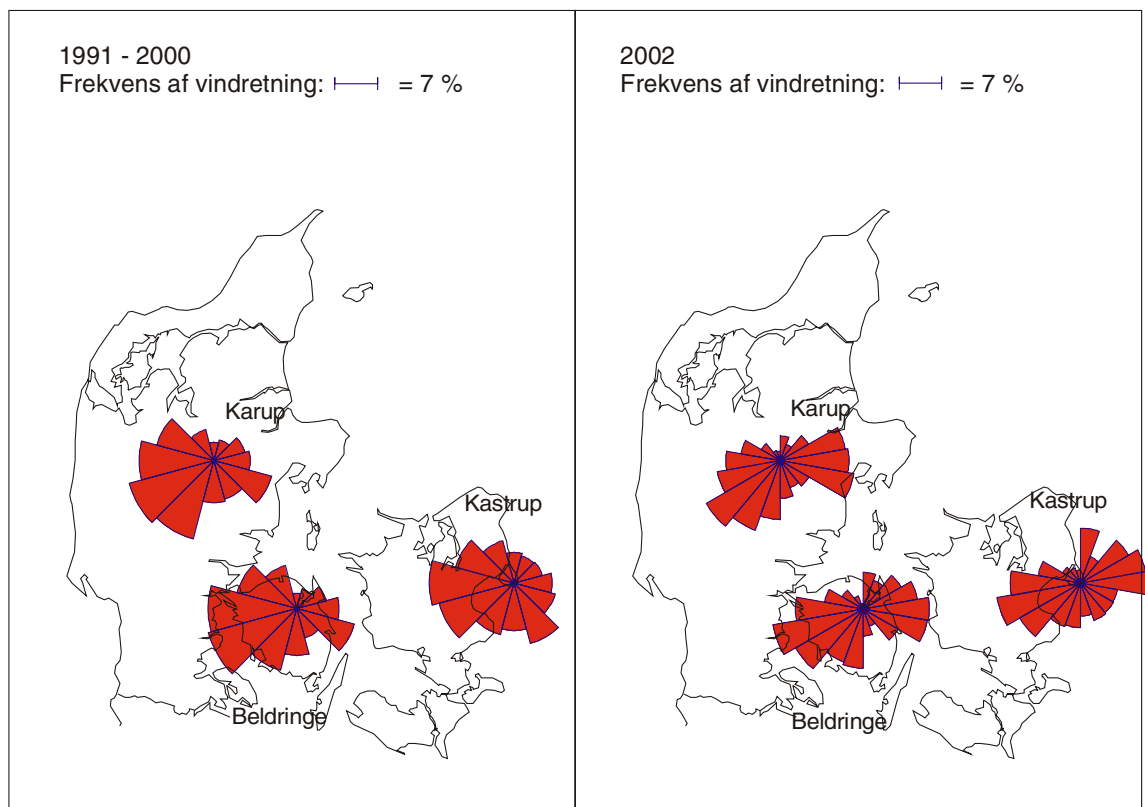
1.2 Vejret i 2002

De meteorologiske forhold spiller en afgørende rolle for koncentrationer og depositioner af luftforurening. Derfor opsummeres her nogle nøgletal for de mest relevante meteorologiske forhold i 2002.

Vindretning

En af de vigtigste parametre for niveauerne af luftforurening er vinden, som bestemmer hvor luftmasserne transporteres hen og hvor hurtigt denne transport finder sted. For baggrundsområder i Danmark ses typisk høj luftforurening ved transport af luft til Danmark fra den nordlige del af det europæiske kontinent, hvor emissionerne af luftforurening er høj. Figur 1.4 viser vindroser for Kastrup, Karup og Beldringe lufthavne. Af figuren ses, at vinden i 2002 afviger fra gennemsnittet for perioden; navnlig ses tydeligt, at der i 2002 var større hyppighed af østlige vinde og lavere hyppighed af sydlige vinde end normalt for perioden. Vindretningen i Danmark giver dog kun et fingerpeg om oprindelse af luftmasserne, idet transporten af

luftforurening er et resultat af luftmassernes samlede bevægelser igennem de døgn, som det har taget at transportere luftforureningen til Danmark.



Figur 1.4 Vindroser for Karup, Beldringe, og Kastrup . Til venstre vises gennemsnit for perioden 1989-2000, mens der til højre vises gennemsnit for 2002. Beregningerne er foretaget for vindhastigheder større end 1,5 m/s. Måling af vindretning er udført af Danmarks Meteorologiske Institut (DMI).

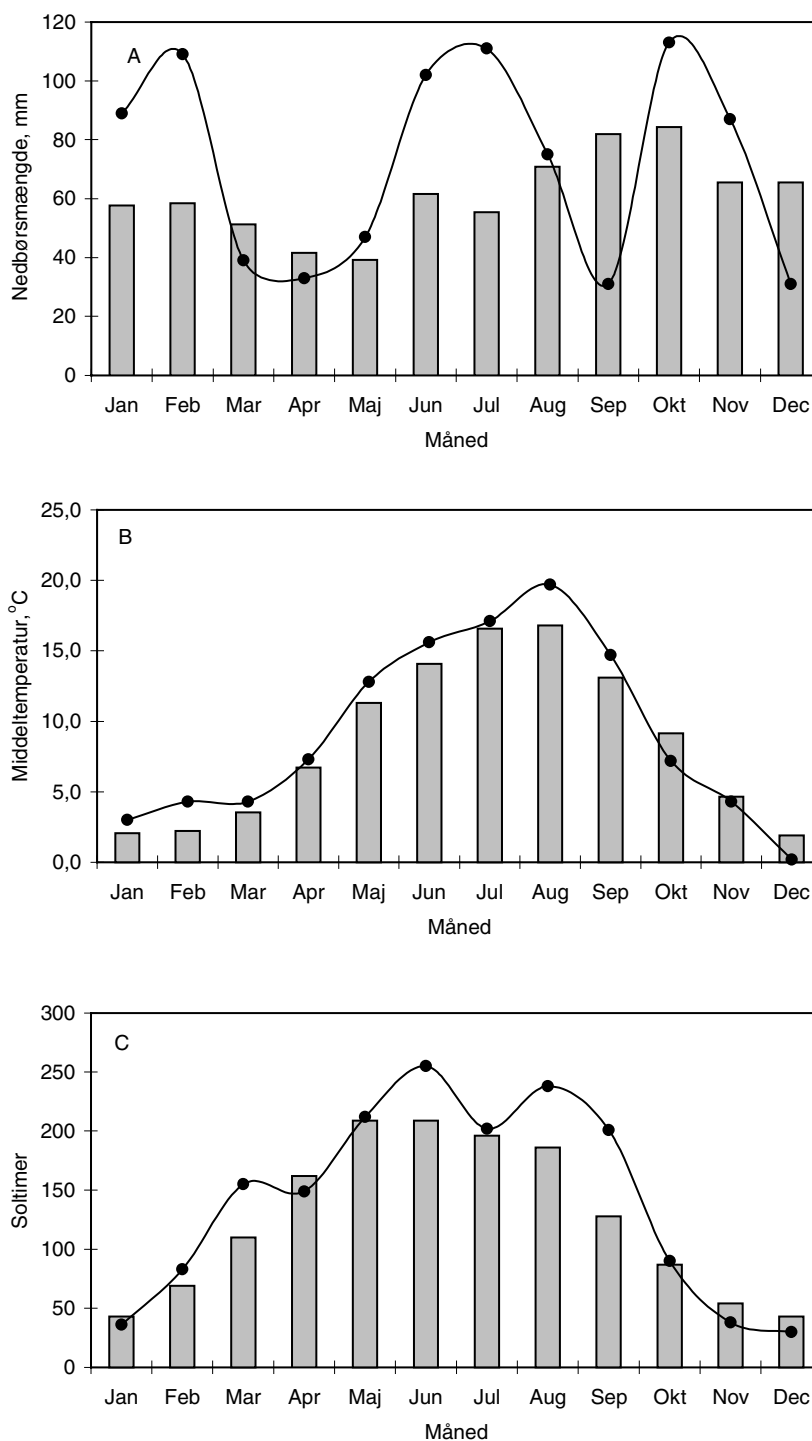
Nedbør, temperatur og soltimer

Udover vindretning indvirker nedbørsmængde, temperatur og solindstråling (Figur 1.5) også på mængden af deponerede luftforureningskomponenter. Nedbøren i år 2002 var med 864 mm nedbør til Jylland og Øerne betydeligt over normalen for 1961-1990 (712 mm) og gennemsnit af perioden 1989-2002 (733 mm) (Cappelen 2000; 2001; 2002). Året var således det 3. nedbørsrigeste år, der er registreret i Danmark. Nedbøren var meget ujævnt fordelt over året (Figur 1.5 A) med store nedbørsmængder i januar-februar, juni-juli og oktober. Igen i år 2002 var der geografiske forskelle med de største nedbørsmængder i midt Vestjylland og mindre nedbør på de østlige øer. Bemærk at disse nedbørsmængder kun er repræsentative for nedbør over land. De meteorologiske beregninger fra Eta-modellen (Brandt et al., 2000), som er anvendt i ACDEP, viser at nedbørsmængden over Kattgat er stort set uændret i 2002 set i forhold til 2001. For de øvrige hovedfarvande ses et lille fald i nedbørsmængderne fra 2001 til 2002 (se Kapitel 2). Faldet er størst i Østersøen omkring Bornholm. Den årlige middeltemperatur i 2002 var 9,2 °C, hvilket er betydeligt over normalgennemsnittet for 1961-1990 (7,7 °C; Cappelen, 2003), og højere end gennemsnit (8,5 °C) for perioden (1989-2002), hvor måleprogrammet har været i funktion. År 2002 var sammen med 1934, 1989 og 2000 således de næst-varmeste år der er målt siden 1847. Sæsonvariationen i temperaturen i 2002 fulgte i store træk gennemsnittet for

perioden 1989-2002. De tre første kvartaler lå dog over gennemsnittet, mens 4. kvartal var koldere end gennemsnit. Antallet af soltimer (Figur 1.5 C) var på 1691 timer, hvilket er noget over normalen for perioden 1961-1990 (1495 timer). Bemærk af antallet af soltimer baseres på globalstråling, mod tidligere anvendelse af solautograf (Cappelen, 2003).

Alt i alt var vejret i 2002 bemærkelsesværdigt grundet en usædvanlig kombination af megen nedbør, høj temperatur og mange soltimer. Endvidere var kombinationen af kraftig nedbør i vintermånederne efterfulgt af en lang, varm og stille sommer medvirkende årsag til det udbredte iltsvind i 2002.

Figur 1.5 Månedlig nedbør (A); gennemsnitstemperatur (B) og antal soltimer (C). Areal-vægtede gennemsnit for Jylland og Øerne. Kurverne angiver resultater for 2002, mens søjlerne angiver middel for 1989-2002. Dog angives normalen for 1961-1990 for soltimer. DMI anvender en ny metode til bestemmelse af soltimer. Denne metode er baseret på globalstråling. Dette giver lavere værdier om sommeren og højere værdier om vinteren end den hidtidige metode baseret på solautografen. Data er fra Cappelen (2000; 2001; 2002; 2003)



2 Atmosfærisk deposition af kvælstof

Kvælstofdeposition til danske land- og havområder kan have store miljøskadelige effekter, idet en række kvælstofforbindelser virker forsurende og/eller eutrofierende. Depositionen af kvælstof består af våddeposition (udvaskning fra luften med nedbøren) og tørdeposition (gasser og partikler som afsættes på jordoverfladen, planter m.m.). Kapitlet omhandler de vigtigste forsurende og/eller eutrofierende kvælstofforbindelser:

- *Ammoniak* (NH_3), der er en gasart emitteret primært fra landbrugsproduktion, hvor navnlig husdyrgødning er en meget stor kilde. Derudover emitteres en mindre del fra biler med katalysator (omkring 5%).
- *Ammonium* (NH_4^+), der enten er bundet til små partikler (størrelsen fra 0,1-1 μm i diameter) eller opløst i regndråber, skydråber eller sne. Partikulært bundet ammonium dannes i atmosfæren ved reaktion mellem ammoniak og sure gasser eller partikler. Herved dannes partikulært bundne ammoniumsalte (f.eks. ammoniumsulfat og ammoniumnitrat). Ammonium i nedbør dannes ved, at ammoniak eller den partikulært bundne ammonium opløses i regndråber, skydråber eller sne. Da ammonium dannes i atmosfæren ud fra ammoniak stammer over 95% af ammonium fra landbrugskilder.
- *Kvælstofdioxid* (NO_2), der er en gasart, som næsten udelukkende stammer fra emission af kvælstofilter (NO og NO_2) fra forbrændingsprocesser (biler, kraftværker, oliefyr m.m.)
- *Salpetersyre* (HNO_3), der er en gasart dannet i atmosfæren ved omdannelse af kvælstofdioxid.
- *Nitrat* (NO_3^-), der enten er bundet til små partikler (0,1-10 μm i diameter) eller opløst i regndråber, skydråber eller sne. Partikulært bundet nitrat dannes i atmosfæren ved salpetersyres reaktion med eller optag i atmosfæriske partikler. Nitrat i nedbør dannes ved, at salpetersyre eller den partikulært bundne nitrat opløses i regndråber, skydråber eller sne. I BOP måles salpetersyre og partikulært bundet nitrat kun som en sum (kaldet sum-nitrat), hvoraf omkring 10-20% udgøres af salpetersyre (baseret på data fra *Hovmand et al. 1993*). Da både salpetersyre og partikulært bundet nitrat dannes i atmosfæren ud fra kvælstofdioxid, stammer over 90% af sum-nitrat fra diverse forbrændingsprocesser. Tilsvarende gælder for nitrat i nedbør.

Der findes en række andre forsurende og eutrofierende kvælstofforbindelser, men de bidrager kun i mindre omfang til den samlede atmosfæriske deposition af kvælstof, og måles derfor ikke i overvågningsprogrammet.

2.1 Våddepositionsmålinger på målestationerne

Sammenligning med DMI

For at vurdere kvaliteten af nedbørsopsamlingerne i 2002 er DMU-ATMI's nedbørsmålinger sammenlignet med griddet nedbør fra DMI. Den griddede nedbør er et estimat af daglig middelnedbør for gridceller på 10 km x 10 km. Disse værdier er beregnet ved interpolation mellem DMI's nærmeste nedbørsstationer (*Scharling, 1999*). DMU-ATMI's målte årlige nedbør afviger mellem -22 til -1% i forhold til DMI's årlige nedbørsmængder for de felter, hvor målestationerne er placeret. Kun for fire af målestationerne er afvigelse mindre end 10%. For Keldsnor, Pedersker og Sepstrup Sande er afvigelse højere; henholdsvis -16, -22 og -11%. Årsagerne til afvigelse er navnlig overløb (mere regn end der kan være i opsamlingsflaskerne) og lokale læforhold omkring målestationerne. Overensstemmelsen mellem DMU-ATMI's nedbørsmålinger og DMI's griddede værdier er rimelig når det tages i betragtning, at DMI's værdier er interpolerede værdier for gitterfelterne på 10 km x 10 km, og at der i 2002 var mange episoder med meget kraftig regn. Den kraftige regn førte til mange tilfælde af overløb. Derfor er der i 2003 taget initiativ til at øge opsamlernes opsamlingskapacitet. Afvigelse pga. overløb er i det følgende blevet korrigeret på basis af tal fra DMI.

Repræsentativitet, manglende værdier og estimater

Det kan være vanskeligt at opnå en fuldstændig tidsserie af våddepositions-målinger ved hjælp af bulkopsamlere. Et af de største problemer er forurening af nedbørsprøverne med fugleklatter, insekter m.m. Uregelmæssig skiftning af nedbørsopsamlere kan desværre også være et problem. Kriterierne for, hvornår målingerne er repræsentative, er følgende:

- Begge halvmånedsværdier skal være godkendt for, at en månedlig våddeposition kan accepteres.
- Mindst 22 halvmånedsværdier skal være godkendt for, at den årlige våddeposition kan beregnes.

Hvor det vurderes fagligt forsvarligt estimeres de manglende værdier for, at den årlige våddeposition kan bestemmes. Estimaterne baseres på den griddede nedbør fra DMI og koncentrationer målt på nærliggende stationer eller ud fra gennemsnit af øvrige målinger på målestationen. I 2002 var der en del tilfælde af mangelfulde prøveopsamlinger, hvoraf de seks skyldtes de ovenfor omtalte overløb. For Pedersker var der endvidere et tilfælde, hvor opsamlingen ikke er foretaget. Disse manglende ½-månedsværdier er estimeret på basis af data fra DMI, andre opsamlinger fra målestationerne (nedbørsopsamling af tungmetaller) og/eller middelværdi for resten af året. Det vurderes, at de estimerede halvmånedsværdier kun har lille effekt på usikkerheden i de samlede årsopgørelser. Årsmiddelværdier med estimerede værdier er fremhævet med * i Tabel 2.1.

I 2002 var der endvidere en række tilfælde med forurening af opsamlinger fra fugleklatter; dette var navnlig et problem ved Keldsnor og Sepstrup Sande. Resultater for våddeposition af ammonium, nitrat og sulfat er i disse tilfælde baseret på resultaterne fra wet-only opsamlingerne. Det vurderes at denne fremgangsmåde kun giver en lidt forhøjet usikkerhed på resultaterne. Endvidere observeredes stor

spredning på resultaterne for våddeposition af ammonium ved Ulborg. Den store spredning giver en væsentligt højere usikkerhed på resultatet end sædvanligt. Årsagen til den store spredning er ukendt.

Niveauer

I år 2002 varierede den årlige våddeposition af kvælstof mellem 600 og 1100 kg N/km² (Tabel 2.1). For de fleste målestationer er våddepositionen lidt højere end i 2001, hvilket skyldes større nedbørsmængde i 2002 i forhold til 2001. Som i de foregående år måles den største våddeposition ved målestationer med stor nedbør og kort afstand til områderne med høje emissioner i den nordlige del af det Europæiske kontinent. Mest markant er dette for Lindet, hvor den maksimale våddeposition er målt. Lokale kilder spiller dog også en vis rolle. Våddepositionen fordeles sig i store træk ligeligt mellem ammonium (266-585 kg N/km²) og nitrat (345-486 kg N/km²).

Tabel 2.1 Årlig våddeposition i 2002 af ammonium og nitrat på målestationerne. Endvidere angives den totale mængde våddeponeret kvælstof og den årlige nedbørsmængde. Årsværdier baseret på estimerede halvmåned er mærket med *. Bemærk at der er forhøjet usikkerhed på våddeposition af ammonium ved Ulborg.

	Ammonium	Nitrat	Total mængde kvælstof	Nedbør
	kg N/km ²	kg N/km ²	kg N/km ²	mm
Anholt	312	401	713	712
Frederiksborg	390	372	762	829
Keldsnor	426*	345*	771*	684*
Lindet	585	486	1071	884
Pedersker	386*	370*	755*	667*
Sepstrup Sande	567*	445*	1012*	924*
Ulborg	266	345	611	923

Tidslig udvikling i våddepositionen

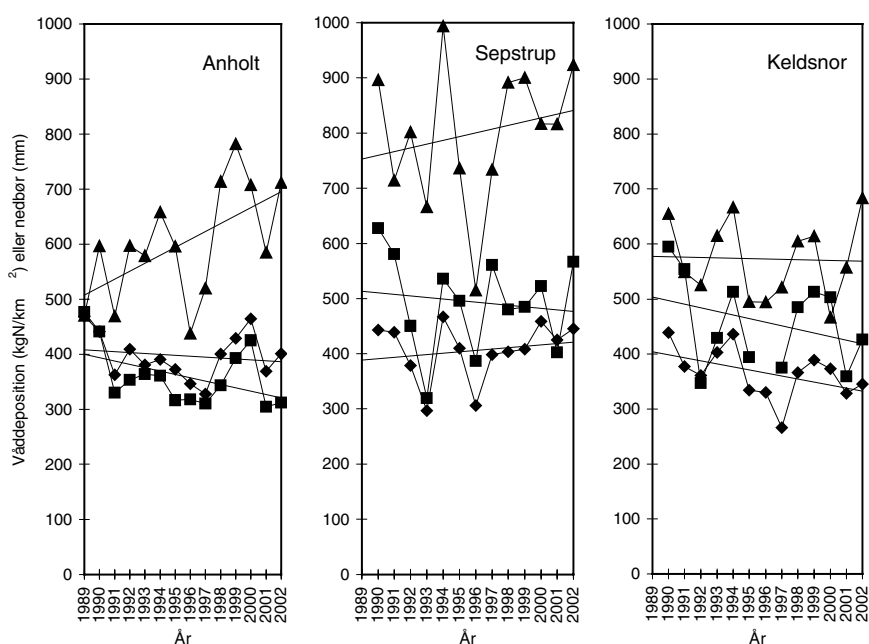
Den tidslige udvikling i våddeposition over perioden 1989-2002 er vist for udvalgte målestationer i Figur 2.2. Der er en tendens til en svagt faldende våddeposition af ammonium. Ændringerne i sumnitrat er mindre og for visse af stationerne ses en svag stigning. Det skal bemærkes, at variationerne fra år til år er meget store set i forhold til faldet over perioden.

Tabel 2.2 viser ændringerne i våddepositionen af ammonium og nitrat for de syv målestationer. For seks ud af syv målestationer ses et fald i våddepositionen af ammonium, men kun for Frederiksborg er faldet statistisk signifikant. Ved at betragte de gennemsnitlige ændringer for de syv målestationer udjævnes en del af variationen fra år til år. Derfor bliver det gennemsnitlige fald på 22% for våddepositionen af ammonium over perioden 1989-2002 statistisk signifikant.

For våddepositionen af nitrat ses generelt mindre ændringer end for ammonium (Tabel 2.2). Kun for fem ud af de syv stationer ses fald og igen er det kun ved Frederiksborg, at faldet er statistisk signifikant. Det gennemsnitlige fald (10% i perioden fra 1989-2002) for de syv målestationer er ikke signifikant.

Årsagen til den manglende signifikans er bl.a. de store variationer, som observeres i nedbørsmængderne fra år til år. På syv af målestationerne har der endvidere været en stigende nedbørsmængde over perioden 1989-2002; på Anholt måles en stigning helt op til 37% mens den ved Sepstrup Sande og Lindet kun er steget svagt (ca. 10 %). Kun på Keldsnor målttes en faldende nedbørsmængde over perioden (-2%). Da våddepositionen i høj grad afhænger af nedbørsmængderne har tendensen til en stigende nedbørsmængde været medvirkende til, at ændringerne i våddepositionerne er små. Ved analyse af langtidsudviklingen i nedbørskoncentrationerne ses betydeligt større fald i koncentrationerne for de stationer, hvor der er sket en markant ændring i nedbørsmængden. For målestationerne Anholt, Frederiksborg, Lindet og Ulborg måles et statistisk signifikant fald i koncentrationen af ammonium i nedbør. For koncentrationen af nitrat ses et signifikant fald for Anholt, Frederiksborg, Pedersker og Ulborg.

Figur 2.1 Den årlige våddeposition af ammonium (■) og nitrat (◆) og den årlige nedbørsmængde (▲) på målestationerne på Anholt, ved Sepstrup Sande og ved Keldsnor i perioden 1989-2002. Målingerne ved Keldsnor er middel af målingerne ved Bagenkop og Føllesbjerg.

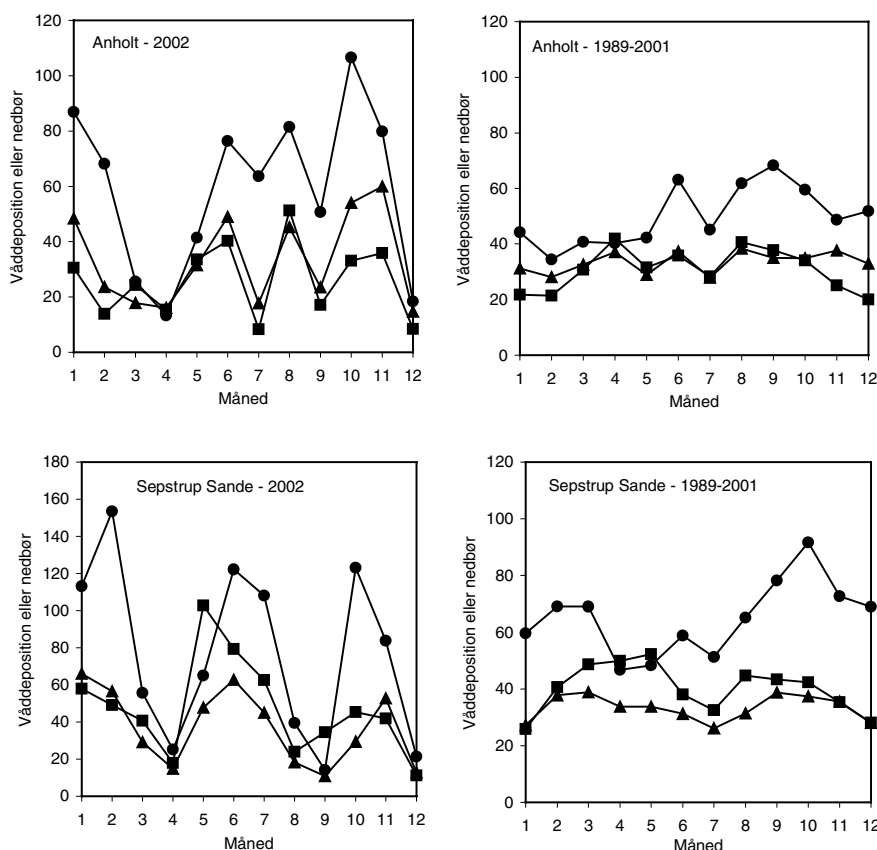


Tabel 2.2 Ændringer i våddepositions mængden af ammonium og nitrat i perioden 1989-2002. Værdierne angiver relativt fald i % over måleperioden (14 år) beregnet ved hjælp af lineær regression og med udgangspunkt i den beregnede deposition for 1989. Signifikansniveauer for test af hældning forskellig fra nul er beregnet på basis af T-test. (Woodward et al. 1993). ** indikerer signifikansniveau på 1% og * angiver signifikansniveau på 5%.

	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Nedbør
Ulborg	-29*	-13	21
Sepstrup Sande	-7	8	12
Lindet	-17	2	10
Anholt	-20	-5	37
Frederiksborg	-38**	-18**	15
Keldsnor	-17	-18	-1,5
Pedersker	3	-4	27

Mængden af nedbør på en given lokalitet varierer meget fra år til år og det varierer også meget hvornår på året nedbøren falder. Da nedbørmængden har stor indflydelse på våddepositionen er sæsonvariationerne ligeledes varierende fra år til år. For år 2002 ses, at hovedparten af våddepositionen faldt i perioderne januar-februar, juni-august og oktober-november (Figur 2.2). Når våddepositionen midles for perioden 1989-2001 ses, at variationen mellem månederne næsten er forsvundet som følge af midlingen. For ammonium observeres dog en tendens til højere våddeposition i forårs månederne. Dette skyldes formodentlig optag og udvaskning af luftens ammoniak, som netop findes i langt højere koncentrationer i denne periode (Figur 2.5).

Figur 2.2 Sæsonvariation for våddepositionen af ammonium og nitrat på Anholt og ved Sepstrup Sande. Dels vises resultaterne for 2002 og dels gennemsnit for perioden 1989-2001. (●) nedbør, mm. (■) ammonium, kgN/km², (▲) nitrat, kgN/km².



2.2 Bestemmelse af tørdeposition ved målestationerne

I forbindelse med overvågningsprogrammet er det praktisk og økonomisk u hensigtsmæssigt af måle tørdeposition. Derfor bestemmes tørdepositionen ud fra beregnede tørdepositionshastigheder kombineret med målinger af atmosfærens indhold af kvælstofforbindelser. Her indledes derfor med en kort præsentation af nogle af de mange resultater fra måling af atmosfærens indhold af de væsentligste eutrofierende og forsurende kvælstofforbindelser.

Koncentrationsmålingerne

Døgnmålingerne

Eksempler på døgnmålinger af koncentrationer af kvælstofforbindelser på Anholt og ved Tange vises i Figur 2.3. Resultaterne fra de øvrige målestationer vil senere blive tilgængelige på internettet.

Ammoniak og ammonium

Der måles lave ammoniakkoncentrationer på Anholt sammenholdt med koncentrationerne ved Tange (Figur 2.3), som er præget af emissioner fra lokale landbrug. Til gengæld korrelerer atmosfærens indhold af partikulært bundet ammonium kraftigt mellem de to målestationer, hvilket skyldes, at partikulært bundet ammonium har en lang levetid i atmosfæren (op til flere dage), og derfor ofte transporteres mange hundrede kilometer. Indflydelsen fra lokale kilder er derfor af mindrebetydning. Til sammenligning er den typiske levetid for ammoniak estimeret til kun 3,5 timer (*Asman & Janssen, 1987*), og ammoniak kan derfor kun transporteres kort vej fra kilderne før det fjernes fra atmosfæren via kemisk omdannelse eller deponering. Kilderne til ammoniak i Danmark er derfor de lokale landbrugsemissioner, mens store dele af den partikulære ammonium er langtransporteret til Danmark fra områder med høj ammoniak emission i den nordlige del af det europæiske kontinent.

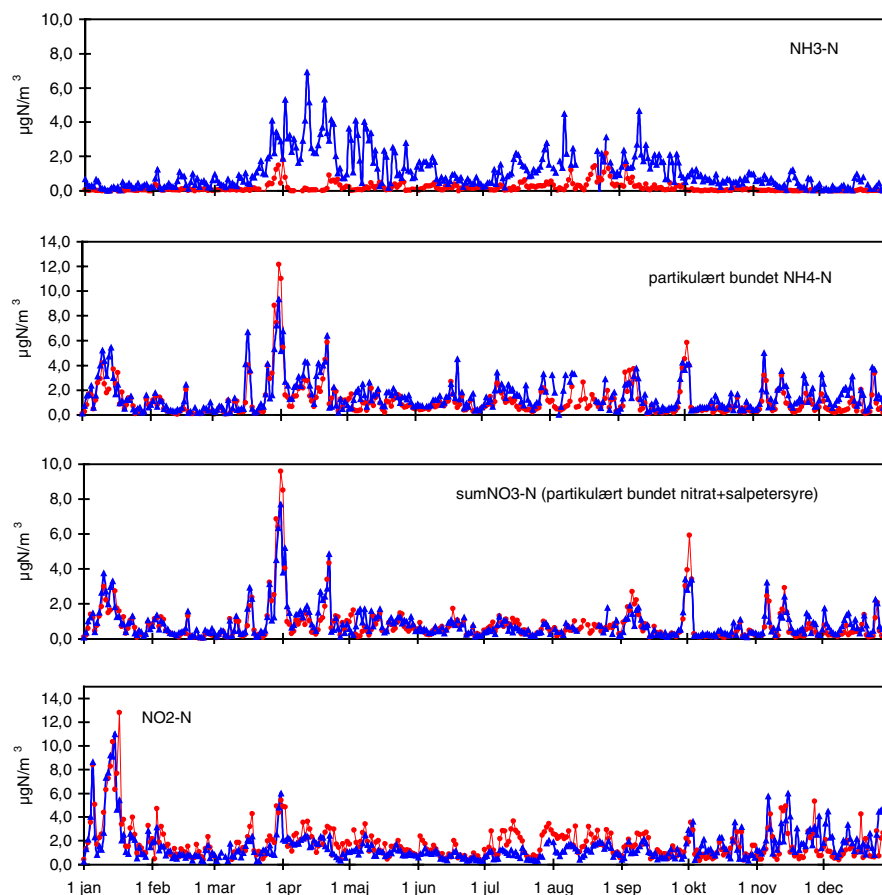
Sum-nitrat

Koncentrationen af sum-nitrat korrelerer ligeledes kraftigt mellem de to målestationer. Dette skyldes, at sum-nitrat primært består af partikulært bundet nitrat (typisk over 80% af sum-nitrat), der i lighed med den partikulære ammonium har lang levetid i atmosfæren. Der er også høj korrelation mellem koncentrationen af partikulært bundet ammonium og sum-nitrat. I lighed med partikulært ammonium hænger de høje koncentrationer af sum-nitrat sammen med langtransport af luft fra den nordlige del af det europæiske kontinent.

Kvælstofdioxid

Kvælstofdioxid måles ikke på målestationen ved Tange. Derfor viser Figur 2.3 kvælstofdioxidkoncentrationer fra Ulborg, som ligger 60 km vest for Tange. Kvælstofdioxid omsættes og deponeres relativt langsomt i atmosfæren (typisk levetid på 20 timer), hvilket forklarer den tidlige korrelation. Koncentrationen af kvælstofdioxid er noget højere på Anholt end ved Ulborg, formentlig fordi Anholt i højere grad end Ulborg påvirkes af emissioner af kvælstofdioxid fra de store danske byer og fra skibstrafik.

Figur 2.3 Koncentrationer af kvælstofforbindelser i atmosfæren målt på Anholt (rød) og ved Tange (blå) i år 2002. Da der ikke måles NO_2 ved Tange vises i stedet NO_2 -koncentrationer fra målestationen ved Ulborg (målt over trækroneerne i 36 m højde).



Koncentrationniveauerne

Årsmiddelværdierne og 98%-fraktilerne for de seks danske hovedstationer gives i Tabel 2.3 sammen med værdier for kvælstofdioxid målt ved Lille Valby. Årsmiddelværdierne ligger i store træk på niveauet fra 2001. For de forskellige kvælstofforbindelser viser resultaterne følgende:

- For ammoniak måles årsmiddelværdier fra 0,17-1,43 $\mu\text{g N/m}^3$. De laveste koncentrationer måles på målestationerne på Anholt og ved Frederiksborg, som er placeret langt fra landbrugsområder og de højeste koncentrationer måles på målestationerne ved Lindet og Tange, som er placeret i landbrugsområder.
- For partikulært bundet ammonium måles ikke nær så stor forskel mellem årsmiddelværdierne for de seks hovedstationer som for ammoniak; årsmiddelværdierne varierer kun fra 1,06-1,90 $\mu\text{g N/m}^3$. De højeste koncentrationer måles på de sydligste målestationer. Såvel den forholdsvis lille forskel mellem målestationerne og den geografiske fordeling hænger sammen med, at den største del af den partikulære ammonium stammer fra langtransport.
- For sum-nitrat, ses et tilsvarende billede, som for partikulært bundet ammonium. Årsmiddelkoncentrationerne varierer mellem 0,64-1,22 $\mu\text{g N/m}^3$ igen med de højeste koncentrationer på de sydligste målestationer. Den relativt lille forskel mellem de seks målestationer skyldes igen, at store dele af den partikulært bundne nitrat er langtransporteret til Danmark fra områder i den nordlige

del af det europæiske kontinent med store emissioner af kvælstofoxider fra forbrændingsprocesser.

- Årsmiddelværdierne for kvælstofdioxid varierer mellem 1,5 og 3,6 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ med de højeste koncentrationer på målestationerne ved Lille Valby. Da levetiden af kvælstofdioxid er relativt kort (typisk 20 timer) er koncentrationsniveauerne primært præget af emissionerne fra lokale og regionale kilder. De høje koncentrationer ved Lille Valby skyldes de store emissioner fra biler, industri, kraftværker mm. i København og Roskilde.

Tabel 2.3 98%-fraktil og årsmiddelværdi for døgnmålinger af ammoniak, partikulært ammonium, sum-nitrat og kvælstofdioxid på de seks hovedstationer og Lille Valby i 2002. Enhederne i tabellen er $\mu\text{g N}/\text{m}^3$.

	Ammoniak		Ammonium		Sum-nitrat		Kvælstofdioxid	
	98%	Middel	98%	Middel	98%	Middel	98%	Middel
Anholt	1,24	0,17	4,52	1,13	3,85	0,79	6,18	1,82
Frederiksborg	1,63	0,27	4,95	1,25	3,06	0,75		
Keldsnor	3,16	0,81	6,57	1,90	4,71	1,22	8,48	2,81
Lindet	6,36	1,43	6,28	1,87	4,40	1,17		
Tange	4,08	1,11	5,21	1,53	3,41	0,86		
Ulborg	2,11	0,41	4,71	1,06	3,20	0,64	5,91*	1,51*
Lille Valby							8,80#	3,64#

*Målinger er foretaget i 36 m højde. #Målingerne er foretaget under det Landsdækkende Måleprogram (se Kemp & Palmgren 2003).

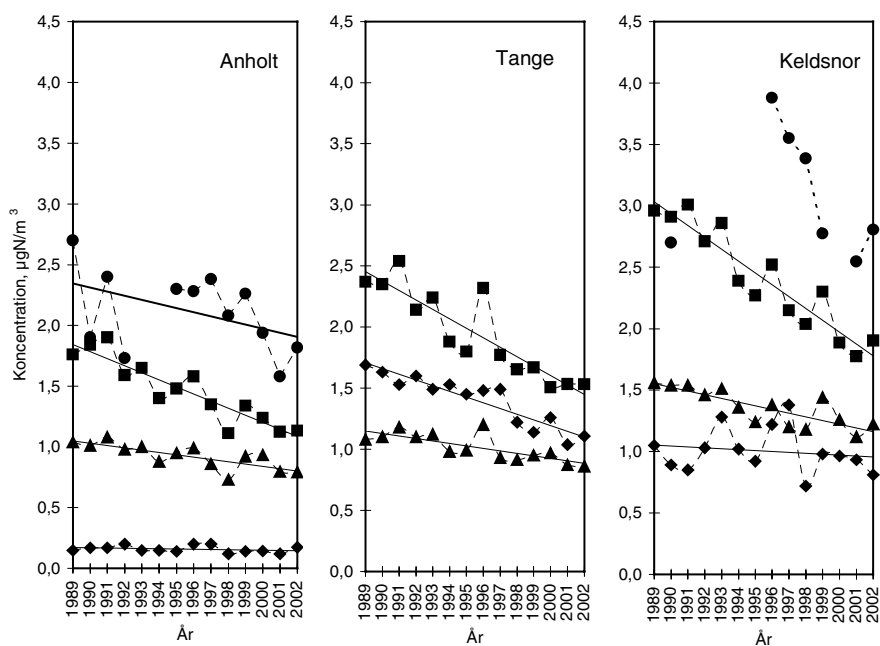
Udviklingstendenser

Af Figur 2.4 og Tabel 2.4 ses, at der på alle seks målestationer er målt et statistisk signifikant fald i NH_x (summen af gasformigt ammoniak og partikelbundet ammonium) på 33-45% i løbet af perioden 1989-2002. Af dette fald udgøres hovedparten af partikulært bundet ammonium, der i samme periode er faldet med 41-48% på alle målestationer. For ammoniak varierer billedet meget fra målestation til målestation. Ved Tange observeres et statistisk signifikant fald på 35% i løbet af perioden, mens ændringerne på de øvrige målestationer er mindre og ikke statistisk signifikante. Vurderingen af koncentrationsændringerne af de to forbindelser, hver for sig, skal tages med forbehold for, at opsamlingsmetoden ikke kan adskille de to forbindelser fuldstændigt (se *Ellermann et al. 1996*).

For sum-nitrat måles signifikante fald på alle målestationer; 23-31% i perioden fra 1989-2002. Der er en vis korrelation mellem variationerne fra år til år for partikulært bundet ammonium og sum-nitrat. Dette er i overensstemmelse med den høje grad af korrelation som observeres på døgnmålingerne.

For kvælstofdioxid er tidsserierne ikke nær så komplette, som for de øvrige kvælstofforbindelser, og da tidsserierne er korte er der ikke lavet statistiske test. Det generelle billede er, at variationerne fra år til år er meget store, og at disse variationer overskygger eventuelle tendenser (Figur 2.4).

Figur 2.4 Årsmiddelniveauer af koncentrationer af ammoniak (◆), partikelbundet ammonium (■), sum-nitrat (▲) og kvælstofdioxid (●) på målestationerne på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor. Tendenslinier er beregnet ved simpel lineær regression. Målingerne af kvælstofdioxid på Keldsnor i perioden fra 1996-2002 er foretaget i forbindelse med LMP (se Kemp & Palmgren 2003).



Tabel 2.4 Ændringer i luftens indhold af NH_x, ammoniak, ammonium og sum-nitrat i perioden 1989-2002. Værdierne angiver relativt fald i % over måleperioden (14 år) beregnet ved hjælp af lineær regression og med udgangspunkt i beregnede værdier for 1989. Signifikansniveauer er beregnet på basis af t-test (Woodward et al. 1993). ** indikerer signifikansniveau på 1% og * angiver signifikansniveau på 5%.

	NH _x	NH ₃	NH ₄ ⁺	Sum-nitrat
Ulborg	-42**	-14	-48**	-31**
Tange	-39**	-35**	-41**	-23**
Lindet	-33**		-47**	-28*
Anholt	-39**	-14	-41**	-24**
Frederiksborg	-45**	-14	-48**	-30**
Keldsnor	-33**	-9	-41**	-25**

Sæsonvariation

Variationen over året er i Figur 2.5 illustreret ved måleresultater fra Anholt og Tange. Generelt gælder det, at sæsonvariationen skyldes variation i emissioner, kemisk omsætning af forbindelserne i atmosfæren, depositionen, og de meteorologiske forhold, hvor navnlig sæsonvariation i græselagshøjde og transporten af luft fra områder med høj luftforurening spiller en vigtig rolle.

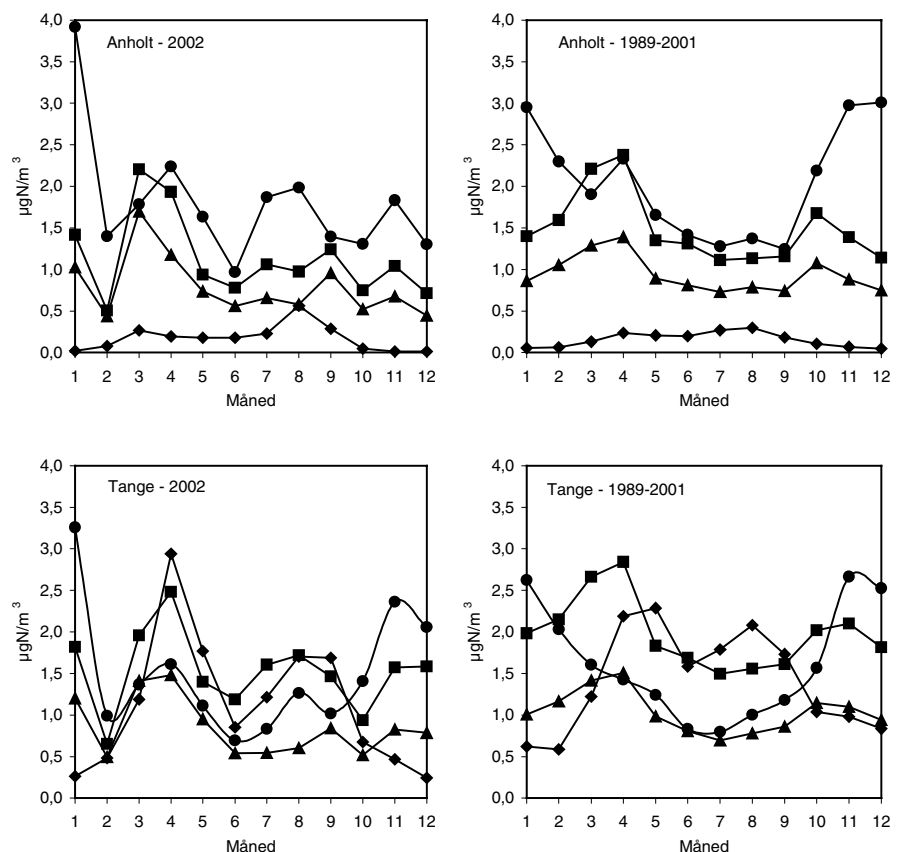
Ved Anholt og Tange ses for middelværdien af perioden 1989-2001, at ammoniakkoncentrationen er højest i sommerhalvåret med lidt lavere koncentration midt på sommeren sammenlignet med forår og efterår (Figur 2.5). I år 2002 ses ligeledes de højeste koncentrationer i sommerhalvåret. Ved Anholt ses en usædvanlig høj koncentration i august måned, mens der ved Tange ses de højeste koncentrationer i april-maj. Sæsonvariationen skyldes den lokale landbrugspraksis og afhænger i høj grad af tidspunkter for udbringning af husdyrgødning.

For partikulært bundet ammonium og sum-nitrat samt kvælstofdioxid ses for år 2002 stor variation fra måned til måned uden et egentligt mønster.

For middel af perioden 1989-2001 observeres et tydeligt fælles mønster for partikulært ammonium og sum-nitrat med højeste koncentrationer i det tidlige forår og et mindre lokalt maksimum i oktober-november. Det fælles mønster skyldes, at begge kvælstofforbindelser i stor udstrækning transporteres til Danmark med luft fra den nordlige del af det europæiske kontinent. Sæsonvariationen er derfor i høj grad præget af de meteorologiske forhold. Dette forstærkes endvidere af, at koncentrationer af luftforurening generelt er højere i vinterhalvåret end i sommerhalvåret, som følge af den naturlige variation af grænselagshøjden; om vinteren er grænselaget generelt lavt (100-500 m), hvilket medfører høje koncentrationer (da der kun er et lille luftvolumen, som en given emission kan blive opblandet i) og om sommeren er grænselaget generelt højt (1-1,5 km), hvilket medfører lave koncentrationer. Sæsonvariation af emissionerne af de tre forbindelser spiller også en vis rolle, men for disse forbindelser menes de meteorologiske forhold at være afgørende for sæsonvariationen.

For kvælstofdioxid ses en tydelig sæsonvariation når der midles over en lang årrække; koncentrationen er højest i vintermånederne, hvilket hænger sammen med sæsonvariation i emissionerne. Endvidere er kvælstofdioxids levetid betydeligt kortere end levetiden for de partikulært bundne forbindelser og levetiden er afhængig af årstiden. Om vinteren er levetiden af kvælstofdioxid betydeligt længere end om sommeren, hvilket er medvirkende årsag til den observerede sæsonvariation.

Figur 2.5 Sæsonvariation for koncentrationen af ammoniak, partikulært bundet ammonium, sum-nitrat og kvælstofdioxid på Anholt og ved Tange. I grafen for Tange vises kvælstofdioxid målt ved Ulborg. Der måles ikke kvælstofdioxid ved Tange. Dels vises resultaterne for 2002 og dels gennemsnit for perioden 1989-2001. (♦) ammoniak, (■) partikulært bundet ammonium, (▲) sum-nitrat. (●) kvælstofdioxid.



Bestemmelse af tørdeposition

For år 2002 er tørdepositionen estimeret ud fra de målte koncentrationer og tørdepositions hastigheder beregnet ud fra de aktuelle meteorologiske forhold samt viden om de forskellige kvælstofforbindelsers fysiske og kemiske egenskaber. Tørdepositionen beregnes som døgnmiddelværdier ved hjælp af et tørdepositionsmodul fra ACDEP-modellen (se *Ellermann et al., 1996*), men er her aggregeret til måneds- og årsmiddelværdier. Da den maksimale tidsopløsning er et døgn er det vurderet, at meteorologiske data fra Beldringe (Miljøcenter Fyn/Trekantområdet I/S og Fyns Amt) er repræsentative for forholdene ved alle målestationer.

Tørdepositionen afhænger af karakteren af overfladen, f.eks. deponerer kvælstofdioxid til planter, mens det grundet sin manglende vandopløselighed stort set ikke deponerer til vandoverflader. For de målestationer, der er placeret ved kyster (Anholt og Keldsnor) og ved søer (Tange), er tørdepositionen beregnet svarende til deposition på en vandoverflade. For de målestationer, der ligger inde i landet (Ulborg, Lindet, Tange og Frederiksborg) og ved kyster (Anholt og Keldsnor), beregnes også tørdepositionen svarende til 10 cm høj plantevækst. Dette svarer til en gennemsnitlig landoverflade for danske forhold (*Asman et al. 1994*).

Niveauer af tørdepositionen

Årsmiddelværdier for tørdeposition til vandoverflader ligger i år 2002 på 79-260 kg N/km², hvilket er betydeligt mindre end tørdepositionen til en gennemsnitlig landoverflade, der ligger på 413-1198 kg N/km² (Tabel 2.5 og 2.6). Ammoniak bidrager med en stor del af den samlede tørdeposition af kvælstof og variationerne mellem målestationerne skyldes primært forskelle i ammoniakkoncentrationer; den højeste tørdeposition beregnes til målestationerne i landbrugsområder, hvor koncentrationen er høj, mens den laveste tørdeposition beregnes til Anholt, som ligger fjernt fra landbrugskilder.

Tabel 2.5 Tørdeposition af kvælstofforbindelser i 2002 beregnet til vandoverflader ved på Anholt, Keldsnor og Tange (sø).

	NO ₂ kg N/km ²	NH ₃ kg N/km ²	NH ₄ kg N/km ²	sum-NO ₃ kg N/km ²	Samlet N kg N/km ²
Anholt	0	37	18	24	79
Keldsnor	0	173	30	37	240
Tange	0	213	22	25	260

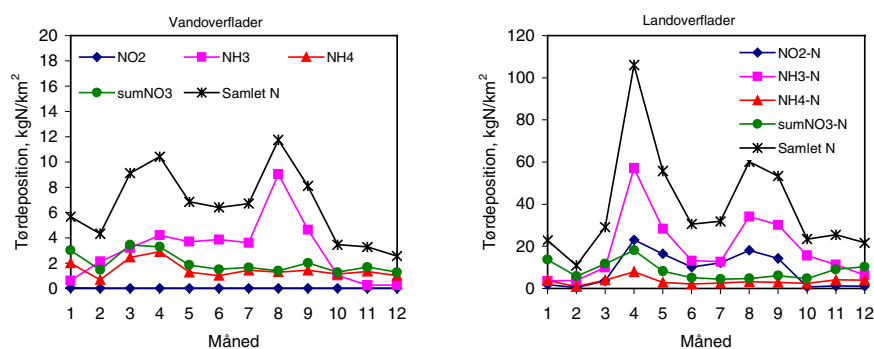
Tabel 2.6 Tørdeposition af kvælstofforbindelser beregnet til gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) ved de seks hovedstationer. Ved Frederiksborg, Tange og Lindet måles ikke kvælstofdioxid. Ved Frederiksborg er tørdepositionen af kvælstofdioxid estimeret ud fra målinger på Lille Valby (Kemp & Palmgren 2003). Ved Tange og Lindet er tørdepositionen af kvælstofdioxid estimeret ud fra middelværdien af tørdepositionen til Keldsnor og Ulborg.

	NO ₂ kg N/km ²	NH ₃ kg N/km ²	NH ₄ kg N/km ²	sumNO ₃ kg N/km ²	samlet N kg N/km ²
Anholt	153	94	43	123	413
Frederiksborg	264	147	47	122	580
Keldsnor	217	439	70	195	922
Tange	160	537	52	130	879
Ulborg	103	226	40	102	471
Lindet	160	774	71	193	1198

Sæsonvariationen

Variationen i tørdeposition gennem året afbildes i Figur 2.7, hvor månedsmiddelværdier for år 2002 for tørdeposition, til respektiv en vand- og en landoverflade, er vist. Resultaterne viser, at tørdepositionen er størst når ammoniakkoncentrationen er høj.

Figur 2.7 Månedsmiddelværdier for tørdeposition af kvælstof til vandoverflader ved Anholt og en gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) ved Ulborg i år 2002. Bemærk forskellen på faktor 6 i y-skalaen.



2.3 Samlet deposition ved målestationerne

Vandoverflader

Den samlede kvælstofdeposition til vandoverflader er for år 2002 beregnet for målestationerne ved Keldsnor og Anholt, der er placeret ved kyster og for Tange, der ligger umiddelbart ved Tange Sø (bemærk dog, at våddepositionen er baseret på målingerne ved Sepstrup Sande). De samlede depositioner af kvælstof ligger på 792-1272 kg N/km², hvilket ligger ca. 10% over værdierne for 2001. Af den samlede deposition af kvælstof udgøres 46-63% af ammoniumforbindelser og 76-90% stammer fra våddeposition (se Tabel 2.7).

Table 2.7 Tørdeposition, våddeposition og samlet deposition af kvælstof til vandoverflader ved målestationerne ved Anholt, Keldsnor og Tange i 2002. Endvidere vises andelen af NHx i forhold til den samlede deposition samt våddepositionens andel af den samlede deposition.

	Tør- deposition kg N/km ²	Våd- deposition kg N/km ²	Samlet de- position kg N/km ²	NHx-andel %	Våd- deposition- andel %
Anholt	79	713	792	46	90
Keldsnor	240	771	1011	62	76
Tange	260	1012	1272	63	80

Landoverflader

Den samlede deposition til landoverflader ligger på 1082-2269 kg N/km² (se Tabel 2.8), hvilket i gennemsnit er 6% over depositionen i 2001. Depositionen er væsentligt højere til landoverflader end til vandoverflader og der er stor geografisk spredning over land. Størst er depositionen ved Lindet og Tange, der er præget af lokale landbrug. Ved Anholt og Frederiksborg ses lavere deposition, hvilket skyldes, at målestationerne ligger langt fra landbrugsområder. I 2002 er det bemærkelsesværdigt, at den laveste deposition ses ved Ulborg. Bestemmelsen af våddeposition af ammonium er dog behæftet med en væsentlig højere usikkerhed end sædvanligt, hvilket skal tages med i betragtning i forhold til denne observation.

Det er ikke alene landbrugspåvirkningerne, der er skyld i de høje depositioner ved Lindet og Tange. Disse to målestationer ligger i områder med store nedbørsmængder og der er derfor også en høj våddeposition. Af tabellen ses endvidere, at NHx-andelen udgør 40-77%, hvilket ikke er væsentligt forskelligt fra NHx-andelen af den samlede deposition til vandoverflader. Derimod udgør våddepositionen en betydeligt mindre andel af kvælstofdepositionen til landoverflader (47-63%) end tilfældet for vandoverflader. Årsagen er, at kvælstofforbindelserne tørdeponeres langsommere til vandoverflader end til landoverflader (planter, jord m.m.) samt at ammoniakkoncentrationen generelt er højere over land end over vand.

Table 2.8 Tørdeposition, våddeposition og samlet deposition af kvælstof til landoverflader ved de seks hovedstationer i 2002. Endvidere vises andelen af NHx i forhold til den samlede deposition samt våddepositionens andel af den samlede deposition. For Tange er våddepositions-mængderne baseret på målinger fra Sepstrup Sande.

	Tør- deposition kg N/km ²	Våd- deposition kg N/km ²	Samlet deposition kg N/km ²	NHx – andel %	Våd- deposition – andel %
Anholt	413	713	1126	40	63
Frederiksberg	580	762	1342	44	57
Keldsnor	922	771	1693	55	46
Lindet	1198	1071	2269	59	47
Tange	879	1012	1891	61	54
Ulborg	471	611	1082	77	56

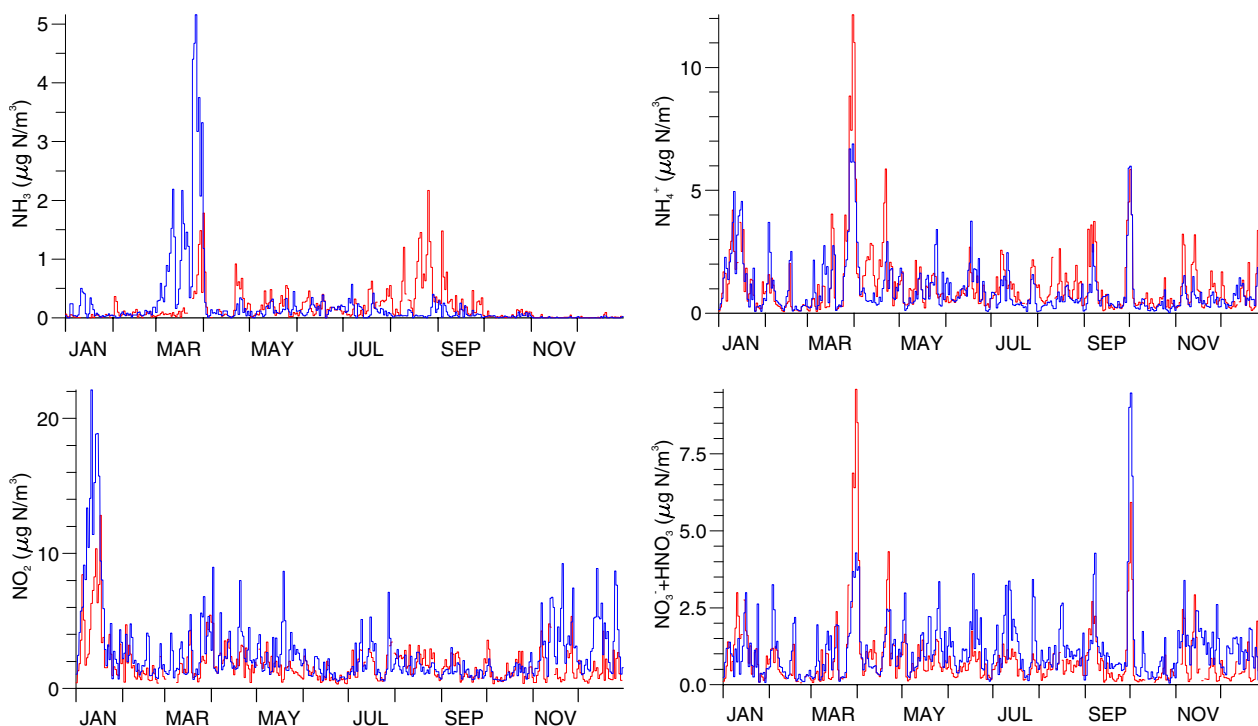
2.4 ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultater

Uændret modelversion

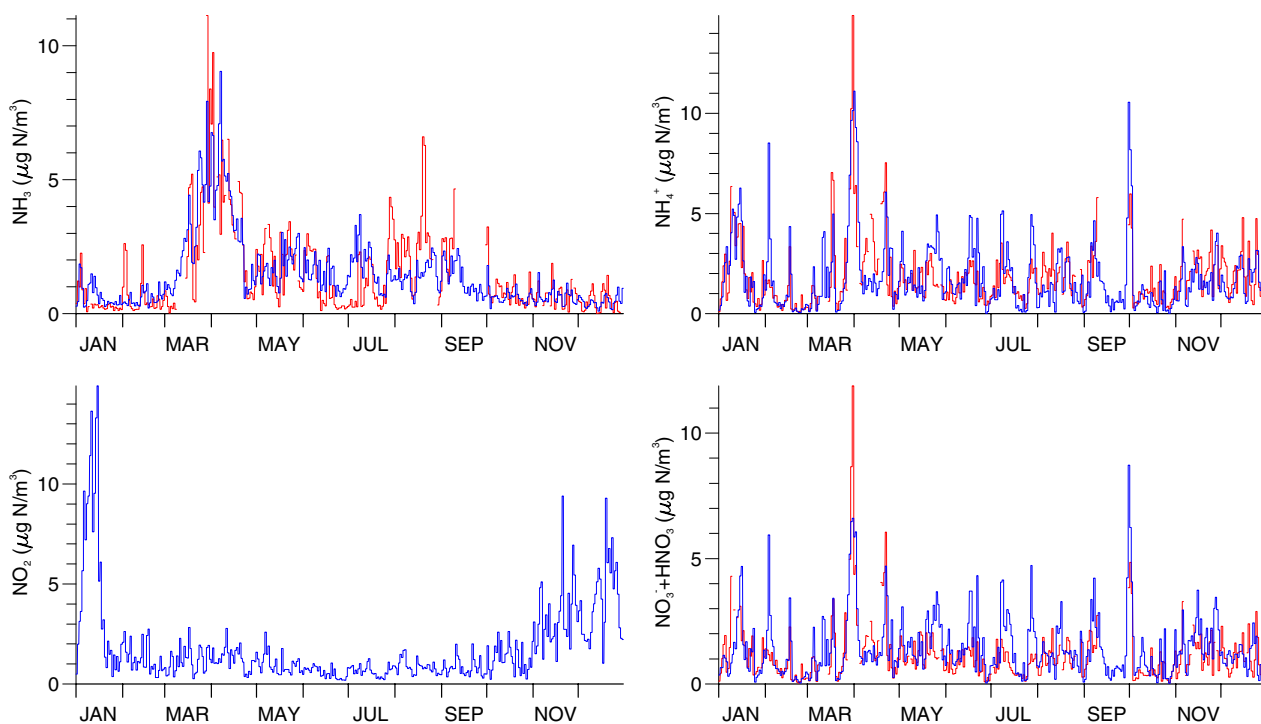
Beregningerne er foretaget med ACDEP-modellen på tilsvarende måde som de tre foregående år. Den anvendte version af modellen benytter meteorologiske data fra kørsler med vejrprognosemodellen Eta under DMU's prognosesystem THOR (Brandt et al. 2000). Imidlertid er der foretaget to forbedringer af modellen:

- Der er udviklet en ny parameterisering for sæsonvariationen af danske emissioner af ammoniak (Gyldenkerne et al., 2003). Dette giver en markant bedre sammenhæng mellem målte og modellede ammoniakkoncentrationer (Skjøth et al., 2003).
- Selve beregningerne er forbedret ved at benytte 24 trajectorier pr. døgn (1 pr. time) for hvert modelfelt. Tidligere anvendtes kun 4 trajectorier pr. døgn (kl 0:00, 6:00, 12:00 og 18:00). Den nye beregningsmetode er muliggjort via rådighed over væsentligt hurtigere computere end tidligere. Den nye metode giver en forbedret beskrivelse af især årstidsvariationen af våddepositionen.

Emissionsopgørelsen er endnu ikke opdateret for 2002. Emissionsdata er således gældende for 2001 for danske emissioner og for 2000 for emissioner fra øvrige europæiske lande (hvilket er de nyeste tilgængelige data).



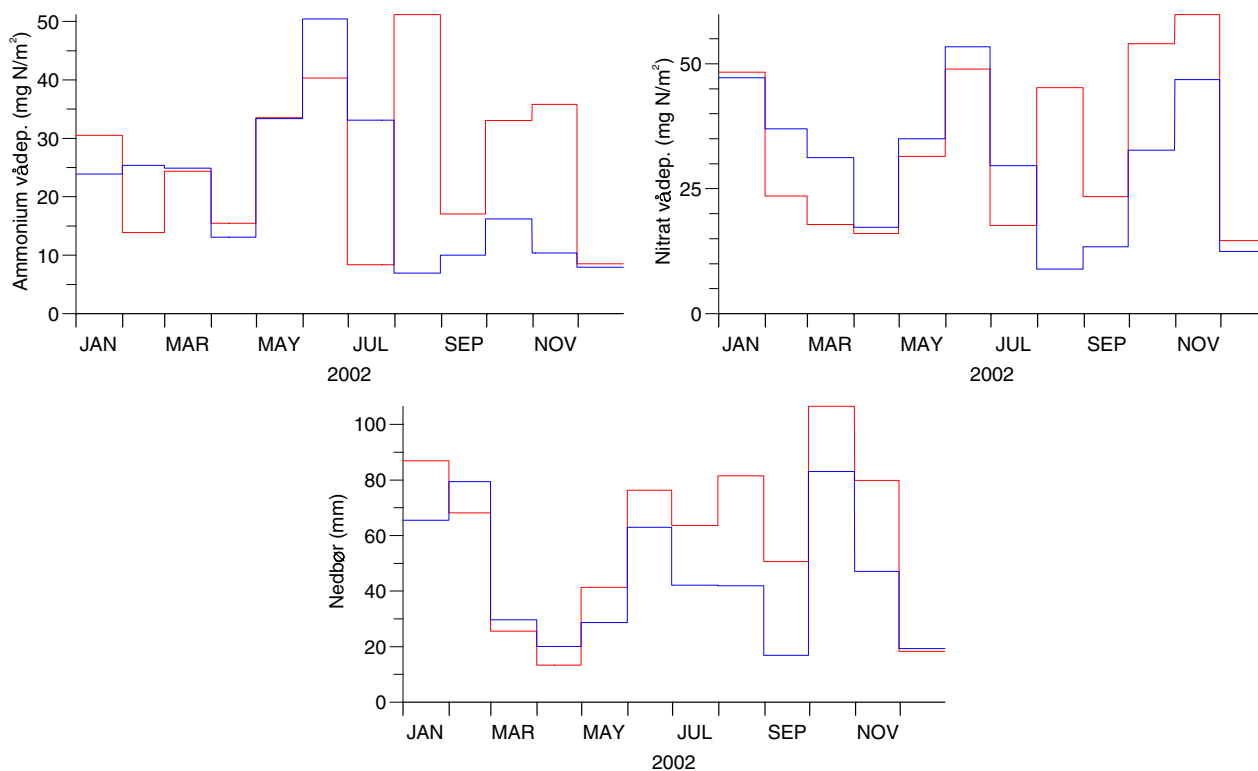
Figur 2.8 Sammenligning af målte (rød linie) og beregnede (blå linie) døgnmiddel koncentrationer af NH_3 , NH_4^+ , NO_2 og sum-nitrat ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3$) ved målestationen på Anholt i 2002.



Figur 2.9 Sammenligning af målte (rød linie) og beregnede (blå linie) koncentrationer af NH_3 , NH_4^+ , NO_2 og sum-nitrat ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3$) ved målestationen ved Lindet i 2002.

Sammenligning af model med målinger

Sammenligningen med måledata viser, at modellen beskriver niveauerne af ammonium, sum-nitrat og kvælstofdioxid rimeligt godt for Anholt (Figur 2.8). Derimod er ammoniak-koncentrationen kraftigt overestimeret i marts og tilsvarende fanger modellen ikke en periode med usædvanligt høje koncentrationer i august/september. For målestationen på Lindet betyder den nye beskrivelse af ammoniak-emissionen, at modellen nu reproducerer koncentrationsforløbet for ammoniak meget fint (Figur 2.9). Koncentrationerne af ammonium og sum-nitrat er ligeledes rimeligt godt beskrevet med modellen (der er ingen målinger af kvælstofdioxid for denne station). Når det gælder våddeposition (Figur 2.10), så er det generelle billede at modellen reproducerer niveauet rimeligt godt for nitrat, hvorimod der er en tendens til underestimering af niveauet for ammonium. Nedbørsmængderne fra Eta-modellen er i rimelig overensstemmelse med målingerne fra Anholt.

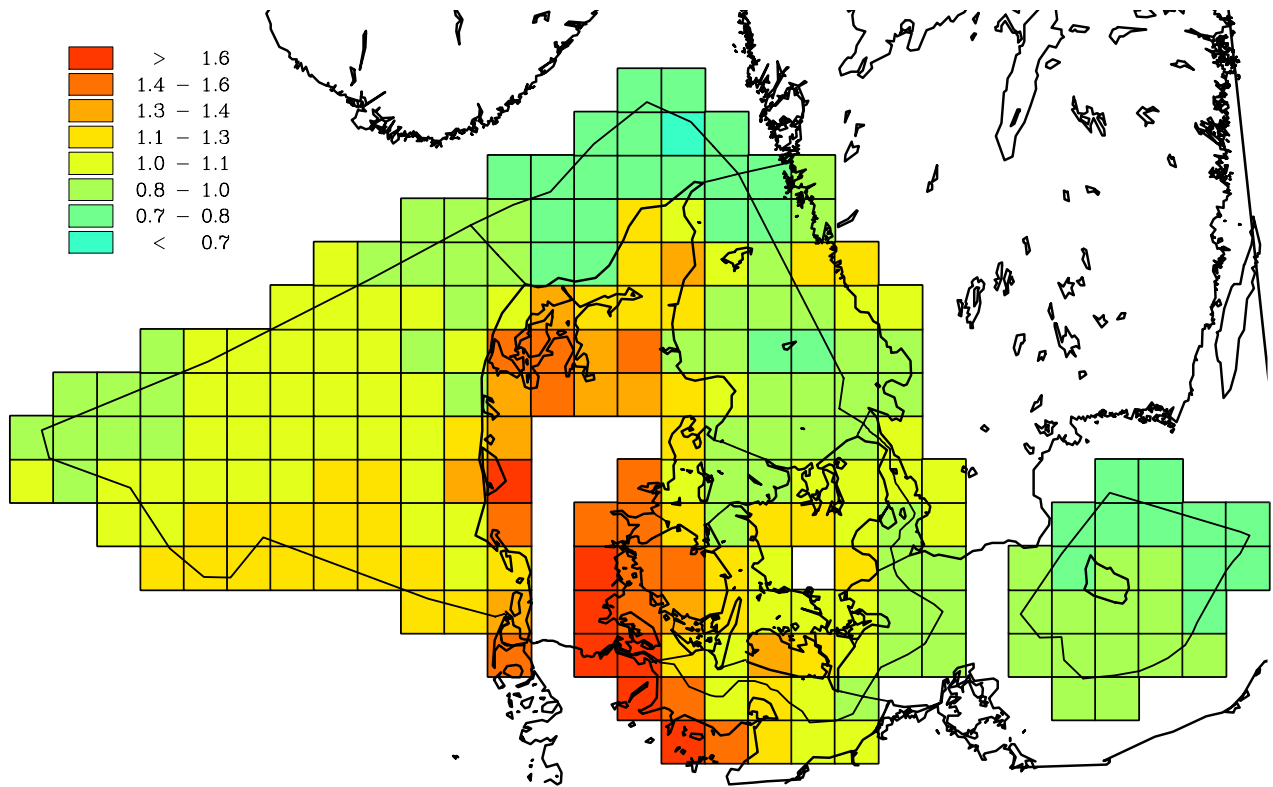


Figur 2.10 Sammenligning af målt (rød linie) og beregnet (blå linie) våddeposition af NH_4^+ og NO_3^- , samt nedbør for målestationen på Anholt i 2002..

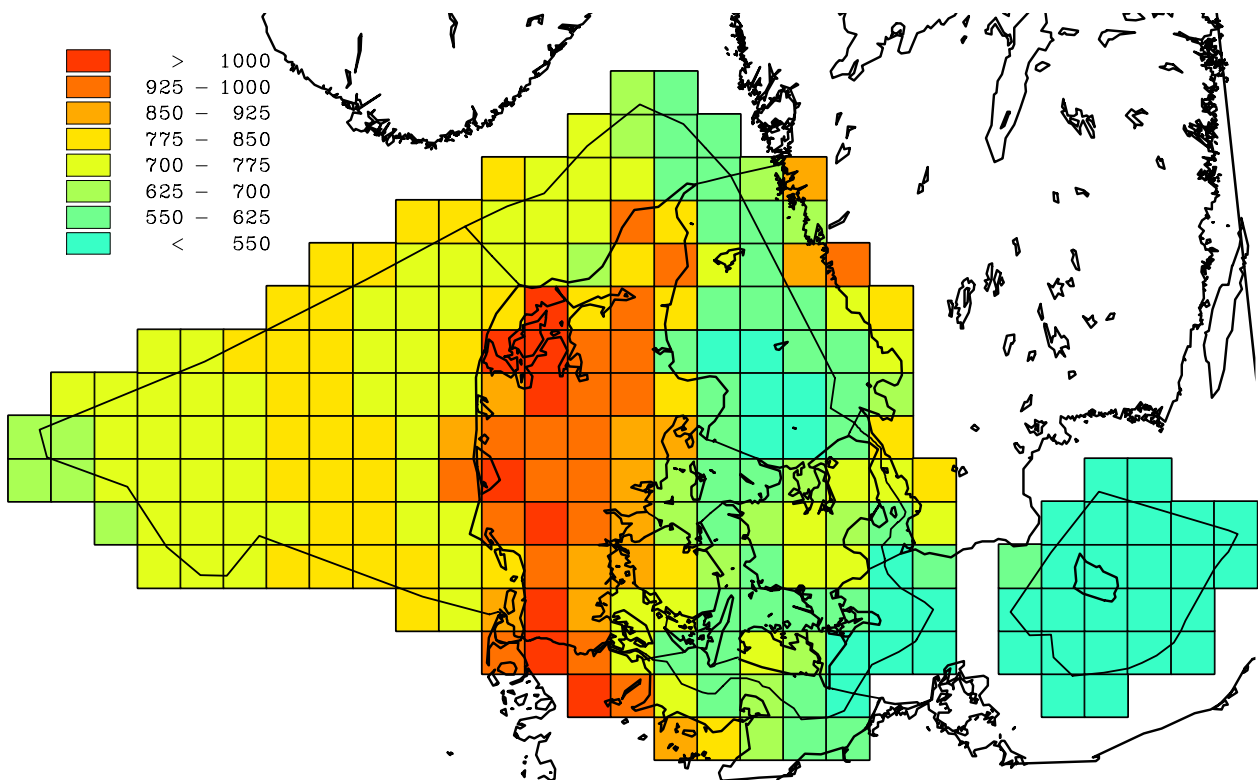
2.5 Deposition til havområderne

Lavere kvælstofdeposition i 2002 end i 2001

Beregningerne viser en typisk kvælstofdeposition til danske havområder som varierer mellem ca. 0,7 og 1,6 tons N/km² (Figur 2.11). Den beregnede totale kvælstofdeposition til danske havområder på 107.000 tons N i 2002 (Tabel 2.9) er ca. 9% mindre end rapporteret for 2001 (Ellermann *et al.*, 2002). De meteorologiske data til beregningerne er, som tidligere nævnt, genereret med Eta-modellen under DMU's THOR-system. Meteorologiske data for 2002 fra Eta (Figur 2.12) viser lidt mindre nedbørsmængder end i 2001. Bemærk i øvrigt de store nedbørsmængder over Jylland sammenlignet med fx Sjælland og især Bornholm. Årsagen til den mindre nedbørsmængde over de østlige dele af landet er, at den fremherskende vindretning er vest, og at nedbøren afsættes over Jylland inden luften når frem til de mere østlige egne af landet. Denne nedbørsfordeling har naturligvis betydning for fordelingen af våddepositionen over landet.



Figur 2.11 Den totale deposition (tør+våd) af kvælstofforbindelser til havområder beregnet for 2002. Depositionen er givet i tons N/km². Depositionen gælder kun for vandoverflader i felterne.



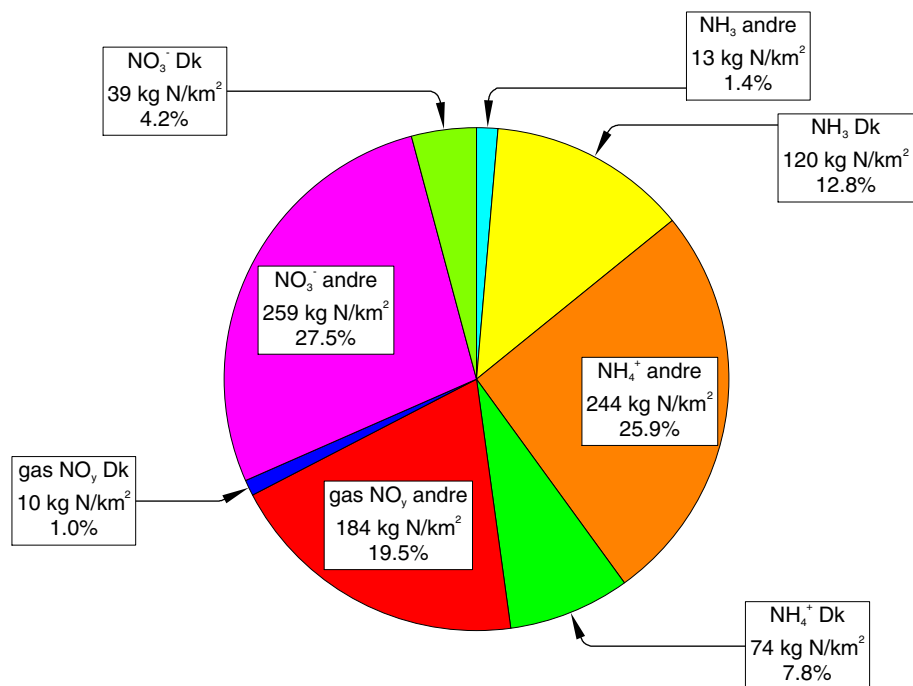
Figur 2.12 Nedbørsmængder (mm) over Danmark i 2002 beregnet med Eta modellen og anvendt som input til ACDEP beregningerne.

Fordeling på tør, våd og total kvælstofdeposition til danske hovedfarvande samt bidrag fra danske kilder er vist i Tabel 2.9. Depositionen afspejler fordelingen i nedbørsmængde, men også afstand til lokale kildeområder. Den beregnede kvælstofdeposition til 203 danske underfarvande omfattet af beregningerne er givet på: www.dmu.dk/AtmosphericEnvironment/ACDEP. For havområderne er bidraget fra landbrugskilder (i form af ammoniak og ammonium) bestemt til ca. 40% og bidraget fra forbrændingskilder (kvælstofoxider) til ca. 60%.

Tabel 2.9 Kvælstofdeposition til de danske hovedfarvande (+ svensk del af Øresund og Kattegat) i 2002.

ID	Navn	Tørdeposition ktons N	Våddeposition ktons N	Total deposition ktons N	Total deposition/areal tons N/km ²	Areal km ²	Andel fra danske kilder %
1	Nordsøen – Alle danske områder	12,3	40,7	53,0	1,1	48888	9
2	Skagerrak – Alle danske områder	1,9	6,3	8,2	0,8	10150	20
3	Kattegat – Svenske områder	1,2	5,0	6,2	0,9	6742	17
3	Kattegat – Alle danske områder	4,5	11,4	15,9	0,9	16841	26
4	Nordlige Bælthav – Alle danske områder	1,3	2,9	4,2	1,1	3931	28
5	Lillebælt – Alle danske områder	1,0	2,4	3,5	1,5	2321	22
6	Storebælt – Alle danske områder	1,6	3,4	5,0	1,1	4557	20
7	Øresund – Alle danske områder	0,3	1,0	1,3	1,0	1379	16
79	Øresund – Svenske områder	0,2	0,7	0,9	0,9	959	15
8	Sydlig Bælthav – Alle danske områder	0,8	2,0	2,8	1,1	2473	8
9	Østersøen – Alle danske områder	3,7	9,4	13,1	0,9	14831	8
	Alle danske farvandsområder	27	80	107	1,0	105372	14

Resultaterne kan naturligvis illustreres på en række forskellige måder. Figur 2.13 viser de forskellige bidrag til kvælstofdepositionen til Kattegat. Det ses, at for Kattegat bidrager landbrugskilder med ca. 49% af depositionen og danske kilder bidrager med ca. 26%. Bidraget fra danske kilder er relativt mindre i 2002 end i 2001. Det skyldes primært forskelle i nedbørsmængder som ændrer fordelingen mellem bidraget fra langtransport og lokale kilder samt forholdet mellem tør- og våddeposition.



Figur 2.13 De forskellige bidrag til kvælstofdepositionen til Kattegat for år 2002. NO_y repræsenterer de oxiderede kvælstofforbindelser, hvoraf kvælstofoxider og salpetersyre er de vigtigste.

2.6 Deposition til landområder

Den samlede kvælstofdeposition til danske landområder er beregnet til ca. 80.000 tons N i 2002 (Tabel 2.10). Den samlede deposition pr. arealenhed er større til landoverflader (typisk omkring 1,8 tons N/km²) sammenlignet med havområderne (typisk omkring 1,0 tons N/km²). Årsagerne til forskellene er følgende:

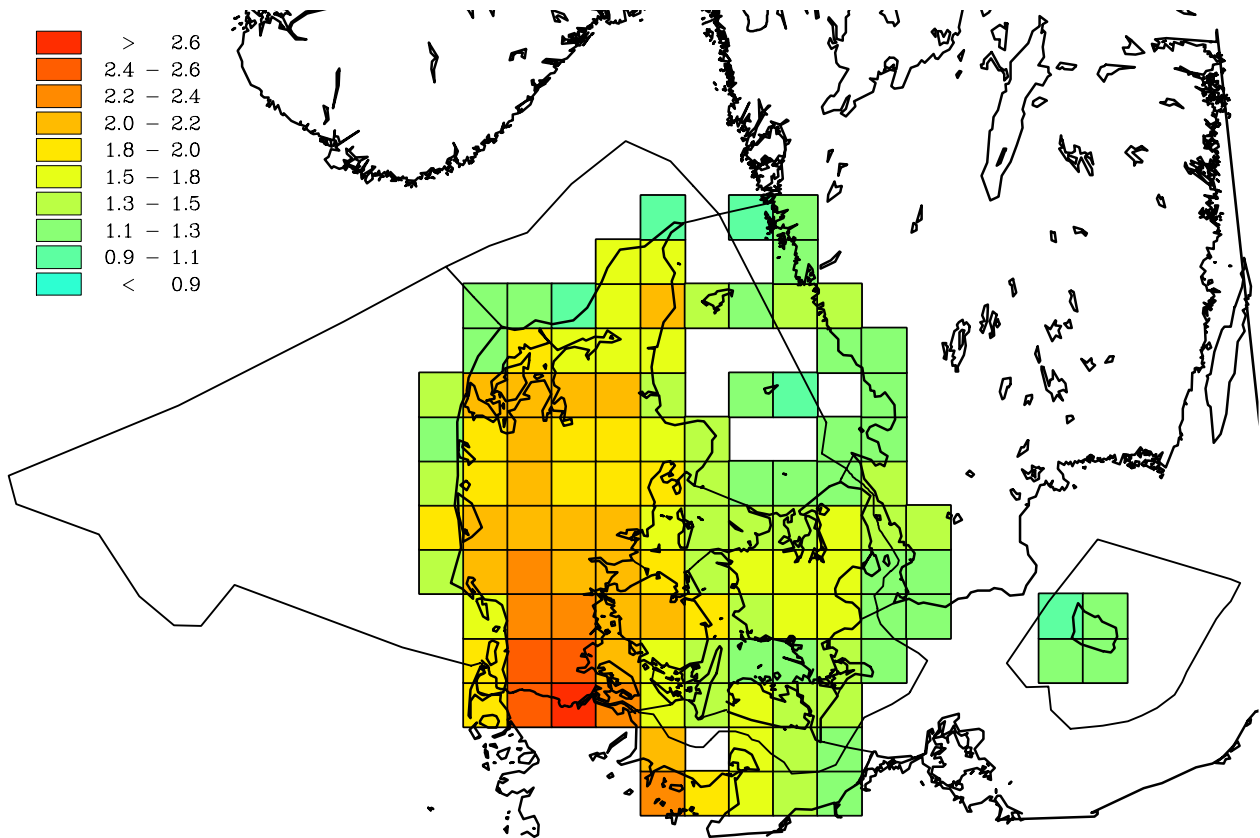
- Landområder ligger tættere på kildeområderne og generelt set er turbulensen og dermed tørdepositions-hastigheden til landoverflader lidt større end over hav.
- Kvælstofdioxid tørdeponerer til beplantning over land, mens stoffet stort set ikke opløses i vand og derfor ikke deponerer til vandoverflader.
- Nedbørsmængden er generelt større over land end over hav.

Tabel 2.10 Kvælstofdeposition i 2002 til danske landområder opdelt efter amter.

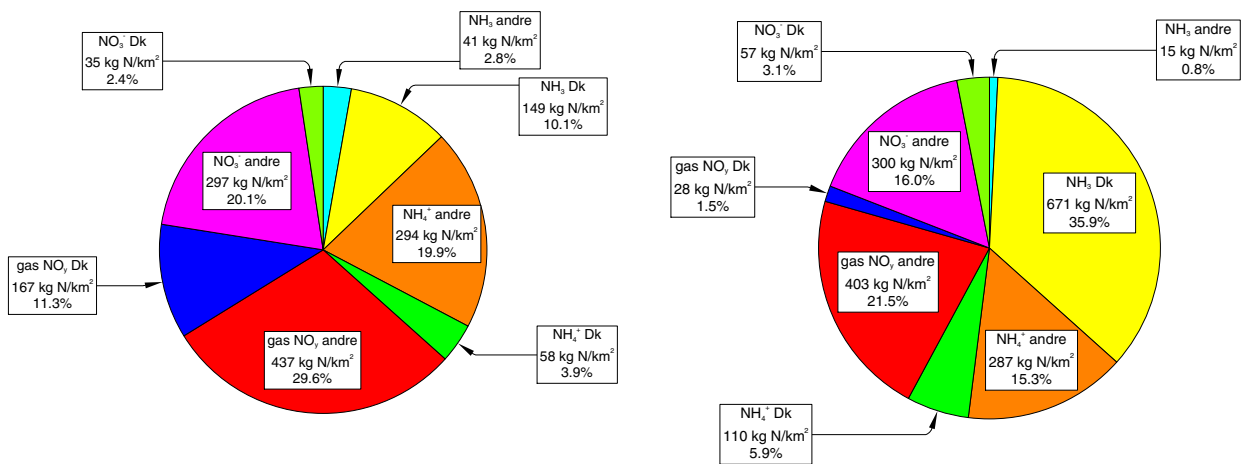
	Tør- deposition [ktons N]	Våd- deposition [ktons N]	Total deposition [ktons N]	Deposition per areal [tons N/km ²]	Areal [km ²]	Andel fra Danske kilder [%]
Ribe	2,8	3,6	6,5	2,1	3137	37
Ringkøbing	4,4	5,0	9,5	1,9	4886	43
Sønderjylland	4,4	4,8	9,2	2,4	3878	31
Viborg	3,8	3,9	7,8	1,9	4145	46
Vejle	3,1	3,3	6,4	2,1	3009	45
Nordjylland	5,5	5,3	10,7	1,7	6194	44
Århus	4,2	3,9	8,1	1,8	4578	44
Fyn	3,1	3,4	6,5	1,8	3535	32
Storstrøm	2,3	2,9	5,2	1,5	3445	20
Vestsjælland	2,3	2,4	4,7	1,6	3012	33
Roskilde	0,8	0,8	1,5	1,7	903	32
Frederiksborg	0,9	1,1	2,0	1,5	1369	28
København	0,4	0,4	0,8	1,6	531	30
Frederiksberg Kommune	<0,1	<0,1	<0,1	1,3	9	24
København Kommune	0,1	0,1	0,1	1,4	90	25
Bornholm	0,3	0,4	0,7	1,2	594	9
Alle danske landområder	39	41	80	1,8	43312	38

Figur 2.14 viser den beregnede samlede kvælstofdeposition til danske landområder i 2002. Depositionen er størst i områder med stor landbrugsaktivitet, hvor tørdepositionen af lokalt emitteret ammoniak er stor. Den typiske deposition ligger mellem 1,5 og 2,0 tons N/km². Depositionerne er størst over Jylland og mindst over den østlige dele af landet. Årsagerne til denne fordeling er dels de større ammoniakemissioner og dels lidt større nedbørsmængder over Jylland (som tidligere nævnt) sammenlignet med den østlige del af landet.

De store ammoniakemissioner i Jylland medfører endvidere, at bidraget fra dansk landbrug bliver betydeligt højere i Jylland end i resten af landet. Dette er illustreret i Figur 2.15, som viser de forskellige kvælstofforbindelsers bidrag til deposition fordelt på danske og udenlandske kilder. Ammoniak og ammonium fra danske kilder udgør kun 14 % i Frederiksborg Amt, mens de tilsvarende udgør 42 % i Viborg amt.



Figur 2.14 Den totale deposition (tør+våd) af kvælstofforbindelser til landområder beregnet for 2002. Depositionen er givet i ton N/km². Depositionerne gælder kun for landoverflader i felterne.



Figur 2.15 De forskellige bidrag til kvælstofdepositionen til en gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) i Frederiksborg Amt (venstre) og Viborg Amt (højre) i 2002. NO_y repræsenterer de oxiderede kvælstofforbindelser, hvoraf kvælstofoxider og salpetersyre er de vigtigste.

2.7 Diskussion

Måleusikkerhed

Bestemmelsen af depositionen af kvælstofforbindelser er behæftet med betydelig usikkerhed, idet den samlede kvælstofdeposition er summen fra mange bidrag.

For årsmiddelværdierne skønnes det, at den tilfældige usikkerhed på bestemmelsen af våddeposition af ammonium og nitrat er mindre end henholdsvis $\pm 20\%$ og $\pm 8\%$; den tilfældige fejl på den samlede våddeposition af kvælstof bliver derfor på $\pm 11\%$. Den væsentligt større usikkerhed på bestemmelsen af våddeposition af ammonium skyldes den større risiko for kontaminering af bulkopsamlerne med ammonium fra fugleklatte og andet biologisk materiale. Bulkopsamlingen af nedbør giver endvidere anledning til en metodemæssig fejl, idet bulkopsamlerne vil opsamle et lille bidrag fra tørdeposition af kvælstof. Det er vanskeligt at bestemme størrelsen af denne fejl, men baseret på feltundersøgelser er det vurderet, at bulkopsamlet våddeposition kan være overestimeret med op til 20% for ammonium, hvorimod der stort set ikke tørafsættes nitrat til opsamlerne.

Tørdepositionsberegningerne er baseret på en lang række generaliseringer, hvoraf de vigtigste er:

- Salpetersyre antages at deponere som partikulært bundet nitrat,
- Landoverflader kan karakteriseres ved én overfladetype (10 cm høj plantevækst)
- Det antages, at der altid er tale om en deposition. Navnlig for ammoniak har feltundersøgelser vist, at tørdepositionsprocessen er meget kompleks, og at depositionen er afhængig af atmosfærens ammoniakkoncentration i forhold til bl.a. ammoniakkoncentrationen i planternes stomata.

En vurdering af usikkerheden for de estimerede tørdepositioner afhænger derfor af de faktiske forhold ved målestationerne. For tørdeposition til vandoverflader vurderes, at usikkerheden er op til $\pm 50\%$, mens den for landoverflader formentligt er af størrelsesordenen $\pm 80\%$.

Usikkerheden for den samlede kvælstofdeposition er søgt estimeret ud fra en antagelse om, at usikkerhederne på tør- og våddeposition kan opfattes som tilfældige usikkerheder og at varianserne derfor blot kan adderes. Ved denne metode bestemmes usikkerheden på de samlede depositioner til vandoverflader til 12-25% og til landoverflader til 27-43%. Det fremgår tydeligt, at den store usikkerhed på tørdeposition ikke spiller en afgørende rolle for bestemmelse af den samlede deposition til vandoverflader, idet tørdepositionsbidraget er lille. Til gengæld medfører usikkerheden på tørdeposition til landområder, at usikkerheden på den samlede deposition til landoverflader er betydelig. Det skal bemærkes, at disse vurderinger af usikkerheder er foreløbige; en mere grundig gennemgang vil blive foretaget i forbindelse med akkrediteringsarbejdet, hvor DANAK har igangsat implementering af usikkerhedsbudgetter i forbindelse med alle akkrediterede målinger.

Ændringer i våddeposition

Våddeposition af ammonium og nitrat varierer meget fra år til år. Den væsentligste årsag til dette er de store naturlige variationer i nedbørsmængder; således ses typisk stor våddeposition i år med stor nedbørsmængde (1990, 1994, 1998, 1999 og 2000) og den laveste våddeposition er målt i 1996, som var et meget tørt år. De store variationer mellem årene bevirker, at der i perioden 1989-2002 kun ved Frederiksborg er målt et statistisk signifikant fald i våddepositionen. Midles over alle målestationer ses dog et statistisk signifikant fald på ca. 17% for den samlede våddeposition af kvælstof.

For ammonium ses en tendens til et fald på 6 ud af de 7 målestationer, hvoraf det kun er ved Frederiksborg og Ulborg, at faldet er signifikant. Midles over alle målestationer ses et signifikant fald på ca. 22%.

For nitrat ses mindre ændringer end for ammonium. Kun på 5 ud af 7 målestationer ses tendens til et fald og det er kun signifikant på Frederiksborg. Selv ved midling over alle målestationer opnås der ikke nogen signifikant ændring i våddepositionen af nitrat.

En af de medvirkende årsager til, at der ikke er sket større ændringer i våddepositionen er ændringen i nedbør. Ved anvendelse af simpel lineær regression ses en stigning i nedbørsmængderne i perioden 1989-2002 på hovedparten af målestationerne; mest markant på Anholt, hvor der måles en stigning på over 30%.

Derfor er ændringerne i koncentrationerne i nedbøren også blevet vurderet, for herved til dels at korrigere for effekten af ændringerne i nedbørsmængderne. Resultaterne viser, at der også for koncentrationerne i nedbøren er forskel mellem målestationerne. For de fleste af målestationerne ses mere markante ændringer i nedbørskoncentrationen sammenholdt med ændringerne i våddepositionen, mens der for Keldsnor ses mindre markante ændringer. Årsagen er, at ændringerne i nedbørsmængderne har været forskellige i de forskellige dele af landet. Ved vurdering af koncentrationsændringer skal det tages med i betragtning, at det kun delvis er muligt at korrigere for effekt af nedbørsmængde ved at vurdere koncentration i stedet for våddeposition. Nedbørens intensitet og varighed er også meget vigtige faktorer for bestemmelse af koncentrationen i nedbøren og dermed den endelige våddeposition.

Ændringer i tørdepositionen

Ændringerne i tørdeposition er ikke vurderet direkte, idet tørdepositionen beregnes ud fra tørdepositionshastigheder og målte koncentrationer af luftens kvælstofforbindelser. I perioden 1989-2002 ses følgende ændringer i koncentrationerne:

- Et signifikant fald på 33-45% i luftens indhold af NH_x . Af dette fald udgøres hovedparten af et fald i mængden af partikulært bundet ammonium, mens koncentrationen af ammoniak, dels varierer mellem målestationerne og dels viser mindre markante og ikke signifikante ændringer. Kun på Tange observeres et tydeligt og signifikant fald for ammoniak. Det markante fald i NH_x skyldes reduktionen i emissionerne af ammoniak, som er blevet gennemført på landbrug i den nordlige del af det europæiske kontinent og i Danmark (EMEP 2002; Illerup et al., 2003; Figur 2.16). At faldet

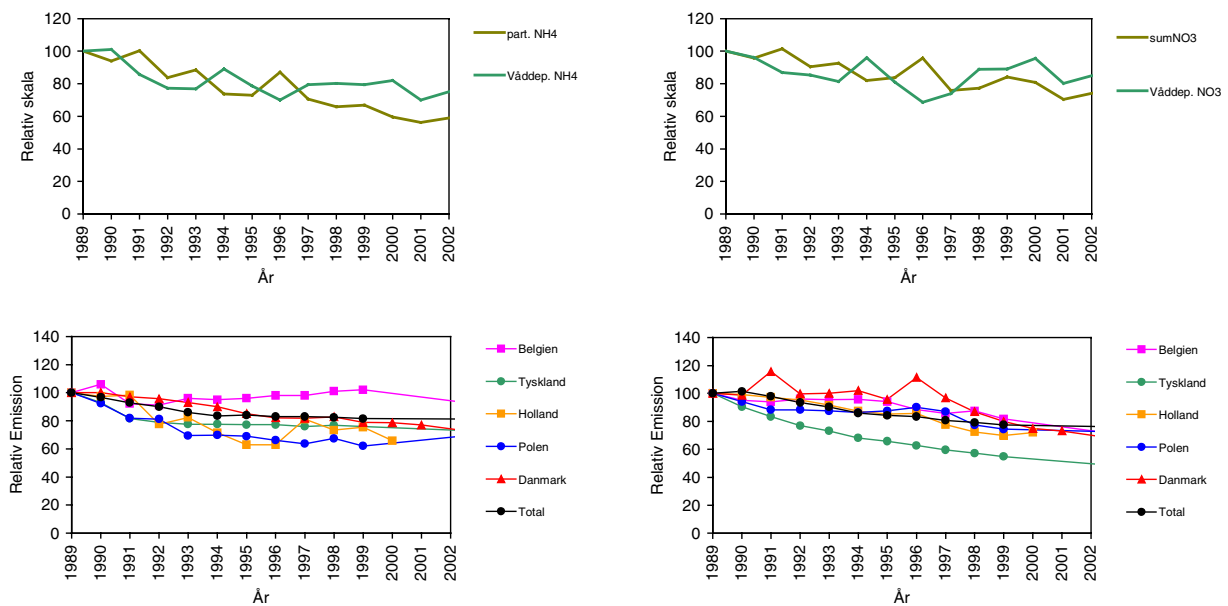
kun observeres på den partikulært bundne ammonium skal formentligt forklares med ændrede kemiske forhold i atmosfæren. Samtidigt med faldet i emissionerne af ammoniak er der sket en stor reduktion i indholdet af svovlholdige forbindelser i atmosfæren (se Kapitel 4). En væsentlig del af ammoniakken fjernes fra atmosfæren via reaktionen:



hvorved der dannes partikler indeholdende ammoniumsulfat. En reduktion af svovlforbindelserne i atmosfæren vil derfor føre til en langsommere omdannelse af ammoniak til ammonium, hvilket kan resultere i, at faldet i emissionerne af ammoniak endnu kun er slået igennem for partikulært bundet ammonium. En anden mulig forklaring er, at ammoniak er en lokal forureningskilde. Ændringer på de seks målestationer afspejler derfor ændringer i emissionerne i umiddelbar nærhed af målestationerne og ikke den generelle tendens for Danmark som helhed.

- et signifikante fald i indholdet af sum-nitrat på 23-30% i perioden 1989-2002. Sum-nitrat stammer primært fra langtransport og årsagen til de ændrede koncentrationer er faldet i emissionerne af kvælstofoxider i den nordlige del af det europæiske kontinent (EMEP 2002).
- For kvælstofdioxid er tidsserierne ikke nær så komplette som for de øvrige kvælstofforbindelser, og derfor er der ikke udført statistisk analyse af ændringerne. Det generelle billede er imidlertid, at der ikke er sket væsentlige ændringer i niveauet af kvælstofdioxid.

På basis af de observerede ændringer i koncentrationerne er det vanskeligt at vurdere om der er sket ændringer i tørdepositionen af kvælstof. Med et forsigtigt skøn vurderes det, at der på det generelle plan ikke er sket ændringer i tørdepositionen af kvælstof i perioden 1989-2002. Det er kun for de partikulært bundne kvælstofforbindelser, der er sket en markant ændring i luftens koncentrationer og tørdepositionen af disse udgør kun en lille del af den samlede depositions. Lokalt vil der formentligt kunne være sket betydelige ændringer grundet ændringer i de lokale ammoniakemissioner.



Figur 2.16 Relative ændringer i våddeposition og koncentration af ammonium (øverst venstre) og nitrat (øverst højre). Nederst vises relative ændringer i udvalgte landes totalemissioner af ammoniak (venstre) og kvælstofoxider (højre) (EMEP 2001; Illerup et al., 2003). Våddepositioner og koncentrationer er gennemsnit for alle målestationer undtagen for kvælstofdioxid, hvor det grundet manglende data kun er gennemsnit for Anholt og Ulborg. Bemærk at gennemsnit for målingerne ikke er statistisk repræsentative, idet der for nogle år mangler data fra en eller flere målestationer.

Ændringer i samlet deposition tilfarvande, fjorde, vige og bugter

For den samlede deposition af kvælstof – summen af våddeposition og tørdeposition – vurderes, at der er sket et lille fald på ca. 17% i perioden 1989-2002 når man vurderer depositionen til vandoverflader og midler over resultaterne for alle målestationer (faldet er ikke signifikant på de enkelte målestationer). Når ændringerne ikke er større skyldes det formentligt ikke, at ændringerne i emissionerne ikke har haft effekt, men at to faktorer har modvirket faldet i depositionerne. Den vigtigste faktor er ændringer i nedbørsmængderne, som medfører store variationer i våddepositionen fra år til år. Variationerne mellem årene er større end ændringerne igennem hele perioden 1989-2002, hvilket gør det vanskeligt at observere en trend. Dernæst har de tre våde år i 1998-2000 på flere målestationer givet anledning til en stigning i nedbørsmængderne i perioden 1989-2002, hvilket har modvirket et muligt fald i våddepositionen. Den anden faktor er, at faldet i luftens indhold af svovlforbindelser formentligt har medført, at ammoniak omdannes langsommere i atmosfæren, og at koncentrationen af ammoniak derfor er faldet mindre end forventet på basis af reduktionen i emissionerne.

Deposition til land og lokale ændringer

Depositionen til landoverflader i Danmark afhænger meget af tørdeposition af ammoniak. På målestationerne observeres et varieret billede mht. udviklingstendenser for ammoniak. Dette betyder, at det på nuværende tidspunkt ikke er muligt at vurdere ændringer for Danmark som helhed. Lokalt vil der uden tvivl kunne forekomme ændringer i kvælstofdepositionen; både stigninger og fald. Til eksempel er der ved Tange målt et signifikant fald i ammoniakkoncentrationen på 35% i perioden 1989-2002. Denne betydelige reduktion i ammoniakkoncentrationen medfører et fald i tørdepositionen af am-

moniak, der for Tange beregnes at udgøre lidt over en tredjedel af den samlede deposition.

Samlet deposition til danske land- og havområder

Beregningerne viser, at den samlede kvælstofdeposition til Danmark i år 2002 var på ca. 80.000 tons N til landområder og 107.000 tons N til vandområder. Dvs. en samlet deposition til danske områder på 187.000 tons N, hvilket kan sammenlignes med de danske atmosfæriske kvælstofemissioner på 146.000 tons N (84.000 tons NH₃-N og 61.000 tons NO₂-N; Illerup *et al.*, 2003). Samlet er der derfor tale om en netto import af kvælstof på ca. 40 tons N.

Sammenligning af måle- og beregningsresultater, herunder usikkerhed på modelberegninger

For år 2002 stemmer modellens totale kvælstofdeposition godt overens med den samlede "målte" deposition (målt våddeposition plus estimeret tørdeposition; Tabel 2.11). En af årsagerne til den gode overensstemmelse mellem målinger og modelresultater er formentlig de forbedringer, som er indført ved dette års modelberegninger.

Den største afvigelse er observeret for skovstationen ved Ulborg (55%), hvor afvigelsen i et vist omfang kan tilskrives, at stationen repræsenterer lokale forhold i skoven, hvorimod modellens resultat repræsenterer en middeldeposition for et felt på 30 km x 30 km. Det skal i øvrigt bemærkes, at den "målte" tørdeposition er estimeret vha. tørdepositionshastigheder beregnet med et modul fra modellen under tilsvarende antagelser om en gennemsnitlig overflade (ca. 10 cm høj plantevækst). Med udgangspunkt i denne sammenligning kan den samlede usikkerhed i beregningerne af kvælstofdepositionen til land skønnes til 50% (gennemsnit for 30 km x 30 km gitterfelterne).

Anholt antages at repræsentere forholdene over hav. Der ses en stor afvigelse mellem "målt" og beregnet tørdeposition, men tørdepositionen udgør kun en lille del af den samlede deposition til vandoverflader. Den store afvigelse på tørdeposition slår derfor ikke igennem på den samlede deposition, hvor afvigelsen mellem målinger og modelberegninger er under 10%. Anlægges igen en forsigtig betragtning kan usikkerheden i beregningerne for Kattegat estimeres til ca. 30%. For den danske del af Nordsøen er måledata for nedbørsmængderne, som er meget vigtige for resultatet, ikke tilgængelige. Usikkerheden kan derfor være større for Nordsøområdet (op mod 50%).

Tabel 2.11 Sammenligning af modelberegnete og "målte" depositioner for de 6 hovedstationer. Angivet er tør-, våd- og total deposition samt andelen fra hhv. NH_x og våddeposition. Depositionerne angives i kg N/km². Bemærk at tabellen angiver deposition til landoverflader undtagen for Anholt, hvor deposition til vandoverflader er vist.

	Tørdeposition		Våddeposition		Total deposition			NH _x andel		Våddep. andel	
	målte	model	målte	model	målte	model	afv. %	målte %	model %	målte %	model %
Anholt (vand)	79	217	713	620	792	837	6	46	44	90	74
Frederiksborg	580	675	762	865	1342	1540	15	42	36	55	56
Keldsnor	922	687	771	778	1693	1465	-13	55	39	46	53
Lindet	1198	1090	1071	1349	2269	2439	7	59	59	47	55
Tange	879	1012	1012	915	1891	1927	2	61	61	54	47
Ulborg	471	799	611	856	1082	1655	53	77	56	56	52

Kildefordeling

Kvælstofforbindelserne kan alle relateres til to væsentlige kilder:

- Landbrug, der er ansvarlig for over 95% af den samlede emission af ammoniak.
- Forbrændingsprocesser (biler, kraftværker, industriel forbrænding, boligopvarmning, skibstrafik m.m.), som emitterer over 95% af den samlede mængde kvælstofilter.

Både målinger og modelberegninger viser, at 36-63% af kvælstofdepositionen stammer fra ammoniumforbindelser og dermed fra landbrug. Den højeste andel af ammoniumforbindelser ses i områderne i Jylland med høj påvirkning fra landbrug og den laveste andel ses i områderne fjernt fra landbrug f.eks. Anholt og Frederiksborg.

Ved hjælp af modelberegningerne har det endvidere været muligt at estimere bidraget fra danske kilder. Beregningerne viser, at de danske kilder udgør ca. 38 og 14% af depositionen til hhv. landoverflader og vandoverflader.

3 Atmosfærisk deposition af fosfor

Mængden af fosfor er sammen med mængden af kvælstof ofte begrænsende for algevækst i vandløb, søer og hav. Derfor er det vigtigt at bestemme tilførslen af disse forbindelser til de danske farvande og søer. Dette kapitel præsenterer depositionsdata fra litteraturen og viser overvågningsprogrammets resultater fra måling af fosfat i partikler og nedbør (for nedbør er fosfatbestemmelsen semikvantitativ).

Partikler

Atmosfærisk fosfor er hovedsageligt bundet til partikler og transporteres i luften med disse. Fosfor findes i form af opløselige fosfat salte, bundet til metaller eller bundet i biologisk materiale som f.eks. pollen.

Kilder

Emission af fosfor stammer fra både menneskeskabte og naturlige kilder. De menneskeskabte kilder er primært emission af partikulært fosfor fra forbrænding af kul og halm, herunder markafbrænding. Derimod er emissionen af fosfor fra forbrænding af olie og gas lille. De naturlige kilder er primært ophvirvlet jordstøv og biologisk materiale som f.eks. luftbårne alger, pollen, svampesporer og mikroskopiske bladfragmenter.

Litteraturdata

Tabel 3.1 viser data fra litteraturen for den årlige deposition af fosfor og resultater fra tidligere målinger udført af DMU. Depositionerne er bestemt med vidt forskellige metoder og i et tilfælde er der kun målt orto-fosfat (fra uorganiske fosfatsalte), i andre tilfælde er organisk bundet fosfor inkluderet. Trods dette varierer de rapporterede værdier for den årlige deposition af fosfor kun mellem 4 og 54,6 kg P/km² pr. år og i Nordeuropa er variationen kun mellem 4 og 30 kg P/km² pr. år.

Tabel 3.1 Måling af fosfordeposition.

Reference	År	Opsamler	Lokalitet	kg P/km ² pr. år
Grundahl & Grønbech 1990 DMU	1989	bulk	Rabis Bæk (Midtjylland)	8
Hovmand et al 1993, DMU	1992	bulk	Anholt & Ulborg	6 ^A
Fyns Amt 2003	2002	bulk	Fyn	16-24 ^B
KNMI/RIVM 1990	1983-1987	bulk	Nordlige Holland	7,7
	1988	wet only ^C		4,6
Draaijers 1993		bulk	Holland	4
Graham & Duce 1982	1974-1975	bulk	Bermuda	6
Chen et al. 1985	1983	^D	New Zealand	15
Pareja et al. 1994	1987	bulk	Spanien	54,6
Gibson et al. 1995	1993	bulk	Nordlige Irland	22

A. Kun uorganisk fosfor. Hovmand et al. (1993) estimerer at organisk fosfat ligeledes udgør 6 kg P/km² pr. år.

B. Uorganisk fosfor udgør 6-14 kg P/km² pr. år.

C Opsamler der kun er åben, når det regner.

D Estimat af samlet tør- og våddeposition.

Deposition til sø - et eksempel

En undersøgelse drejer sig om variationen i deposition af fosfor til en sø. Cole et al. (1990) målte summen af organisk og uorganisk fosfordeposition til vandoverfladen af en skovsø som funktion af afstanden

til bredden. Indenfor de første 100 m fra bredden faldt fosfordepositionen eksponentielt med en faktor ca. 4.5. Omkring 90% af det målte fosfor blev identificeret som fosfor fra blade, insekter m.m. Denne undersøgelse illustrerer først og fremmest kompleksiteten i bestemmelsen af fosfordeposition: at det er svært at afgrænse den egentlige atmosfæriske deposition fra nedfald af blade m.m., og at fosfordepositionens størrelse afhænger af, hvor denne grænse sættes.

Partikelmålinger og tørdeposition af fosfor

I forbindelse med NOVA 2003 er fosfor i 2002 blevet målt i partikler på de seks hovedstationer (se Figur 1.2 og Tabel 1.1). Partikelmålingerne foretages ved opsamling af partikler med filterpack-opsamlere og direkte analyse af partikelfiltret vha. PIXE-analyse (Proton Induced X-ray Emission; se *Ellermann et al. 1996* for flere detaljer). Med analysemetoden måles den samlede mængde fosfor og der skelnes ikke mellem uorganiske eller organiske fosforforbindelser. Mængden af partikulært fosfor opsamlet med filterpack-opsamlere er imidlertid lille i forhold til detektionsgrænsen, som er 20-50 ng P/m³; grundet interferensproblemer afhænger detektionsgrænsen af prøvens indhold af andre stoffer. I år 2002 var kun ca. 20-30% af målingerne over detektionsgrænsen. Et forsigtigt skøn på niveauet af partikelbundet fosfor kan gives ud fra årsmiddelværdierne for målingerne. Denne lå i år 2002 på 14 ng/m³, hvilket er det samme niveau, som estimeret tidligere.

Semikvantitativ fosfat bestemmelse

Nedbørsprøverne indsamlet med bulkopsamlerne på de otte målestationer, hvor der opsamles nedbør (Figur 1.1), er hidtil kun blevet analyseret semikvantitativt for den vandopløselige uorganiske fosfat. At bestemmelsen af fosfat er semikvantitativ skyldes opsamlingsmetoden, idet prøverne ikke fikseres med syre, da dette ville ødelægge bestemmelsen af de øvrige kemiske forbindelser. Analysen foretages med en automatiseret spektrofotometrisk metode (se *Ellermann et al. 1996*). Når der ikke foretages en kvantitativ bestemmelse af fosfat i rutinedelen af overvågningsprogrammet, skyldes det, at den atmosfæriske deposition af fosfor generelt er lille, og at bestemmelse af våddeposition af fosfat ofte ødelægges pga. kontaminering af nedbørsprøverne med fugleklatter, insektdele, bladfragmenter mm. Kontaminering med biologisk materiale giver også kontaminering med ammonium og kalium og bestemmelsen af fosfat anvendes derfor primært til kvalitetskontrol af nedbørsprøverne. Ved for høje koncentrationer af fosfat kasseres resultater for bl.a. ammonium, kalium og pH for den pågældende prøve.

Våddeposition – nye tiltag

I august-september 2001 blev der igangsat en pilotundersøgelse for at forbedre bestemmelsen af våddepositionen af fosfor. Undersøgelsen blev foretaget ved målestationerne ved Anholt og Ulborg. Forbedringerne ligger dels i konservering af prøverne på prøveopsamlingsstedet og dels i en forbedret analyse af fosforkoncentrationerne. Endvidere er der både anvendt wet-only- og bulk-nedbørsopsamlere (wet-only-nedbørsopsamler står kun åben når det regner mens bulk-nedbørsopsamler står åben hele tiden). Målet med anvendelsen af wet-only-nedbørsopsamling er at begrænse forurening af prøverne med biologisk materiale (fugleklatter, insekter, blade m.m.), idet dette ikke opfattes som egentlig atmosfærisk deposition.

Resultater fra pilotundersøgelser

Pilotundersøgelsen er afsluttet i august-september 2002 efter et års opsamling. Resultaterne viser at våddepositionen af fosfor ved målestationerne på Anholt og ved Ulborg er lavere end hidtil bestemt med de semikvantitative metoder. For perioden fra september 2001-2002 blev der målt en våddeposition på 1-2 kg P/km² med wet-only-nedbørsopsamlerne, mens bulk-nedbørsopsamlerne gav en våddeposition på 3-4 kg P/km². Forskellen mellem resultaterne fra wet-only- og bulk-nedbørsopsamlingerne skyldes dels en tørdeposition i bulk-nedbørsopsamlerne (mens det er tørvejr) og dels forøget forurening. Våddepositionen af fosfor er selv med den forbedrede metode kun lige over detektionsgrænsen, så usikkerheden på resultaterne er betragtelig (formentlig på $\pm 0,5-1$ kg P/km²).

Samlet deposition

Tørdepositionen af fosfor er tidligere blevet estimeret til 1,6 kg P/km² på basis af målinger af indholdet af partikulært bundet fosfor i luften og sammenholdning af dette med indholdet og tørdeposition af partikulært kvælstof (Ellermann *et al.*, 1996). Et forsigtigt skøn på den samlede atmosfæriske deposition af uorganisk opløseligt fosfat er derfor en samlet deposition på 2-4 kg P/km² baseret på en våddeposition på 1-2 kg P/km² og en tørdeposition på 1-2 kg P/km². Usikkerhederne er for store til at vurdere geografiske forskelle mellem Ulborg og Anholt.

Sammenligning med målinger på Fyn

Våddepositionen af uorganisk opløseligt fosfor bestemt af DMU på Anholt og ved Ulborg ligger under våddepositionen målt på fire målestationer i Fyns Amt. Fyns Amt har målt våddepositionen til 6-14 kg P/km² på de fire målestationer (Fyns Amt 2003). Årsag til forskellen vurderes primært at ligge i de forskellige opsamlingsmetoder, hvor DMU's estimat er baseret på wet-only-nedbørsopsamling og Fyns Amt har anvendt bulk-nedbørsopsamling. DMU's bestemmelse af våddeposition med bulk-opsamlere er i overensstemmelse med resultaterne fra Fyns Amt når man tager de lave koncentrationer og den høje risiko for kontaminering i betragtning.

Deposition til Indre Danske Farvande

Ellermann *et al.* (1996) estimerede den samlede uorganiske fosfatdeposition til de indre danske farvande til ca. 8 kg P/km², hvilket på basis af undersøgelser med de mere nøjagtigt metoder vurderes til at være ca. en faktor 2 for stort. Med et areal af de indre danske farvande på 31.500 km² og en deposition på 4 kg P/km² fås en samlet atmosfærisk deposition af uorganisk opløseligt fosfat på ca. 130 tons P. Usikkerheden på estimatet er stor, men grundet den store risiko for kontaminering af prøverne anses estimatet som en øvre grænse for den atmosfæriske deposition af uorganisk fosfat. Den organiske fosfordeposition er hidtil blevet vurderet til at være af samme størrelse som den uorganiske fosfordeposition (Hovmand *et al.* 1993). På basis af målingerne fra Fyns Amt (Fyns Amt 2003) og de tidligere estimater vurderes depositionen af organisk fosfor at være af samme størrelse som depositionen af uorganisk opløseligt fosfor.

Tidsudvikling

Det er vigtigt at understrege, at det lavere resultat præsenteret i denne rapport ikke skyldes ændringer i den egentlige deposition, men ændringer i de anvendte metoder. Baseret på DMU's målinger og resultaterne fra Fyns Amt (Fyns Amt 2003) vurderes, at der ikke er sket målelige ændringer i den atmosfæriske deposition af fosfor i perioden 1989-2002.

4 Atmosfærisk deposition af svovl

Våd- og tørdeposition af svovlforbindelser kan have miljøskadelige effekter, idet svovlforbindelser virker forsurende. De betydeligste forsurende svovlforbindelser er:

- *Svovldioxid* (SO_2 -S), der er en gasart, som primært emitteres fra forbrænding af svovlholdige brændsler (biler, kraftværker, oliefyr m.m.). Der findes dog også naturlige kilder til atmosfærisk svovldioxid. Ved nedbrydning af visse alger emitteres dimethylsulfid, der i atmosfæren omdannes til bl.a. svovldioxid. For svovldioxid er det ikke muligt at adskille de antropogene og naturlige kilder, men fra en række forskningsprojekter vides, at de naturlige kilder til svovldioxid kun udgør en mindre del i Danmark (*Hertel 1995*).
- *Sulfat* (SO_4^{2-}), der enten er bundet til små partikler (størrelsen fra 0,1-1,0 μm i diameter) eller opløst i regndråber, skydråber eller sne. Sulfat dannes i atmosfæren ved kemisk omdannelse af svovldioxid. Den primære kilde til atmosfærisk sulfat er derfor forbrændingsprocesserne. Udover de antropogene kilder er der også en række naturlige kilder til atmosfærisk sulfat. Den væsentligste er sulfat fra havet, der via "havsprøjt" kan bringes op i luften og transporteres hundreder af kilometer ind over land. Våddepositionen af sulfat er for år 2002 angivet både som den totale sulfat (forbrænding, havsalt m.m.) og i "non sea salt sulfate" (NSS-S), der i praksis angiver det antropogene bidrag. Opsplitningen foretages på basis af målinger af natriumindholdet i våddepositionen, idet natrium udelukkende stammer fra havet og forholdet mellem natrium og sulfat i havvand er kendt. Ligeledes angives atmosfærens indhold af partikulært sulfat i den samlede sulfat og NSS-S.

Udover ovenstående svovlforbindelser findes er række andre atmosfæriske svovlforbindelser. En af de vigtigste er methansulfonsyre, der er et produkt fra nedbrydning af dimethylsulfid og som er bundet til partikler i atmosfæren. Undersøgelser foretaget af *Granby et al. (1994)* har imidlertid vist, at methansulfonsyre i Danmark kun udgør omkring 5% af den partikulært bundne svovl. Før februar 2000 blev methansulfonsyre bestemt med som en del af den partikulært bundne svovl, men herefter bestemmes kun mængden af partikulært bundet sulfat. Da partikulært sulfat udgør over 95% af den partikulært bundet svovl skelnes der i det følgende ikke mellem resultaterne med og uden methansulfonsyre; dvs. fra før og efter februar 2000.

For svovlforbindelserne præsenteres resultater for bestemmelse af depositioner til landoverflader og et enkelt eksempel på beregning af deposition til en sø. Havoverflader vil derimod ikke indgå, da havvand indeholder store mængder naturligt sulfat.

4.1 Våddeposition af sulfat

Målestationer, kvalitet, repræsentativitet

Våddeposition af sulfat er i år 2002 målt på de seks hovedstationer og på nedbørsstationen ved Pedersker (se Figur 1.1 og Tabel 1.1). Kvalitet og repræsentativitet af opsamlingerne i år 2002 var tilfredsstillende (for flere detaljer se Afsnit 2.1).

Niveauer

I år 2002 varierede den årlige våddeposition af sulfat mellem 384 og 627 kg S/km² (se Tabel 4.1), hvilket er over niveauet for 2001. Størst våddeposition måles ved målestationerne i Jylland og mindst ved Frederiksborg og Pedersker. Årsagen til denne geografiske fordeling er navnlig bidragene af sulfat fra Nordsøen, som i Danmark er den væsentligste kilde til sulfat fra havet. Korrigeres våddepositionen for bidrag af sulfat fra havet måles en våddeposition på 319-442 kg S/km². Sulfat fra havet udgør i 2002 30-33 % af våddepositionen ved Ulborg og Lindet, men kun 15% ved Frederiksborg og Pedersker. De geografiske forskelle for NSS-S er mindre end for sulfat, men viser stort set samme geografiske tendens. Dette hænger sammen med nedbørsmængderne, som også er påvirket af Nordsøen. Således ses mest nedbør på målestationerne i den vestlige del af Jylland og mindre nedbør i den østlige del af landet.

Tabel 4.1 Årlig våddeposition i 2002 af sulfat. Endvidere angives den årlige nedbørsmængde. Manglende halvmåned er estimeret og årsmiddelværdier er mærket med *.

	Sulfat kg S/km ²	NSS-S kg S/km ²	Nedbør mm
Anholt	500	320	712
Frederiksborg	384	326	829
Keldsnor	438*	362*	684*
Lindet	627	442	884
Pedersker	410*	348*	667*
Sepstrup Sande	519*	381*	924*
Ulborg	478	319	931

Tidslig udvikling i våddepositionen

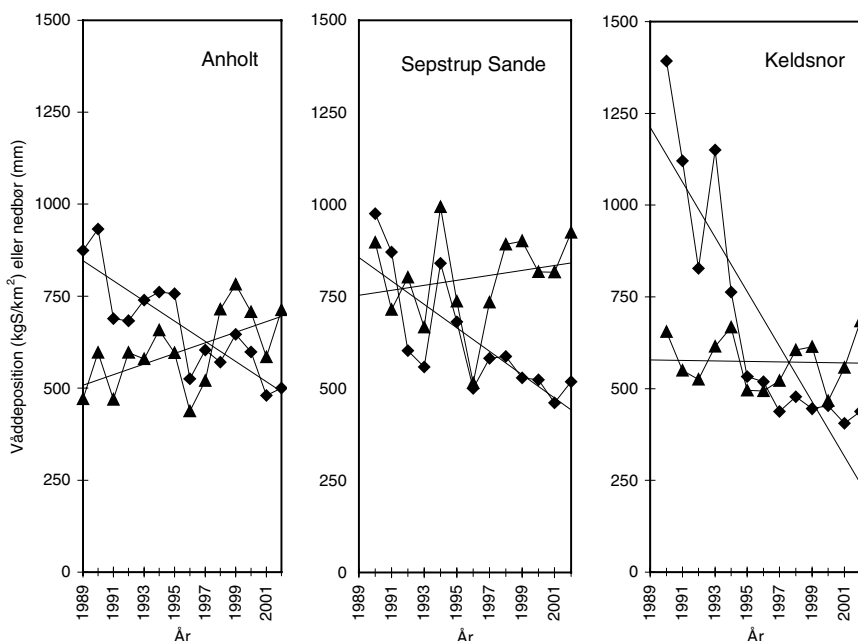
Den tidslige udvikling i våddepositionen i perioden 1989-2001 viser et tydeligt fald i våddeposition af sulfat på målestationerne (Figur 4.1). En simpel statistisk analyse af resultaterne viser, at faldet er statistisk signifikant for alle målestationer. Baseret på simpel lineær regression beregnes faldet over perioden 1989-2002 til 40-80% i forhold til niveauet i 1989. Dette fald er i god overensstemmelse med reduktionen i svovlemissionerne i Danmark og resten af Europa (EMEP 2002). Størst fald observeres på målestationen ved Keldsnor; faldet fandt stort set sted i perioden fra 1989-1997, hvorefter våddepositionen har været nogenlunde konstant. Udviklingstendensen på Keldsnor skyldes formentligt ændringerne i emissionen af svovlforbindelser i Tyskland (se diskussionen).

Sæsonvariationen

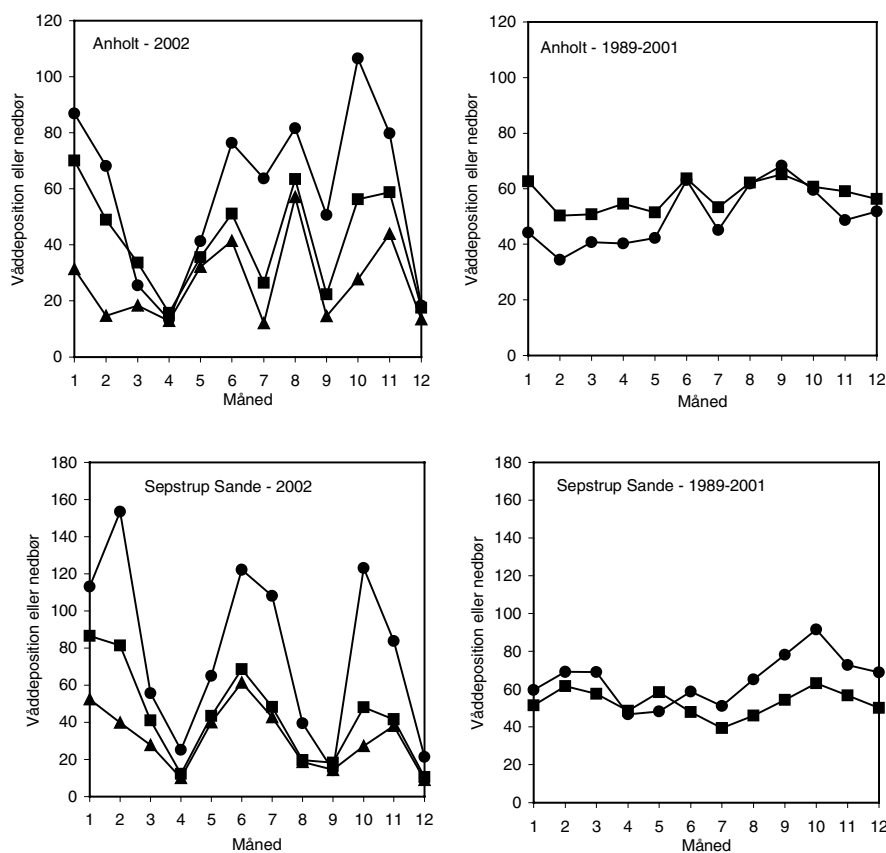
Ofte ses store variationer i nedbørsmængderne over året, hvilket fører til store variationer i våddepositionen fra måned til måned. Figur 4.2 viser eksempler på sæsonvariationen af sulfat og NSS-S fra Anholt og Sepstrup Sande. I 2002 varierer våddepositionen meget mellem de enkelte måneder med stor deposition i månederne med stor nedbørsmængde; dvs. januar-februar, juni-august og oktober-

november. Når våddepositionen og nedbørsmængderne midles over perioden 1989-2001 ses, at sæsonvariationen jævnes ud, så våddepositionen kun varierer lidt mellem de enkelte måneder.

Figur 4.1 Den årlige våddeposition af sulfat (◆) og den årlige nedbørsmængde (▲) på målestationerne på Anholt, ved Sepstrup Sande og ved Keldsnor i perioden 1989-2002. Målingerne ved Keldsnor er middel af målingerne ved Bagenkop og Føllesbjerg.



Figur 4.2 Sæsonvariation for våddepositionen af sulfat og NSS-S på Anholt og ved Sepstrup Sande. Dels vises resultaterne for 2002 og dels gennemsnit for perioden 1989-2002 (dog ikke NSS-S). (●) nedbør, mm. (◆) sulfat, kgS/km². (▲) NSS-S, kgS/km².



4.2 Bestemmelse af tørdepositionen ved målestationerne

I lighed med kvælstofforbindelserne estimeres tørdepositionen af svovlforbindelser ved målestationerne på basis af beregning af tørdepositionshastigheder ud fra meteorologiske målinger og målinger af atmosfærens indhold af svovldioxid og partikulært bundet sulfat. Afsnittet indledes derfor med en kort præsentation af disse målinger.

Koncentrationsmålingerne

Døgnmålinger

Eksempler på døgnmålinger af koncentrationer af svovlforbindelser i år 2002 vises i Figur 4.3 .

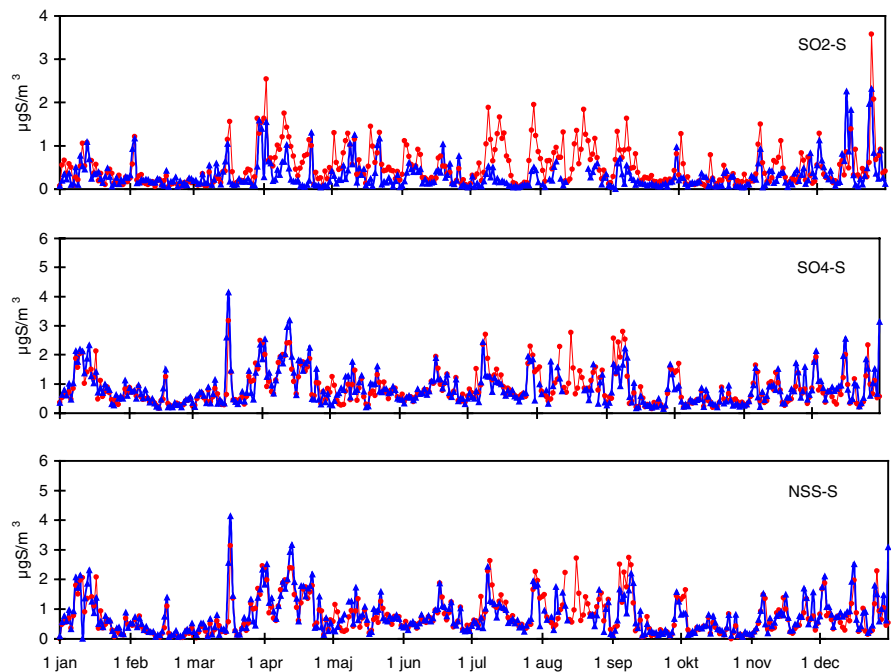
Svovldioxid

For svovldioxid ses, at koncentrationerne generelt er højere på Anholt end ved Tange, hvilket måske afspejler, at Anholt i nogen grad er påvirket af svovlemissioner fra store danske byer og skibstrafik. Der er en vis tidsmæssig korrelation mellem koncentrationerne på de to målestationer, men navnlig i sommerhalvåret ses forskel på de to målestationer. Dette skyldes formentligt at levetiden for svovldioxid er væsentligt kortere om sommeren end om vinteren, hvilket resulterer i en højere geografisk variation.

Sulfat

For partikulært bundet sulfat ses en meget høj grad af korrelation mellem de to målestationer. Ligesom for de partikulært bundne kvælstofforbindelser har partiklerne lang levetid i atmosfæren og transporteres derfor til Danmark fra områder med høj emission af svovlforbindelser i den nordlige del af det europæiske kontinent. Grundet den lange transporttid udjævnes eventuelle koncentrationsforskelle. Da sulfat fra havet kun udgør en lille del af den partikulære sulfat (6-13% i 2002) afviger NSS-S kun lidt fra partikulært sulfat. Af Figur 4.3 ses endvidere, at der er en vis tidsmæssig korrelation mellem koncentrationerne af svovldioxid og partikulært bundet sulfat, hvilket afspejler at partikulært bundet sulfat er et produkt fra omdannelse af svovldioxid i atmosfæren, og at de derfor hovedsageligt kommer fra samme kilder.

Figur 4.3 Koncentrationer af svovforbindelser i atmosfæren målt på Anholt (rød) og ved Tange (blå) i år 2002. Øverst svovldioxid, i midten sulfat og nederst NSS-S.



Koncentrationsniveauer

Årsmiddelværdier og 98%-fraktileerne for de seks danske hovedstationer gives i Tabel 4.2. Koncentrationsniveauerne for svovldioxid ligger i år 2002 for de fleste målestationer lidt under niveauet fra 2001. Undtaget herfra er de to sydligste målestationer, Keldsnor og Lindet, hvor der er sket en stigning i koncentrationen. Ved Keldsnor og Lindet, de to sydligste målestationer, måles den højeste og tredje højeste koncentration, hvilket hænger sammen med transport af luftforurening fra emissionsområder i den nordlige del af det europæiske kontinent. Igen i år 2002 måles den næsthøjeste koncentration på Anholt, hvilket formentlig skyldes indflydelse fra danske byer og skibstrafik.

For partikulært bundet sulfat måles i år 2002 stort set samme årsmiddelværdi for de danske hovedstationer; årsmiddelværdierne ligger alle indenfor intervallet 0,66-1,15 $\mu\text{g S/m}^3$. Der ses, som for svovldioxid, en tendens til faldende koncentrationer fra syd mod nord, men forskellene mellem målestationerne er ikke store. Årsmiddelværdierne for NSS-S ligger kun 10-16% under værdierne for sulfat, hvilket viser, at sulfat fra havsalt kun spiller en mindre rolle for den partikulært bundne sulfat.

Udviklingstendenserne

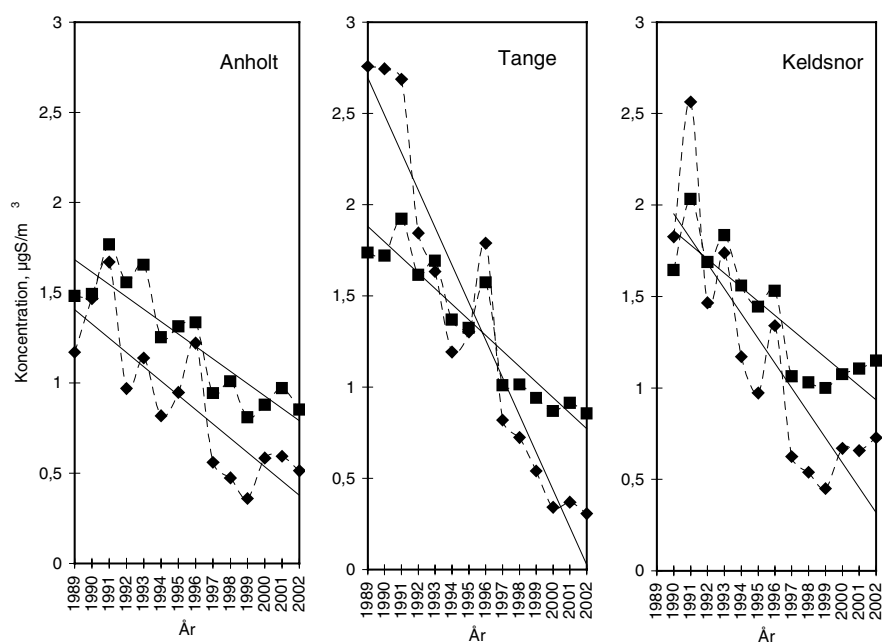
Udviklingen i koncentrationen af svovldioxid og partikulært bundet sulfat er afbildet i Figur 4.4 for målestationerne på Anholt og ved Tange og Keldsnor. I Tabel 4.3 angives ændringer i koncentrationerne fra 1989 til 2002 beregnet som et lineært fald gennem perioden og med udgangspunkt i den beregnede koncentration for 1989. Som det fremgår af Figur 4.4 og 4.3 er der sket meget betydelige fald i koncentrationen af svovlforbindelser i atmosfæren. I perioden 1989-2002 ses på alle målestationer signifikante fald af svovldioxid på 70-90% og af partikulært bundet sulfat på 50-60%. Det betydelige fald i koncentrationen ser dog ud til at være stagneret inden for den seneste år-række, hvilket navnlig ses ved Keldsnor. Årsagen til de observerede fald er reduktionerne i svovlemissionerne i perioden (EMEP 2002) og

det ensartede billede på målestationerne indikerer, at der er tale om reduktioner på europæisk skala.

Tabel 4.2 98%-fraktil og årsmiddelværdi for døgnmålinger af svovldioxid, partikulært bundet sulfat og NSS-S på de seks hovedstationer i 2002. Enhederne i tabellen er $\mu\text{g S}/\text{m}^3$.

	SO ₂ -S 98%- fraktil $\mu\text{g S}/\text{m}^3$	Middel $\mu\text{g S}/\text{m}^3$	SO ₄ -S 98%- fraktil $\mu\text{g S}/\text{m}^3$	Middel $\mu\text{g S}/\text{m}^3$	NSS-S 98%- fraktil $\mu\text{g S}/\text{m}^3$	Middel $\mu\text{g S}/\text{m}^3$
Anholt	1,65	0,51	2,43	0,85	2,39	0,75
Frederiks- borg	1,68	0,35	2,54	0,88	2,52	0,82
Keldsnor	2,54	0,73	2,94	1,15	2,79	1,00
Lindet	2,53	0,48	2,74	1,01	2,72	0,91
Tange	1,30	0,31	2,44	0,85	2,43	0,77
Ulborg	0,80	0,20	2,20	0,67	2,15	0,60

Figur 4.4 Årsmiddelniveauer af koncentrationer af svovldioxid (◆) og partikelbundet sulfat (■) på målestationerne på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor. Tendenslinier er beregnet ved simpel lineær regression.



Tabel 4.3 Ændringer i luftens indhold af svovldioxid og partikulært bundet sulfat i perioden 1989-2002. Værdierne angiver relativt fald i % over måleperioden (12 år) beregnet på basis af lineær regression og med udgangspunkt i de beregnede værdier for 1989. Signifikansniveauer er beregnet på basis af t-test (Woodward *et al.* 1993). Alle fald er signifikante med signifikansniveau på 1%.

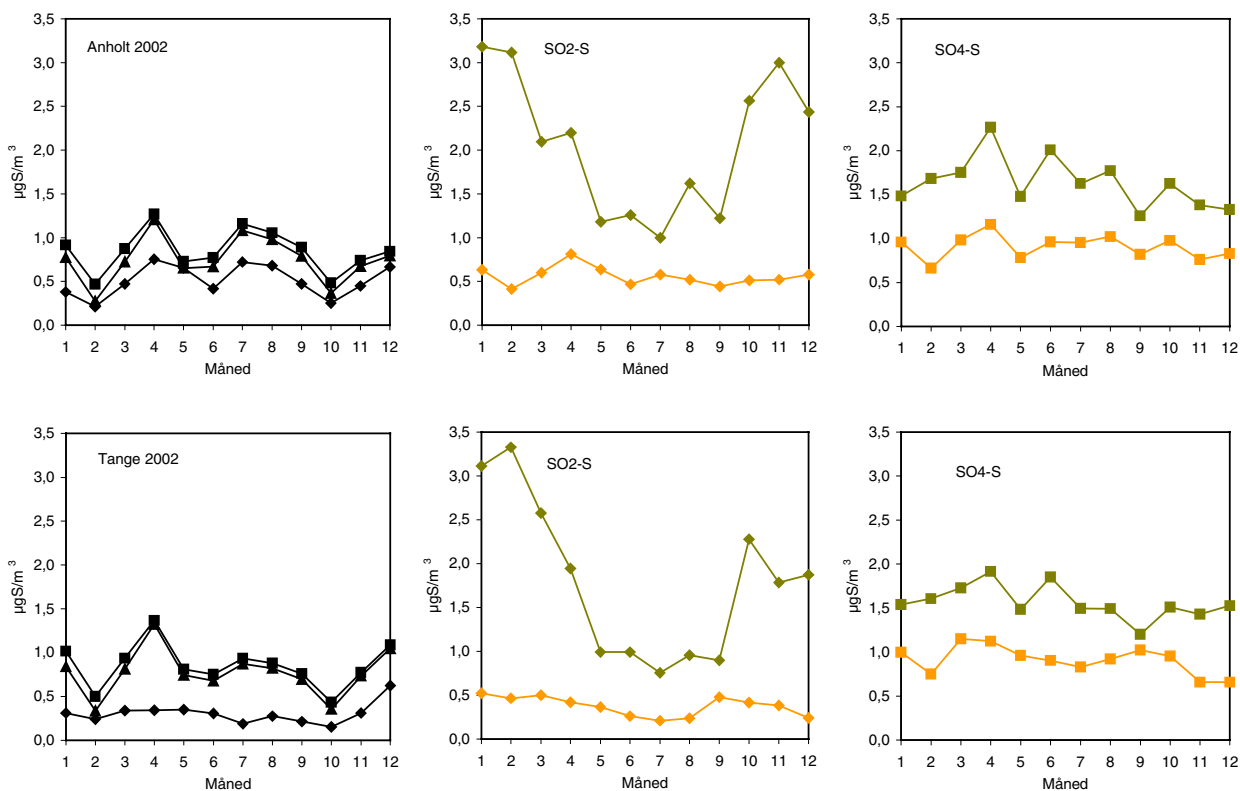
	SO ₂	SO ₄ ²⁻
Anholt	-73	-53
Frederiksborg	-86	-51
Keldsnor	-85	-52
Lindet	-95	-62
Tange	-99	-59
Ulborg	-93	-62

Sæsonvariation

Variationen i koncentration af de forskellige svovlforbindelser over året er i Figur 4.5 illustreret med resultaterne fra Anholt og Tange. Generelt gælder, at sæsonvariationen skyldes såvel variation i emissioner som kemisk omsætning i atmosfæren, deposition, og meteorologiske forhold, hvor navnlig sæsonvariation i grænselagshøjde og transport af luft fra områder med høj luftforurening spiller en vigtig rolle.

For begge målestationer ses for år 2002 en del variation mellem månedsmiddelværdierne med høje koncentrationer både forår og efterår, samt en korrelation mellem koncentrationen af svovldioxid og partikulært bundet sulfat.

For kvælstofforbindelserne er målingerne for år 2002 sammenlignet med gennemsnitlige månedsmiddelkoncentrationer for perioden 1989-2001 (Figur 2.5). Da der er sket en meget betydelig reduktion af svovlkoncentrationen i denne periode, er månedsmiddelkoncentrationerne beregnet for to treårige perioder fra 1989-1991 og fra 2000-2002 (Figur 4.5). For svovldioxid er der en tydelig sæsonvariation for gennemsnitlig månedsmiddel over perioden 1989-1991 med de højeste koncentrationer i vinterhalvåret. Dette hænger sammen med, at svovldioxid primært emitteres i forbindelse med forbrændingsprocesser, og at behovet for energi og opvarmning er størst om vinteren. Sæsonvariation i emissionerne forstærkes af den kortere levetid af svovldioxid i sommerhalvåret end i vinterhalvåret, samt at lavere grænselagshøjder i vinterhalvåret, som fører til højere koncentrationer sammenlignet med sommerhalvåret med højere grænselagshøjder. De gennemsnitlige månedsmiddelkoncentrationer for perioden 2000-2002 ligger betydeligt under værdierne for 1989-1991. Det er navnlig koncentrationen i vinterhalvåret, som er faldet kraftigt, så der ikke længere ses en markant sæsonvariation for svovldioxid. For partikulært bundet sulfat ses ingen markant sæsonvariation.



Figur 4.5 Månedsmiddelkoncentrationer af svovldioxid (◆), partikulært bundet sulfat (■) og NSS-S (▲) målt på målestationer på Anholt (øverst) og ved Tange (nederst) i 2002 (sort) og som gennemsnit af perioden 1989-1991 (grøn) og 2000-2002 (orange). NSS-S vises kun for 2002.

Bestemmelse af tørdeposition

For år 2002 er tørdepositionen estimeret ud fra de målte koncentrationer og tørdepositionshastigheder beregnet ud fra de aktuelle meteorologiske forhold, viden om de forskellige svovlforbindelsers evne til at tørdeponere (d.v.s. fysiske og kemiske egenskaber) og forholdene ved målestationerne (d.v.s. karakteren af overfladen). Tørdepositionen beregnes som døgnmiddelværdier ved hjælp af et tørdepositionsmodul (se *Ellermann et al., 1996*), men præsenteres i det følgende udelukkende som måneds- og årsmiddelværdier. Da den maksimale tidsopløsning er et døgn er det vurderet, at meteorologiske data fra Beldringe (Miljøcenter Fyn/Trekantområdet I/S og Fyns Amt) er repræsentative for alle målestationerne.

Tørdepositionen afhænger af karakteren af overfladen. For alle seks hovedstationer beregnes tørdepositionen svarende til 10 cm høj plantevækst, hvilket svarer til en gennemsnitlig landoverflade for danske forhold (*Asman et al. 1994*). For målestationen ved Tange, der ligger ved en stor sø, er der endvidere beregnet tørdeposition svarende til deposition på en vandoverflade. For svovlforbindelser er tørdeposition til hav ikke vurderet.

Niveauer af tørdeposition

Årsmiddelværdier for tørdeposition til en gennemsnitlig landoverflade ligger på 86-260 kg S/km² (Tabel 4.4). Tørdepositionen af partikulært bundet sulfat udgør under en tredjedel af den årlige tørdeposition og er praktisk taget ens på de seks målestationer. For svovldioxid varierer tørdepositionen svarende til den geografiske variation i

koncentrationen. Endvidere ses, at tørdepositionen til vandoverfladen ved Tange kun er ca. 30% lavere end til den gennemsnitlige landoverflade.

Sæsonvariationen

Månedsmiddelværdier for tørdeposition af svovlforbindelser er for Anholt, Keldsnor og Tange angivet i Tabel 4.5. For svovlforbindelserne ses for år 2002 samme variation i månedsmiddelværdier af tørdepositionen, som for månedsmiddelkoncentrationerne.

Tabel 4.4 Tørdeposition af svovlforbindelser i år 2002 beregnet til en gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) ved de seks hovedstationer og til en vandoverflade ved sø ved Tange.

	SO ₂ kg S/km ²	SO ₄ kg S/km ²	Samlet S kg S/km ²
Landoverflade			
Anholt	147	32	179
Frederiksborg	102	33	135
Keldsnor	216	44	260
Lindet	145	38	200
Tange	85	29	114
Ulborg	60	26	86
Vandoverflade			
Tange	65	13	78

Tabel 4.5 Månedsmiddelværdier for år 2002 for tørdeposition til gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) ved målestationerne på Anholt og ved Tange og Keldsnor. * estimeret ud fra middel af resten af året.

	Anholt		Tange		Keldsnor	
	SO ₂ -S kg S/km ²	SO ₄ -S kg S/km ²	SO ₂ -S kg S/km ²	SO ₄ -S kg S/km ²	SO ₂ -S kg S/km ²	SO ₄ -S kg S/km ²
Januar	10	3	8	3	20	4
Februar	5	1	6	2	12	2
Marts	10	3	9	3	14	4
April	18	4	8	4	21	5
Maj	16	2	9	3	17	4
Juni	10	2	7	2	13	3
Juli	17	4	4	3	15	4
August	16	3			19	4
September	11	3	5	2	10	3
Oktober	6	2	4	1	10	2
November	10	2	7	2	20	4
December	18	3	17	3	45	5

4.3 Samlet deposition ved målestationerne

Samlet deposition

Den samlede deposition af svovlforbindelser til landoverflader ved de seks målestationer lå i år 2002 på 519-826 kg S/km² (Figur 4.6), hvilket ligger over niveauet for 2001. Våddepositionen udgør 63-85% og den største deposition af svovlforbindelser ses ved Lindet med en tydelig påvirkning fra sulfat fra Nordsøen. Af den samlede svovldeposition udgøres 72-89% af svovl af primært antropogen oprindelse, mens resten er relateret til sulfat fra havet. Når der korrigeres for bidraget af sulfat fra havsalt ses mindre forskel mellem deposition af svovlforbindelser på målestationerne (405-642 kg S/km²). Endvidere er der kun meget lille forskel på depositionen til en land- og en vandoverflade (sø) ved målestationen ved Tange, grundet det store bidrag fra våddepositionen. Tilsvarende vil formentligt gælde for andre dele af landet.

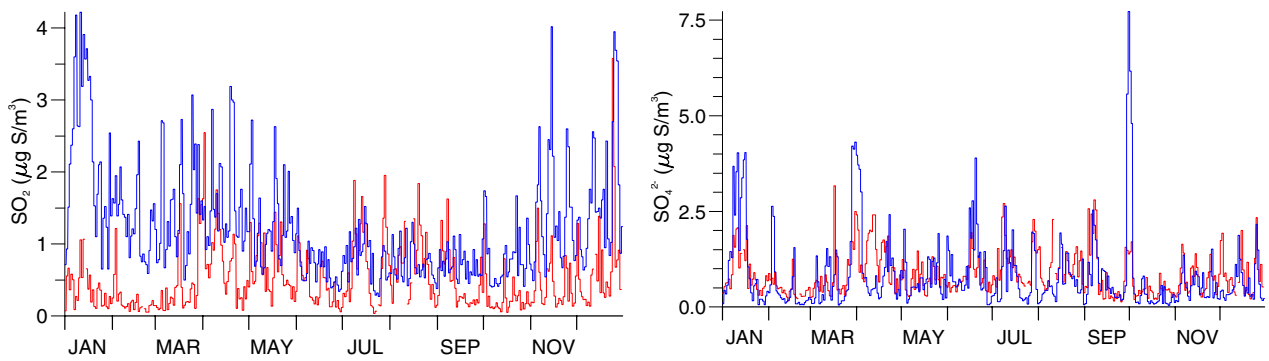
Table 4.6 Tørdeposition, våddeposition og samlet deposition af svovlforbindelser til en gennemsnitlig landoverflade ved målestationerne ved de seks hovedstationer. Endvidere vises den samlede deposition af NSS-S og våddepositionens andel af den samlede deposition. For Tange er våddepositionen baseret på målinger fra Sepstrup Sande. Tørdeposition af sulfat fra havsalt er så lille, at der ved beregning af samlet NSS-S ikke er korrigeret herfor.

	Tør-deposition kg S/km ²	Våd-deposition kg S/km ²	Samlet deposition kg S/km ²	Samlet NSS-S kg S/km ²	Våd- dep.-andel %
Landoverflade					
Anholt	179	500	679	499	74
Frederiksborg	135	384	519	461	74
Keldsnor	260	438	698	586	63
Lindet	200	627	826	642	76
Tange	114	519	633	495	82
Ulborg	86	478	564	405	85
Vandoverflade					
Tange	78	519	597	459	87

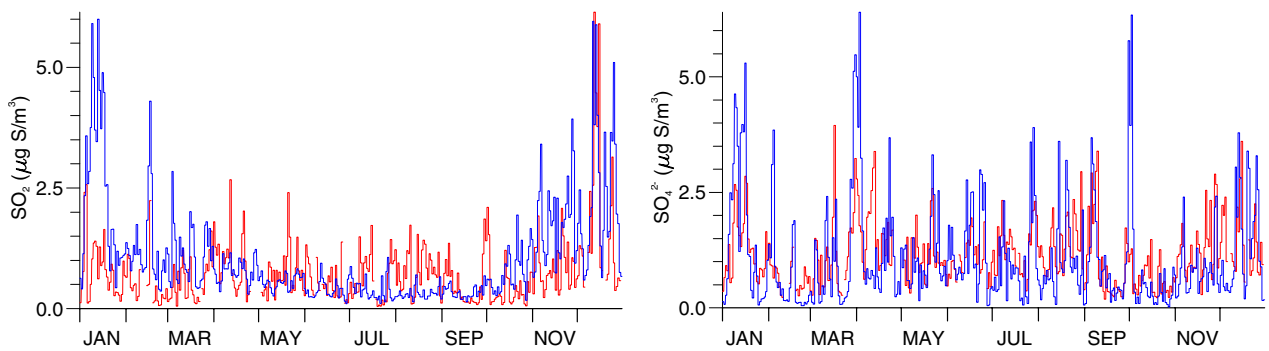
4.4 ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultater

Sammenligning med målinger

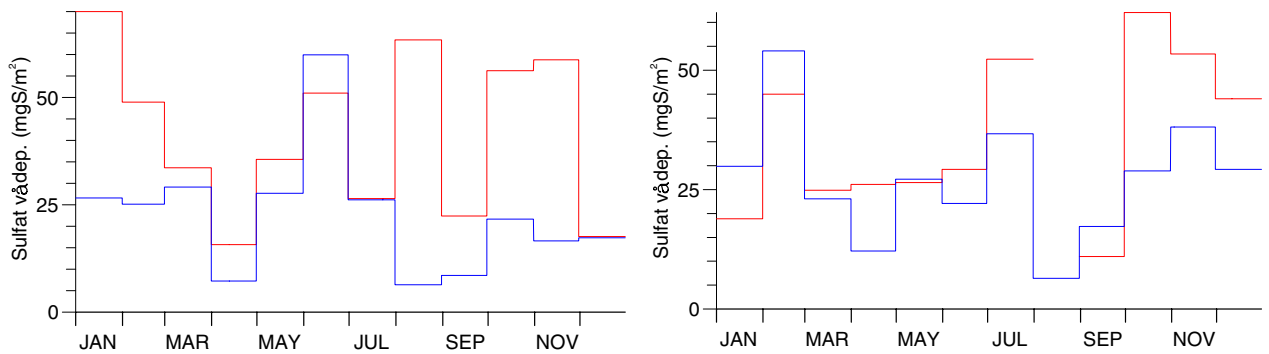
Ligesom for kvælstof er der foretaget sammenligninger af modellens resultater med observationer fra målestationerne (Figur 4.6-4.8). Sulfatkoncentrationen er reproduceret ganske godt af modellen. Derimod kan en betragtelig afvigelse konstateres for svovldioxid, hvor modellen i middel overestimerer koncentrationen med ca. en faktor to i forhold til målingerne, og i vintermånederne op til en faktor fire. Den beregnede våddeposition af sulfat (Figur 4.8) ligger generelt lidt under resultatet fra målingerne; i middel ligger modelberegningerne ca. 20% under målingerne, men der er stor forskel mellem de enkelte målestationer. Specielt for Anholt i vinterhalvåret er der store afvigelser.



Figur 4.6 Sammenligning af målte (rød) og beregnede (blå) døgnmiddelkoncentrationer af SO_2 og SO_4^{2-} ved målestationen på Anholt i 2002.



Figur 4.7 Sammenligning af målte (rød) og beregnede (blå) døgnmiddelkoncentrationer af SO_2 og SO_4^{2-} ved målestationen på Keldsnor i 2002.



Figur 4.8 Sammenligning af målt (rød) og beregnet (blå) månedsmiddelvåddeposition af SO_4^{2-} for målestationerne på Anholt (til venstre) og Keldsnor (til højre) i 2002.

4.5 Deposition til landområder

Landområder

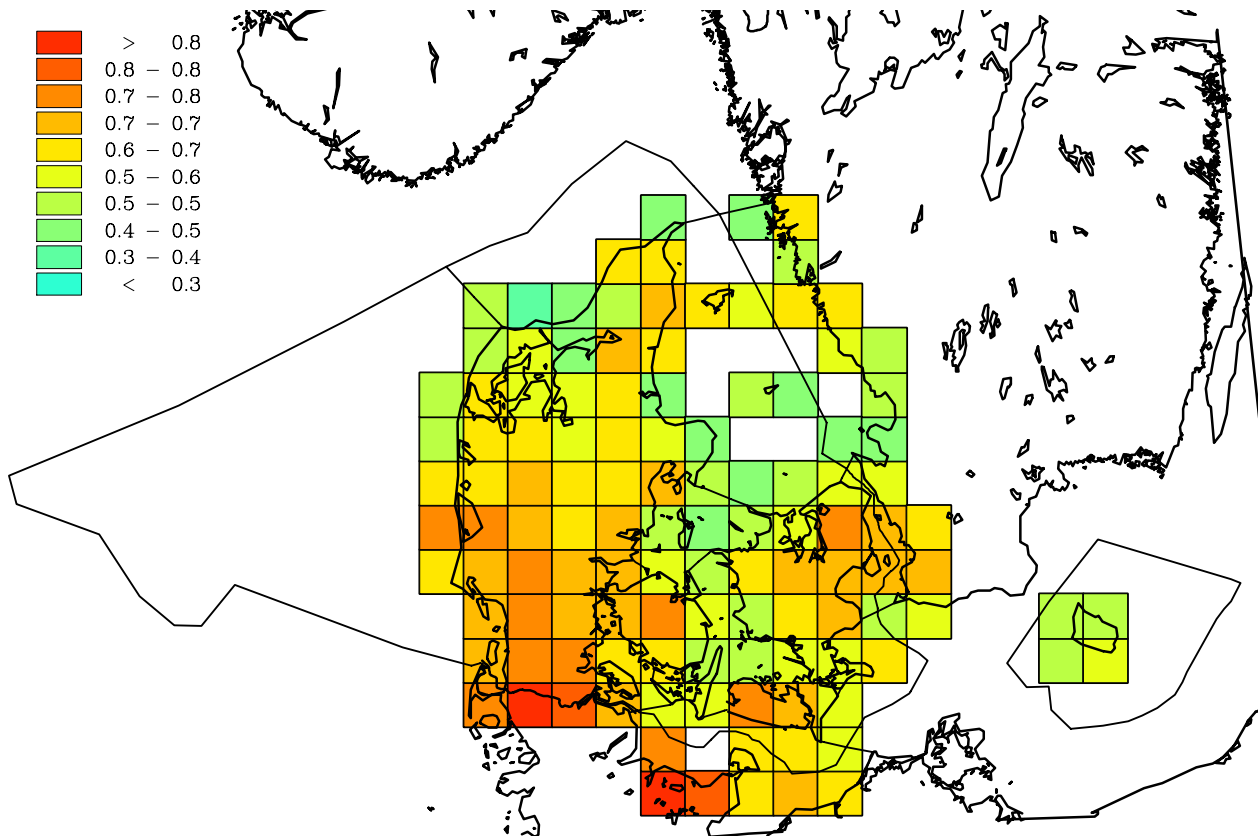
Den samlede antropogene svovldeposition til danske landområder er beregnet til ca. 27.000 tons S (Tabel 4.7). Depositionen domineres af våddeposition af sulfat og det er baggrunden for den meget jævne fordeling over landet (mellem 0,5 og 0,7 tons S/km²). Bidraget fra danske kilder er i dag kun ca. 6% af den samlede deposition til danske landområder.

Tabel 4.7 Beregnet antropogen svovldeposition til de danske landområder i 2002 samt bidraget fra danske emissioner.

	Tørdeposition ktons S	Våddeposition ktons S	Total deposition ktons S	Deposition per areal tons S/km ²	Areal km ²	Andel fra danske kilder %
Ribe	0,7	1,6	2,2	0,7	3137	5
Ringkøbing	1,0	2,2	3,2	0,7	4886	6
Sønderjylland	0,9	2,0	2,9	0,7	3878	4
Viborg	0,8	1,6	2,4	0,6	4145	6
Vejle	0,7	1,4	2,0	0,7	3009	8
Nordjylland	1,5	2,1	3,6	0,6	6194	7
Århus	1,0	1,7	2,7	0,6	4578	9
Fyn	0,8	1,4	2,3	0,6	3535	7
Storstrøm	0,9	1,3	2,2	0,6	3445	3
Vestsjælland	0,7	1,0	1,8	0,6	3012	8
Roskilde	0,3	0,3	0,6	0,7	903	12
Frederiksborg	0,5	0,4	0,9	0,7	1369	12
København	0,2	0,2	0,4	0,7	531	15
Frederiksberg Kommune	<0,1	<0,1	<0,1	0,7	9	11
København Kommune	<0,1	<0,1	0,1	0,7	90	12
Bornholm	0,1	0,2	0,3	0,5	594	1
Alle danske landområder	10,0	17,4	27,4	0,6	43312	6

Geografisk fordeling

Figur 4.9 viser fordelingen af den beregnede samlede svovldeposition til danske landområder i 2002. Stor deposition optræder ikke overraskende omkring de danske byområder, hvor lokale udslip bidrager til SO₂ koncentrationerne. Endvidere forekommer stor deposition i Sønderjylland, hvilket skyldes stor nedbørsmængde i dette område (Figur 2.11).



Figur 4.9 Den totale deposition (tør+våd) af svovlforbindelser til landområder beregnet for 2002. Depositionen er givet i ton S/km².

4.6 Diskussion og konklusion

Svovldeposition til danske landområder

Beregningerne viser, at den samlede antropogene svovldeposition til Danmark i år 2002 var ca. 27.000 tons S for landområder. Imidlertid er modellens beregninger overestimerede (se sidst i diskussionen) og et realistisk bud på den samlede antropogene svovldeposition til danske landområder vurderes derfor til ca. 20.000 tons S. Tallet kan sammenlignes med de danske atmosfæriske svovlemissioner på 12.700 tons S (Illerup *et al.*, 2003). Både de danske emissioner og den samlede deposition af svovl ligger i 2002 på samme niveau som i 2001.

Anthropogene kilder

Kilder til svovldeposition er primært forbrændingsprocesser (kraftværker, biler, industri oliefyr m.m).

Naturlige kilder

Af de naturlige kilder til deposition er sulfat fra havsprøjt langt den vigtigste. For den vestlige del af Danmark udgør bidraget fra havsalt ca. 20-30%, mens den for den østlige del af Danmark kun udgør omkring 10%. Denne geografiske fordeling afspejler afstanden til Nord-søen. Derudover forventes dimethylsulfid at bidrage med omkring 5-10% af depositionen, hvilket er baseret på målinger af methansulfon-syre i partikler i Danmark (Granby *et al.* 1994).

Langtransport

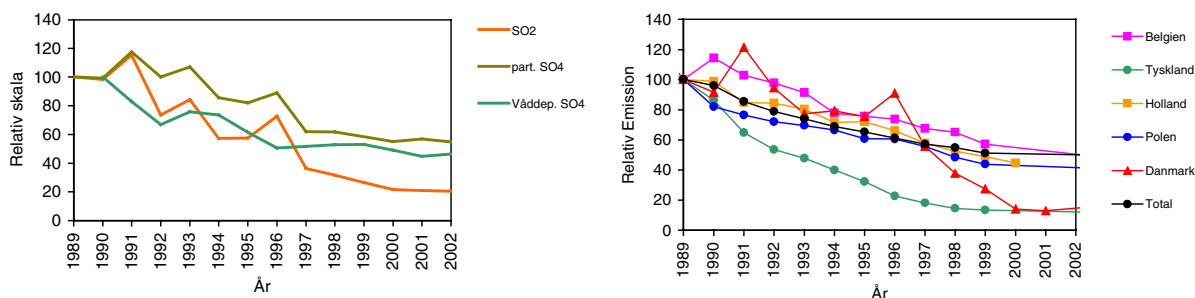
Størstedelen af depositionen udgøres af våddeposition af svovl, som bliver langtransporteret til Danmark navnlig fra områder i den nordlige del af det europæiske kontinent, hvor svovlemissionerne er betydelige. Af ACDEP-beregningerne fremgår således, at de danske kilder kun bidrager med ca. 6% af den samlede deposition.

Udviklingstendenser

På alle målestationer måles der i perioden 1989-2002 en stor og statistisk signifikant reduktion af våddeposition og koncentrationer af svovlforbindelser. Reduktionerne er af samme størrelsesorden på alle målestationer, og det vurderes derfor, at reduktionerne gælder generelt for hele Danmark. Da både koncentrationer, og dermed tørdeposition, og våddeposition er faldet vurderes, at den samlede deposition af svovlforbindelser er reduceret. Reduktionen af den samlede deposition estimeres til at være på ca. 50% baseret på reduktionerne i våddepositionen, der udgør den største del af den samlede deposition.

Reduktioner i emissionerne

Årsagen til de store reduktioner er uden tvivl det store fald i emissionen af svovldioxid i Danmark og den nordlige del af det europæiske kontinent. Figur 4.9 viser dels det relative fald i målt våddeposition og koncentration af svovlforbindelser og dels det relative fald i emissionen. Faldet i målingerne svarer til reduktionen i emissionen. Endvidere har faldet i navnlig de tyske emissioner, der er de absolut største, været meget stort. Dette kan forklare, at det største fald i målingerne af svovlforbindelser ses ved Keldsnor.



Figur 4.9 Relative ændringer i våddeposition og koncentration (venstre) af svovlforbindelser og relative ændringer i udvalgte landes samlede emissioner af svovldioxid (højre) (EMEP 2002, Illerup et al., 2003). Våddepositioner og koncentrationer er gennemsnit for alle målestationer. Bemærk at gennemsnit for målingerne ikke er statistisk repræsentative, idet der for nogle år mangler data fra en eller flere målestationer.

Usikkerhed på bestemmelse af deposition til målestationerne

Bestemmelsen af deposition af svovlforbindelser er behæftet med betydelig usikkerhed. Den største usikkerhed er relateret til bestemmelsen af tørdepositionen, hvor det af praktiske og ressourcemæssige årsager er nødvendigt at basere bestemmelse af tørdepositionen på visse antagelser. Dette vil uvilkårligt give anledning til noget usikkerhed ved bestemmelse af depositions mængden.

Det skønnes, at usikkerheden på bestemmelse af årsmiddelværdier af våddeposition af sulfat er på mindre end $\pm 10\%$. Bulk-opsamling af nedbør giver endvidere anledning til en metodemæssig fejl, idet bulkopsamlerne vil opsamle et lille bidrag fra tørdeposition af sulfat. Det er vanskeligt at bestemme størrelsen af denne fejl, men feltundersø-

gelses tyder på, at tørdeposition af svovlforbindelser i bulkopsamlere kun bidrager lidt (under 10%).

For tørdeposition er det vanskeligt at vurdere usikkerheden, idet beregningerne er baseret på en lang række generaliseringer; en af de væsentligste er, at landoverflader kan karakteriseres ved én overfladetype (10 cm høj plantevækst). Usikkerheden på estimatet af tørdeposition til landoverflader er formentligt af størrelsesordenen $\pm 80\%$.

Usikkerheden på den samlede svovldeposition er estimeret under den antagelse, at usikkerhederne på tør- og våddeposition kan opfattes som tilfældige usikkerheder og at varianserne derfor kan adderes. Usikkerheden på den samlede deposition til landoverflader er estimeret til 14-28%; størst for de målestationer, hvor tørdeposition spiller en stor rolle. Bemærk, at denne vurdering af usikkerheden er foreløbig; en grundigere gennemgang vil blive foretaget snarligt i forbindelse med akkrediteringsarbejdet, hvor DANAK har igangsat implementering af usikkerhedsbudgetter i forbindelse med alle akkrediterede målinger.

Sammenligning mellem måleresultaterne og modelberegninger

Ligesom for kvælstof er der foretaget en sammenligning mellem målt og modelberegnet deposition til landoverflader (Tabel 4.8). Modelens resultater ligger noget over både den målte våddeposition og den estimerede tørdeposition. Den største afvigelse er for Frederiksborg, hvor modellens resultater ligger mere end 50% over det målte.

Tabel 4.8 Sammenligning mellem målt og modelberegnet svovldeposition til målestationerne – gældende for landoverflader. Endvidere angives våddepositionsandelen bestemt udfra målinger og modelberegninger. Enhed for depositionerne er kg S/km². For målingerne angives våddeposition af NSS-S, da modelberegningerne ikke omfatter sulfat fra havsalt.

	Tørdeposition		Våddeposition		Total deposition		Afvigelse for total dep. %	Våddep. andel	
	målt	model	målt	model	målt	model		målt	model
Anholt	179	331	320	272	499	603	21	64	45
Frederiksborg	135	371	326	346	461	717	55	70	48
Keldsnor	260	212	326	325	586	537	-8	56	61
Lindet	200	224	442	555	642	779	21	69	71
Tange	114	196	381	382	495	578	17	77	66
Ulborg	86	195	319	381	405	576	42	79	66

Usikkerhed på modelberegningerne

Sammenlignet med kvælstofdepositionen er afvigelsen for svovldeposition generelt noget større. Overensstemmelsen mellem målinger og modelberegninger er blevet noget bedre set i forhold til 2001. Derfor vurderes, med et konservativt skøn, at usikkerheden på modelberegningerne er i størrelsesordenen $\pm 50\%$.

5 Tungmetaldeposition

Atmosfærisk deposition af tungmetaller bidrager væsentligt til belastningen af både det terrestriske og det akvatiske miljø. Tungmetaller er naturligt forekommende i for eksempel jord og sedimenter, mens koncentrationen af tungmetaller i uforurenede vand er meget lav. Atmosfærisk deposition af tungmetaller kan forøge tungmetalindholdet i de øverste jordlag (0-20 cm). Det gælder ikke blot arealer i byer eller i nærheden af industri, men også arealer i baggrundsområder (Hovmand, 1980). På lignende måde er den atmosfæriske tungmetaldeposition til vandmiljøet i mange tilfælde betydelig i forhold til andre kilder (Hovmand 1979; Van den Hout 1994). På grund af tungmetallernes evne til at binde sig til organiske partikler og andet suspenderet stof bliver tungmetaller i floder og søer bundfældet ved aflejringen af partikler som søsediment eller ved partikelsedimentation i havet ud for de store flodmundinger og langs kysterne. På det åbne hav bliver den atmosfæriske tilførsel af tungmetaller derfor ofte helt dominerende i forhold til udledninger fra land (Matschullat 1997).

5.1 Våddeposition

Bulkdeposition

Den atmosfæriske deposition af tungmetaller måles med bulkopsamlere (tilsvarende som for kvælstof, sulfat m.m. Figur 1.1), hvor tragten er eksponeret for nedfald hele tiden; altså også i perioder, hvor der ikke er nedbør. Der er ikke foretaget målinger til kvantificering af tørdepositionens andel af bulkprøverne. Tungmetaller af antropogen oprindelse må forventes at være knyttet til partikler på 1 µm eller mindre. For disse partikler vil depositionen til bulk-tragtene være sammenlignelig med den tilsvarende deposition af partikulært svovl, som bidrager med under 10% af våddepositionen (sml. Kapitel 4.6). Store partikler af især ikke-industriell oprindelse, så som partikler fra havsprøjt, jordstøv samt biogene partikler (pollen o.l.), kan ved tyngdekraftens påvirkning "falde" ned i tragten. Heller ikke denne størrelsesfraktion vil dog bidrage væsentligt. Tungmetalindholdet i disse materialer er lavt og en del af de sværtopløselige stoffer i mineraler vil ikke blive tilgængelige ved oplukning i svag syre. Månedlig og årlig våddeposition for 8 tungmetaller i 2002 er vist i Tabel 5.1.

Tabel 5.1 Månedlig og årlig våddeposition af tungmetaller for år 2002. Værdierne er angivet som gennemsnit af målinger fra otte stationer.

Måned	Nedbør mm	Cr µg/m ²	Ni µg/m ²	Cu* µg/m ²	Zn µg/m ²	As µg/m ²	Cd µg/m ²	Pb µg/m ²	Fe µg/m ²
1	96	10,9	27	68	21	11,4	3,8	95	1888
2	111	10,9	23	55	15	9,7	2,3	77	1947
3	38	5,8	12	24	9	5,2	1,5	42	1225
4	27	10,8	17	73	22	6,8	2,0	52	3878
5	55	11,3	20	66	21	13,7	3,7	104	4668
6	104	13,8	24	109	33	11,3	3,7	121	6528
7	97*	10,5*	19*	64*	18*	8,1*	2,3*	81*	3538*
8	61*	12,1*	19*	87*	21*	13,5*	4,9*	115*	4902*
9	42	5,8*	12*	66	15	7,0	1,9	49*	3063*
10	120	9,6	20	53	23	12,6	3,1	87	2466
11	81	10,2	18	50	26	12,1	3,9	109	2529
12	31*	9,4*	12*	38*	12*	13,1*	2,5*	82*	3411*
Årsv.	863	121	225	753	7493	125	36	1015	40043

*: Beregnet på grundlag af målinger fra syv stationer.

Estimering af deposition

Forskelle mellem kyst- og indlands placerede stationer har tidligere været vurderet på basis af et større antal målepunkter (*Hovmand 1979*). Denne undersøgelse viste, at depositionen af Pb, Cd og Cu på de kystnære stationer var ca. 25% lavere end landsgennemsnittet. Dog lå depositionen på Bornholm højere end landsgennemsnittet for samme periode (1975-78).

De nuværende målestationer (Tabel 1.1) er for lidt til at vurdere forskellen mellem nedfaldet på kystplacerede stationer og stationer placeret længere inde i landet, p.g.a. den tilfældige variation ved opsamling og analyse. Estimerer af depositionen til de indre danske farvande (samlet areal på 31.500 km²) er derfor baseret på måleresultaterne for 2002 fra alle otte målestationer, se Tabel 5.2. Tabellen giver også estimerer af depositionen til danske landområder, hvilket ligeledes er baseret på en middelværdi for alle målestationerne. På baggrund af variationen mellem stationerne, skønnes den samlede usikkerhed på depositions-estimatet til ± 30%.

Tabel 5.2 Årlig våddeposition estimeret fra målinger af bulk-opsamlet våddeposition på otte stationer i Danmark. Endvidere deposition til landområder i Danmark og til de Indre Danske Farvande estimeret på basis af målingerne i 2002.

		Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Fe
Gennemsnit for stationerne	µg/m ²	121	225	753	7493	124	36	1015	40041
Estimeret deposition til land (43.000 m ²)	Tons/år	5,2	10	32	322	5,4	1,5	44	1722
Estimeret deposition til indre farvande (31.500 km ²)	Tons/år	3,8	7	24	236	3,9	1,1	32	1261

5.2 Partikelkoncentrationer og tørdeposition

Årsgennemsnit for koncentrationerne i 2002 for 9 tungmetaller er vist i Tabel 5.3. Der er en syd til nord gradient, idet de laveste koncentrationer findes på Ulborg og Anholt. Målestationen ved Frederiksborg synes at være påvirket af nærheden af København; f.x. findes den største koncentration af Cu, som normalt findes i forhøjede koncentrationer i byområder, ved Frederiksborg.

Kilder til tungmetaller

Stofferne stammer hovedsageligt fra antropogene kilder. For Cr, Mn, Fe og Ni kan der være et betydende bidrag af mineralsk oprindelse, så som jordstøv og flyveaske fra kulfyrede anlæg. Hvis silicium (Si) og titan (Ti) tages som indikatorstoffer for mineralsk støv, kan det på grundlag af sammensætningen af mineralsk materiale (*Kaye and Laby, 1959*) - beregnes at ca. 50% af den målte Cr og ca. 20% af Ni er af mineralsk oprindelse.

Tabel 5.3 Årsgennemsnit for koncentrationerne af partikelbundne tungmetaller i luften i 2002. Beregningerne er baseret på 309 til 364 prøver pr. station. Gennemsnittene er beregnet ud fra et fit til en logaritmisk normalfordeling, hvis mere end 10% af resultaterne er under detektionsgrænsen. Herved opnås en mere præcis vurdering af årsgennemsnittet (*Kemp, 2002*).

Enhed: ng/m ³	Lindet	Keldsnor	Tange	Ulborg	Anholt	Frederiks- borg	Gennemsnit af stationer
Cr	0,5*	0,5*	0,6*	0,3*	0,4*	0,6*	0,5
Mn	3,8	3,2	4,7	2,3 [†]	2,5	3,9	3,4
Fe	92,8	97,1	126	70,6	62,9	114	93,9
Ni	1,6	1,8 [†]	1,2	0,9*	1,8	1,6	1,5
Cu	1,7	1,4	1,5	0,9 [†]	1,0 [†]	2,3	1,5
Zn	15,7	13,4	13,6	9,9	9,9	13,9	12,7
As	0,6	0,6	1,0	0,3*	0,4	0,8	0,6
Cd	0,3*	0,3*	0,3*	0,2*	0,2*	0,2*	0,3
Pb	6,1	6,5	5,2	3,7	3,9	6,5	5,3

*: beregnet på grundlag af fit til log-normal fordeling.

Tørdepositionen ved målestationerne er vurderet på grundlag af de målte koncentrationer og en beregning af depositions hastigheden med ACDEP modellens tørdepositionsmodul. Beregningerne er foretaget som beskrevet for kvælstofforbindelser (se kap.2.2). I modsætning til både kvælstof- og svovlforbindelserne, hvor tørdepositionen af gasserne er dominerende, er der for de her behandlede tungmetaller tale om stoffer, der kun findes på partikelform. En vigtig parameter for beregningen er partikelstørrelsesfordelingen for de partikler, som de enkelte stoffer findes i. Det kan antages at størsteparten af den antropogene emission af tungmetaller skyldes forbrændingsprocesser, hvor partikelstørrelsen typisk er mellem 0,1 og 1 µm. Partikler fra mekaniske processer, som ofte er større, deponerer hurtigere end de små partikler. Da tungmetaller i atmosfæren i Danmark for størstedelen stammer fra kilder udenfor Danmark vil partikelstørrelsesfordelingen være forskudt mod mindre partikler. Det er ved beregningerne antaget at partikelstørrelsen er 0,8 µm. Partikelaf-sætningen er meget afhængig af depositions overfladens beskaffenhed. Det er således beregnet, at depositions hastigheden over hav i gennemsnit er 0,05 cm/sek. og over land er 0,12 cm/sek.

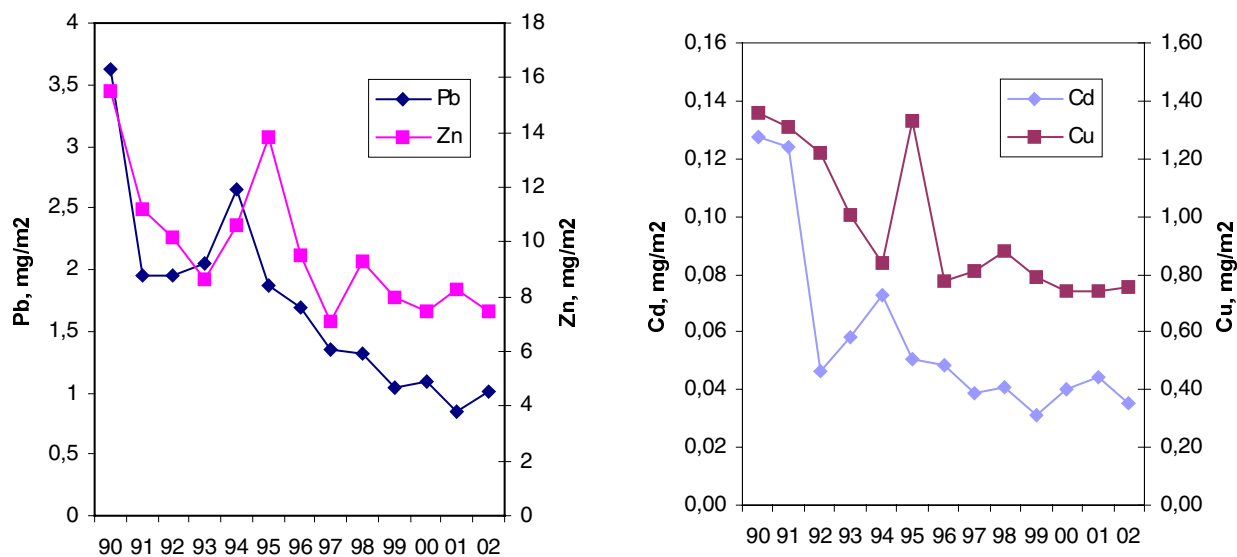
Beregningerne viser at tørdepositionen til hav svarer til ca. 10 % eller mindre af våddepositionen. Tørdeposition over land er pga. overfladens beskaffenhed 2-3 gange større end tørdepositionen til hav.

5.3 Udviklingen i den atmosfæriske deposition

Variationen i de positionen fra år til år af et givent tungmetal afhænger af flere faktorer. For det første af de aktuelle emissioner fra de kildeområder, der via den atmosfæriske transport, bidrager med tungmetalledfald over Danmark. Denne emission har givetvis været for nedadgående de sidste 10 år. Oplysningerne om tungmetalemission i Europa er imidlertid meget upræcise. En undtagelse er bly, hvor man kender den største kilde, der er forbruget af bly i benzin. En anden faktor der medvirker til at de positionen varierer fra år til år er den aktuelle meteorologi. Selv om Danmark ligger i vestenvindsbæltet, er der en variation i vindmønstre fra måned til måned og fra år til år. De nævnte to faktorer har både indflydelse på variationen i partikelkoncentrationer og i de position. Men for våddeposition er der yderligere faktorer, der påvirker variationen. Disse er mængden af nedbør, antallet af byger, nedbørsintensiteten samt i hvilket omfang transport af luftmasser med høje koncentrationer af partikler falder sammen med regneperioder. Af disse grunde ser man ofte en større variation fra år til år i våddeposition end i den gennemsnitlige koncentration af partikelbundet tungmetal.

De lave koncentrationer af tungmetaller i nedbør kræver en omfattende håndtering af prøverne. Således holdes metallerne i opløsning ved tilsætning af syre og der sker en inddampning for at reducere detektionsgrænserne. Det kan derfor ikke undgås at der lejlighedsvis sker en kontaminering. Specielt Cu og Zn findes ofte i prøverne. Den høje Cu de position i 1995 (Figur 5.1) kan skyldes kontaminering ved inddampningen. Det kan imidlertid ikke påvises efterfølgende.

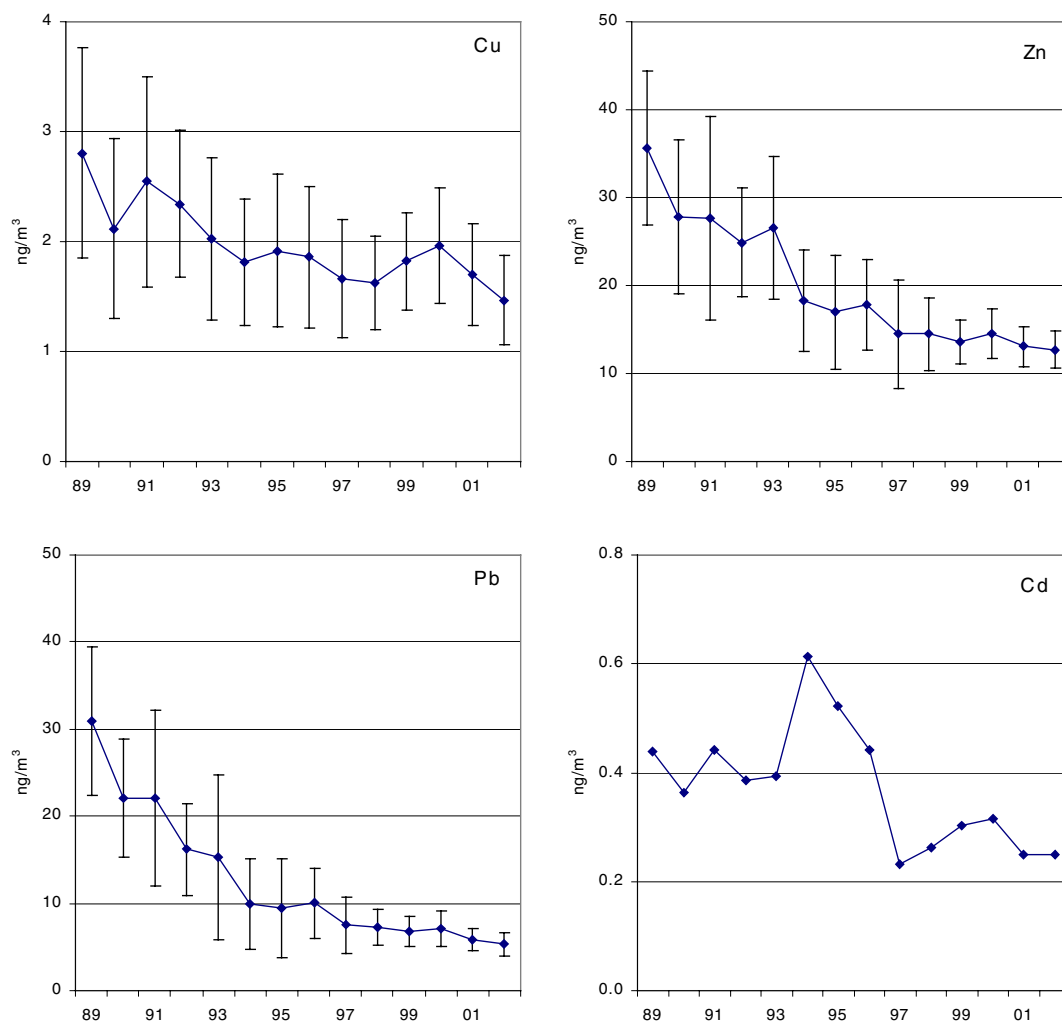
Tungmetaldepositionen (målt som bulkdeposition) gengivet i Figur 5.1 viser en nedgang i depositionen af Zn, Pb, Cu og Cd for perioden 1990-2002. Den største nedgang, ca. en faktor 3, ses for Pb og Cd; en noget mindre nedgang ses for Zn og Cu, ca. en faktor 2.



Figur 5.1 Tidsudvikling i våddeposition over en 13 årig periode af Zn og Pb (venstre figur) og Cu og Cd (højre figur). Figuren viser gennemsnit for alle målestationer. Enhed er mg metal per m² per år, hvilket svarer til kg/km² pr. år.

Udvikling for aerosoler

Udviklingen i koncentrationen af partikulært bundet tungmetal er vist i Figur 5.2 for metallerne Cu, Zn, Pb og Cd. Det tydeligste fald ses for metallerne Pb og Zn. Usikkerhedslinierne angiver variationen mellem resultaterne for de forskellige målestationer. Denne variation skyldes navnlig geografiske forskelle i koncentrationerne i partikulært bundet tungmetal.



Figur 5.2 Årsgennemsnit af koncentrationerne i luft . For Cu, Zn og Pb er de viste resultater gennemsnittet af årsgennemsnittene for seks stationer. Usikkerhedslinierne er variationen (givet som én standardafvigelse) af målingerne for de enkelte stationer. For Cd er de viste resultater gennemsnittet af resultater fra Tange og Keldsnor, hvor analyserne i hele perioden er foretaget med parametre, der har givet lavere detektionsgrænse (ca. 1 ng/m³). Årsgennemsnittene er alligevel behæftet med stor usikkerhed, da de fleste døgnværdier for Cd er under 1 ng/m³.

5.4 Diskussion

Den atmosfæriske tungmetaldeposition (målt som bulk deposition) og den atmosfæriske koncentration af partikelbundet tungmetal har været målt gennem en årrække på de danske målestationer. Resultater fra 2002 viser mængder og koncentrationer, der ikke adskiller sig væsentligt fra de seneste par år. Over en tiårig periode er der sket en reduktion både i atmosfærens indhold af tungmetaller og i depositionen. Den største reduktion er sket for bly.

Våd- og tørdeposition

For tungmetallerne kan den samlede deposition over hav estimeres ud fra våddeposition målt med bulkopsamlere. Over hav svarer tørdeposition kun til ca. 10% af våddepositionen. Fejlen ved at estimere den samlede deposition ud fra bulk-depositionen må derfor anses for at være uden betydning i sammenligning med de usikkerheder, der er på estimerne af våddepositionen.

Udledning fra landbaserede kilder

Den atmosfæriske tungmetaldeposition til de indre danske farvande (havoverfladen afgrænset til 31.500 km²) er estimeret ud fra målinger på otte målestationer. Usikkerheder på depositionsverdierne for de enkelte tungmetaller er omkring 30%. Sammenlignes depositioner til de indre danske farvande med værdier for landbaserede udledninger af tungmetaller til farvandene, er det atmosfæriske bidrag af samme størrelsesorden som disse og i nogle tilfælde større (Dahllöf, I., DMU, personlig kommunikation 2002).

Kildebidrag

Sammenlignes de estimerede bulkdepositioner til de indre danske farvande (Tabel 5.4) med de danske emissioner, er det åbenbart, at det dominerende bidrag for de fleste tungmetaller er fra antropogene kilder i udlandet. Det "naturlige" bidrag (i form af vindblæst støv o.l.) kan dog også i nogle tilfælde være af betydning (sml. Kapitel 5.2).

Tabel 5.4 Estimeret deposition til de indre danske farvande i 2002 og antropogen emission af tungmetaller til atmosfæren fra danske kilder i 2001 (Vestreng, 2003).

	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Estimeret deposition (tons i 2002)	3	7	24	236	4	1,1	32
Beregnet emission (tons i 2001)	2,4	12,8	9,3	23	0,71	0,72	6,1

Udvikling for kildebidrag

Forskellen mellem danske og udenlandske bidrag kan belyses ved at sammenligne udviklingstendenser for antropogene emissioner i Danmark med emissioner i udlandet. Her vil kilder i Østeuropa og Vesteuropa (det kontinentale Vesteuropa og Storbritannien) dominere. På grund af den ensartede økonomiske struktur i de enkelte lande indenfor hver af de to områder må udviklingen forventes at være nogenlunde ensartet i hhv. Øst- og Vesteuropa. Tabel 5.5 viser de relative ændringer i emissioner sammenholdt med tilsvarende atmosfæriske koncentrationer og depositioner.

Tabel 5.5 Sammenligning mellem koncentration og deposition af tungmetaller samt emissioner i Vest- og Østeuropa og Danmark. Alle værdier er normeret til 100 i 1990. De målte værdier repræsenterer middelværdier over en treårsperiode omkring de angivne årstal. Herved udjævnes den variation som skyldes år til år variation i meteorologiske forhold.

År	Cu			Zn			Cd			Pb		
	1990	1995	1999	1990	1995	1999	1990	1995	1999	1990	1995	1999
Luft	100	75	72	100	59	47	100	127	71	100	36	26
Nedbør	100	73	60	100	85	62	100	46	30	100	74	41
Emission:												
Vesteuropa	100	87	75	100	72	58	100	57	41	100	39	20
Østeuropa	100	72	62	100	80	76	100	88	59	100	45	30
Danmark	100	94	92	100	77	64	100	78	63	100	33	6

Emissionsværdierne for Cu og Zn er de officielle nationale værdier for den antropogene emission indsamlet af EMEP's MSC-W (Meteorological Synthesizing Center- West) (*Vestreng og Klein, 2002*). Der er kun medtaget resultater til og med 1999. Vesteuropa omfatter summen af emissioner fra Belgien, Danmark, Frankrig, Luxembourg, Holland, Sverige, Schweiz, og Storbritannien, mens Østeuropa omfatter Hvide Rusland, Tjekkiet, Ungarn, Polen og Slovakiet. Selv om nogle af disse lande nok ikke bidrager væsentligt til tungmetalforurening i Danmark, er de alligevel medregnet, fordi de er med til at tegne "typiske" profiler for de to regioner.

For Cd og Pb indgår emissioner fra ovennævnte lande plus Tyskland. Emissionerne er baseret på de officielle opgørelser suppleret med ekspertvurderinger, hvor de officielle resultater mangler (*Ilyin et al., 2002*).

For alle fire tungmetaller ses, at faldet i koncentrationer og våddeposition er i nogenlunde samme niveau som faldet i de antropogene emissioner.

Referencer

Ambelas Skjøth, C., Hertel, O., and Ellermann, T., 2002: Use of a Trajectory Model in the Danish nation-wide background Programme. *Phys. Chem. Earth.*, 27(35), 1469-1477.

Ambelas Skjøth, C., Hertel, O., Gyldenkærne, S., Ellermann, T., 2003: A dynamical ammonia emission parameterisation part II: Implementation in ACDEP and Test of Performance. Submitted til Journal of Geophysical Research.

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

Asman, W.A.H., Janssen, A.J. 1987: A long-range transport model for ammonia and ammonium for Europe, *Atmospheric Environment*, 21: 2099-2119.

Fyns Amt 2003: Atmosfærisk nedfald 2002. Vandmiljøovervågning. - Odense: Fyns Amt, Miljø- og Arealafdelingen. 39 s.

Brandt, J., Christensen, J.H., Frohn, L.M., Berkowicz, R., Palmgren, F. 2000: The DMU-ATMI THOR air pollutionforecast system - System description. National Environmental Research Institute, Roskilde, Denmark. 60 pp. - NERI Technical report No. 321.

Cappelen, J. 2000: The climate of Denmark - Key Climatic Figures, 1990-99. Danish Meteorological Institute, Copenhagen, Denmark, 47 pp. - Technical report (Online) 00-08.

Cappelen, J. 2001: Vejret 2000 – lokalt og globalt. *Vejret* 87: 1-11.

Cappelen, J. 2002: Et tilbageblik på vejret i 2001. *Vejret* 90: 1-12.

Cappelen, J. 2003: Et tilbageblik på vejret i 2002 – lokalt og globalt. *Vejret* 95: 1-15.

Chen, L., Arimoto, R., Duce, R.A. 1985: The sources and forms of phosphorus in marine aerosol particles and rain from northern New Zealand. *Atmospheric Environment* 19: 779 - 787.

Cole, J.J., Caraco, N.F., Likens, G.E. 1990: Short-range atmospheric transport: A significant source of phosphorus to an oligotrophic lake. *Limnol. Oceanogr.* 35: 1230 - 1237.

Draaijers, G. 1993: The variability of atmospheric deposition to forests. - Utrecht, Holland: Faculty of Geographical Sciences, University of Utrecht.

Ellermann, T., Hertel, O., Kemp, K., Manscher, O., and Skov, H., 1997: Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1996, Atmosfærisk depo-

sition af kvælstof. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde, 88 s. - Faglig rapport nr. 212.

Ellermann, T., Hertel, O., Skjøth, C.A. 2000: Atmosfærisk deposition 1999. NOVA 2003. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde, 120 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 332.

Ellermann, T., Hertel, O., Kemp, K., Monies, C. 2002: Atmosfærisk deposition 2001. NOVA 2003. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde, 82 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 418.

EMEP 2002: www.EMEP.int

Gibson, C.E., Wu, Y., Pinkerton, D. 1995: Substance budgets of an upland catchment: the significance of atmospheric phosphorus inputs. *Freshwater Biology* 33: 385 - 392.

Graham, W.F., Duce, R.A. 1982: The atmospheric transport of phosphorus to Western North Atlantic. *Atmospheric Environment* 16: 1089 - 1097.

Granby, K., Hertel, O., Holcman, J., Nielsen, O.J., Nielsen, T., Sehested, K., and Egeløv, A., 1994: Organic sulphur compounds: Atmospheric chemistry, occurrence and modelling. A contribution to LACTOZ and TOR. Poster in proceedings of the EUROTRAC Symposium on "Transport and transformation of pollutants in the troposphere" (Ed. P. Borrell), Garmisch-Partenkirchen, Germany, Apr. 11-15, 1994, pp 163-166.

Grundahl, L., Grønbech, J. 1990: Atmosfærisk nedfald af næringssalte i Danmark. Miljøstyrelsen, København, 60 s. - NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, Nr. A6.

Gyldenkerne, S., Ambelas Skjøth, C., Hertel, O., Ellermann, T., 2003: A dynamical ammonia emission parameterization part I: Theoretical foundation with reference for Denmark. Submitted til *Journal of Geophysical Research*.

Hertel, O. 1995: Transformation and deposition of Sulphur and Nitrogen Compounds in the Marine Boundary Layer. Dr. Scient Thesis. National Environmental Research Institute. 215 pp.

Hertel, O., Christensen, J., Runge, E.H., Asman, W.A.H., Berkowicz, R., Hovmand, M.F., Hov, Ø. 1995: Development and Testing of a new Variable Scale Air Pollution Model - ACDEP. *Atmospheric Environment* 29: 1267 - 1290.

Hertel, O., Ambelas Skjøth, C., Frohn, L. M., Vignati, E., Frydendall, J., de Leeuw, G., Swarz, S., and Reis, S., 2002: Assessment of the Atmospheric Nitrogen and sulphur Inputs into the North Sea using a Lagrangian model. *Phys. Chem. Earth*, 27(35), 1507-1515.

Hovmand, M.F. (1979): Atmospheric Heavy-metal Deposition on Land and Sea. International Council for Exploration of the Sea. 67th Statutory Meeting in Warsaw, Poland. ICES/E:19.

Hovmand, M.F. (1980): Atmosfærisk Metalnedfald i Danmark (Licentiatrapport, 2. genoptryk). Laboratoriet for teknisk Hygiejne, DTU, Lyngby.

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

Illerup, J. B., Lyck, E., Nielsen, M., Winther, M., Mikkelsen, M. H. (2003): Annual Danish Emissions Inventory Report to UNECE. Inventories from the base year of the protocols to year 2001. The emission Inventory 2000. National Environmental Research Institute, Roskilde, Denmark, pp. 344 - Research Notes from NERI 184.

Ilyin, I. et al. (2002): Lead, Cadmium and Mercury Transboundary Pollution in 2000. MSC-E/CCC Technical Report 5/2002. Meteorological Synthesizing Centre-East, Moskva.

Kaye, G.W.C., Laby, T.H. (1959): Physical and Chemical Constants. Longmans, Green and Co, London.

Kemp, K. 2002: Trends and sources for heavy metals in urban atmosphere. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 189, 227-232.

Kemp, K., Palmgren, F. 2003: Air Quality Monitoring Programme. Annual Report for 2002. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde, 36 s. – Faglig rapport fra DMU, nr. 450.

KNMI/RIVM. 1990: Netherlands Precipitation Chemistry Network. Monitoring results 1988. - De Built, Holland: National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven and Royal Netherlands Meteorological Institute.

Matschullat, J. (1997): Trace Element Fluxes to the Baltic Sea: Problems of Input Budgets. *Ambio* Vol. 26, No 6.

Pareja, B.L., Artola, C.G., Vera, F.L. 1994: Contribution of nitrogen and phosphorus by precipitation in the drainage basin of the Santillina Reservoir (Madrid). *Environmental Geology* 23: 99 - 104.

Scharling, M. 1999: Klimagrid – Danmark, Nedbør, 10*10 km. Danmarks Meteorologiske Institut, København, 18 s. – DMI Technical Report No. 99-15.

Van den Hout, K.D. (1994): The Impact of Atmospheric Deposition of Non-Acidifying Pollutants (p 91-121). Main report of the ESQUAD project. RIVM-National Institute of Public Health and Environmental Projection (RIVM report nr. 722401003). The Netherlands.

Vestreng, V. and Klein, H. (2002): Emission data reported to UNECE/EMEP: Quality assurance and trend analysis & Presentation of WebDab, MSC-W Status Report 2002. EMEP/MSW NOTE 1/2002, Norsk Meteorologisk Institutt, Oslo.

Vestreng, V. 2003: Review and Revision. Emission data reported to CLRTAP, MSC-W Technical Report 1/03.

Woodward, W.A., Gray, H.L. 1993: Global warming and the problem of testing for trend in time series data, *Journal of Climate*, 6 : 953-962.

Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

2002

- Nr. 426: Statistisk optimering af monitoringsprogrammer på miljøområdet. Eksempler fra NOVA-2003. Af Larsen, S.E., Jensen, C. & Carstensen, J. 195 s. (elektronisk)
- Nr. 427: Air Quality Monitoring Programme. Annual Summary for 2001. By Kemp, K. & Palmgren, F. 32 pp. (electronic)

2003

- Nr. 428: Vildtbestande, jagt og jagttider i Danmark 2002. En biologisk vurdering af jagtens bæredygtighed som grundlag for jagttidsrevisionen 2003. Af Bregnballe, T. et al. 227 s. (elektronisk)
- Nr. 429: Movements of Seals from Rødsand Seal Sanctuary Monitored by Satellite Telemetry. Relative Importance of the Nysted Offshore Wind Farm Area to the Seals. By Dietz, R. et al. 44 pp. (electronic)
- Nr. 430: Undersøgelse af miljøfremmede stoffer i gylle. Af Schwærter, R.C. & Grant, R. 60 s. (elektronisk)
- Nr. 432: Metoder til miljøkonsekvensvurdering af økonomisk politik. Af Møller, F. 65 s. (elektronisk)
- Nr. 433: Luftforurening med partikler i København. En oversigt. Af Palmgren, F., Wåhlin, P. & Loft, S. 77 s. (elektronisk)
- Nr. 434: Forsøgsprojekt Døstrup Dambrug. Resultater og konklusioner. Af Fjordback, C. et al. 270 s., 150,00 kr.
- Nr. 435: Preliminary Assessment based on AQ Modelling. Ploiesti Agglomeration in Romania. Assistance to Romania on Transposition and Implementation of the EU Ambient Air Quality Directives. By Jensen, S.S. et al. 53 pp. (electronic)
- Nr. 436: Naturplanlægning - et system til tilstandsvurdering i naturområder. Af Skov, F., Buttenschøn, R. & Clemmensen, K.B. 101 s. (elektronisk)
- Nr. 437: Naturen i hverdagslivsperspektiv. En kvalitativ interviewundersøgelse af forskellige danskeres forhold til naturen. Af Læssøe, J. & Iversen, T.L. 106 s. (elektronisk)
- Nr. 438: Havterne i Grønland. Status og undersøgelser. Af Egevang, C. & Boertmann, D. 69 s. (elektronisk)
- Nr. 439: Anvendelse af genmodificerede planter. Velfærdsøkonomisk vurdering og etiske aspekter. Af Møller, F. 57 s. (elektronisk)
- Nr. 440: Thermal Animal Detection System (TADS). Development of a Method for Estimating Collision Frequency of Migrating Birds at Offshore Wind Turbines. By Desholm, M. 25 pp. (electronic)
- Nr. 441: Næringsstofbalancer på udvalgte bedrifter i Landovervågningen. Af Hansen, T.V. & Grant, R. 26s. (elektronisk)
- Nr. 442: Emissionsfaktorer og emissionsopgørelse for decentral kraftvarme. Eltra PSO projekt 3141. Kortlægning af emissioner fra decentrale kraftvarmeværker. Delrapport 6. Af Nielsen, M. & Illerup, J.B. 113 s. (elektronisk)
- Nr. 443: Miljøøkonomisk analyse af skovrejsning og braklægning som strategier til drikkevandsbeskyttelse. Af Schou, J.S. 43 s. (elektronisk)
- Nr. 444: Tungmetaller i tang og musling ved Ivittuut 2001. Af Johansen, P. & Asmund, G. 32 s. (elektronisk)
- Nr. 445: Modeller til beskrivelse af iltsvind. Analyse af data fra 2002. Af Carstensen, J. & Erichsen, A.C. 60 s. (elektronisk)
- Nr. 447: Modelanalyser af mobilitet og miljø. Slutrapport fra TRANS og AMOR II. Af Christensen, L. & Gudmundsson, H. 114 s. (elektronisk)
- Nr. 448: Newcastle Disease i vilde fugle. En gennemgang af litteraturen med henblik på at udpege mulige smittekilder for dansk fjerkræ. Af Therkildsen, O.R. 61 s. (elektronisk)
- Nr. 449: Marin recipientundersøgelse ved Thule Air Base 2002. Af Glahder, C.M. et al. 143 s. (elektronisk)
- Nr. 450: Air Quality Monitoring Programme. Annual Summary for 2002. By Kemp, K. & Palmgren, F. 36 pp. (electronic)
- Nr. 451: Effekter på havbunden ved passage af højhastighedsfærger. Af Dahl, K. & Kofoed-Hansen, H. 33 s. (elektronisk)
- Nr. 452: Vingeindsamling fra jagtsæsonen 2002/03 i Danmark. Wing Survey from the 2002/03 Hunting Season in Denmark. Af Clausager, I. 66 s.
- Nr. 453: Tålegrænser for kvælstof for Idom Hede, Ringkøbing Amt. Af Nielsen, K.E. & Bak, J.L. 48 s. (elektronisk)
- Nr. 454: Naturintegration i Vandmiljøplan III. Beskrivelse af tiltag der, ud over at mindske tilførsel af næringsstoffer fra landbrugsdrift til vandområder, også på anden vis kan øge akvatiske og terrestriske naturværdier. Af Andersen, J.M. et al. 67 s. (elektronisk)
- Nr. 455: Kvantificering af næringsstoffers transport fra kilde til recipient samt effekt i vandmiljøet. Modeltyper og deres anvendelse illustreret ved eksempler. Nielsen, K. et al. 114 s. (elektronisk)
- Nr. 456: Opgørelse af skadevirkninger på bundfaunaen efter iltsvindet i 2002 i de indre danske farvande. Af Hansen, J.L.S. & Josefson, A.B. 32 s. (elektronisk)
- Nr. 457: Kriterier for gunstig bevaringsstatus. Naturtyper og arter omfattet af EF-habitatdirektivet & fugle omfattet af EF-fuglebeskyttelsesdirektivet. Af Søgaard, B. et al. 2. udg. 460 s. (elektronisk)
- Nr. 458: Udviklingen i Vest Stadil Fjord 2001-2002. Af Søndergaard, M. et al. 25 s. (elektronisk)
- Nr. 459: Miljøøkonomiske beregningspriser. Forprojekt. Af Andersen, M.S. & Strange, N. 88 s. (elektronisk)
- Nr. 460: Aerosols in Danish Air (AIDA). Mid-term report 2000-2002. By Palmgren, F. et al. 92 pp. (electronic)

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:

URL: <http://www.dmu.dk>

Danmarks Miljøundersøgelser
Frederiksborgvej 399
Postboks 358
4000 Roskilde
Tlf.: 46 30 12 00
Fax: 46 30 11 14

*Direktion
Personale- og Økonomisekretariat
Forsknings- og Udviklingssektion
Afd. for Systemanalyse
Afd. for Atmosfærisk Miljø
Afd. for Marin Økologi
Afd. for Miljøkemi og Mikrobiologi
Afd. for Arktisk Miljø
Projektchef for kvalitets- og analyseområdet*

Danmarks Miljøundersøgelser
Vejløvej 25
Postboks 314
8600 Silkeborg
Tlf.: 89 20 14 00
Fax: 89 20 14 14

*Overvågningssektionen
Afd. for Terrestrisk Økologi
Afd. for Ferskvandsøkologi
Projektchef for det akvatiske område*

Danmarks Miljøundersøgelser
Grenåvej 12-14, Kalø
8410 Rønde
Tlf.: 89 20 17 00
Fax: 89 20 15 15

*Afd. for Landskabsøkologi
Afd. for Kystzoneøkologi*

Publikationer:

DMU udgiver faglige rapporter, tekniske anvisninger, temarapporter, samt årsberetninger. Et katalog over DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter er tilgængeligt via World Wide Web. I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer.

Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

ISBN 87-7772-767-3
ISSN 1600-0048