

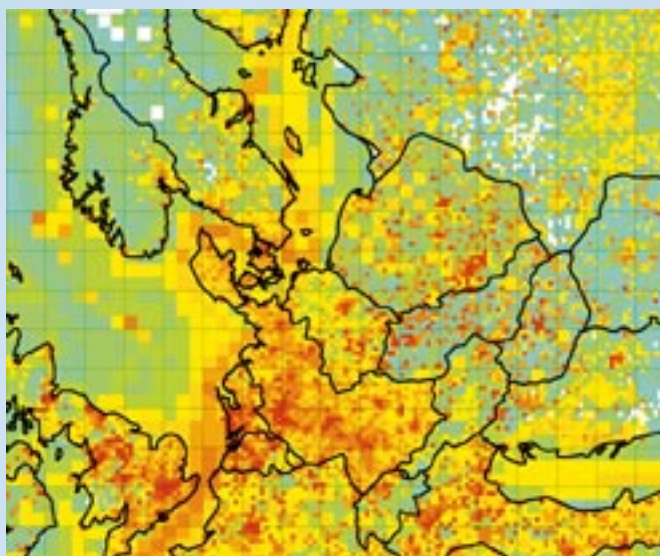


Danmarks Miljøundersøgelser  
Miljøministeriet

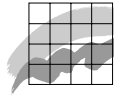
NOVA 2003

# Atmosfærisk deposition 2000

*Faglig rapport fra DMU, nr. 374*



*[Tom side]*



Danmarks Miljøundersøgelser  
Miljøministeriet

---

NOVA 2003

# Atmosfærisk deposition 2000

*Faglig rapport fra DMU, nr. 374  
2001*

*Thomas Ellermann*

*Ole Hertel*

*Mads F. Hovmand*

*Kåre Kemp*

*Carsten Ambelas Skjøth*

Afdeling for Atmosfærisk Miljø

# Datablad

Titel:	Atmosfærisk deposition 2000
Undertitel:	NOVA 2003
Forfattere: Afdeling:	Thomas Ellermann, Ole Hertel, Mads F. Hovmand, Kåre Kemp og Carsten A. Skjøth Afdeling for Atmosfærisk Miljø
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 374
Udgiver:	Miljøministeriet Danmarks Miljøundersøgelser©
URL:	<a href="http://www.dmu.dk">http://www.dmu.dk</a>
Udgivelsestidspunkt:	December 2001
Faglig kommentering:	Niels Zeuthen Heidam
Feltundersøgelser, og laboratoriemålinger:	H. Ahleson, L.R. Christensen, T. Ellermann, L. Grundahl, B.V. Hansen, A. Egeløv M. Hildan, M.F. Hovmand, T. Rasmussen, J. Riedel, L. Stausgaard, B. Thomsen, C. Monies, H.W. Madsen, M. Jansen.
ETB og EDB-grafisk:	Anne Nymann, Ole Hertel, Thomas Ellermann, Kåre Kemp, Carsten A. Skjøth, Mads F. Hovmand.
Modelberegninger:	Ole Hertel, Carsten A. Skjøth, Jan Frydendall
Bedes citeret:	Ellermann, T., Hertel, O., Hovmand, M.F., Kemp, K. & Skjøth, C.A. 2001: Atmosfærisk deposition 2000. NOVA 2003. Danmarks Miljøundersøgelser. 88 s. – Faglig rapport fra DMU, nr. 374. <a href="http://faglige-rapporter.dmu.dk">http://faglige-rapporter.dmu.dk</a>
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.
Sammenfatning:	Kvælstofdepositionen til danske havområder, fjorde, vige og bugte er for 2000 blevet beregnet til 140 ktøns N, hvilket er ca. 20 % højere end for 1999. Tilsvarende er depositionen til landområderne beregnet til 92 ktøns N, hvilket svarer til deposition for 1999. Den primære årsag til den højere deposition for 1999 og 2000, i forhold til tidligere år, er ændringer i beregningsmetoden. Udviklingstendenserne i perioden 1989-2000 er for den samlede kvælstofdeposition mindre markant end tidligere rapporteret. Depositionen af svovlforbindelser til danske landområder er for 2000 estimeret til ca. 25 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 2000 adskiller sig ikke væsentligt fra de 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.
Emneord:	Atmosfærisk deposition, tørdeposition, våddeposition, kvælstofforbindelser, kvælstoftilførsel til hav og fjorde, bidrag fra danske emissionskilder.
Redaktionen afsluttet:	November 2001
Finansiell støtte:	Ingen
ISBN: ISSN (elektronisk):	87-7772-640-5 1600-0048
Sideantal:	88 sider
Internet-version:	Rapporten findes kun som PDF-fil på DMU's hjemmeside <a href="http://faglige-rapporter.dmu.dk">http://faglige-rapporter.dmu.dk</a>
Supplerende oplysninger:	Forsidebillede: Svovldioxidemissioner for områder omkring Danmark opgjort for 1999. Emissionsdata inkluderer skibsemissioner.

# Indhold

**Forord 5**

**Sammenfatning 7**

## **1 Indledning 13**

- 1.1 Overvågningsprogrammet 13
- 1.2 Vejret i 2000 19
- 1.3 Årets rapport 21

## **2 Atmosfærisk deposition af kvælstof 23**

- 2.1 Våddepositions målinger på målestationerne 24
- 2.2 Bestemmelse af tørdeposition ved målestationerne 27
- 2.3 Samlet deposition ved målestationerne 35
- 2.4 ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultaterne 36
- 2.5 Deposition til havområderne 38
- 2.6 Deposition til landområder 41
- 2.7 Diskussion 43

## **3 Atmosfærisk deposition af fosfor 49**

## **4 Atmosfærisk deposition af svovl 53**

- 4.1 Vådeposition af sulfat 53
- 4.2 Bestemmelse af tørdepositionen ved målestationerne 56
- 4.3 Samlet deposition ved målestationerne 62
- 4.4 ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultater 62
- 4.5 Deposition til landområder 64
- 4.6 Diskussion og konklusion 65

## **5 Tungmetaldeposition 69**

- 5.1 Deposition 69
- 5.2 Partikelkoncentrationer 71
- 5.3 Udviklingen i den atmosfæriske deposition 71
- 5.4 Diskussion 73

**Referencer 75**

**English summary 79**

*[Tom side]*

# 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 næringssalte. 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 Miljø- og Energiministeriet til opgave at forbedre og styrke det faglige grundlag for de miljøpolitiske prioriteringer og beslutninger. En væsentlig del af denne opgave er overvågning af miljø og natur. Det er derfor et naturligt led i Danmarks Miljøundersøgelsers opgave at forestå den landsdækkende rapportering af overvågningsprogrammet inden for områderne: ferske vande, marine områder, landovervågning og atmosfæren.

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

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

Rapporten "Marine områder 2000. Miljøtilstand og udvikling" er baseret på amtskommunale data og rapporter af 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 Geologiske Undersøgelser.

Endelig er rapporten "Atmosfærisk deposition 2000" baseret på Danmarks Miljøundersøgelsers overvågning af luftkvaliteten i Danmark.





# Sammenfatning

Denne rapport sammenfatter de vigtigste konklusioner fra dette års rapportering af 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 år 2000.

Igen i 2000 blev koncentrationer og depositioner bestemt 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 samt bidrag fra skibsemissioner

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 med ACDEP er for år 2000 blevet opdateret på emissionsområdet, hvor implementering af de nye emissionsopgørelser for bl.a. skibstrafik er et af de vigtige nye tiltag. Konsekvenserne af disse ændringer diskuteres i det følgende.

## Forsurende og eutrofierende kvælstofforbindelser

For 2000 viser modelberegningerne, at den samlede kvælstofdeposition til de danske farvande, fjorde, vige og bugte varierer fra 0,9 til 1,9 ton N/km<sup>2</sup> med et gennemsnit på omkring 1,3 ton N/km<sup>2</sup> (se Figur 2.10). Dette giver en samlet kvælstofdeposition til de danske farvandsområder på 140 ktons N, hvilket er den største kvælstofdeposition, som hidtil er blevet rapporteret og ca. 20% højere end rapporteret for 1999 (Ellermann et al. 2000). For begge år viser de nyeste beregninger en tydeligt højere deposition til de danske farvande end hidtil rapporteret.

*Kvælstofdeposition til farvande*

*Opdatering af model*

Det er vigtigt at bemærke, at de høje depositionstal for 1999 og 2000 ikke skyldes, at der er sket en markant stigning af kvælstofdepositionen i løbet af de seneste to år. Årsagen er, at ACDEP-modellen er blevet opdateret. I 1999 var vi tvunget til at indføre en ny type meteorologiske input data og disse har resulteret i, at den beregnede våddeposition generelt er blevet højere. De nu anvendte meteorologiske data fra DMU's Eta-model har større geografisk og tidslig opløsning,

hvilket for årene 1999 og 2000 har medført bedre overenstemmelse mellem modelberegningerne og målingerne end tilfældet for de tidligere beregninger for perioden 1989-1998, hvor meteorologiske data fra EMEP anvendtes. For nuværende vurderes det, at en samlet kvælstofdeposition til de danske farvande på 120-140 ktøns N pr. år er det bedste estimat for den samlede kvælstofdeposition til de danske farvande, som indtil videre kan gives. Det skal imidlertid bemærkes, at de meteorologiske data fra Eta-modellen kun er til rådighed for 1999 og 2000, og at to beregningsår er for lidt til at lave en grundig vurdering af effekten af de nye meteorologiske data fra Eta-modellen i forhold til data fra EMEP.

#### *2000 i forhold til 1999*

Kvælstofdepositionen i år 2000 er beregnet til at være 20% højere end for 1999 (begge med Eta-meteorologi og inklusiv skibsemissioner). Forskellen på kvælstofdepositionen til de danske farvande er beregnet til 20%. Årsagen til denne stigning er dels højere nedbørsmængder over Nordsøen, der grundet det store areal bidrager med ca. 50% af den samlede deposition til de danske farvande, og dels højere kvælstofkoncentrationer i nedbøren. Denne forklaring underbygges af målingerne, som viser en svag stigning i våddepositionen fra 1999 til 2000 på trods af, at nedbørsmængden er lidt mindre i 2000 end 1999.

Deposition opdelt på de forskellige danske farvandsområder kan ses i Tabel 2.10. En mere detaljeret opgørelse inkluderende fjorde, vige og bugte vil senere blive tilgængelig på internettet. Depositionen er størst til fjorde og kystnære områder. Endvidere ses der for 2000 en høj deposition til den nordlige del af Nordsøen og den nordvestlige del af Skagerrak, hvilket primært skyldes høje nedbørsmængder i disse områder. For 2000 ses, i modsætning til tidligere år, ingen markant nord-syd-gående gradient. Kvælstofdepositionen til de danske farvande fordeles med 80% tilført som våddeposition og 20% som tørdeposition.

#### *Kvælstofdeposition til landområder*

Kvælstofdepositionen til landområderne ligger mellem 1,3 og 2,7 ton N/km<sup>2</sup>, med højest deposition i Jylland og med lavest deposition i den østlige del af landet. For landet som helhed beregnes en kvælstofdeposition på 92 ktøns N, hvilket svarer til depositionerne i 1999. Variationen i depositionen skyldes fordelingen af nedbør, forskelle i afstand til områder med høje emissioner i den nordlige del af det europæiske kontinent og intensitet af husdyrbrug og dermed ammoniak-emissionen på mere lokal skala. Depositionen pr. areal-enhed er generelt højere til land end til vand, hvilket primært skyldes deposition af ammoniak fra lokale landbrug og større deposition af kvælstofdioxid til landoverflader end til vandoverflader.

#### *Landområder + farvande*

Den samlede deposition af kvælstof til danske landområder og farvande i 2000 bliver sammenlagt 230 ktøns N, hvilket betyder, at depositionen er af samme størrelse som emissionen. For 1999 er den samlede emission af kvælstof estimeret til 143 ktøns N (Illerup et al. 2001). Der er derfor en betydelig netto import af kvælstof til Danmark.

#### *Sæsonvariation i år 2000*

For år 2000 ses store variationer i kvælstofdepositionen for de enkelte måneder ligesom der er stor variation mellem sæsonvariationen for

de forskellige målestationer. Generelt gælder dog for 2000, at depositionerne er højest i forårsmånederne og lavest i vintermånederne, samt juli, som var en meget tør måned. Billedet af de gennemsnitlige sæsonvariationer for hele overvågningsperioden 1989-2000, har ikke ændret sig siden sidste års rapportering (Ellermann et al. 2000).

#### *Kilder til kvælstofdeposition*

Modelberegningerne viser, at den atmosfæriske deposition af kvælstof til danske farvande i 2000 stammer stort set ligeligt fra landbrug (ca. 40%) og forbrændingsprocesser (ca. 60%). For områder tæt på landbrug ses dog et lidt højere bidrag fra landbruget. Således bidrager landbrugskilder med godt 60% af depositionen til Limfjorden og godt 50% 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 50-65% for deposition til vandoverflader ved kyster og til 41-63% for deposition til en gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst).

#### *Danske bidrag*

Af den samlede deposition til farvandene bidrager danske kilder med 20% til Kattegat og 7% 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 11% af den atmosfæriske kvælstoftilførsel til de danske farvande i år 2000. For depositionen til landområderne udgør de lokale danske kilder i gennemsnit 7%, hvilket er i samme størrelsesorden, som for farvandene. For depositionerne til landområderne vil der være store lokale variationer grundet bidragene fra de enkelte gårde.

#### *Langtransport*

Langt hovedparten (80-90%) af kvælstofdepositionen i Danmark stammer altså fra udlandet, hvilket hænger sammen med at kvælstof-forbindelserne kan transporteres over store afstande med luften. For Danmark vides at den største del af luftforureningen langtransporteres til Danmark fra den nordlige del af det europæiske kontinent, hvor emissionerne fra både landbrug og forbrændingsprocesser er høje.

#### *Skibsemissioner*

For første gang har det været muligt at inkludere emissionerne fra skibe i modelberegningerne. Resultaterne for 1999 og 2000 viser, at emissioner af kvælstofoxider fra skibstrafik kun udgør omkring 7% af den samlede deposition. Dette er umiddelbart mindre end forventet på basis af, at emissionerne fra skibstrafik er betragtelige sammenlignet med de danske emissioner.

#### *Udviklingstendenser for den samlede kvælstofdeposition*

Både modelberegningerne og målingerne på målestationerne viser, at kvælstofdepositionen i år 2000 ligger over niveauet for 1999. Dette har for våddepositionen betydet, at udviklingstendenserne for perioden 1989-2000 er mindre markante end tidligere rapporteret. Der er således for våddeposition af nitrat ikke længere en tendens til et fald, og faldet i våddepositionen af ammonium er mindre markant end tidligere. Endvidere er det kun ændringerne af våddepositionen på en enkelt målestation, som er statistisk signifikant.

### *Ændringer i samlet deposition*

For den samlede deposition af kvælstof – summen af våddeposition og tørdeposition – vurderes derfor, at der ikke er sket betydelige ændringer i perioden 1989-2000. Årsagen hertil er formentligt ikke, at ændringerne i emissionerne ikke har haft en effekt (se nedenfor), men at to faktorer har modvirket et fald i depositionerne. Den ene faktor er ændringerne 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 stigning i nedbørsmængderne i løbet af perioden 1989-2000. 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.

### *Lokale ændringer*

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, hvor der er målt en signifikant reduktion i ammoniakkoncentrationen på 27% i perioden 1989-2000. Denne betydelige reduktion i ammoniakkoncentrationen forventes at medføre et fald i tørdepositionen af ammoniak, der for Tange beregnes at udgøre lidt over en trediedel af den samlede deposition.

### *Udviklingstendenser for koncentration*

Ændringerne i luftkoncentrationerne af kvælstofforbindelserne på målestationerne viser samme billede, som ved tidligere rapporter:

- For NH<sub>x</sub> (summen af gasformig ammoniak og partikelbundet ammonium) måles signifikante fald på alle målestationer på 26-38% i løbet af perioden 1989-2000. Af dette fald udgøres hovedparten af partikulært bundet ammonium, der i samme periode er faldet med 35-41% på alle målestationerne. For ammoniak varierer billedet meget fra målestation til målestation. Ved Tange observeres et statistisk signifikant fald på 27% i løbet af perioden, mens ændringerne på de øvrige målestationer er mindre og ikke statistisk signifikante.
- For årsmiddelkoncentrationen af sum-nitrat observeres signifikante fald på alle målestationer. Faldet ligger på 17-29 % for perioden 1989-1999.
- For kvælstofdioxid ses på basis af de nuværende tidsserier ingen udviklingstendens for perioden 1989-2000. 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 formentligt for landet som helhed. Ændringerne i koncentrationerne skyldes faldet i emissionerne af ammoniak og kvælstofilter i den nordlige del af det europæiske kontinent. Da lokale danske kilder også påvirker koncentrationsniveauerne har reduktionen i emissionen i Danmark også betydning.

<i>Ammoniak</i>	Når der ikke er observeret ændringer for ammoniak skyldes dette formentligt enten en effekt af den kraftige reduktion af svovlemissionerne (se Afsnit 2.7), eller at de lokale forhold ved DMU's målestationer ikke afspejler det generelle billede for hele Danmark.
<i>Usikkerhed på beregningerne</i>	Usikkerheden på beregning af deposition af kvælstof til de danske land- og vandområder er meget svær at bestemme. Med udgangspunkt i sammenligning mellem modelberegningerne og målingerne 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%).
<i>Fosfordeposition og udviklingstendenser</i>	<p><b>Fosfordeposition</b></p> <p>Det estimeres, at den uorganiske fosfordeposition til de Indre Danske Farvande (areal 31.500 km<sup>2</sup>) er på ca. 255 tons P i 2000. Dette estimat angiver en øvre grænse og er fremkommet ud fra en vurdering af, at der ikke er sket ændringer i fosfordepositionen fra atmosfæren i forhold til de sidste år. Denne vurdering støttes af måling af luftens indhold af partikulært bundet fosfor, semikvantitativ bestemmelse af våddepositionen og af målinger udført af Fyns Amt (Bendixen og Krüger 2001).</p>
<i>Svovldeposition</i>	<p><b>Deposition af forsurende svovlforbindelser</b></p> <p>For svovlforbindelserne er der for år 2000 beregnet en samlet deposition til en gennemsnitlig landoverflade på 0,8-1,0 tons S/km<sup>2</sup>, hvilket resulterer i en samlet deposition til de danske landområder på ca. 40.000 tons. Imidlertid er modellens beregninger væsentligt overestimerede og et realistisk bud på den samlede svovldeposition til danske landområder vurderes derfor til ca. 25.000 tons S. Tallet kan sammenlignes med de danske atmosfæriske svovlemissioner på ca. 28.000 tons S (reference). På basis af modelberegningerne ses en meget jævn fordeling over landet. Dog ses høje koncentrationer ved de store byer og i områder med meget nedbør. Den jævne fordeling skyldes, at det i ACDEP på nuværende tidspunkt ikke er muligt at inkludere bidrag fra sulfat stammende fra havsalt.</p>
<i>Sulfat fra havsalt</i>	Hovedparten af depositionen udgøres af våddeposition af sulfat (66-86%), hvoraf 10-40% stammer naturligt fra havsalt. Størst bidrag af sulfat fra havsalt ses i den vestlige del af Jylland pga. kort afstand til Nordsøen, mens sulfat fra havsalt kun udgør 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. 10% af svovldepositionen stammer fra danske kilder. Lige som for kvælstof er der

ved beregningerne i dette år blevet inddraget emissioner fra skibstrafik, der emitterer betydelige mængder svovl. Disse bidrager med gennemsnitligt ca. 14% af den samlede svovldeposition i Danmark.

#### *Udviklingstendenser*

Udviklingstendenserne for svovldepositionen er langt klarere end for kvælstofdepositionen. For perioden 1989-2000 ses for alle målestationerne signifikante og kraftige fald af våddeposition af sulfat, og koncentrationer af svovldioxid og partikulært bundet sulfat. Reduktionen af den samlede svovldeposition estimeres til at være ca. 50% baseret på reduktionerne i våddepositionen, der udgør den største del af den samlede deposition. Årsagen til de store reduktioner er uden tvivl de store fald i emissionerne af svovldioxid i Danmark og den nordlige del af det europæiske kontinent.

#### *Usikkerhed på beregningerne*

Som for kvælstof skønnes usikkerheden på beregningerne til at være betydelige. På basis af sammenligning mellem depositionerne bestemt med ACDEP og målingerne ved målestationerne vurderes, at ACDEP overestimerer svovldepositionen med op til 80% og det estimeres, at modelberegningerne kan være usikre med op til en faktor 2.

#### **Tungmetaldeposition**

I 2000 var den gennemsnitlige deposition for det danske baggrundsområde for stofferne Cr = 0,13, Ni = 0,17, Cu = 0,7, Zn = 7,5, As = 0,14, Cd = 0,04 og Pb = 1,1. (enhed mg/(m<sup>2</sup>\*år)).

#### *Koncentration*

Den gennemsnitlige koncentration af partikulært bundet tungmetal (enhed ng/m<sup>3</sup>) var for 2000: Cr = 0,7, Mn = 3,5, Fe = 97, Ni = 1,4, Cu = 1,9, Zn = 14, As = 0,6, Cd = 0,3 og Pb = 6,9.

#### *Trends*

Udviklingen i depositionen og i det atmosfæriske koncentrationsniveau af tungmetaller har for perioden 1990 til 2000 været stadig faldende. Nedgangen i tungmetalniveauerne har været mellem en faktor to og en faktor tre, størst nedgang er målt for stofferne Pb og Cd.

#### *Deposition til farvande*

For 2000 er tungmetaldepositionen på de Indre Danske Farvande med et samlet areal på 31.500 km<sup>2</sup> estimeret til : Cr = 4 tons, Ni = 5 tons, Cu = 27 tons, Zn = 247 tons, As = 5 tons, Cd = 1,4 tons og Pb = 37 tons. Estimerterne er baseret på målinger fra tre kystnære stationer. Usikkerhederne på depositionsverdierne for de enkelte tungmetaller er omkring 30 %. Sammenlignes med værdier for landbaserede udledninger af tungmetaller, er det atmosfæriske bidrag af samme størrelsesorden som disse og i nogle tilfælde større.

# 1 Indledning

## NOVA - BOP

Årets rapportering præsenterer resultater fra atmosfæredelen af det Nationale Overvågningsprogram for Vandmiljøet (NOVA 2003) for 2000 og viser resultater fra bestemmelse af luftkoncentrationer og depositions-mængder 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 1989-2000, hvor Vandmiljøplanens Overvågningsprogram og NOVA 2003 har været i funktion. Endvidere fremlægges resultater fra modelberegninger af depositions-mængder for 2000. 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 mere detaljeret gennemgang af måle- og analysemetoder samt modelopbygning og beregnings-procedure er givet i Ellermann et al. (1996) og Ellermann et al. (2000). Herefter gives en kort opsummering af de danske meteorologiske forhold i år 2000, idet disse spiller en afgørende rolle for niveauer og depositioner af luftforureningskomponenter. Endelig afsluttes indledningen med en kort gennemgang af rapportens opbygning.

## 1.1 Overvågningsprogrammet

### Formål og strategi

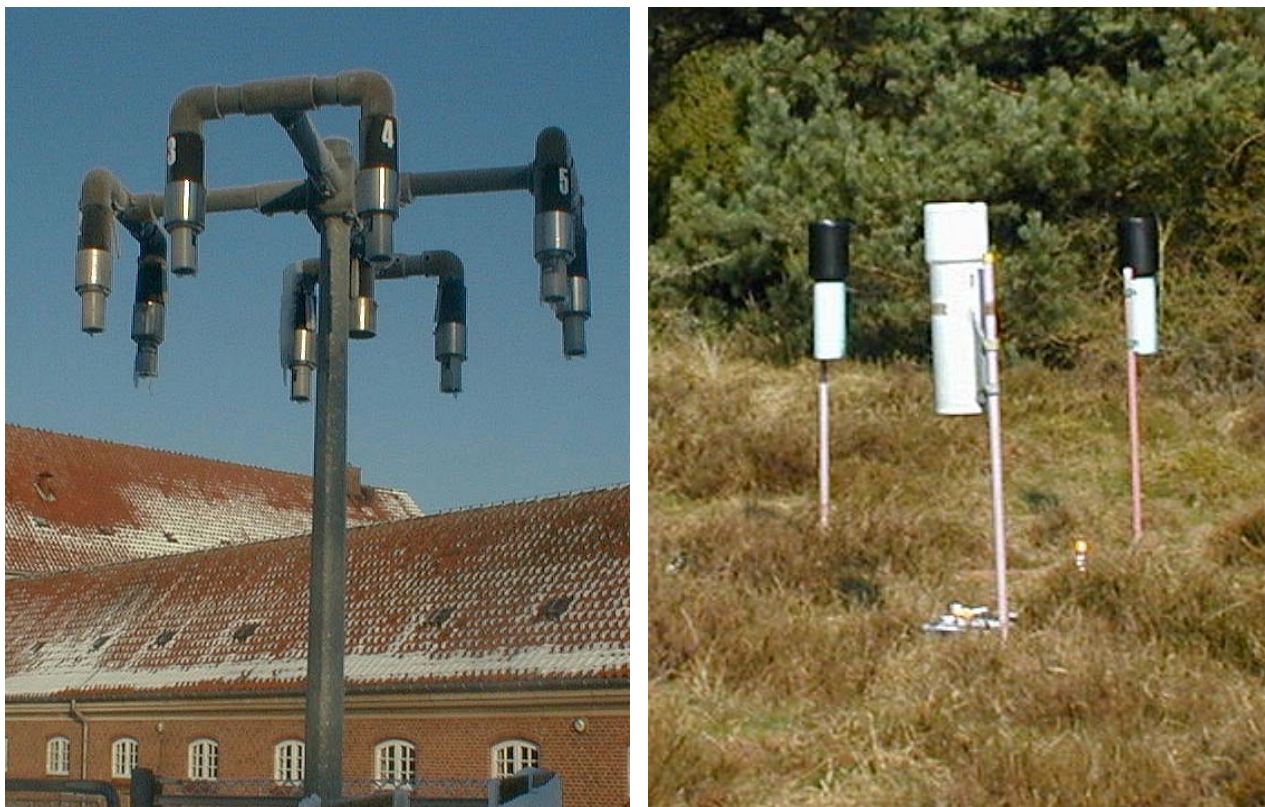
Formålet med BOP er dels at beskrive luftforureningen over danske land- og havområder, dels at bestemme den atmosfæriske tilførsel af eutrofierende, forsurende og miljøskadelige stoffer til danske økosystemer. Det er hensigten med overvågningsprogrammet, at det skal være landsdækkende, kontinuert og 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, idet det er hensigten at give vurderinger af luftforureningen på regionalt niveau, således at målinger og modelberegningerne ikke afspejler meget lokale kilder, men mere er udtryk for de generelle niveauer i regionen.

### 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 2000 omfattede målenettet i BOP 10 målestationer (se Figur 1.2) fordelt over det danske baggrundsområde og opdelt på seks hovedstationer, tre nedbørsstationer, samt en udviklingsstation. Siden 1999 er der ikke foretaget nævneværdige ændringer i måleprogrammet, udover at målestationen ved Lindet er blevet genopbygget efter ødelæggelserne i forbindelse med orkanen i december 1999.



Figur 1.1 Eksempler på udstyr på målestationerne. Til venstre: Filterpackopsamler til opsamling af luftprøver. Filterpackopsamleren består af en filterholder (for enden af hver af de otte arme) indeholdende fire filtre, som luften suges igennem. Luftforureningskomponenterne opsamles derved på de fire filtre. 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 skruet på forenden af tragten. Opsamlingsflasken er placeret i et rør for at beskytte mod solens lys.

## Måleprogrammet

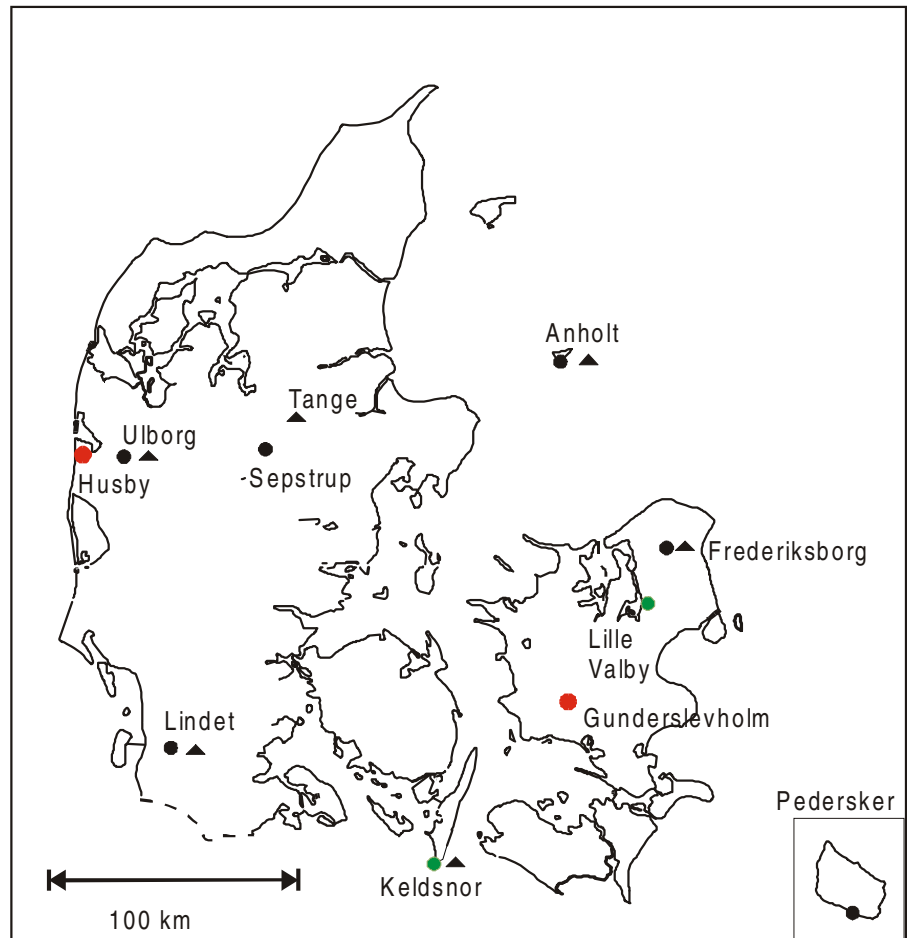
Placeringen af målestationerne samt en beskrivelse af lokaliteten ved målestationerne fremgår af Figur 1.2 og Tabel 1.1. På hovedstationerne måles:

- 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 salpetersyre) samt svovldioxid
- indholdet af partikulært bundet fosfor og en række udvalgte tungmetaller.



De tre nedbørstationer er lidt forskelligt opbygget, idet der ved Pedersker måles våddeposition af alle komponenter, mens der ved Husby og Gunderslevholm kun indgår data for bestemmelse af våddeposition af tungmetaller. Ved Lille Valby måles våddeposition og koncentration af kvælstofdioxid (i forbindelse med det Landsdækkende Måleprogram for byer). På målestationen ved Lille Valby foretages endvidere forskellige undersøgelser til dokumentation af målemetoder.

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 (undtaget Lille Valby).



### Våddeposition

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 luftforureningskomponenterne. Nedbørsprøverne analyseres efterfølgende i laboratoriet på DMU-ATMI bl.a. for 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. fugleklatter (se Kapitel 3).

### Våddeposition af tungmetaller

For at kunne bestemme våddepositionen af tungmetaller er det nødvendigt at konservere nedbørsprøverne 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 fire 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. Bemærk at filterpackmetoden ikke giver nogen fuldstændig separation af salpetersyre og partikulært nitrat, og derfor rapporteres i stedet 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 2000. Den geografiske placering er angivet i UTM-32-kordinater (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-kordinater (km Ø, km N)	Landskabstype	“Lokale” kilder	Prøvetagere <sup>A</sup>			Oprettelsestidspunkt
Ulborg	465, 6239	skov	få	nedb.,	metal	luftp. <sup>E</sup>	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. <sup>D</sup>	88.09.15
Keldsnor <sup>C</sup>	611, 6066	kyst, skov	landbrug	nedb.,		luftp. <sup>D</sup>	78.10.01
Frederiksborg	709, 6206	skov	Hillerød by	nedb.,	metal,	luftp. <sup>D</sup>	85.05.23
Lille Valby <sup>D</sup>	696, 6177	mark	landbrug	nedb.,		luftp. <sup>D</sup>	96.01.01
Pedersker	880, 6113	kyst	få	nedb.,	metal		89.06.06
Gunderslevholm	665, 6135	skov	få		metal		75.01.01
Husby	447, 6239	kyst	få		metal		88.06.01

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

B. Suppleret med NO<sub>2</sub>-opsamler.

C. Består af tætplacerede målestationer ved sydspidsen af Langeland.

D. Suppleret med monitor til måling af kvælstofdioxid

### NO<sub>2</sub>-målingerne

Kvælstofdioxid (NO<sub>2</sub>) målingerne foretages på døgnbasis med NO<sub>2</sub>-opsamlere (findes kun på Anholt) og NO<sub>x</sub>-monitorer. En NO<sub>2</sub>-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, Frederiksborg, Lille Valby og Keldsnor i forbindelse med Ionbalanceprogrammet og 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. Dette drejer sig om følgende tre programmer:

- Det Europæiske Monitorings- og Evalueringsprogram (EMEP), som fokuserer på den grænseoverskridende luftforurening i Europa.
- Luftmonitoring under Oslo-Paris-Kommissionen (OSPAR) til overvågning af luftforureningens belastning af Nordsøen.
- Luftmonitoring under Helsinki-Kommissionen (HELCOM) til overvågning af luftforureningens belastning af Østersøen.

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

#### Andre danske programmer

Endvidere indgår en række af målestationerne i Ionbalanceprogrammet (koordineret af Mads F. Hovmand, DMU-ATMI), som er en del af Overvågningsprogram for skov og naturlokaliteter ledet af Forskningscenter for Skov og Land. 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 metoder (opsamling inklusiv analyse), som blev akkrediteret i 1999.

	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, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr, Zn.

#### Akkreditering

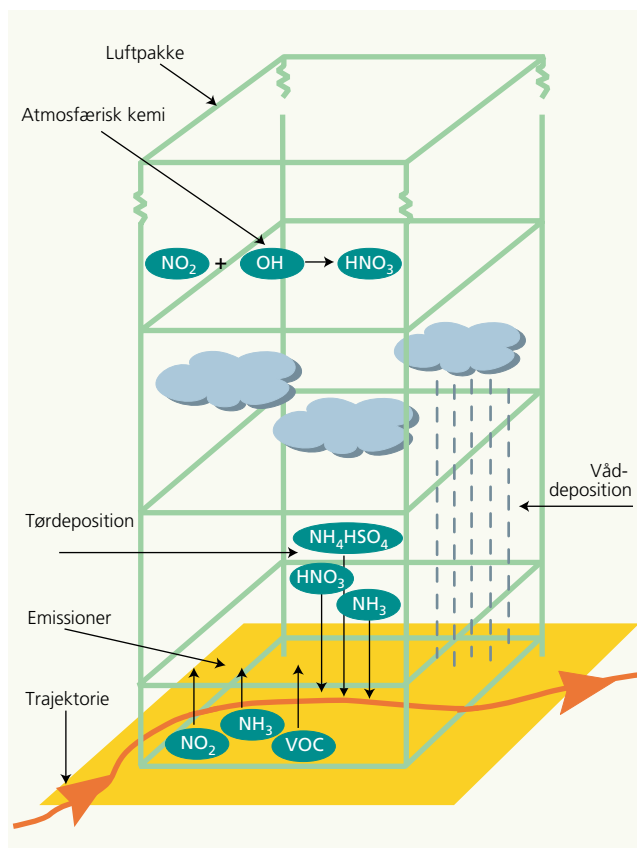
For at sikre høj kvalitet af overvågningsprogrammet har DMU-ATMI igennem de seneste år arbejdet hen mod en akkreditering af samtlige prøveopsamlinger og analyser. I 1999 blev DMU-ATMI således akkrediteret under EN45001 til at foretage akkrediterede opsamlinger og analyser for en stor del af de komponenter, der måles i forbindelse med NOVA 2003 (se Tabel 1.2). Data fra deltagelse i præstations-

prøvninger m.m. bliver præsenteret andetsteds i forbindelse med den løbende kontrol af akkreditering og er derfor ikke medtaget i denne årsrapport.

### ACDEP-modellen

Modelberegninger af luftkoncentrationer og depositioner foretages inden for BOP med DMU-ATMI's model 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 vha. såkaldte receptorpunkter (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, tør- og våddepositions mængder til nettet af gitterfelter. Gitterfelterne dækker de danske hav- og fjordområder samt landområder. For samtlige receptorpunkter udregnes trajektorier 4 gange i døgnet. Alt i alt foretages beregninger af lidt over 340.000 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).

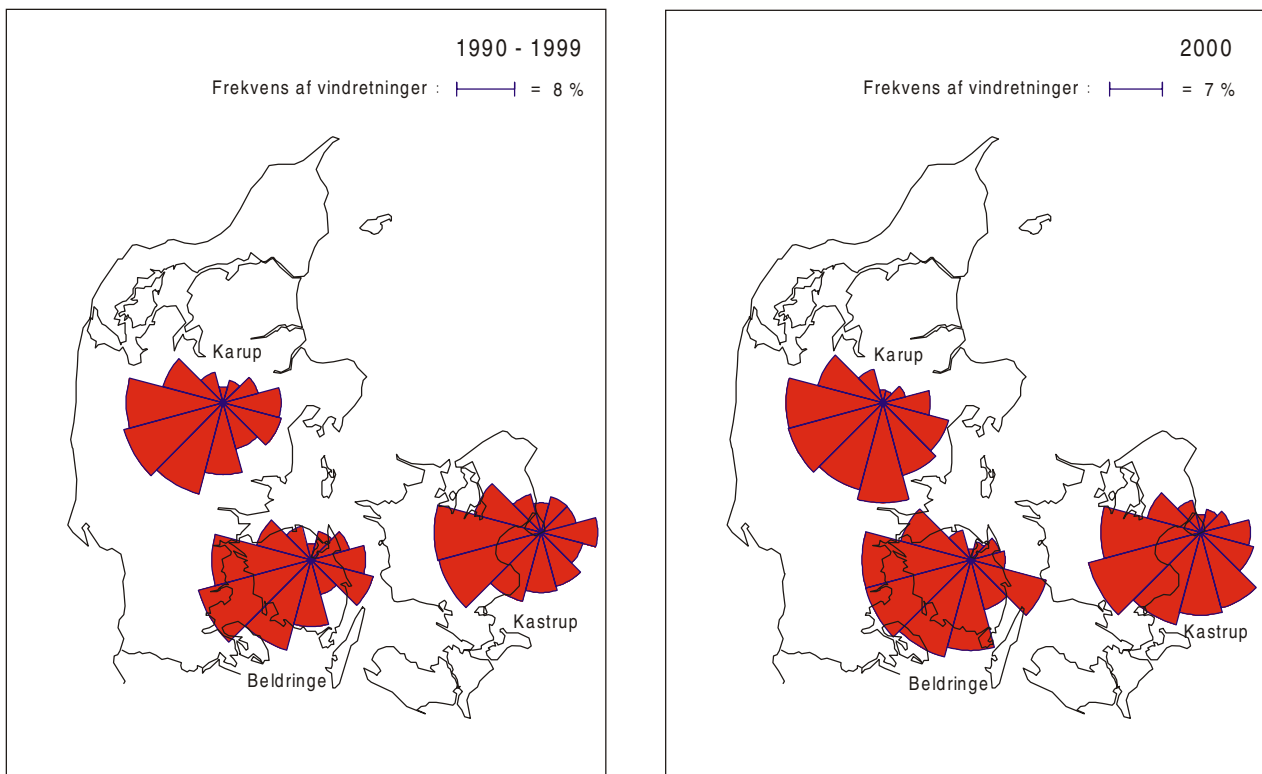
EMEP (Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe) fremstiller ikke længere de meteorologiske datasæt, som tidligere (perioden 1989-1998) er anvendt som basis for modelberegningerne. Derfor er beregningerne for 1999 og 2000 udført med 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 opløsning end de tidligere anvendte EMEP-data. I forhold til beregningerne for 1999 er der endvidere foretaget en opdatering af emissionsopgørelsen som ligger til grund for beregningerne. Beregningerne er nu baseret på en detaljeret opgørelse på 16,67 km x 16,67 km for hele Europa (U. Schwarz, personlig meddelelse 1999), hvor der tidligere kun blev anvendt en detaljeret opgørelse for Danmark og omkringliggende områder. Den nye opgørelse omfatter endvidere emissioner fra skibstrafik udarbejdet af EMEP, som ikke tidligere indgik i opgørelserne. Disse emissioner udgør en meget væsentlig kilde til især svovl- og kvælstofoxidemissionerne i Europa og fører til højere svovl- og kvælstofdepositioner.

## **1.2 Vejret i 2000**

Da de meteorologiske forhold spiller en afgørende rolle for niveauer og depositioner af luftforureningskomponenterne opsummeres her nogle nøgletal for de mest relevante meteorologiske forhold i 2000.

### *Vindretning*

En af de vigtigste parametre for niveauerne af luftforurening er vinden, som bestemmer hvor luftmasserne kommer fra. 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 2000 har været mere præget af sydvestlig til sydlig vindretning end gældende for resten af perioden 1989-1999, hvilket kunne indikere større transport af luftforurening til Danmark fra den nordlige del af det europæiske kontinent. Bemærk dog at vindretningen i Danmark kun giver 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.

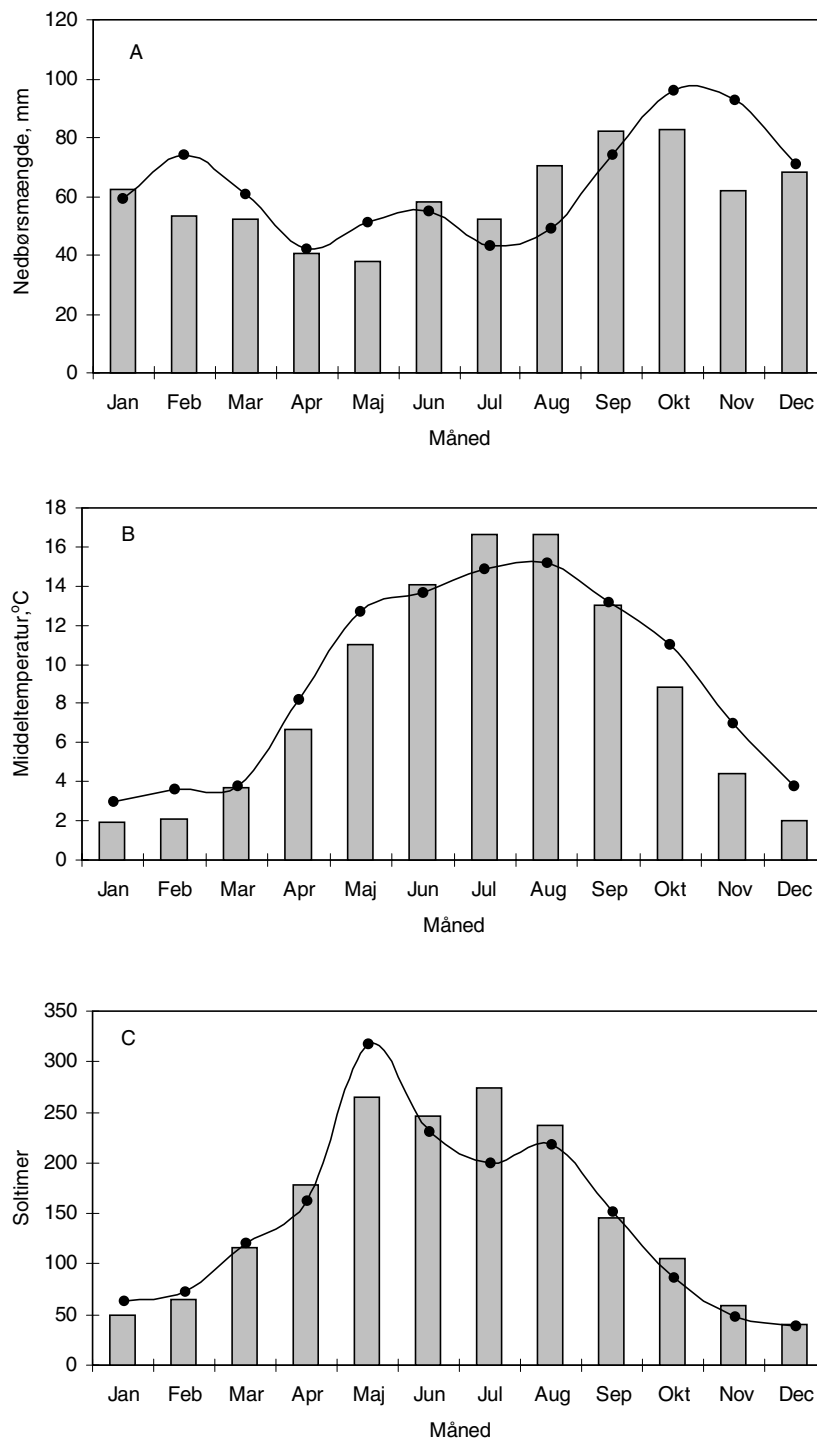


Figur 1.4 Vindroser for Karup, Beldringe, og Kastrup . Til venstre vises gennemsnit for perioden 1989-1999, mens der til højre vises gennemsnit for 2000. Beregningerne er foretaget for vindhastigheder større end 1,5 m/s. Måling af vindretning er udført af Danmarks Meteorologiske Institut (DMI).

#### *Nedbør, temperatur og soltimer*

Udover vindretning har nedbørsmængden, temperatur og solindstråling (Figur 1.5) også indvirkning på mængden af deponerede luftforureningskomponenter. År 2000 var med 768 mm nedbør til Jylland og Øerne kun lidt mere våd end normalen fra 1961-1990 (712 mm) og gennemsnit af perioden 1989-1999 (722 mm) (Cappelen 2000b; 2001). Nedbøren var jævnt fordelt over året (Figur 1.5 A), men der var store geografiske forskelle med største nedbørsmængder i midt Vestjylland og betydeligt mindre nedbør på de østlige øer; f.eks. målte ATMI dobbelt så stor nedbørsmængde ved målestationen ved Ulborg som ved målestationerne ved Keldsnor og Pedersker. Bemærk at disse nedbørsmængder kun er repræsentative for nedbør over land. De meteorologiske beregninger fra Eta-modellen (Brandt et al., 2000) viser at nedbørsmængden over Nordsøen var højere i 2000 end i 1999 (se Kapitel 2). Den årlige middeltemperatur i 2000 var 9,2 °C, hvilket sammen med 1934 og 1989, er det næst højeste der er blevet målt i Danmark (Cappelen 2001). I år 2000 var sæsonvariationen af temperaturen usædvanlig; kun sommermånederne var koldere end normalen. Samtidigt faldt det mest sommeragtige vejr sidst i april til midt i maj og nattefrosten udeblev stort set indtil sidst i december (Cappelen 2001). Antallet af soltimer (Figur 1.5 C) var på 1710 timer, hvilket er tæt på normalen for perioden 1961-1990 (1701) og kun lidt under middel for perioden 1989-1999 (1782).

Figur 1.5 Månedlig nedbør (A); gennemsnitstemperatur (B) og antal soltimer (C). Areal-vægtede gennemsnit for Jylland og Øerne. Kurverne angiver resultater for 2000, mens søjlerne angiver middel for 1989-1999. Data er fra Cappelen (2000b; 2001)



### 1.3 Årets rapport

Denne rapport dækker, som allerede nævnt, resultater for målinger og modelberegninger af koncentrationsniveauer og depositioner af luftforurenende kvælstof-, fosfor- og svovlforbindelser. På opfordring fra Aftaleudvalget er årets rapport reduceret i omfang og som følge heraf er den blevet omstruktureret i forhold til de seneste par års rapportering.

Den væsentligste ændring er, at resultaterne fra målinger og modelberegninger bringes samlet i et kapitel for hver stofgruppe, d.v.s. i alt fire kapitler omhandlende:

- eutrofierende og forsurende kvælstofforbindelser
- eutrofierende fosforforbindelser
- forsurende svovlforbindelser
- udvalgte tungmetaller (disse er i de seneste år udkommet separat, men indgår nu som del af årets rapportering)

Hvert af disse kapitler afsluttes med en diskussion og konklusion på årets resultater.

For at kunne reducere omfanget af rapporten har det også været nødvendigt at fokusere rapporten mod de væsentligste aspekter. Dette betyder at der i rapporten fokuseres på resultaterne for depositionen af luftforureningskomponenterne og at resultater fra måling og modelberegning af koncentrationen af luftforureningen i store træk udelades. Disse resultater vil blive præsenteret ved en senere lejlighed ligesom en del af dette materiale efterhånden vil blive tilgængeligt på internettet.



## 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 våddepositionen, som er den kvælstof, der falder ned med nedbøren og tørdepositionen, som er den kvælstof, der afsættes på jordoverfladen, planter m.m. via afsætning af gasser og partikler indeholdende kvælstofforbindelser. Kapitlet omfatter de vigtigste forsurende og/eller eutrofierende kvælstofforbindelser:

- *Ammoniak* ( $NH_3$ ), der er en gasart emitteret primært fra landbrug, hvor navnlig husdyrgødning er en meget stor kilde. Sekundært emitteres en mindre del fra biler (omkring 5%).
- *Ammonium* ( $NH_4^+$ ), der enten er bundet til små partikler (størrelsen fra 0,1-1  $\mu m$  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 nedbøren dannes ved, at ammoniak eller den partikulært bundne ammonium opløses i regndråberne, skydråberne eller sneen. Da ammonium dannes i atmosfæren ud fra ammoniak stammer over 90 % af ammonium fra landbrug.
- *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  $\mu m$  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 nedbøren 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 nedbøren.

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

## 2.1 Våddepositionsmålinger på målestationerne

### *Sammenligning med DMI*

For at vurdere kvaliteten af nedbørsopsamlingerne i 2000 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 ud fra interpolation mellem DMI's nærmeste nedbørsstationer (Scarling 1999). DMU-ATMI's målte årlige nedbør afviger med -11 til +5% i forhold til DMI's årlige nedbørsmængder for de felter, hvor målestationen er placeret. Dette vurderes at være tilfredsstillende når det tages i betragtning, at DMI's værdier er interpolerede værdier for gitterfelterne på 10 km x 10 km. Det skal dog bemærkes, at der ved tre af målestationerne var fire tilfælde med overløb (mere regn end der kan være i opsamlingsflaskerne) og at DMU-ATMI's tal er blevet korrigeret for disse fejl på basis af tal fra DMI.

### *Repræsentativitet, manglende værdier og estimater*

Det kan ofte være vanskeligt at opnå en fuldstændig tidsserie af måling af våddeposition ved hjælp af bulkopsamlere. Et af de største problemer er forurening af nedbørsprøverne med fugleklatte, 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 er fagligt forsvarligt estimeres de manglende værdier således, at den årlige våddeposition kan bestemmes. Estimerterne baseres på den griddede nedbør fra DMI og koncentrationer målt på nærliggende stationer eller gennemsnit af øvrige målinger på målestationen. I 2000 var der syv tilfælde af mangelfulde prøveopsamlinger, hvoraf de fire skyldtes de ovenfor omtalte overløb. Årsmiddelværdier indeholdende estimerede værdier er fremhævet med \* i Tabel 2.1. Endvidere var der for Pedersker problemer med ammoniumforurening af opsamlingerne for to ½-måneder. Ammoniumdeposition for disse to halvmåneder er blevet estimeret på basis af middel af resten af året. Det vurderes, at de estimerede halvmånedsværdier kun har lille effekt på usikkerheden for de samlede årsopgørelser.

### *Niveauer*

I år 2000 varierede den årlige våddeposition af kvælstof mellem 700 og 1200 kgN/km<sup>2</sup> (Tabel 2.1), hvilket svarer til niveauerne målt i 1999. 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 fordeler sig i store træk ligeligt mellem ammonium (350-650 kgN/km<sup>2</sup>) og nitrat (350-550 kgN/km<sup>2</sup>). Dog observeres en tendens til at andelen af ammonium korrelerer med de målte koncentrationer af ammoniak og partikelbundet ammonium (Tabel 2.1 og 2.3). Således

udgør ammoniumandelen 54-57% af våddepositionen på målestationerne Lindet, Keldsnor og Sepstrup Sande, hvor der er høj ammoniakkoncentration, og 43-49% på målestationerne Anholt, Frederiksborg og Ulborg, hvor der er lav koncentration.

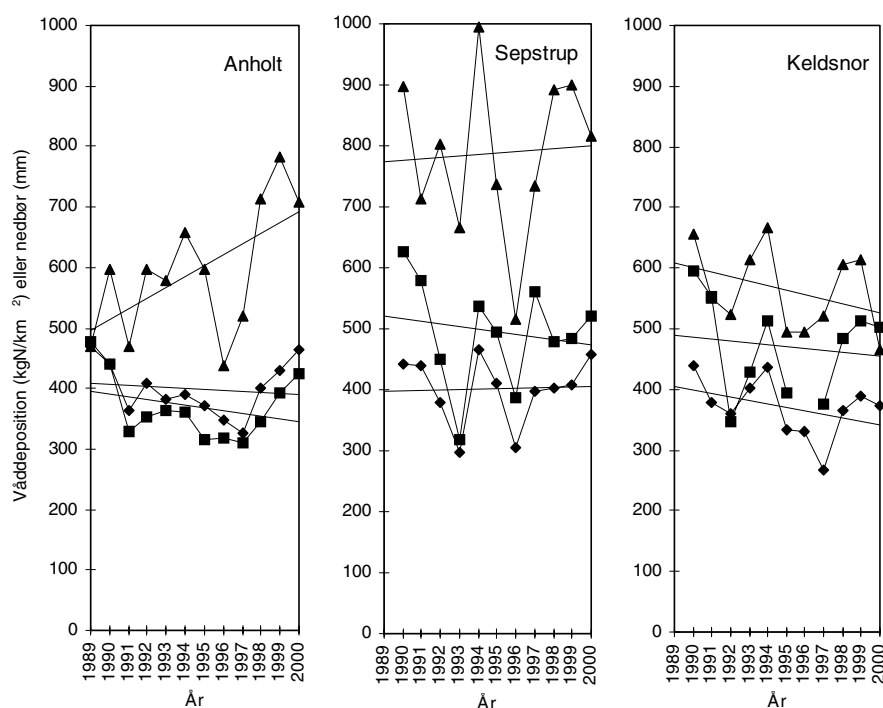
Tabel 2.1 Årlig våddeposition i 2000 af ammonium, og nitrat på målestationerne. Endvidere angives den totale mængde våddeponeret kvælstof og den årlige nedbørsmængde. Manglende halvmåneder er estimeret og årsværdierne er mærket med \*.

	Ammonium	Nitrat	Totalmængde	Nedbør
	kg N/km <sup>2</sup>	kg N/km <sup>2</sup>	kvælstof kg N/km <sup>2</sup>	mm
Anholt	425	465	890	707
Frederiksborg	364	380	743	729*
Keldsnor	503	373	876	467
Lille Valby	536*	446*	982*	581*
Lindet	657	554	1211	844*
Pedersker	348*	346	694	488
Sepstrup Sande	522*	459	981	817
Ulborg	389	507	896	977

### Tidslig udvikling i våddepositionen

Den tidslige udvikling i våddepositionen i perioden 1989-2000 er afbildet for udvalgte målestationer på Figur 2.1, der viser en tendens til en svagt faldende våddeposition af ammonium, mens ændringerne af sum-nitrat er mindre og for visse af stationerne ses en svag stigning. Det skal dog bemærkes, at variationerne fra år til år er meget store set i forhold til faldet over perioden. Dette afspejler sig også ved en statistisk analyse af data, som viser at kun få af ændringerne i våddepositionen er signifikante (Tabel 2.2).

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 1989-2000. Målingerne ved Keldsnor er middel af målingerne ved Bagenkop og Føllesbjerg.



Tabel 2.2 Ændringer i våddepositions­mængden af ammonium og nitrat i perioden 1989-2000. Værdierne angiver relativt fald i % over måleperioden (12 år) beregnet på basis af lineær regression og med udgangspunkt i beregnet 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 <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nedbør
Ulborg	-22	-6	19
Sepstrup Sande	-9	2	4
Lindet	-14	3	11
Anholt	-13	-4	40*
Frederiksborg	-32**	-17*	12
Keldsnor	-7	-16	-13
Pedersker	-2	-4	13

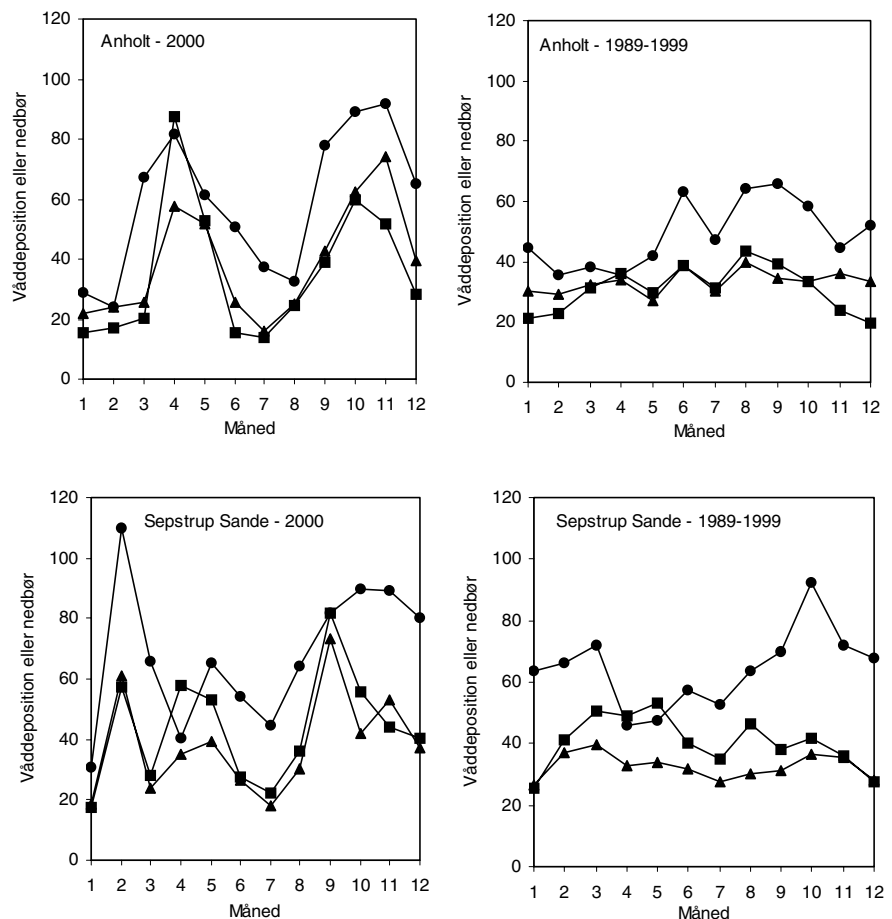
#### Koncentration i nedbøren

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 i perioden 1989-2000; på Anholt måles en stigning helt op til 40% mens den ved Sepstrup Sande kun er steget svagt med 4%. Kun på Keldsnor målttes en faldende nedbørsmængde i perioden (-13%). 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, men kun for få af målestationerne er ændringerne i nedbørskoncentrationerne af ammonium og nitrat statistisk signifikante.

#### Sæsonvariation

Mængden af nedbør på en given lokalitet varierer meget fra år til år og det varierer også meget hvornår på året nedbøren falder. Da nedbørsmængden har stor indflydelse på våddepositionen er sæsonvariationerne ligeledes varierende fra år til år. For år 2000 ses, at hovedparten af våddepositionen faldt forår og efterår med meget stor variation mellem våddepositionen for de enkelte måneder (Figur 2.2). Når våddepositionen midles for perioden 1989-1999 ses, at variation mellem månederne næsten er forsvundet som følge af midlingen. For ammonium observeres dog en tendens til en højere våddeposition i forårs- og sommermånederne. Dette skyldes formentligt optag og udvaskning af luftens ammoniak, som netop findes i langt højere koncentrationer i denne periode.

Figur 2.2 Sæsonvariation for vådepositionen af ammonium og nitrat på Anholt og ved Sepstrup Sande. Dels vises resultaterne for 2000 og dels gennemsnit for perioden 1989-1999. (●) nedbør, mm. (■) ammonium, kgN/km<sup>2</sup>, (▲) nitrat, kgN/km<sup>2</sup>.



## 2.2 Bestemmelse af tørdeposition ved målestationerne

I forbindelse med overvågningsprogrammet er det praktisk og økonomisk uhensigtsmæssigt at måle tørdepositionen. 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 døgnmålingerne af koncentrationerne af kvælstofforbindelserne 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 ammoniakemissionerne fra de 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 de

lokale kilder udviskes derfor. 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.

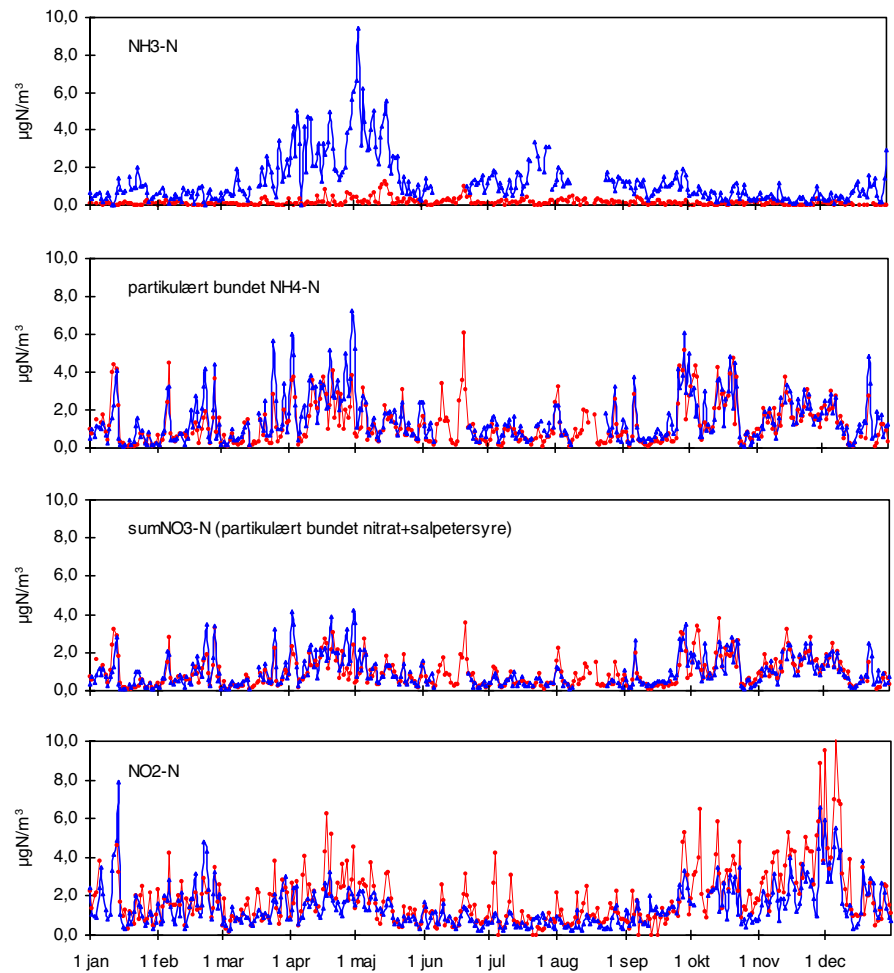
#### *Sum-nitrat*

Koncentrationerne 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 koncentrationerne 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. Der er tidslig korrelation mellem kvælstofdioxidkoncentrationerne på de to målestationer. Det må derfor antages, at der vil være endnu bedre korrelation mellem Ulborg og Tange end mellem Anholt og Ulborg. Kvælstofdioxid omsættes og deponeres relativt langsomt i atmosfæren (typisk levetid på 20 timer reference), hvilket forklarer den tidslige korrelation. Koncentrationerne af kvælstofdioxid er noget højere på Anholt end ved Ulborg, formentligt fordi Anholt i højere grad end Ulborg påvirkes af kvælstofoxidemissioner fra de store danske byer og skibstrafik.

Figur 2.3 Koncentrationer af kvælstofforbindelser i atmosfæren målt på Anholt (rød) og ved Tange (blå) i år 2000. Da der ikke måles  $\text{NO}_2$  ved Tange vises i stedet  $\text{NO}_2$ -koncentrationer fra målestationen ved Ulborg (målt over trækroneerne i 36 m højde).



### Koncentrationniveauerne

Årsmiddelværdierne og 98%-fraktillerne for de seks danske hovedstationer gives i Tabel 2.3 sammen med værdier for kvælstofdioxid målt ved Lille Valby. Årsmiddelværdierne ligger tæt på værdierne for 1999:

- For ammoniak målt årsmiddelværdier fra 0,14-1,26  $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ . De laveste koncentrationer målt på målestationerne på Anholt og ved Frederiksborg, som er placeret langt fra landbrugsområder og de højeste koncentrationer målt på målestationerne ved Lindet og Tange, som er placeret i landbrugsområder.
- For partikulært bundet ammonium målt ikke nær så stor forskel mellem årsmiddelværdierne for de seks hovedstationer; årsmiddelværdier varierer kun fra 1,19-1,84  $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ . 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 partikulært bundne ammonium stammer fra langtransport.
- For sum-nitrat ses et tilsvarende billede, som for partikulært bundet ammonium. Årsmiddelværdierne varierer mellem 0,74-1,26  $\mu\text{gN}/\text{m}^3$  igen med de højeste koncentrationer på de sydligste målestationer. Den relativt lille forskel mellem de seks måle-

stationer 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 3,9  $\mu\text{gN}/\text{m}^3$  med de højeste koncentrationer på målestationerne ved Frederiksborg og Lille Valby. Levetiden af kvælstofdioxid er relativ kort (typisk 20 timer) og koncentrationsniveauerne er derfor præget af lokale og regionale kilder. De høje koncentrationer ved Frederiksborg og Lille Valby skyldes de store emissioner fra biler, industri, kraftværker mm. i København, Roskilde og Hillerød. For de tre øvrige målestationer, hvor der er målt kvælstofdioxid, ses nogenlunde ens årsmiddelværdier.

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 2000. Minus indikerer at målingerne ikke foretages ved pågældende station. 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	0,71	0,14	4,26	1,24	3,05	0,93	6,3	1,9
Frederiksborg	1,11	0,21	4,32	1,33	2,81	0,89	9,2	3,9
Keldsnor	2,92	0,96	5,57	1,89	3,94	1,26	6,6#	1,7#
Lindet	5,23	1,17	5,28	1,67	3,35	1,14	-	-
Tange	5,08	1,26	4,99	1,51	3,44	0,97	-	-
Ulborg	3,38	0,47	4,33	1,19	2,68	0,74	4,4*	1,4*
Lille Valby	-	-	-	-	-	-	8,8#	3,6#

\*Målinger er foretaget i 36 m højde. #Målingerne er foretaget under det Landsdækkende Måleprogram (se Kemp & Palmgren 2001).

### Udviklingstendenser

Af Figur 2.4 og Tabel 2.4 ses, at der på alle seks målestationer er målt et statistisk signifikant fald i  $\text{NH}_x$  (summen af gasformig ammoniak og partikelbundet ammonium) på 26-38% i løbet af perioden 1989-2000. Af dette fald udgøres hovedparten af partikulært bundet ammonium, der i samme periode er faldet med 35-41% på alle målestationerne. For ammoniak varierer billedet meget fra målestation til målestation. Ved Tange observeres et statistisk signifikant fald på 27% i løbet af perioden, mens ændringerne på de øvrige målestationer er mindre og ikke statistisk signifikante. På to af målestationerne måles endda en svag stigning. Vurderingerne af ændringen 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).

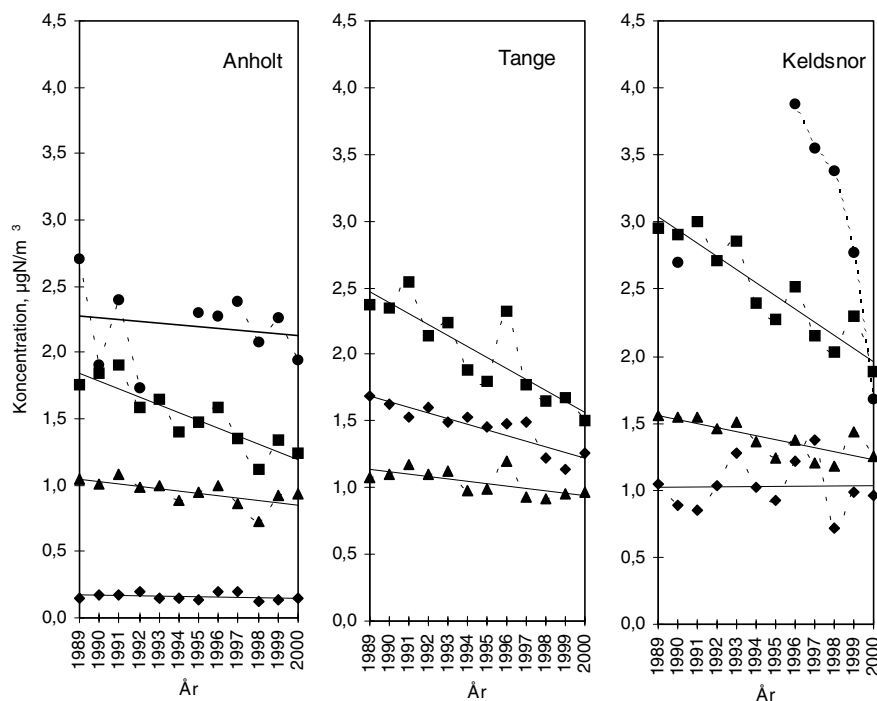
For sum-nitrat måles signifikante fald på alle målestationerne; 17-29% i perioden fra 1989-2000. Af Figur 2.4 ses endvidere, at der er korrelation mellem variationerne fra år til år for partikulært bundet ammonium og sum-nitrat. Dette er i overensstemmelse med den høje grad af korrelation som observeres 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. Undtaget herfra er resultaterne ved Keldsnor, hvor der de seneste fem år er målt et tydeligt fald. Koncentrationen i 2000 er dog ikke meget under koncentrationen målt i 1990.

Figur 2.4 Årsmiddelniveauerne af koncentrationerne 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 1996-2000 er fortaget i forbindelse med LMP (se Kemp & Palmgren 2001).



Tabel 2.4 Ændringer i luftens indhold af NH<sub>x</sub>, ammoniak, ammonium og sum-nitrat i perioden 1989-2000. Værdierne angiver relativt fald i % over måleperioden (12 år) beregnet på basis 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 <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Sum-nitrat
Ulborg	-29**	2	-29**	-18
Tange	-33**	-27**	-37**	-17*
Lindet	-34*		-46**	-29*
Anholt	-34**	-12	-35**	-18*
Frederiksborg	-38**	-15	-41**	-21*
Keldsnor	-26**	2	-35**	-21**

### Sæsonvariation

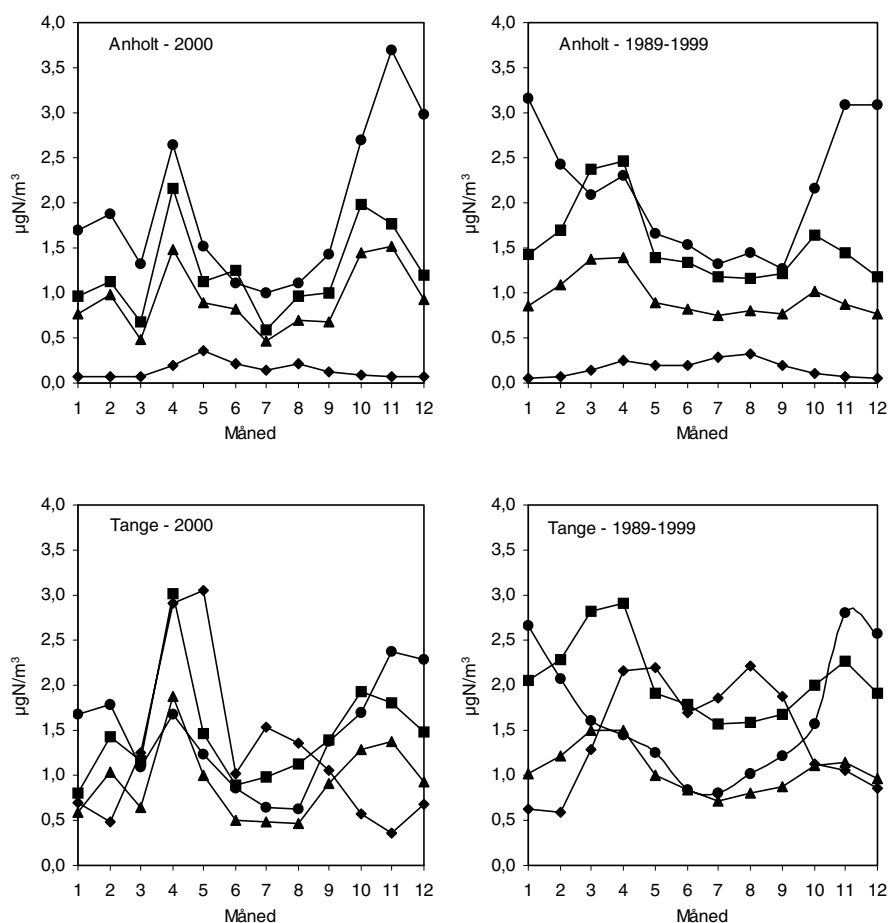
Variationen over året for kvælstofforbindelserne er i Figur 2.5 illustreret ved hjælp af måleresultaterne fra Anholt og Tange. Generelt gælder, at sæsonvariationen skyldes sæsonvariation i emissionerne, den kemiske omsætning af forbindelserne i atmosfæren, depositionen, og de meteorologiske forhold, hvor navnlig sæsonvariation i grænse-lagshøjde og transporten af luft fra områder med høj luftforurening spiller en vigtig rolle.

For ammoniak ved Anholt ses for både 2000 og for middel af perioden 1989-1999, at koncentrationen er højest i sommerhalvåret med lidt lavere koncentration midt på sommeren end i forår og efterår (Figur 2.5). Samme årsvariation ses ved Tange for perioden 1989-1999, mens år 2000 varierer tydeligt fra dette med hovedparten af ammoniak målt i marts og april. Sæsonvariationen skyldes den lokale landbrugspraksis og afhænger i høj grad af tidspunkter for udbringning af husdyrgødning.

For partikulært bundet ammonium, sum-nitrat og kvælstofdioxid ses samme tendenser for år 2000 karakteriseret ved lave koncentrationer i marts og sommermånederne og høje koncentrationer i april og oktober-december. Det fælles mønster for de tre forbindelser skyldes, at de alle i stor udstrækning transporteres til Danmark med de høje koncentrationer sammenfaldende med transport af 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 sommerhalvåret, som følge af den naturlige variation af grænselagshøjden; om vinteren er grænselaget lavt (100-500m), hvilket medfører høje koncentrationer (da der kun er et lille luftvolumen, som en given emission kan blive opblandet i) og om sommeren er grænselaget højt (1-1,5 km), hvilket medfører lave koncentrationer. Sæsonvariationen for emissionerne af de tre forbindelser spiller også en rolle, men for disse forbindelser menes de meteorologiske forhold at være afgørende for sæsonvariationerne.

For middel af perioden 1989-1999 observeres det fælles mønster tydeligt for partikulært ammonium og sum-nitrat med højeste koncentrationer i det tidlige forår og et mindre lokalt maksimum i oktober. Kvælstofdioxid adskiller sig fra dette mønster når der midles over en lang årrække; koncentrationen er tydeligt højest i vintermånederne. Kvælstofdioxids levetid er 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 koncentrationerne af ammoniak, partikulært bundet ammonium, sum-nitrat og kvælstofdioxid på Anholt og ved Tange. Data for kvælstofdioxid ved Tange er målt ved Ulborg, da der ikke måles kvælstofdioxid ved Tange. Dels vises resultaterne for 2000 og dels gennemsnit for perioden 1989-1999. (♦) ammoniak, (■) partikulært bundet ammonium, (▲) sum-nitrat, (●) kvælstofdioxid.



### Bestemmelse af tørdeposition

For år 2000 er tørdepositionen estimeret ud fra de målte koncentrationer og tørdepositions-hastigheder beregnet ud fra de aktuelle meteorologiske forhold, viden om de forskellige kvælstofforbindelsers fysiske og kemiske egenskaber samt karakter af overfladen ved målestationen. 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 målestationen ved Ulborg (Afdeling for vindenergi, Risø) er repræsentative for forholdene på målestationerne ved Ulborg, Lindet, og Tange, mens meteorologiske data fra Beldringe (Miljøcenter Fyn/Trekantområdet I/S og Fyns Amt) er repræsentative for målestationerne ved Frederiksborg, Keldsnor og på Anholt.

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 målestationerne ved kysterne (Anholt og Keldsnor) og ved sø (Tange) er tørdepositionen beregnet svarende til deposition på en vandoverflade. For målestationerne inde i landet (Ulborg, Lindet, Tange og Frederiksborg) og ved kysterne (Anholt og Keldsnor) beregnes tørdepositionen svarende til 10 cm høj plantevækst, hvilket svarer til en gennemsnitlig overflade for danske forhold (Asman et al. 1994).

## Niveauer af tørdepositionen

Årsmiddelværdier for tørdepositionen til vandoverflader ligger i år 2000 på 85-350 kgN/km<sup>2</sup>, hvilket er betydeligt mindre end tørdepositionerne til en gennemsnitlig landoverflade, der ligger på 432-1122 kgN/km<sup>2</sup> (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 ammoniakkoncentrationerne; den højeste tørdeposition beregnes til målestationerne i landbrugsområderne, hvor ammoniakkoncentrationen er høj, mens den laveste tørdeposition beregnes til Anholt, som ligger fjernt fra landbrug.

Tabel 2.5 Tørdeposition af kvælstofforbindelser beregnet til vandoverflader ved kysterne på Anholt og ved Keldsnor og til en sø ved Tange.

	NO <sub>2</sub> kgN/km <sup>2</sup>	NH <sub>3</sub> kgN/km <sup>2</sup>	NH <sub>4</sub> kgN/km <sup>2</sup>	sum NO <sub>3</sub> kgN/km <sup>2</sup>	Samlet N kgN/km <sup>2</sup>
Anholt	0	32	20	32	85
Keldsnor	0	226	31	43	300
Tange	0	296	25	35	357

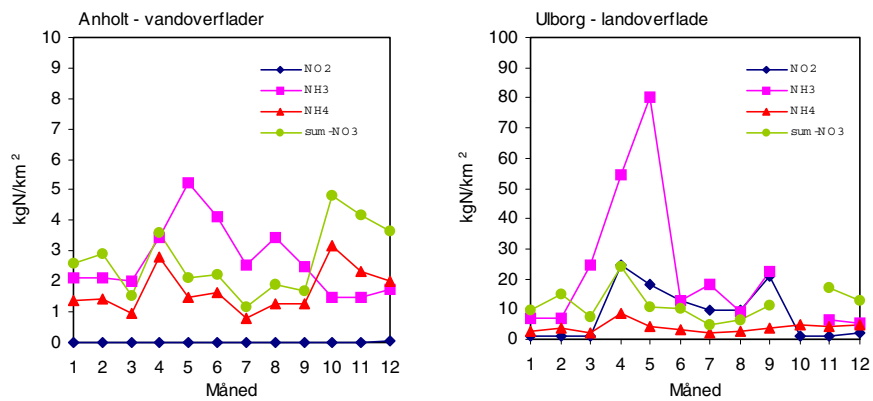
Tabel 2.6 Tørdeposition af kvælstofforbindelser beregnet til gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) ved de seks hovedstationer. Ved Tange og Lindet måles ikke kvælstofdioxid. Derfor er tørdepositionen af kvælstofdioxid estimeret ud fra middelværdien mellem tørdepositionen til Keldsnor og Ulborg.

	NO <sub>2</sub> kgN/km <sup>2</sup>	NH <sub>3</sub> kgN/km <sup>2</sup>	NH <sub>4</sub> kgN/km <sup>2</sup>	sumNO <sub>3</sub> kgN/km <sup>2</sup>	samlet N kgN/km <sup>2</sup>
Anholt	135	78	48	169	430
Frederiksborg	241	116	52	163	572
Keldsnor	140	537	72	223	973
Tange	127	745	59	191	1122
Ulborg	109	265	46	148	568
Lindet	127	692	64	223	1106

## Sæsonvariationen

Variationen af tørdepositionen gennem året afbildes i Figur 2.7, hvor månedsmiddelværdier for år 2000 for tørdeposition til respektiv en vand- og en landoverflade er vist. Resultaterne viser tydeligt, at tørdepositionen er størst om foråret, hvor ammoniak koncentrationen er høj.

Figur 2.7 Månedsmiddelværdier for tørdepositionen af kvælstof til vandoverflader ved Anholt og en gennem-snitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) ved Ulborg i år 2000. Bemærk forskel på faktor 10 i y-skalaen.



## 2.3 Samlet deposition ved målestationerne

### Vandoverfladerne

Den samlede deposition til vandoverflader er for år 2000 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. Niveauet af de samlede depositioner af kvælstof ligger på 975-1337 kgN/km<sup>2</sup>, hvoraf 49-65 % udgøres af ammoniumforbindelser og 73-91 % stammer fra våddepositionen (se Tabel 2.7).

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

	Tør-deposition kgN/km <sup>2</sup>	Våd-deposition kgN/km <sup>2</sup>	Samlet deposition kgN/km <sup>2</sup>	NHx-andel %	Våd-deposition-andel %
Anholt	85	890	975	49	91
Keldsnor	300	876	1176	65	74
Tange	357	981	1337	63	73

### Landoverfladerne

Den samlede deposition til landoverflader ligger på 1300-2300 kgN/km<sup>2</sup> (se Tabel 2.8), hvilket er en del højere end depositionen til vandoverfladerne. Størst er depositionerne til Lindet og Tange, der er præget af lokale landbrug og mindst er depositionerne til Anholt og Frederiksborg, som ligger langt fra landbrugsområderne. Det er dog ikke alene landbrugspåvirkningerne der er skyld i de høje depositioner til Lindet og Tange. Disse to målestationer ligger i områder med høj nedbør, således at der også måles en høj våddeposition ved disse målestationer. Af tabellen ses endvidere, at NHx-andelen udgør 40-63%, 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 (47-67 %) end tilfældet for vandoverflader. Årsagen er at kvælstofforbindelserne tørdeponeres langsommere til vandoverflader end til landoverflader (planter, jord m.m.) samt at ammoniak-koncentrationen generelt er højere over land end over vand.

Tabel 2.8 Tørdeposition, våddeposition og samlet depositon af kvælstof til landoverflader ved målestationerne ved de seks hovedstationer. Endvidere vises andelen af NHx i forhold til den samlede deposition og våddepositionen andels af den samlede deposition. For Tange er våddepositions-mængderne baseret på målingerne fra Sepstrup Sande.

	Tørdeposition kgN/km <sup>2</sup>	Våddeposition kgN/km <sup>2</sup>	Samlet deposition kgN/km <sup>2</sup>	NHx – andel %	Våddeposition – andel %
Anholt	430	890	1320	42	67
Frederiksberg	572	743	1315	41	56
Keldsnor	973	876	1849	60	47
Tange	1122	981	2103	63	47
Ulborg	568	896	1464	48	61
Lindet	1106	1211	2317	61	52

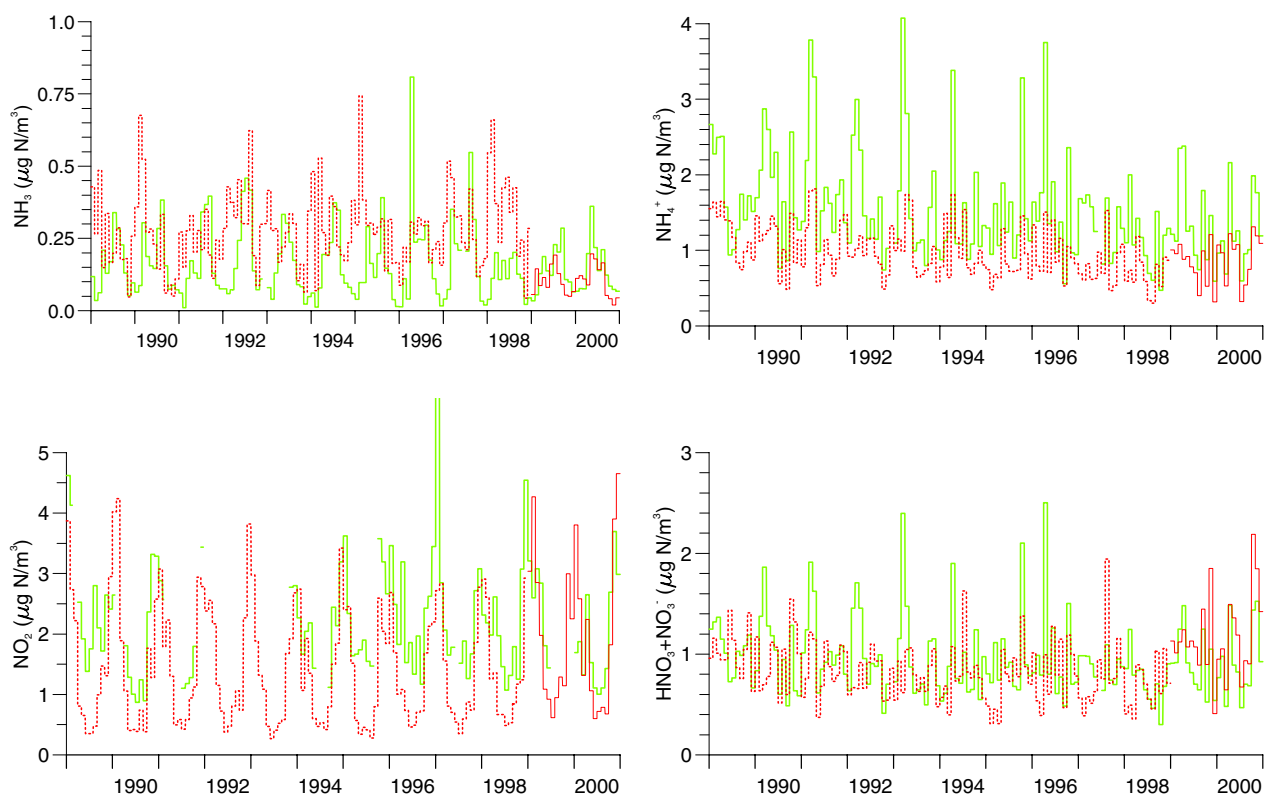
## 2.4 ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultaterne

*Opdatering af beregningsprocedure*

Som tidligere nævnt er der foretaget forskellige ændringer i beregningsproceduren i forhold til tidligere år. For at vurdere modellens resultater er der derfor foretaget beregninger for de danske målestationer inden for Overvågningsprogrammet. Resultaterne er efterfølgende sammenlignet med måledata. Sammenligningen er specielt vigtig m.h.p. at teste de foretagne ændringer i beregningsproceduren.

*EMEP- og Eta-versionen*

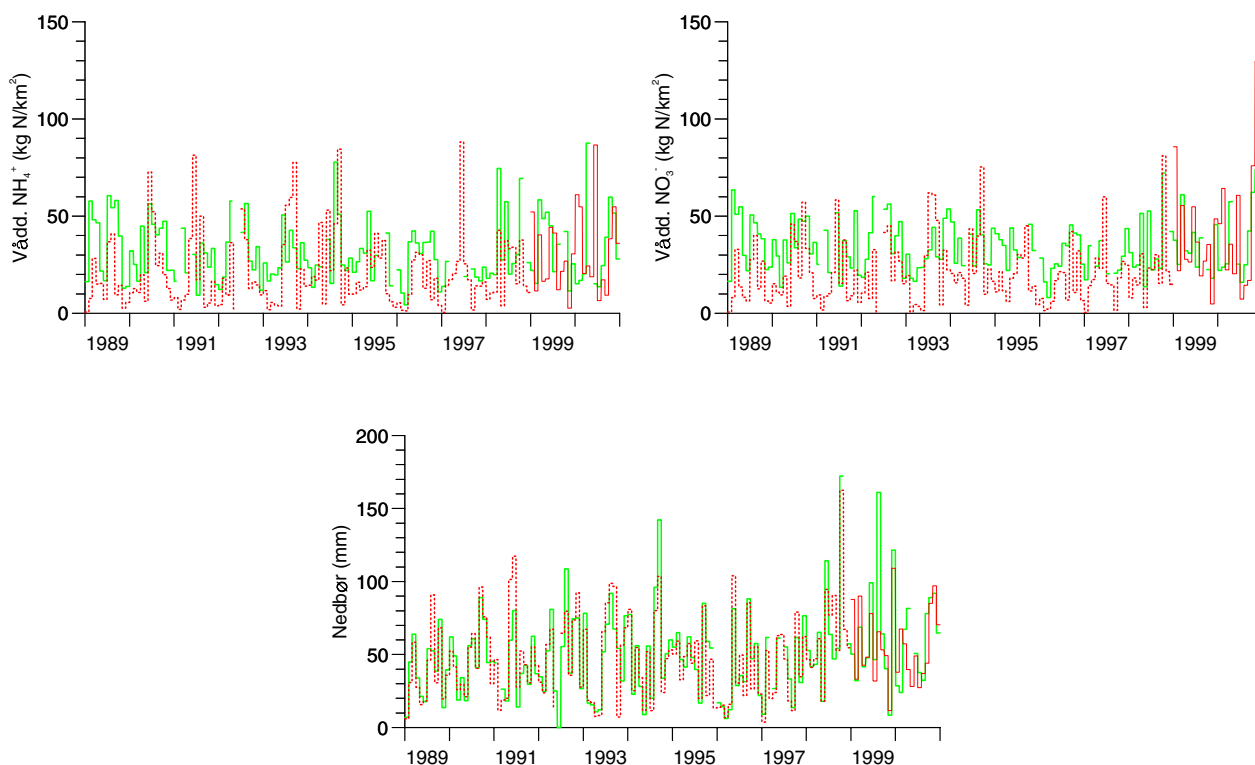
Sammenligningerne er foretaget for to versioner af modellen. Den første modelversion er EMEP-versionen, som benytter meteorologiske data fra EMEP MSC-W centeret på det Norske Meteorologiske Institut. For EMEP-versionen er nedbørsfelterne søgt korrigeret vha. måledata fra overvågningsstationerne for derved at forbedre resultaterne af beregningerne. Den anden modelversion er Eta-version, som benytter meteorologiske data fra kørsler med vejrprognosemodellen Eta under DMU's prognosesystem THOR (Brandt et al. 2000). EMEP-versionen er alene anvendt for perioden 1989-1998 og Eta-versionen alene for 1999 og 2000. Det skal endvidere bemærkes, at emissionsopgørelsen for EMEP-versionen endnu ikke er opdateret. Der vil i løbet af 2001-2002 blive foretaget genkørsler for alle disse år med opdaterede emissioner.



Figur 2.8 Sammenligning af målte (fuldt optrukken grøn linie) af beregnede (stiplet rød linie) koncentrationer af  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2$  og sum-nitrat ( $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3$ ) ved målestationen på Anholt i perioden 1989 til og med 2000. Beregningerne for 1999 og 2000 (angivet ved fuld rød linie) er foretaget med den nye Eta version af modellen med opdateret emissionsopgørelse.

#### Sammenligning af model med målinger

Sammenligningen med måledata viser, at EMEP-versionen af modellen har en tendens til overestimering af  $\text{NH}_3$ , men til gengæld underestimering af  $\text{NH}_4^+$  (Figur 2.8). Eta-versionen (beregningerne for 1999 og 2000) har imidlertid væsentlig bedre overensstemmelse for ammoniak end EMEP-versionen. Tilsvarende gør sig gældende for sum-nitrat, hvor Eta-versionen også reproducerer niveauerne betydeligt bedre end EMEP-versionen. Når det gælder våddeposition, så er det generelle billede med EMEP-versionen en betydelig underestimering, hvorimod Eta-versionen reproducerer niveauet rimeligt godt. Nedbørsdata er for EMEP-versionen tilpasset til måledata, hvorimod nedbør fra Eta-versionen ikke er korrigeret, da overensstemmelsen mellem målingerne og modeldata var tilfredsstillende.



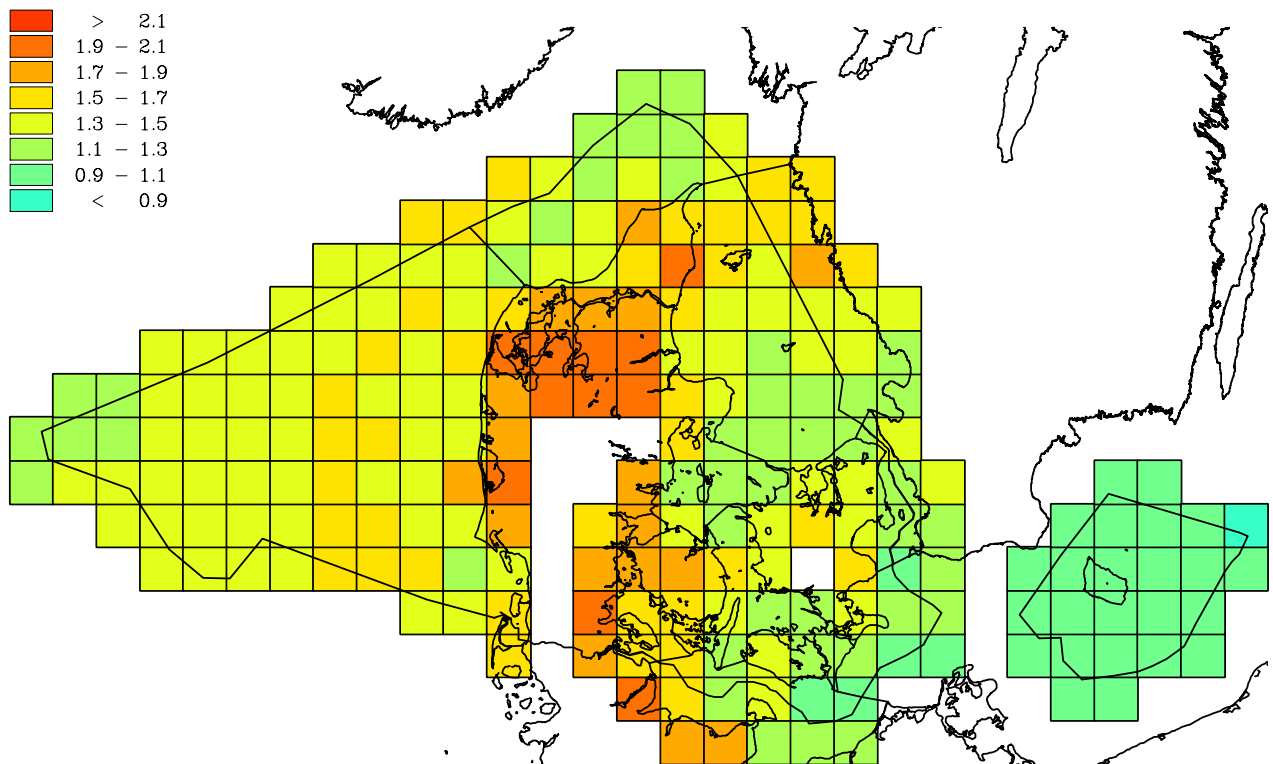
Figur 2.9 Sammenligning af målt (fuld grøn linie) og beregnet (stiplet rød linie) våddeposition af  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , samt nedbør for målestationen på Anholt i perioden 1989 til og med 2000. Bemærk at der for nedbøren er lavet tilpasning mellem målt og modelret nedbør i perioden 1989-1998.

## 2.5 Deposition til havområderne

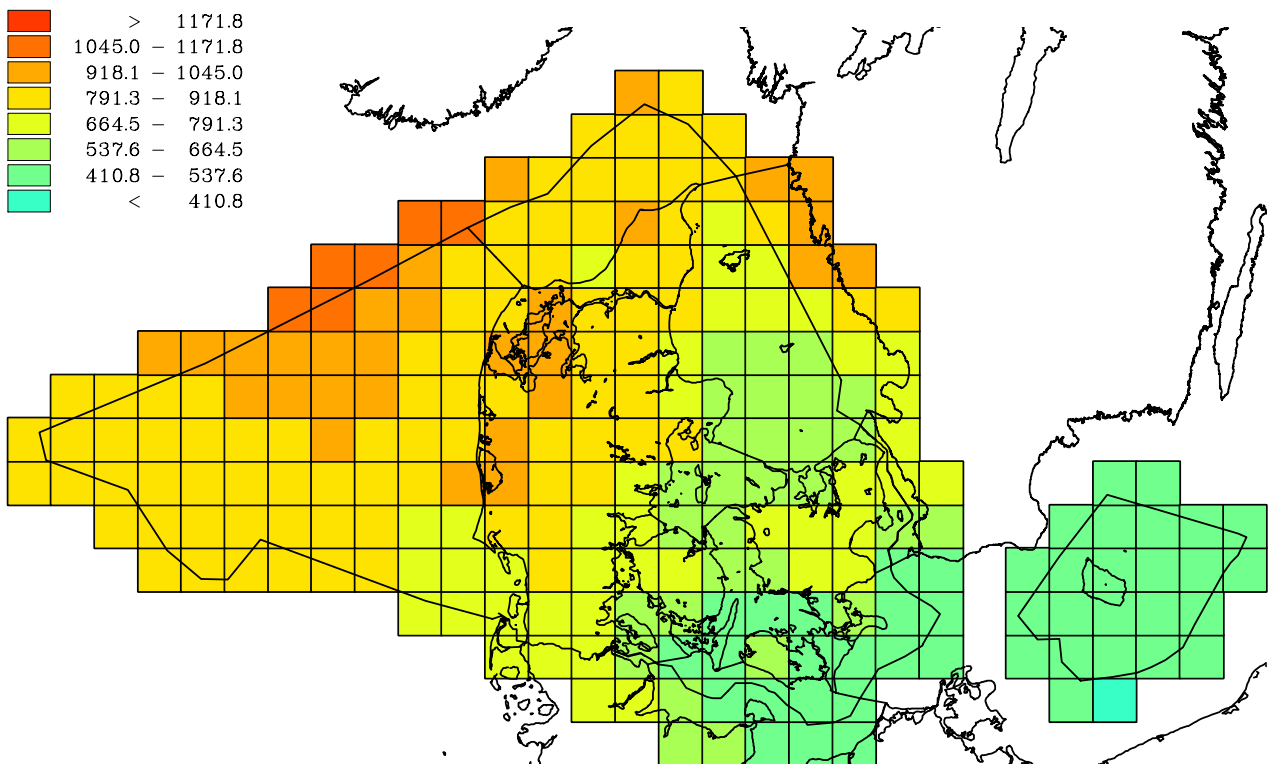
### *Højere kvælstofdeposition i 2000 end i 1999*

Beregningerne viser en typisk kvælstofdeposition til danske havområder som varierer mellem ca. 1,0 og 1,9 tons N/km<sup>2</sup> (Figur 2.10). Den beregnede totale kvælstofdeposition til danske havområder på 140.000 tons N i 2000 (Tabel 2.9) er ca. 20% større end tidligere rapporteret for 1999 (Ellermann et al., 2000). De meteorologiske data til beregningerne er, som tidligere nævnt, genereret med Eta-modellen under DMU's THOR-system. Meteorologiske data for 2000 fra Eta viser større nedbørsmængder over dele af Nordsøen (Figur 2.11), hvilket er en del af forklaringen på den høje kvælstofdeposition i år 2000. En anden væsentlig faktor er, at koncentrationen i nedbøren har været højere i 2000 end i 1999, hvilket underbygges af resultaterne fra målestationerne, hvor våddepositionen er steget i år 2000 på trods af et mindre fald i nedbørsmængden fra 1999 til 2000. Bemærk iøvrigt de store nedbørsmængder over Jylland sammenlignet med fx Sjælland og især Bornholm. Årsagen til den mindre regn 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 2.10 Den totale deposition (tør+våd) af kvælstofforbindelser til havområder beregnet for 2000. Depositionen er givet i ton N/km<sup>2</sup>.



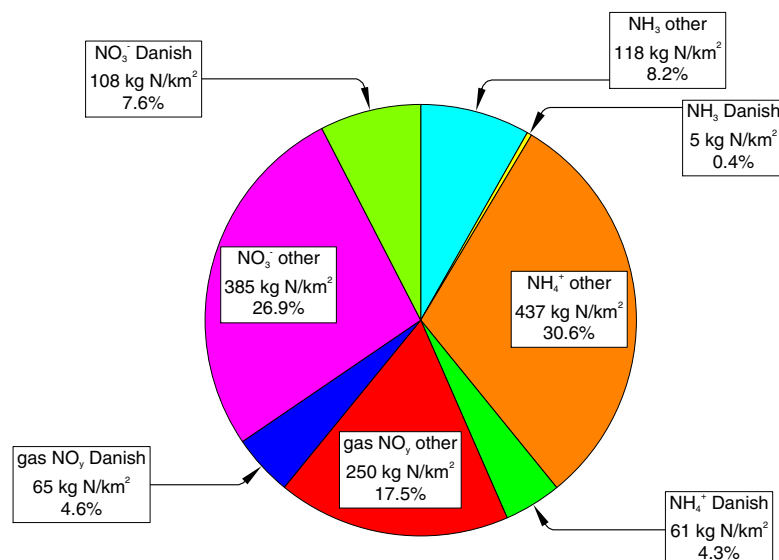
Figur 2.11 Nedbørsmængder (mm) over Danmark i 2000 beregnet med Eta modellen og anvendt som input til ACDEP beregningerne.

Fordeling på tør, våd og total kvælstofdeposition til danske hovedfarvande samt bidrag fra hhv. danske kilder og udslip fra skibstrafik er vist i Tabel 2.9. Depositionen afspejler fordelingen i nedbørsfrekvens/mængde, men også afstand til lokale kildeområder. Kvælstofdepositionen til de 203 danske underfarvande omfattet af beregningerne er givet på: [www.dmu.dk/AtmosphericEnvironment/ACDEP](http://www.dmu.dk/AtmosphericEnvironment/ACDEP). Udvaskning er den primære mekanisme til fjernelse af partikler fra atmosfæren. For havområderne er bidraget fra landbrugskilder (i form af ammoniak) fundet til ca. 40% og bidraget fra forbrændingskilder (kvælstofoxider) til ca. 60%. Over land er bidraget fra landbrugskilder selvsagt større – beregningerne viser, at i gennemsnit for hele landet bidrager landbrugskilder med ca. 48% af depositionen. Forbrændingskilder bidrager mere end fundet i beregningerne for 1999, fordi skibsemissionerne, som nu er medtaget i emissionsopgørelserne, bidrager til kvælstofoxiderne.

Tabel 2.9 Beregnet kvælstofdeposition til de danske hovedfarvande i 2000 samt bidraget fra hhv. danske emissioner og skibsemissioner.

ID	Navn	Tørdeposition [KTon N]	Våddeposition [KTon N]	Total deposition [KTon N]	Total deposition/areal [Tons N/km <sup>2</sup> ]	Areal [km <sup>2</sup> ]	Andel fra danske kilder [%]	Andel fra skibstrafik [%]
1	Nordsøen – Alle danske områder	10,9	59	70	1,4	48888	7	8
2	Skagerrak – Alle danske områder	1,9	11	13	1,3	10150	20	8
3	Kattegat – Alle danske områder	4,6	20	24	1,4	16841	17	6
3	Kattegat – Alle svenske områder	1,3	8	10	1,4	6742	15	6
4	Nordlige Bælthav – Alle danske områder	1,3	4	5	1,3	3931	12	6
5	Lillebælt – Alle danske områder	1,4	3	4	1,7	2321	5	5
6	Storebælt – Alle danske områder	1,6	5	6	1,3	4557	8	5
7	Øresund – Alle danske områder	0,4	1	2	1,2	1379	12	6
79	Øresund – Svenske områder	0,2	1	1	1,2	959	9	9
8	Sydlig Bælthav – Alle danske områder	1	2	3	1,3	2473	3	3
9	Østersøen – Alle danske områder	3,7	12	15	1,0	14831	14	6
Alle danske farvandsområder		27	116	142	1,3	105372	11	7

Resultaterne kan naturligvis illustreres på en række forskellige måder. Figur 2.12 viser de forskellige bidrag til kvælstofdepositionen til Kattegat. Det ses, at for Kattegat bidrager landbrugskilder med ca. 44% af depositionen og danske kilder bidrager med ca. 14%.



Figur 2.12 De forskellige bidrag til kvælstofdepositionen til Kattegat for år 2000. NO<sub>x</sub> 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. 92.000 tons N (Tabel 2.10). Den samlede deposition i Danmark er større til landoverflader (typisk omkring 2 tons N/km<sup>2</sup>) sammenlignet med havområderne (typisk omkring 1,3 tons N/km<sup>2</sup>). Årsagerne til forskellene er følgende:

- Landområder ligger tættere på kildeområderne og generelt set er turbulensen og dermed tørdepositions-hastighederne 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.

Tabel 2.10 Beregnet kvælstofdeposition til de danske landområder i 2000 samt bidraget fra hhv. danske emissioner og skibsemissioner.

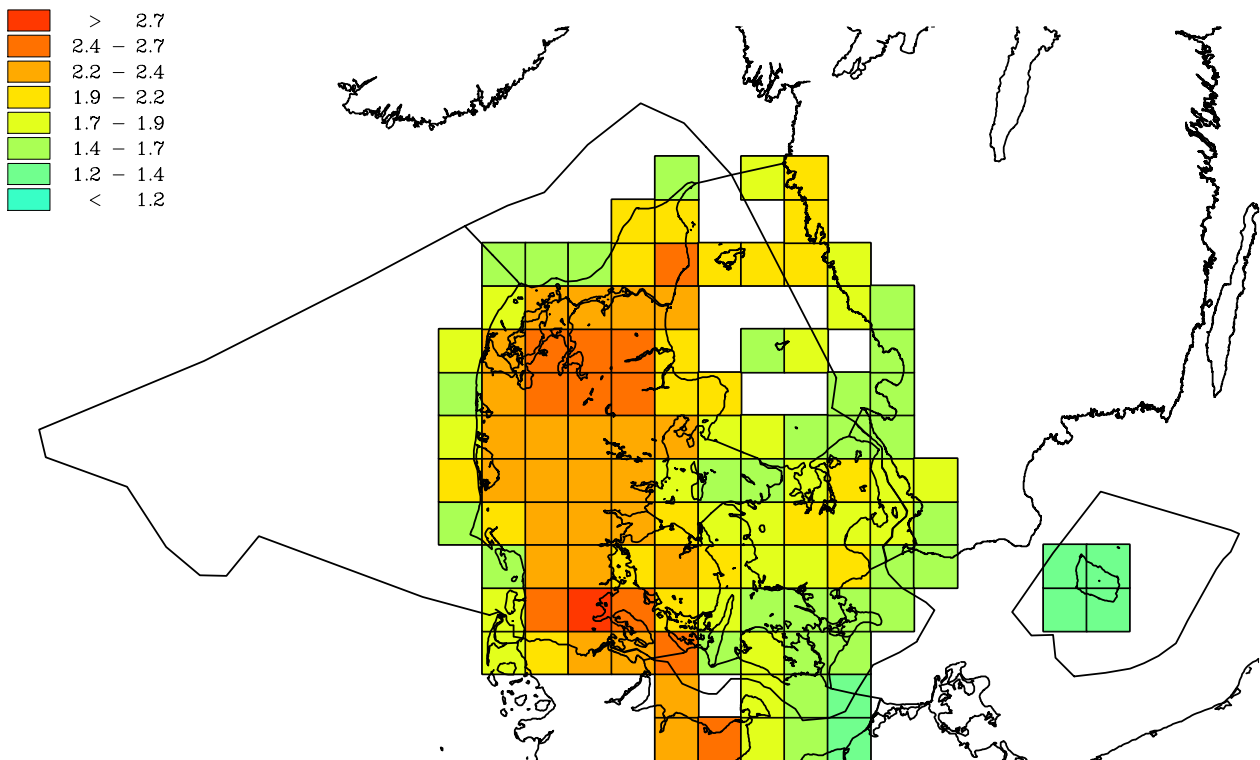
	Tørdeposition [kton N]	Våddeposition [kton N]	Total deposition [kton N]	Deposition per areal [tons N/km <sup>2</sup> ]	Areal [km <sup>2</sup> ]	Andel fra skibsemissioner [%]	Andel fra Danske kilder [%]
Ribe	2,8	4,1	6,8	2,2	3137	5	5
Ringkøbing	4,1	6,9	11,0	2,3	4886	5	6
Sønderjylland	4,4	4,9	9,3	2,4	3878	4	2
Viborg	3,6	6,1	9,8	2,4	4145	6	6
Vejle	3,0	3,8	6,7	2,2	3009	5	7
Nordjylland	5,4	8,4	13,8	2,2	6194	7	12
Århus	4,1	5,7	9,9	2,2	4578	6	10
Fyn	3,1	4,2	7,4	2,1	3535	5	6
Storstrøm	2,3	3,6	5,9	1,7	3445	7	6
Vestsjælland	2,1	3,3	5,4	1,8	3012	6	9
Roskilde	0,7	1,0	1,8	2,0	903	7	9
Frederiksborg	1,0	1,4	2,4	1,8	1369	9	10
København	0,4	0,5	1,0	1,9	531	9	9
Frederiksberg Kommune	0,0	0,0	0,0	1,7	9	10	9
København Kommune	0,1	0,1	0,2	1,7	90	9	9
Bornholm	0,4	0,4	0,8	1,3	594	12	15
Alle danske landområder	37,7	54,5	92,2	2,1	43312	6	7

#### Samlet deposition til landområder

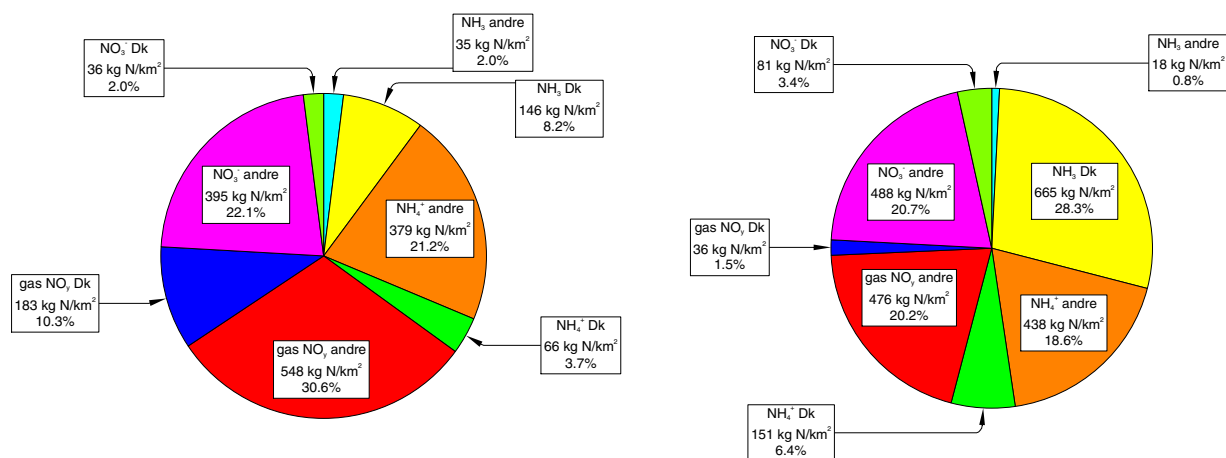
Figur 2.13 viser den beregnede samlede kvælstofdeposition til danske landområder i 2000. Depositionen er størst i områderne med stor landbrugsaktivitet, hvor tørdepositionen af lokalt emitteret ammoniak er stor. Den typiske deposition ligger mellem 1,7 og 2,5 tons N/km<sup>2</sup>. De største depositioner ses for Jylland og laveste for Bornholm. Årsagerne til denne fordeling er dels de større ammoniakemissioner og dels lidt større nedbørsmængder over Jylland sammenlignet med de mere østlige dele af landet.

#### Opdeling på komponenter

De store bidrag fra ammoniakemissionen til den samlede kvælstofdeposition i Jylland illustreres også i Figur 2.14, hvor de forskellige bidrag til kvælstofdepositionen vises. For Viborg Amt udgør depositionen fra Landbrug (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> og NH<sub>3</sub>) omkring 54%. Tilsvarende ses for Frederiksborg Amt et betydeligt mindre bidrag fra landbrug; her udgør depositionen fra ammoniak og ammonium kun omkring 35%, mens resten stammer fra diverse forbrændingsprocesser.



Figur 2.13 Den totale deposition (tør+våd) af kvælstofforbindelser til landområder beregnet for 2000. Depositionen er givet i ton N/km<sup>2</sup>.



Figur 2.14 De forskellige bidrag til kvælstofdepositionen til en gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) i Frederiksborg Amt (venstre) og Viborg Amt (højre). NO<sub>y</sub> repræsenterer de oxiderede kvælstofforbindelser, hvoraf kvælstofoxider og salpetersyre er de vigtigste.

## 2.7 Diskussion

### Usikkerheder på målingerne

Bestemmelserne af depositionen af kvælstofforbindelserne er behæftet med betydelige usikkerheder, idet den samlede kvælstofdeposition er sammensat af summen fra mange bidrag.

For årsmiddelværdierne skønnes det, at den tilfældige usikkerhed på bestemmelsen af våddepositionen 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 våddepositionen af ammonium skyldes den større risiko for kontaminering af bulkopsamlerne med ammonium fra fugleklatte og andet biologisk materiale. Bulkopsamlingen af nedbøren giver endvidere anledning til en metode-mæssig 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, men at der stort set ikke tørafsættes noget nitrat.

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

- Salpetersyre antages at deponere som partikulært bundet nitrat.
- Landoverfladerne kan karakteriseres ved en overfladetype (10 cm høj plantevækst).
- Det antages, at der altid er tale om en deposition. Navnlig for ammoniak har feltundersøgelser her 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 på målestationerne. For tørdepositionen til vandoverflader vurderes, at usikkerheden er op til  $\pm 50\%$ , mens den for landoverfladerne formentlig er af størrelsesordenen  $\pm 80\%$ .

Usikkerheden for den samlede kvælstofdeposition er søgt estimeret ud fra en antagelse om, at usikkerhederne på tør- og våddepositionen kan opfattes, som tilfældige usikkerheder og at varianserne derfor 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 tørdepositionen ikke spiller nogen afgørende rolle ved beregning af samlet deposition til vandoverflader, idet tørdepositionsbidraget er lille. Til gengæld medfører usikkerheden på tørdepositionen til landområderne at usikkerheden på den samlede deposition til landoverflader er betydelig. Det skal bemærkes, at disse vurderinger af usikkerhederne er foreløbige; en mere grundig gennemgang vil blive foretaget snarligt i forbindelse med akkrediteringsarbejdet, hvor DANAK har igangsat implementering af usikkerhedsbudgetter i forbindelse med alle akkrediterede målinger.

#### *Ændringer i våddeposition*

Våddepositionen af ammonium og nitrat varierer meget fra år til år. Den væsentligste årsag til dette er de store naturlige variationer i nedbørsmængderne; således ses typisk stor våddeposition i år med stor nedbørsmængde (1990, 1994, 1998 og 1999). Den laveste våddeposition er målt i 1996, som var et meget tørt år. De store variationer mellem årene bevirker at der i perioden 1989-2000 kun i få tilfælde er målt statistisk signifikante fald i våddepositionen. For ammonium er der stadig en tendens til et fald på alle målestationerne, mens der for nitrat på de fleste af målestationerne ikke længere ses et fald (se Figur

2.1). Årsagen til dette er de tre seneste år, som alle har været våde år. Således ses også en stigning i nedbørsmængderne i perioden 1989-2000 på en del af målestationerne (Anholt, Lindet, Frederiksborg, Pedersker og Ulborg); mest markant på Anholt, hvor der måles en signifikant stigning på 40%.

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 nogle af stationerne ses mere markante ændringer i nedbørskoncentrationerne sammenholdt med ændringerne i våddepositionen (Anholt, Ulborg, og Lindet), mens der for andre ses mindre markante ændringer (Keldsnor og Frederiksborg). Årsagen er at ændringerne i nedbørsmængderne har været meget forskellige i de forskellige dele af landet. Medvirkende er formentligt også, at det kun delvist 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 (i år med lille nedbør stiger koncentrationen i nedbøren og omvendt).

#### *Ændringer i tørdepositionen*

Ændringerne i tørdepositionen er ikke blevet vurderet direkte, idet tørdepositionen beregnes ud fra tørdepositionshastigheder og målte koncentrationer af luftens kvælstofforbindelser. I perioden 1989-2000 ses følgende ændringer i koncentrationerne:

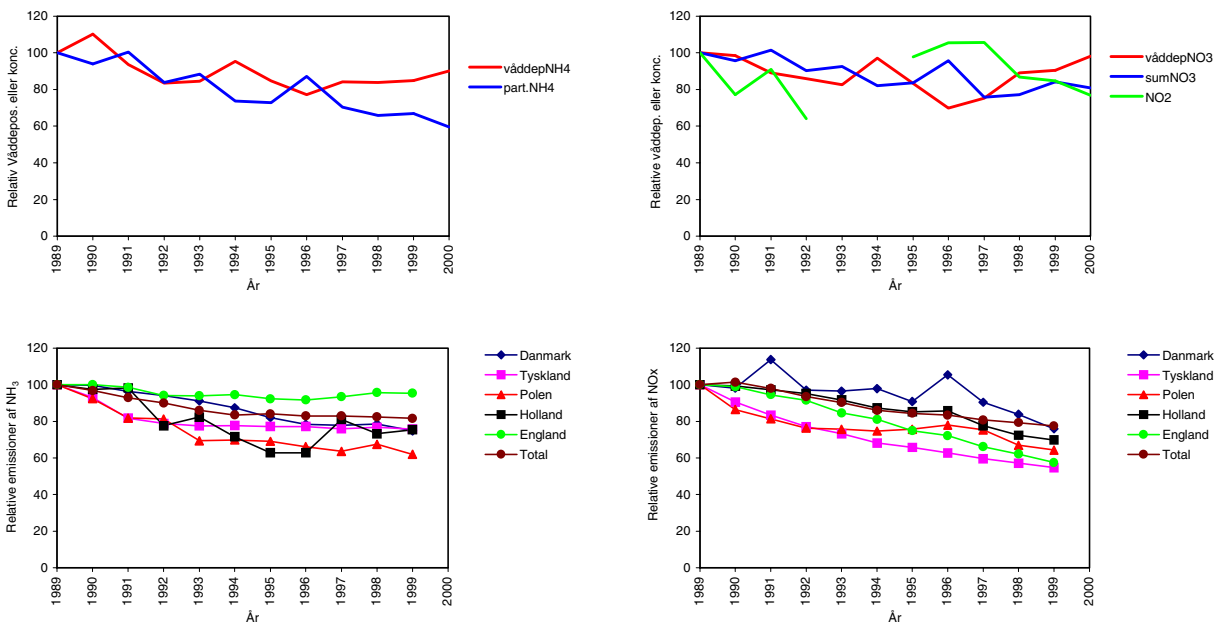
- Signifikante ændringer på 26-38 % i luftens indhold af NH<sub>x</sub> i perioden 1989-2000. Ud af dette fald udgøres hovedparten af et fald i mængden af partikulært bundet ammonium, mens koncentrationen af ammoniak, dels varierer mellem målestationerne og dels viser mindre markante og ikke signifikante ændringer. Kun på Tange observeres et tydeligt og signifikant fald, mens der ikke er blevet målt nogen ændringer ved Ulborg og Keldsnor. Årsagen til det markante fald i NH<sub>x</sub> er den reduktion i emissionerne af ammoniak, som er blevet gennemført på landbrug i den nordlige del af det Europæiske kontinent og i Danmark (EMEP 2001; Illerup et al.; Figur 2.15). 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 drastisk 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 ved målingerne af partikulært bundet ammonium. En anden mulig forklaring er, at ammoniak er en lokal forureningskilde og at ændringerne på de seks målestationer afspejler ændringer i emissionerne i umiddelbar nærhed af målestationerne og ikke den generelle tendens for Danmark som helhed.

- Tydelige ændringer i indholdet af sum-nitrat på 17-29 % i perioden 1989-2000. Ændringerne er signifikante på fem ud af de seks målestationer. Sum-nitrat stammer primært fra langtransport og årsagen til ændringerne er formentligt faldet i emissionerne af kvælstofoxider i den nordlige del af det europæiske kontinent (EMEP 2001).
- 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 betydelige ændringer i koncentrationerne af kvælstofdioxid. Undtaget herfra er målestationen ved Keldsnor, hvor der gennem den sidste årrække er sket betydelige fald i koncentrationerne. Niveaulet er dog ikke væsentligt under hvad der blev målt i begyndelsen af 90'erne, hvor der foreligger målinger fra et enkelt år.

På basis af de observerede ændringer i koncentrationerne er det vanskeligt at vurdere om der er sket ændringer i tørdepositionen af kvælstof. Et forsigtigt skøn vil være, at der på det generelle plan ikke er sket ændringer i tørdepositionen af kvælstof i perioden 1989-2000. 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 deposition. Lokalt vil der formentligt kunne være sket betydelige ændringer grundet ændringer i de lokale ammoniakemissioner.



Figur 2.15 Relative ændringer i våddepositioner eller koncentrationer (øverst) og relative ændringer i udvalgte landes totalemissioner af ammoniak (venstre) og kvælstofoxider (højre) (EMEP 2001). 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*

For den samlede deposition af kvælstof – summen af våddeposition og tørdeposition – vurderes, at der ikke er sket betydelige ændringer i perioden 1989-2000. Årsagen hertil er formentligt ikke, at ændringerne i emissionerne ikke har haft en effekt, men at to faktorer har modvirket et fald i depositionerne. Den ene faktor er ændringerne 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 stigning i nedbørsmængderne i perioden 1989-2000, 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.

### *Lokale ændringer*

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, hvor der er målt en signifikant reduktion i ammoniakkoncentrationen på 27% i perioden 1989-2000. Denne betydelige reduktion i ammoniakkoncentrationen forventes at medføre et fald i tørdepositionen af ammoniak, der for Tange beregnes at udgøre lidt over en trediedel af den samlede deposition.

### *Samlet deposition til danske land- og havområder*

Beregningerne viser, at den samlede kvælstofdeposition til Danmark i år 2000 var på ca. 90.000 tons N til landområderne og 140.000 tons N til vandområderne. Dvs. en samlet deposition til danske områder på 230.000 tons N, hvilket kan sammenlignes med de danske atmosfæriske kvælstofemissioner på 143.000 tons N (79.000 tons NH<sub>3</sub>-N og 64.000 tons NO<sub>2</sub>-N; Illerup et al. 2001). Her skal det så bemærkes, at 7% af kvælstofdepositionen stammer fra danske udslip. Samlet er der dog fortsat tale om en netto import af kvælstof på ca. 90.000 tons N.

### *Sammenligning af måle- og beregningsresultater, herunder usikkerhederne på modelberegningerne*

Modellens totale kvælstofdeposition stemmer generelt fint overens (inden for 33%) med den samlede "målte" deposition (målt våddeposition plus estimeret tørdeposition; Tabel 2.11). Den største afvigelse er observeret for skovstationerne Frederiksborg (30%) og Ulborg (33%), hvor afvigelsen i et vist omfang kan tilskrives at stationerne repræsenterer meget lokale forhold i skoven, hvorimod modellens resultat repræsenterer en middeldeposition for et felt på 30 km x 30 km. Det skal dog 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 sættes til 50% (gennemsnit for 30 km x 30 km gitterfelterne). Anholt antages at repræsentere forholdene over hav. Der ses en betydelig afvigelse (en faktor 2) mellem "målt" og beregnet tørdeposition. Modellens underestimering af tørdepositionen opvejes til gengæld af en overestimering af våddepositionen, som udgør den største del af den samlede deposition. Anlægges igen en forsigtig betragtning kan usikkerheden i beregningerne for Kattegat estimeres til ca. 30%. For den danske del af Nordsøen har vi ikke måledata for nedbørsmængderne, som er meget vigtige for resultatet. 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<sub>x</sub> og våddeposition. Depositionerne angives i kgN/km<sup>2</sup>.

	Tørdeposition		Våddeposition		Total deposition			NH <sub>x</sub> andel		Våddep. andel	
	målte	model	målte	model	målte	model	afv. %	målte %	model %	målte %	model %
Anholt	432	202	890	1029	1322	1231	7	42	42	67	84
Frederiksborg	572	673	743	1037	1315	1710	-30	41	36	56	61
Keldsnor	991	787	876	845	1867	1632	13	60	44	47	52
Tange	1122	975	981	1372	2103	2347	-12	63	57	47	58
Ulborg	568	698	896	1242	1464	1940	-33	48	54	61	64
Lindet	1106	942	1211	1356	2317	2298	1	61	58	52	59

#### Diskussion af ændringerne af ACDEP-modellen

Der er foretaget flere ændringer af modellen i forhold til beregningerne præsenteret i sidste årsrapport (Ellermann et al. 2000). Dels anvendes en opdateret emissionsopgørelse som nu også omfatter emissioner fra skibstrafik, og dels er proceduren for initialiseringen (tildelingen af startkoncentrationer) af luftsøjlen modificeret. Inkludering af skibsemissioner giver naturligvis højere luftkoncentrationer og dermed højere depositioner. Imidlertid opvejes en del af denne forøgelse af en modifikation af initialiseringen. Når resultatet for den samlede kvælstofdeposition til de danske farvande for år 2000 ligger ca. 20.000 tons N højere end resultatet for 1999 skyldes det primært, at koncentrationen i nedbør var højere i 2000 end 1999 og at koncentrationen var højere. Årsagen til dette er formentligt variationerne i de meteorologiske forhold, herunder nedbørsmængder, intensitet og frekvens.

#### Kildefordeling

Kvælstofforbindelserne kan alle relateres til to væsentlige kilder:

- Landbrug, der er ansvarlig for over 90% af den samlede emission af ammoniak og forbrændingsprocesser.
- Forbrændingsprocesser (biler, kraftværker, industrielforbrænding, oliefyr, skibe m.m.), som emitterer over 90% af den samlede mængde kvælstofilter.

Både målingerne og modelberegningerne viser, at 40-65% af kvælstofdepositionerne 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 og fra skibstrafik. Beregningerne viser, at de danske kilder udgør ca. 7 og 11% for depositionerne til hhv. landoverfladerne og vandoverfladerne. Skibstrafik er ansvarlig for ca. 7% af den samlede deposition; den største indflydelse fra skibstrafikken beregnes for området omkring København og for Bornholm.

### 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 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 dels fra menneskeskabte kilder og dels fra 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 på vidt forskellig måde og i et tilfælde er der kun målt ortofosfat (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/(km<sup>2</sup> år) og i Nordeuropa er variationen kun mellem 4 og 30 kg P/(km<sup>2</sup> år).

Tabel 3.1 Måling af fosfordeposition.

Reference	År	Opsamler	Lokalitet	kg P/(km <sup>2</sup> år)
Grundahl & Grønbech 1990 DMU	1989	bulk	Rabis Bæk (Midtjylland)	8
Hovmand et al 1993, DMU	1992	bulk	Anholt & Ulborg	6 <sup>A</sup>
Bendixen & Krüger 2001	2000	bulk	Fyn	20-30 <sup>B</sup>
KNMI/RIVM 1990	1983-1987	bulk	Nordlige Holland	7,7
	1988	wet only <sup>C</sup>		4,6
Draaijers 1993		bulk	Holland	4
Graham & Duce 1982	1974-1975	bulk	Bermuda	6
Chen et al. 1985	1983	<sup>D</sup>	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. estimerer at organisk fosfat ligeledes udgør 6 kg P/(km<sup>2</sup> år)

B. Uorganisk fosfor udgør ca. halvdelen.

C Opsamler der kun er åben, når det regner.

D Estimat af samlet tør- og våddeposition.

### *Deposition til sø - et eksempel*

I en enkelt undersøgelse er variationen i deposition af fosfor til en sø blevet undersøgt. 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 10 km 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 sætte grænse mellem den egentlige atmosfæriske deposition og 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 2000 blevet målt i partikler på de seks hovedstationer (se Figur 1.2 og Tabel 1.1). Partikelmålingerne foretages ved opsamling af partikler med filterpack-opsamlerne 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-opsamlerne er imidlertid lille i forhold til detektionsgrænsen, som er 20-50 ng P/m<sup>3</sup>; grundet interferensproblemer afhænger detektionsgrænsen af prøvens indhold af andre stoffer. I år 2000 var kun ca. 20-30% af målingerne over detektionsgrænsen. Et forsigtigt skøn på niveauet af partikelbundet fosfor kan fås ud fra årsmiddelværdierne for målingerne. Denne lå i år 2000 på 14 ng/m<sup>3</sup>, hvilket er det samme niveau, som estimeret for 1996 (Ellermann et al. 1997).

### *Semikvantitativ*

Nedbørsprøverne indsamlet med bulkopsamlerne på de otte målestationer, hvor der opsamles nedbør (Figur 1.1), er igennem de seneste år 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, skyldes det, at den atmosfæriske deposition af fosfor generelt er lille, og at fosfatbestemmelsen 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*

En egentlig kvantitativ bestemmelse af våddepositionen af fosfat er derfor ikke udført for år 2000. Et skøn på våddepositionen af uorganisk fosfor baseret på de semikvantitative målinger viser årsdepositioner på 16 kgP/km<sup>2</sup> på Anholt og 6 kgP/km<sup>2</sup> ved Ulborg. Dette svarer til bestemmelserne foretaget af Fyns Amt, som angiver våddeposition for uorganisk fosfor til 10-21 kgP/km<sup>2</sup> på amtets fire målestationer (Bendixen & Krüger 2001). DMU's estimat for Anholt ligger over tidligere estimater på 6 kgP/km<sup>2</sup> (Ellermann et al. 1997 og Hovmand et al. 1993), men grundet de store usikkerheder forbundet med bestemmelse af fosfor og variationer fra år til år, vurderes det, at

der ikke er sket betydelige ændringer i våddepositionen af uorganisk fosfor i løbet af de sidste ti år. Denne vurdering understøttes af Fyns Amts målinger af fosfordepositionen (Bendixen & Krüger 2001).

*Deposition til Indre Danske Farvande*

På basis af ovenstående vurderes, at der ikke er sket ændring i tør- og våddeposition af uorganisk fosfor til de Indre Danske Farvande i forhold til niveauet for 1996. Ellermann et al. (1996) estimerede den samlede uorganiske fosfatdeposition til de Indre Danske Farvande til ca. 8 kg P/km<sup>2</sup>. Med et areal af de Indre Danske Farvande på 31.500 km<sup>2</sup> giver dette en samlet deposition på ca. 255 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 vurderes til at være på samme størrelse som den uorganiske fosfordeposition (Hovmand et al. 1993), hvilket understøttes af målingerne fra Fyns Amt (Bendixen & Krüger 2001).

*Nye tiltag*

I 2001 er der igangsat pilotundersøgelser for at forbedre bestemmelserne af våddepositionen af fosfor. Forbedringerne ligger dels i konservering af prøverne på prøveopsamlingsstedet og i en forbedret analyse af fosforkoncentrationerne. Resultaterne herfra forventes rapporteret næste år.



## 4 Atmosfærisk deposition af svovl

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

- *Svovldioxid* ( $\text{SO}_2$ -S), der er en gasart, som primært emitteres fra forbrændingsprocesser (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* ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), der enten er bundet til små partikler (størrelsen fra 0,1-1,0  $\mu\text{m}$  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 hundrede af kilometer ind over land. Våddepositionen af sulfat er for år 2000 opdelt i "non sea salt sulfate" (NSS-S) og "sea salt sulfate" (SS-S). NSS-S stammer primært fra de antropogene kilder. 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 opdeles atmosfærens indhold af partikulært sulfat i NSS-S og SS-S.

Udover ovenstående svovlforbindelser findes er række andre atmosfæriske svovlforbindelser. En af de vigtigste er methansulfonsyre, der er et produkt fra nedbrydning af dimethylsulfid. Methansulfonsyre er bundet til partiklerne i atmosfæren og bliver ved DMU's målinger medbestemt, som en del af den partikulært bundne svovl (kun for perioden 1989-februar 2000). Undersøgelser af Granby et al. (1994) har imidlertid vist, at methansulfonsyre i Danmark kun udgør omkring 5% af den partikulært bundne svovl. I det følgende omtales partikulært svovl, som partikulært sulfat, idet dette udgør de resterende ca. 95%.

For svovlforbindelserne omfatter kapitlet 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*

Våddepositionen af sulfat er i år 2000 målt på de seks hovedstationer, på nedbørsstationen ved Pedersker og på den eksperimentelle målestation ved Lille Valby (se Figur 1.1 og Tabel 1.1). Kvaliteten og repræsentativitet af opsamlingerne i år 2000 var tilfredsstillende (for flere detaljer se Afsnit 2.1).

*Niveauer*

I år 2000 varierede den årlige våddeposition af sulfat mellem 403 og 747 kg S/km<sup>2</sup> (se Tabel 4.1), hvilket er samme niveau, som for 1999. Størst våddeposition måles ved Lindet og Ulborg, og mindst ved Frederiksborg og Pedersker. Årsagen til denne geografiske fordeling er navnlig bidragene fra sulfat fra havet. Ulborg og Lindet ligger begge tæt ved Nordsøen, som i Danmark er den væsentligste kilde til sulfat fra havet, mens Frederiksborg og Pedersker er de stationer, der er placeret længst fra Nordsøen. Korrigeres våddepositionen af sulfat for bidraget af sulfat fra havet ses våddeposition på 343-433 kgS/km<sup>2</sup>. Sulfat fra havet udgør ca. 40% af våddepositionen ved Ulborg og Lindet, men kun 13-15% ved Frederiksborg og Pedersker. De geografiske forskelle for NSS-S er langt mindre end for sulfat, men viser stort set samme 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 2000 af sulfat på de otte stationer, hvor der måles nedbør. Endvidere angives den årlige nedbørsmængde. Manglende halvmåned er estimeret og årsmiddelværdier er mærket med \*.

	Sulfat kg S/km <sup>2</sup>	NSS-S kg S/km <sup>2</sup>	Nedbør mm
Anholt	598	372	707
Frederiksborg	403	343	729*
Keldsnor	453	352	467
Lille Valby	428*	380*	581*
Lindet	747	433	844*
Pedersker	405	350	488
Sepstrup Sande	523	373	817
Ulborg	705	400	977

*Tidslig udvikling i våddepositionen*

Den tidslige udvikling i våddepositionen i perioden 1989-2000 viser et tydeligt fald i våddepositionen af sulfat på målestationer (Figur 4.1). En simpel statistisk analyse af resultaterne viser, at faldet er statistisk signifikant for alle målestationerne. Baseret på simpel lineære regression beregnes faldet i perioden 1989-2000 til 40-73% i forhold til niveauet i 1989. Dette fald er i god overensstemmelse med reduktionerne i svovlemissionerne i Danmark og resten af Europa (EMEP 2001). Størst fald observeres på målestationen ved Keldsnor formentlig pga. af det store fald i emissionen af svovlforbindelser i Tyskland (se diskussionen).

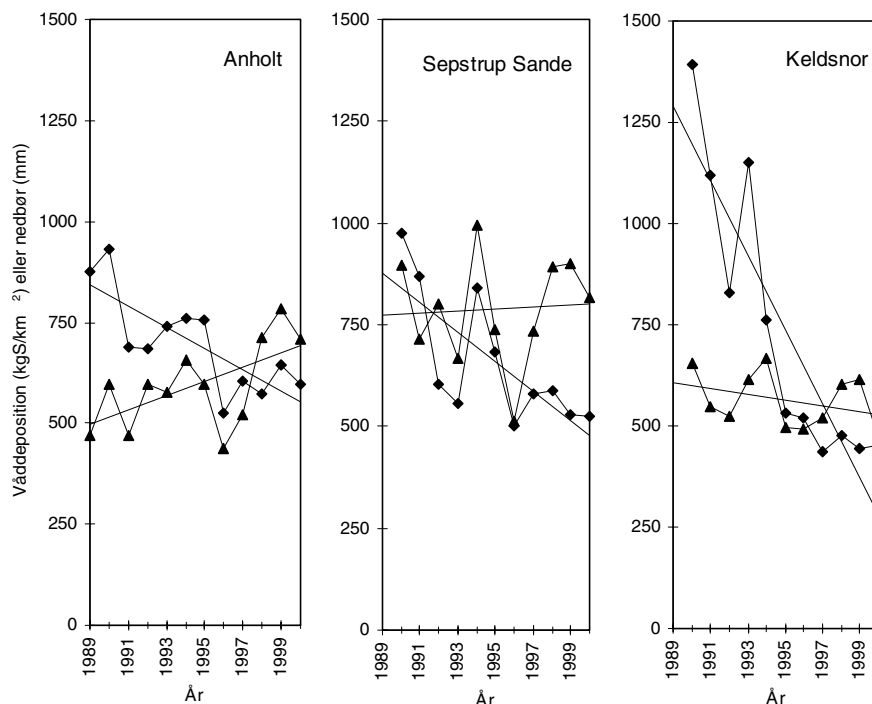
*Sæsonvariationen*

Ofte ses store variationer i nedbørsmængderne over året, hvilket medfører stor variation i våddepositionen fra måned til måned. Figur 4.2 viser eksempler på sæsonvariationen af sulfat og NSS-S fra Anholt og Sepstrup Sande. I 2000 varierer våddepositionen meget mellem de enkelte måneder, og for det meste er der sammenhæng mel-

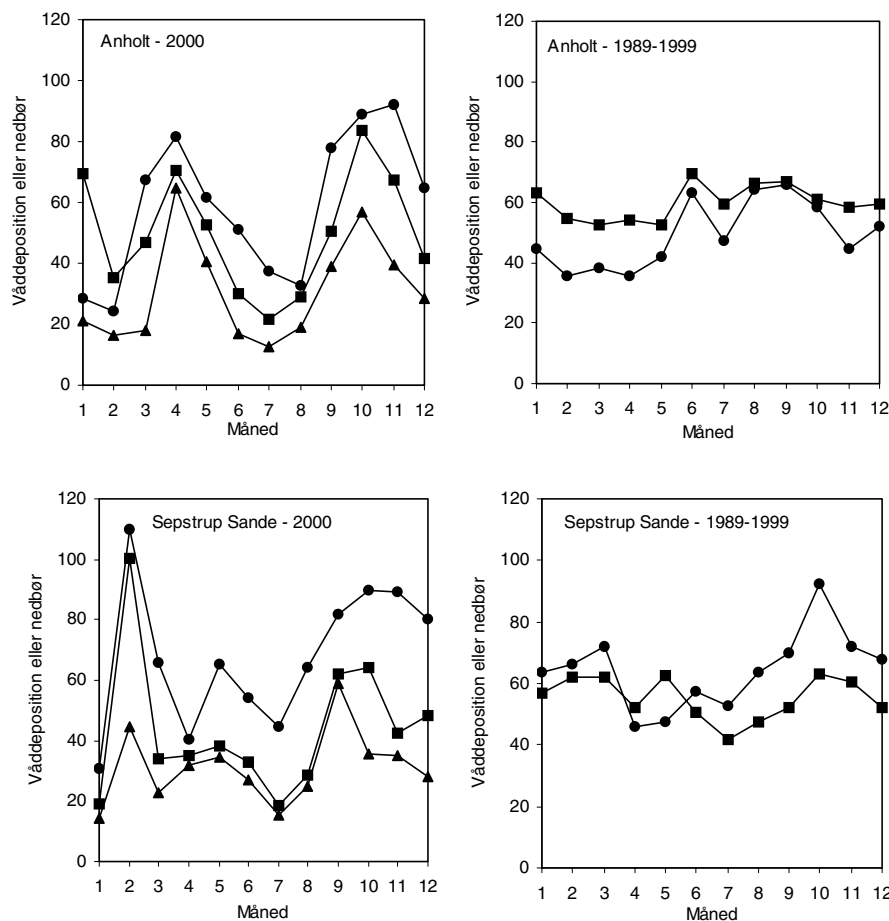


lem nedbørsmængder og våddeposition. Når våddepositionen og nedbørsmængderne midles over perioden 1989-1999 ses, at sæsonvariationen jævnes ud, så våddepositionen kun varierer lidt mellem de enkelte måneder.

Figur 4.1 Den årlige våddeposition af sulfat (◆) og den årlige nedbørsmængde (▲) på målestationerne på Anholt, ved Sepstrup Sande og ved Keldsnor i perioden 1989-2000. 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 2000 og dels gennemsnit for perioden 1989-1999 (dog ikke NSS-S). (●) nedbør, mm. (◆) sulfat, kgS/km<sup>2</sup>. (▲) NSS-S, kgS/km<sup>2</sup>.



## 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

#### *Døgnmålingerne*

Eksempler på døgnmålingerne af koncentrationerne af svovlforbindelser i år 2000 vises i Figur 4.3. Resultaterne fra de øvrige målestationer vil senere blive tilgængelige på internettet.

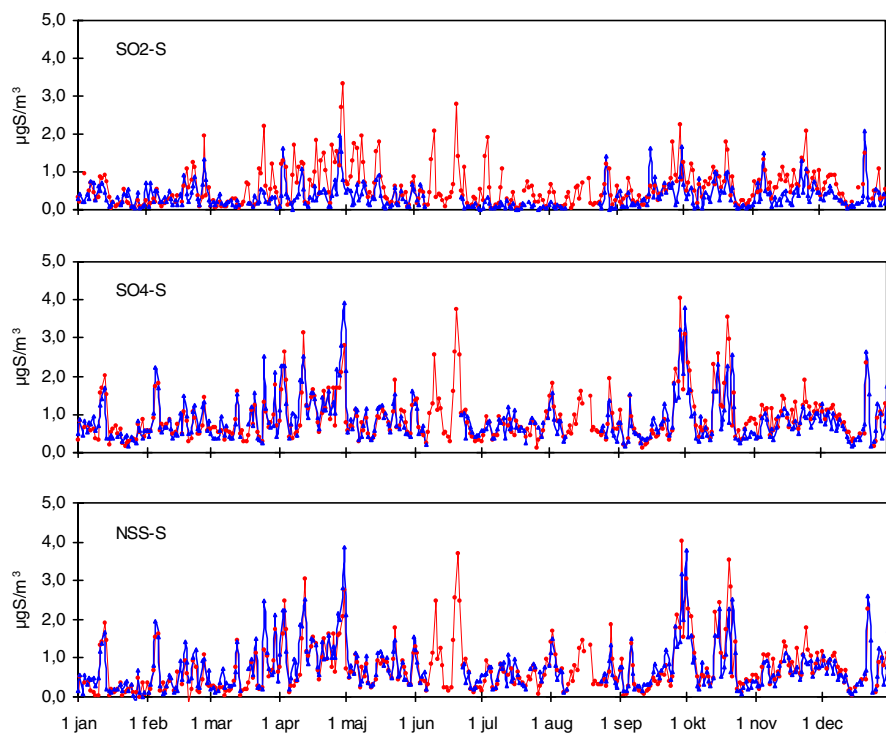
#### *Svovldioxid*

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 medfører højere geografisk variation.

#### *Sulfat*

For partikulært bundet sulfat ses 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 (ca. 8-17%) 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 kommer fra samme kilder.

Figur 4.3 Koncentrationer af svovforbindelser i atmosfæren målt på Anholt (rød) og ved Tange (blå) i år 2000.



#### Koncentrationsniveauerne

Årsmiddelværdierne og 98%-fraktilerne for alle de seks danske hovedstationer gives i Tabel 4.2. Koncentrationsniveauerne for svovldioxid ligger i år 2000 for de fleste målestationer lidt under niveauet fra 1999. De højeste koncentrationer ses i den sydlige del af landet med aftagende koncentrationer længere mod nord, hvilket hænger sammen med, at de højeste koncentrationer af svovldioxid observeres ved transport af luftforurening af emissionsområderne i den nordlige del af det europæiske kontinent. Denne tendens er navnlig tydelig for målestationerne Keldsnor, Lindet, Tange og Ulborg. I år 2000 måles den næst højeste koncentration på Anholt.

For partikulært bundet sulfat måles i år 2000 stort set samme årsmiddelværdi for alle de danske hovedstationer; årsmiddelværdierne ligger alle indenfor intervallet  $0,77\text{-}1,10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mens variationerne for 98% fraktilerne er endnu mindre ( $2,5\text{-}3,1 \mu\text{g}^5/\text{m}^3$ ). Der ses, som for svovldioxid, en tendens til faldende koncentrationer fra syd mod nord, men bortset fra målestationen ved Keldsnor, der klart har den højeste koncentration, er forskellene mellem målestationerne af samme størrelsesorden som usikkerheden på årsmiddelværdierne. Årsmiddelværdierne for NSS-S ligger kun 8-17% under værdierne for sulfat, hvilket viser, at sulfat fra havsalt kun spiller en mindre rolle for den partikulært bundne sulfat.

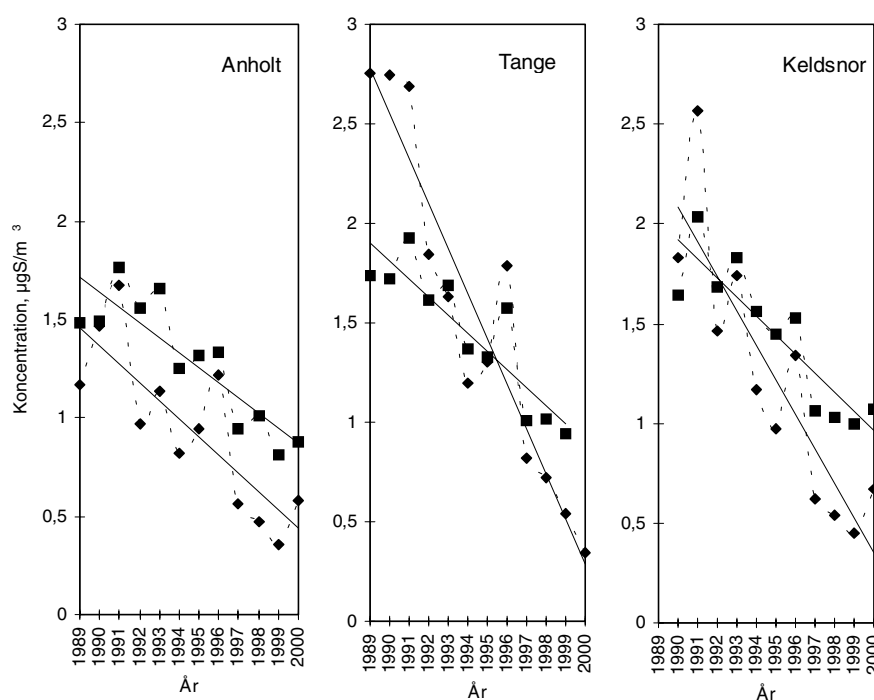
Tabel 4.2 98%-fraktil og årsmiddelværdi for døgnmålinger af svovldioxid, partikulært bundet sulfat og NSS-S på de seks hovedstationer i 2000. Enhederne i tabellen er  $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ .

	SO <sub>2</sub> -S 98%- fraktil $\mu\text{gS}/\text{m}^3$	Middel $\mu\text{gS}/\text{m}^3$	SO <sub>4</sub> -S 98%- fraktil $\mu\text{gS}/\text{m}^3$	Middel $\mu\text{gS}/\text{m}^3$	SO <sub>4</sub> -S 98%- fraktil $\mu\text{gS}/\text{m}^3$	Middel $\mu\text{gS}/\text{m}^3$
Anholt	1,95	0,58	2,63	0,91	2,54	0,75
Frederiksborg	1,95	0,45	2,86	0,90	2,82	0,82
Keldsnor	2,20	0,67	3,07	1,10	2,98	0,94
Lindet	1,75	0,43	2,73	0,97	2,58	0,84
Tange	1,44	0,34	2,53	0,85	2,48	0,74
Ulborg	1,29	0,26	2,61	0,77	2,59	0,66

### Udviklingstendenserne

Udviklingen i koncentrationerne 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 ændringerne i koncentrationerne fra 1989 til 2000 beregnet, som et lineært fald gennem perioden og med udgangspunkt i beregnet koncentration for 1989. Som det fremgår af Figur 4.4 og 4.3 er der sket meget betydelige fald i koncentrationerne af svovlforbindelser i atmosfæren. I perioden 1989-2000 ses på alle målestationerne signifikante fald af svovldioxid på 70-90% og af partikulært bundet sulfat på 46-56%. De meget betydelige fald hænger alle sammen med reduktionerne i svovlemissionerne i perioden (EMEP 2001) og det ensartede billede på målestationerne indikerer, at der er tale om reduktioner på en europæisk skala.

Figur 4.4 Årsmiddelniveauerne af koncentrationerne 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 1989-2000. Værdierne angiver relativt fald i % over måleperioden (12 år) beregnet på basis af lineær regression og med udgangspunkt i beregnede værdier for 1989. Signifikansniveauer er beregnet på basis af T-test (Woodward et al. 1993). Alle fald er signifikante med signifikansniveau på 1%.

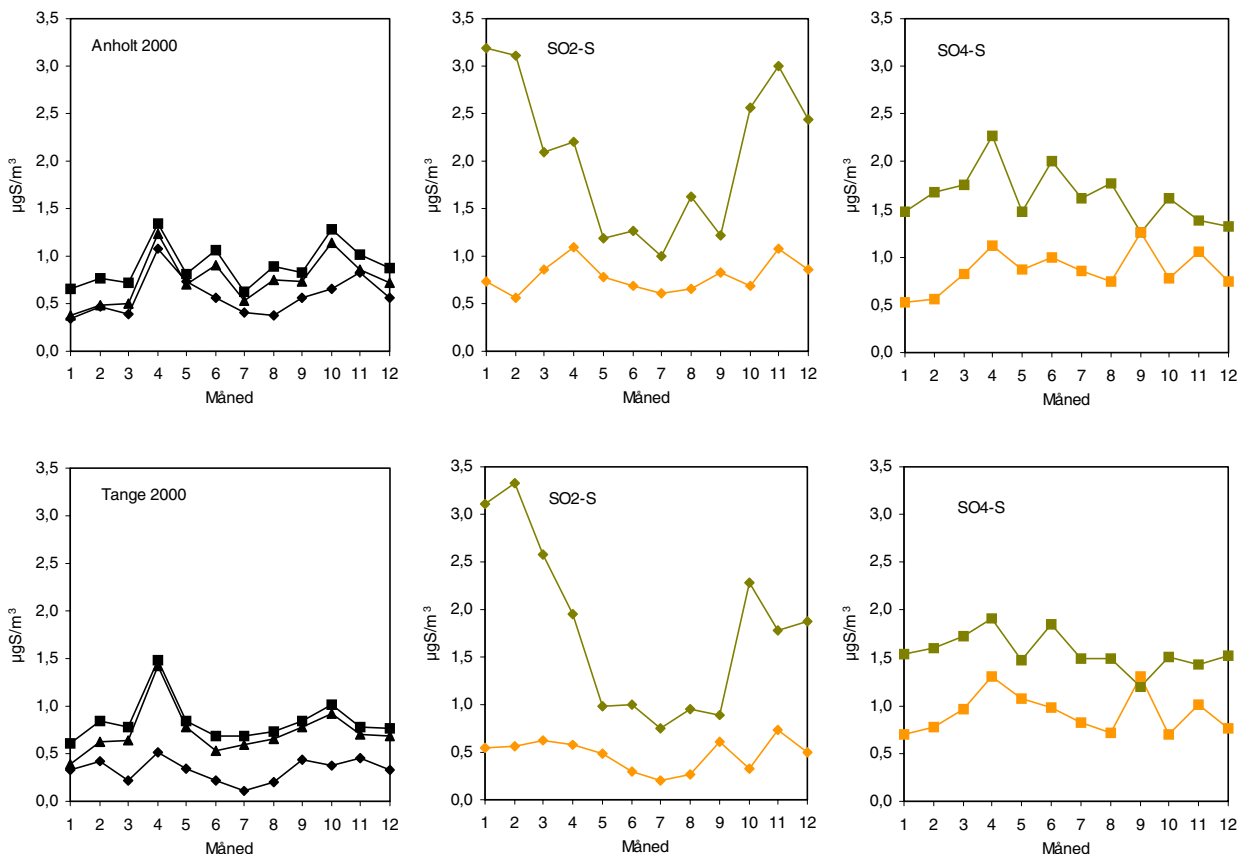
	SO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Anholt	-70	-49
Frederiksborg	-75	-46
Keldsnor	-85	-52
Lindet	-85	-56
Tange	-90	-53
Ulborg	-78	-53

### Sæsonvariation

Variationen over året for svovlforbindelserne er i Figur 4.5 illustreret med resultaterne fra Anholt og Tange. Generelt gælder, at sæsonvariationen skyldes sæsonvariation i emissionerne, den kemiske omsætning af forbindelserne i atmosfæren, depositionen, og de meteorologiske forhold, hvor navnlig sæsonvariation i grænselagshøjde og transporten af luft fra områder med høj luftforurening spiller en vigtig rolle.

For begge målestationer ses for år 2000 en del variation mellem månedsmiddelværdierne med høje koncentrationer både forår og efterår, samt en korrelation mellem koncentrationerne af svovldioxid og partikulært bundet sulfat.

For kvælstofforbindelserne blev målingerne for år 2000 sammenlignet med gennemsnitlige månedsmiddelkoncentrationer for perioden 1989-1999 (Figur 2.5). Da der er sket en meget betydelig reduktion af svovlkoncentrationerne i denne periode, er månedsmiddelkoncentrationer beregnet for en treårig periode fra 1989-1991 og fra 1998-2000 (Figur 4.5). For svovldioxid er der en tydelig sæsonvariation for gennemsnitlig månedsmiddel over perioden 1989-1991 med højest koncentration i vinterhalvåret. Dette hænger sammen med, at svovldioxid primært emitteres i forbindelse med forbrændingsprocesser, og at behovet for energi og opvarmning er højest om vinteren. Sæsonvariationerne i emissionerne forstærkes af kortere levetid af svovldioxid i sommerhalvåret end i vinterhalvåret, samt lavere grænselagshøjder i vinterhalvåret, som fører til højere koncentrationer sammenlignet med sommerhalvåret med højere grænselagshøjder. De gennemsnitlige månedsmiddelkoncentrationer for perioden 1998-2000 ligger betydeligt under værdierne for 1989-1991. Det er navnlig koncentrationerne 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 ( $\blacklozenge$ ), partikulært bundet sulfat( $\blacksquare$ ) og NSS-S ( $\blacktriangle$ ) målt på målestationerne på Anholt og ved Tange i 2000 (sort) og som gennemsnit af perioden 1989-1991 (grøn) og 1998-2000 (gul). For NSS-S vises kun resultater for 2000.

### Bestemmelse af tørdeposition

For år 2000 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 målestationen (d.v.s. karakter af overfladen). Tørdepositionen beregnes som døgnmiddelværdier ved hjælp af et tørdepositionsmodul (se Ellermann et al., 1996), men præsenteres i det følgende udelukkende, som månedsmiddelværdier og årsmiddelværdier. Da den maksimale tidsopløsning er et døgn er det vurderet, at meteorologiske data fra målestationen ved Ulborg (Afdeling for vindenergi, Risø) er repræsentative for forholdene på målestationerne ved Ulborg, Lindet, og Tange, mens meteorologiske data fra Beldringe (Miljøcenter Fyn/Trekantområdet I/S og Fyns Amt) er repræsentative for målestationerne ved Frederiksborg, Keldsnor og på Anholt.

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 svovlforbindelserne er tørdepositionerne til hav ikke vurderet.

### Niveauer af tørdepositionen

Årsmiddelværdier for tørdepositionen til en gennemsnitlig landoverflade ligger på 112-231 kgS/km<sup>2</sup> (Tabel 4.4). Tørdepositionen af partikulært bundet sulfat udgør under en trediedel af den årlige tørdeposition og er praktisk taget ens på de seks målestationer. For svovldioxid varierer tørdepositionen svarende til den geografiske variation i koncentrationen; en faktor 2 højere ved Keldsnor og Anholt end ved målestationerne i Midtjylland. Endvidere ses, at tørdepositionen til vandoverfladen ved Tange kun er 25% lavere end til den gennemsnitlige landoverflade.

Tabel 4.4 Tørdeposition af svovlforbindelser i år 2000 beregnet til gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) ved de seks hovedstationer og til vandoverflade ved sø ved Tange.

	SO <sub>2</sub> kgS/km <sup>2</sup>	SO <sub>4</sub> kgS/km <sup>2</sup>	Samlet S kgS/km <sup>2</sup>
<b>Land</b>			
Anholt	171	35	205
Frederiksborg	131	34	165
Keldsnor	191	42	233
Tange	106	33	139
Ulborg	82	30	112
Linden	133	37	170
<b>Vand</b>			
Tange	82	14	96

### Sæsonvariationen

Månedsmiddelværdier for tørdepositionen af svovlforbindelserne er for Anholt, Keldsnor og Tange angivet i Tabel 4.5. For svovlforbindelserne ses for år 2000 samme variation i månedsmiddelværdierne, som for månedsmiddelkoncentrationerne.

Tabel 4.5 Månedsmiddelværdier for år 2000 for tørdeposition til gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) ved målestationerne på Anholt og ved Tange og Keldsnor.

	Anholt		Tange		Keldsnor	
	SO <sub>2</sub> -S kgS/km <sup>2</sup>	SO <sub>4</sub> -S kgS/km <sup>2</sup>	SO <sub>2</sub> -S kgS/km <sup>2</sup>	SO <sub>4</sub> -S kgS/km <sup>2</sup>	SO <sub>2</sub> -S kg15S/km <sup>2</sup>	SO <sub>4</sub> -S kgS/km <sup>2</sup>
Januar	9	2	9	2	15	3
Febbruar	11	2	10	2	15	3
Marts	10	2	6	3	10	3
April	25	4	12	5	19	5
Maj	16	3	8	3	20	3
Juni	13	3			13	4
Juli	9	2	3	2	7	3
August	9	3			11	3
September	13	3	11	3	17	4
Oktober	19	5	10	3	22	5
November	20	3	11	2	24	3
December	15	3	9	3	19	3

### 4.3 Samlet deposition ved målestationerne

#### Samlet deposition

Den samlede deposition af svovlforbindelser til landoverflader ved de seks målestationer lå i år 2000 på 568-917 kgS/km<sup>2</sup>. Våddepositionen udgør 66-86% og den største deposition af svovlforbindelser ses derfor ved Ulborg og Lindet med en tydelig påvirkning fra sulfat fra Nordsøen. Af den samlede svovldeposition udgøres 63-90% af svovl af primært antropogen oprindelse, mens resten er relateret til sulfat naturligt kommende fra havet. Når der korrigeres for bidraget fra sulfat til havet ses mindre forskel mellem deposition af svovlforbindelser på målestationerne (415-670 kgS/km<sup>2</sup>). Endvidere er der kun meget lille forskel på depositionen til en land- og en vandoverflade ved målestationen ved Tange, grundet det store bidrag fra våddepositionen. Tilsvarende vil formentligt gælde for andre dele af landet.

Tabel 4.6 Tørdeposition, våddeposition og samlet deposition af svovlforbindelser til 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 kgS/km <sup>2</sup>	Våddeposition kgS/km <sup>2</sup>	Samlet deposition kgS/km <sup>2</sup>	Samlet NSS-S kgS/km <sup>2</sup>	Våddep.- andel %
<b>Land</b>					
Anholt	205	598	803	670	74
Frederiksborg	165	403	568	439	71
Keldsnor	233	453	686	518	66
Tange	139	523	662	415	79
Ulborg	112	705	817	497	86
Lindet	170	747	917	603	81
<b>Vand</b>					
Tange	96	523	619	469	84

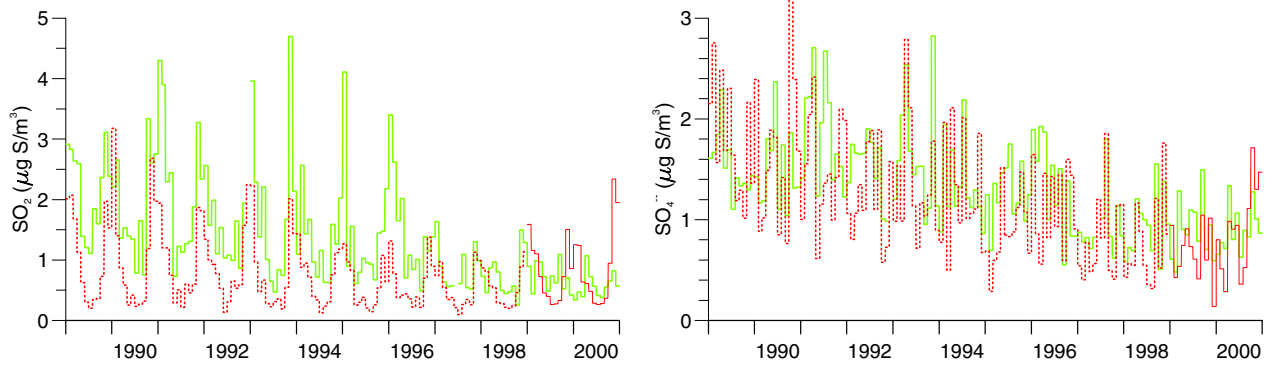
### 4.4 ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultater

#### Sammenligning med målinger

Ligesom for kvælstof er der foretaget sammenligninger af modellens resultater med observationer fra målestationerne. Igen er to versioner af modellen anvendt – EMEP-versionen med meteorologiske data fra EMEP samt Eta-versionen, som benytter meteorologiske data fra Eta-modellen under DMU's THOR system.

EMEP-versionen af modellen viser en kraftig underestimering af SO<sub>2</sub> koncentrationer, hvorimod Eta-versionen (beregningerne for 1999 og 2000) ligger mere i niveau med måledata (Figur 4.6). Undtagelsen er slutningen af 2000, hvor modellen overestimerer betydeligt. Koncentrationerne af sulfat er reproduceret ganske godt med såvel EMEP-som Eta-versionen af modellen.

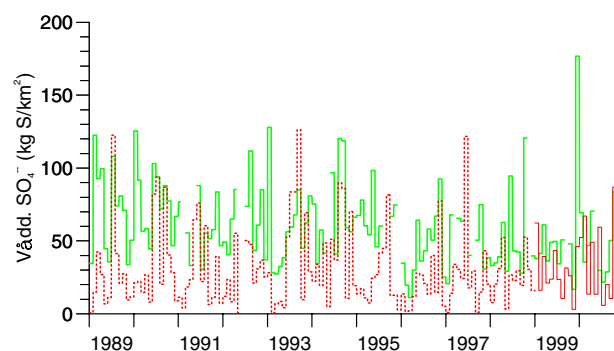




Figur 4.6 Sammenligning af målte (fuldt optrukken grøn linie) af beregnede (stiplet rød linie) koncentrationer af  $\text{SO}_2$  og  $\text{SO}_4^{2-}$  ved målestationen på Anholt i perioden 1989 til og med 2000. Beregningerne for 1999 og 2000 (angivet ved fuld rød linie) er foretaget med den nye Eta version af modellen med opdateret emissionsopgørelse.

#### *Underestimering af våddeposition*

Våddepositionen af sulfat er gennemgående underestimeret for Anholt (Figur 4.7). Undtagelsen er november og december 2000, hvor svovldioxid er meget kraftigt overestimeret og ligeledes sulfat er overestimeret. Denne overestimering slår igennem ved opgørelsen af den årlige deposition. Den generelle underestimering er størst for EMEP-versionen af modellen og kan hænge sammen med underestimeringen af  $\text{SO}_2$ .



Figur 4.7 Sammenligning af målt (fuld grøn linie) og beregnet (stiplet rød linie) våddeposition af  $\text{SO}_4^{2-}$  for målestationen på Anholt i perioden 1989 til og med 2000. Beregningerne for 1999 og 2000 (angivet ved fuld rød linie) er foretaget med den nye Eta version af modellen med opdateret emissionsopgørelse.

## 4.5 Deposition til landområder

### Landområder

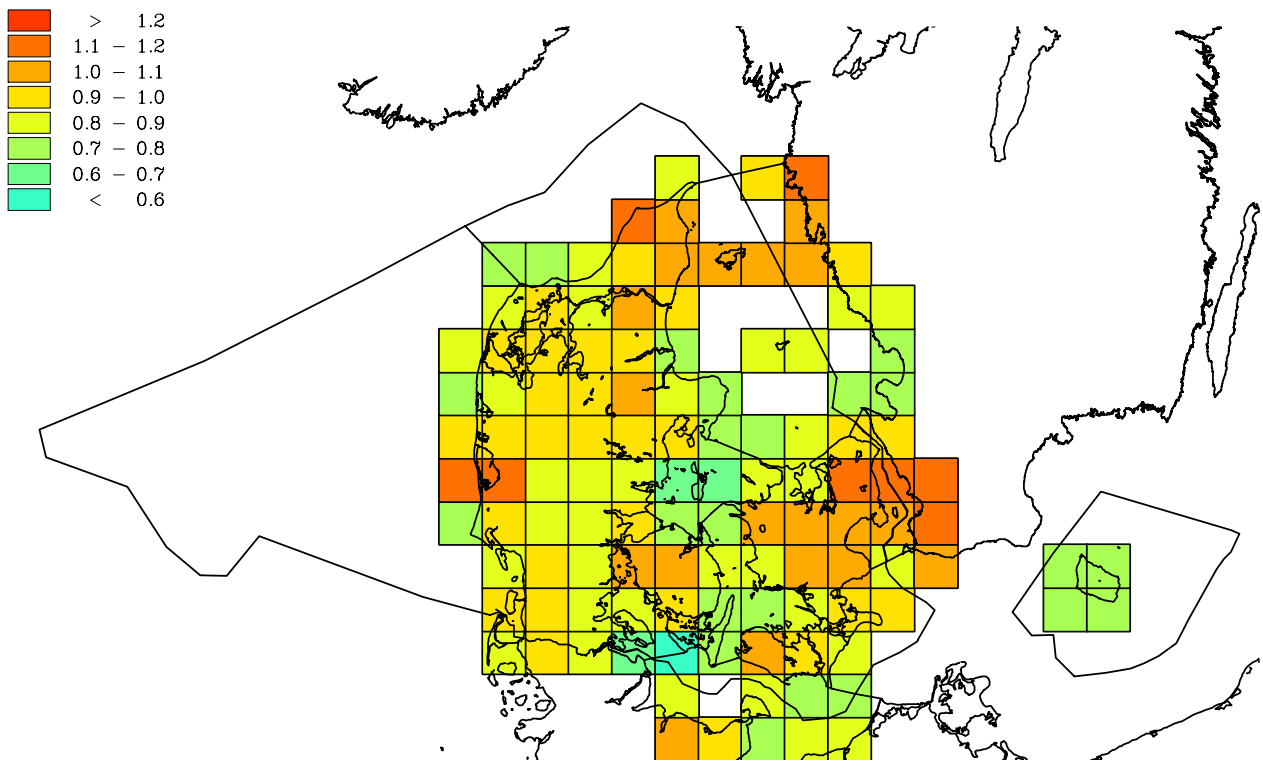
Den samlede svovldeposition til danske landområder er beregnet til ca. 40.000 tons S (Tabel 4.7). Depositionen domineres af våddeposition af sulfat og det er baggrunden for den meget jævne fordeling over landet (mellem 0,8 og 1,0 tons S/km<sup>2</sup>). Skibstrafik ses at bidrage med mellem 12 og 20% af depositionen. Bidraget fra danske kilder er i dag kun ca. 10% af den samlede deposition til danske landområder.

Tabel 4.7 Beregnet svovldeposition til de danske landområder i 2000 samt bidraget fra hhv. danske emissioner og skibs-emissioner.

	Tørdeposition [kton S]	Våddeposition [kton S]	Total deposi- tion [kton S]	Deposition per areal [tons S/km <sup>2</sup> ]	Areal [km <sup>2</sup> ]	Andel fra skibsemis- sioner [%]	Andel fra Danske kilder [%]
Ribe	0,8	2,1	2,8	0,9	3137	13	10
Ringkøbing	1,1	3,5	4,6	0,9	4886	13	9
Sønderjylland	1,0	2,4	3,4	0,9	3878	12	4
Viborg	0,9	3,0	3,9	0,9	4145	15	9
Vejle	0,7	1,8	2,6	0,9	3009	12	10
Nordjylland	1,6	4,3	5,9	1,0	6194	20	14
Århus	1,2	2,9	4,1	0,9	4578	14	14
Fyn	1,0	2,2	3,2	0,9	3535	12	7
Storstrøm	1,1	2,2	3,3	1,0	3445	13	8
Vestsjælland	1,0	1,9	2,9	1,0	3012	13	10
Roskilde	0,3	0,6	0,9	1,0	903	15	11
Frederiksborg	0,6	0,8	1,4	1,0	1369	20	13
København	0,2	0,3	0,6	1,0	531	18	12
Frederiksberg Kommune	0,0	0,0	0,0	1,0	9	20	13
København Kommune	0,0	0,1	0,1	1,0	90	20	13
Bornholm	0,2	0,3	0,5	0,8	594	18	25
Alle danske landområder	11,7	28,4	40,1	0,9	43312	14	10

### Geografisk fordeling

Figur 4.8 viser fordelingen af den beregnede samlede svovldeposition til danske landområder i 2000. Stor deposition optræder ikke overraskende omkring de danske byområder, hvor lokale udslip bidrager til SO<sub>2</sub> koncentrationerne. Endvidere forekommer stor deposition ved områderne omkring Ringkøbing Fjord og Hirtshals, hvilket skyldes stor nedbørsmængde i disse områder (Figur 2.11).



Figur 4.8 Den totale deposition (tør+våd) af svovlforbindelser til landområder beregnet for 2000. Depositionen er givet i ton S/km<sup>2</sup>.

## 4.6 Diskussion og konklusion

### *Svovl deposition til danske landområder*

Beregningerne viser, at den samlede svovldeposition til Danmark i år 2000 var ca. 40.000 tons S for landområderne. Imidlertid er modellens beregninger væsentligt overestimerede og et realistisk bud på den samlede svovldeposition til danske landområder vurderes derfor til ca. 25.000 tons S. Tallet kan sammenlignes med de danske atmosfæriske svovlemissioner på ca. 28.000 tons S (Illerup et al. 2001).

### *Anthropogene kilder*

Kilderne til svovldepositionen er primært forbrændingsprocesser (kraftværker, biler, industri oliefyr m.m). For første gang har det været muligt, at inddrage emissioner fra skibstrafikken ved beregningerne. Det vil alt andet lige give anledning til en forøgelse af den beregnede svovldeposition. Beregningerne viser dog, at forøgelsen er lille; gennemsnitligt udgør skibstrafikken 14% for år 2000.

### *Naturlige kilder*

Af de naturlige kilder til depositionen er sulfat fra havsprøjt langt den vigtigste. For den vestlige del af Danmark udgør bidraget fra havsalt ca. 33%, mens den for den østlige del af Danmark kun udgør omkring 10%. Denne geografiske fordeling afspejler afstanden til Nordsøen. Derudover forventes dimethylsulfid at bidrage med omkring 5-10% af depositionen, hvilket er baseret på målinger af methansulfonsyre 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

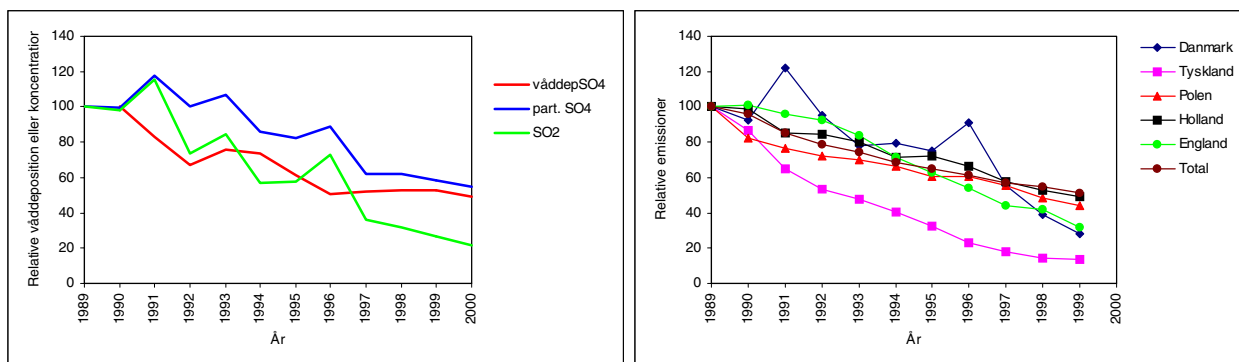
kilder kun bidrager med ca. 10% til den samlede deposition (Bemærk at ACDEP ikke omfatter sulfat fra havsprøjt og derfor er bidraget fra danske kilder i realiteten endnu mindre).

### Udviklingstendenser

På alle målestationerne målt der i perioden 1989-2000 en stor og statistisk signifikant reduktion af våddeposition og koncentrationer af svovlforbindelser. Reduktionerne er af samme størrelsesorden på alle målestationerne, og det vurderes derfor, at reduktionerne gælder generelt for hele Danmark. Da både koncentrationerne, og dermed tørdepositionen, og våddepositionen er faldet markant vurderes, at den samlede deposition af svovlforbindelser er reduceret markant. 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 de store fald i emissionerne af svovldioxid i Danmark og den nordlige del af det europæiske kontinent. Figur 4.9 viser dels relativt fald i målt våddeposition og koncentration af svovlforbindelserne og dels relativt fald i emissionerne. Faldet i målingerne svarer til reduktionerne i emissionerne. Endvidere har faldet i navnlig de tyske emissioner, der er de absolut største, været meget stort, hvilket kan forklare, at det største fald i målingerne af svovlforbindelserne ses ved Keldsør.



Figur 4.9 Relative ændringer i våddeposition eller koncentration (venstre) og relative ændringer i udvalgte landes totalemissioner af svovldioxid (højre) (EMEP 2001). 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.

### Usikkerheder på bestemmelse af deposition til målestationerne

Bestemmelserne af depositionen af svovlforbindelserne er behæftet med betydelige usikkerheder. De største usikkerheder er relateret til bestemmelsen af tørdepositionen, hvor det af praktiske og økonomiske grunde er nødvendigt at basere overvågningsprogrammet på visse antagelser. Dette vil uvilkårligt give anledning til nogle usikkerheder ved bestemmelsen af depositions-mængden.

Det skønnes, at usikkerheden på bestemmelsen af årsmiddelværdierne af våddepositionen af sulfat er på mindre end  $\pm 10\%$ . Bulkopsamlingen af nedbøren giver endvidere anledning til en metode-mæssig fejl, idet bulkopsamlerne vil opsamle et lille bidrag fra tørdeposition af sulfat. Det er vanskeligt at bestemme størrelsen af denne fejl, men feltundersøgelser tyder på, at tørdeposition af svovlforbindelser i bulkopsamlerne kun bidrager lidt (under 10%).

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

Usikkerheden på den samlede svovldeposition er estimeret under den antagelse, at usikkerhederne på tør- og våddepositionen kan opfattes, som tilfældige usikkerheder og at varianserne derfor kan adderes. Usikkerheden på de samlede depositioner til landoverflader er estimeret til 14-28%; størst for de målestationer, hvor tørdepositionen spiller størst rolle. Bemærk, at disse vurderinger af usikkerhederne er forløbige; 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 (Tabel 4.8). I dette tilfælde for en landoverflade. Resultaterne viser, at modellens resultater ligger væsentligt over målt våddeposition og estimeret tørdeposition. Den største afvigelse er for Tange, hvor modellen ligger 83% over det målte.

Tabel 4.8 Sammenligning mellem målt og modelberegnet svovldeposition til målestationerne. Endvidere angives våddepositionsandelen bestemt ud fra målinger og modelberegningerne. Enhed for depositionerne er  $\text{kgS}/\text{km}^2$ .

	Tørdeposition		Våddeposition		Total deposition		Afgivelse for total dep. %	Våddep. andel	
	målt	model	målt	model	målt	model		målt	model
Anholt	205	179	372	579	577	758	-31	64	76
Frederiksborg	165	327	343	600	508	927	-82	68	65
Keldsnor	231	232	352	437	583	669	-15	60	65
Tange	139	218	373	718	512	936	-83	73	77
Ulborg	112	192	400	625	512	817	-60	78	76
Lindet	170	239	433	688	603	927	-54	72	74

*Usikkerheder på modelberegningerne.*

Sammenlignet med kvælstofdepositionen er afvigelsen for svovldeposition generelt betydeligt større. Det vurderes derfor, med et konservativt skøn, at usikkerheden på modelberegningerne er i størrelsesordenen en faktor 2.



## 5 Tungmetaldeposition

Atmosfærisk deposition af tungmetaller er en betydelig transportvej for tilførslen af tungmetal til både det terrestriske og 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 industriarealer, men også arealer i baggrundsområder (Hovmand, 1980). På lignende måde er den atmosfæriske tungmetal deposition 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 tungmetal i floder og søer bundfældet ved aflejringen af partikler som søsediment eller ved partikelsedimentation i havet udfor de store flodmundinger og langs kysterne. På det åbne hav bliver den atmosfæriske tungmetaltilførsel derfor ofte helt dominerende i forhold til udledninger fra land (Matschullat 1997).

### 5.1 Deposition

#### *Bulk- og tørdeposition*

Den atmosfæriske deposition af tungmetaller måles med bulkopsamlere (tilsvarende som for kvælstof, sulfat m.m.), hvor tragten er eksponeret for nedfald hele tiden, altså også i perioder hvor der ikke er nedbør. Bulkdeposition består hovedsagelig af nedbør (og sne) samt kvantitativt mindre betydende også af partikulært materiale, der tørdeponerer i nedbørstragten. Det er i overvejende grad store partikler af især ikke industriel oprindelse, så som partikler fra havsprøjt, jordstøv samt biogene partikler, der ved tyngdekraftens påvirkning "falder" ned i tragten. Tungmetal i denne partikelfraktion udgør skønsmæssigt mindre end 20% (gælder ikke jern og aluminium) af bulkdepositionens samlede tungmetalindhold. Afsætning af partikler mindre end 10 µm udgør i nævnte prøver kun en mindre del af den opsamlede partikelfraktion.

På basis af foreløbige modelberegninger udgør partikeldepositionen en flux svarende til mellem 5 og 20% af "bulk depositionen". Denne deposition er ikke medregnet i nærværende rapport.

#### *Kyst og indland*

De nuværende syv 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.

Forskelle mellem kyst- og indland 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. 75% af depositionen på landsbasis. Depositionen på Bornholm lå for samme periode (1975-78) højere end landsgennemsnittet.

Tabel 5.1 Månedlig og årlig våddeposition af tungmetaller for år 2000. Værdierne angivet som gennemsnit af målinger fra syv stationer.

Måned	Nedbør mm	Cr µg/m <sup>2</sup>	Ni µg/m <sup>2</sup>	Cu µg/m <sup>2</sup>	Zn µg/m <sup>2</sup>	As µg/m <sup>2</sup>	Cd µg/m <sup>2</sup>	Pb µg/m <sup>2</sup>
1	46	6,4	13	29	606	8,3	2,5	53
2	61	11,1	14	47	596	12,5	3,1	91
3	66	12,6	18	46	452	16,3	3,3	87
4	43	17,7	11	58	550	8,2	2,2	129
5	50	10,1	12	78	674	10,7	2,6	95
6	51	8,4	11	40	483	10,8	2,5	69
7	43	5,6	10	46	363	6,7	2,3	37
8	53	13,7	26	71	716	9,0	2,9	102
9	75	8,1	19	141	1031	15,2	6,6	85
10	83	14,7	12	68	771	18,4	4,9	113
11	83	8,8	12	59	652	12,4	3,4	120
12	69	11,0	12	55	594	13,8	4,0	110
Årsv.	722	128	169	737	7489	142	40	1091

#### Estimering af deposition

Til estimering af depositionen til de Indre Danske Farvande, med et samlet areal på 31.500 km<sup>2</sup>, er der for perioden 2000 medtaget målinger fra Anholt, Frederiksborg og Pedersker (Figur 1.2). Da der på enkelt prøver kan forekomme "out lier" værdier, der ikke er medregnet, er depositionen per måned baseret på gennemsnit af data fra disse tre stationer. Ud fra månedsgennemsnit er årsværdien udregnet og vist i Tabel 5.2. Den samlede usikkerhed på depositions-estimatet er skønnet til at være  $\pm 30\%$ .

Miljøstyrelsen (1999) har estimeret udledninger fra de landbaserede punktkilder og udløb via vandløb til de danske farvande. Sammenligninger med disse viser, at depositionen er af samme størrelsesorden som udledningerne. I nogle tilfælde, for eksempel for Pb, er depositionen endog væsentlig større end udledningerne.

Tabel 5.2 Depositionen estimeret fra målinger af bulk opsamlet våddeposition på 3 stationer i og ved de Indre Danske Farvande. Endvidere deposition til disse farvande (31.500 km<sup>2</sup>) estimeret på basis af målingerne i 2000. Den gennemsnitlige nedbørsmængde er estimeret til 600 mm.

		Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Gennemsnit for 3 stationer	µg/(m <sup>2</sup> år)	129	165	853	7844	158	44	1180
Estimeret deposition på 31.500 km <sup>2</sup>	Tons/år	4	5	27	247	5	1,4	37



## 5.2 Partikelkoncentrationer

Årsgennemsnit for koncentrationerne i 2000 for 9 tungmetaller findes i Tabel 5.3. Det ses, at der for de fleste tungmetaller er en gradient fra sydvest mod nordøst; altså fra Lindet i Sønderjylland til Anholt i Katttegat. Prøverne fra Frederiksborg er let forhøjede, som følge af stationens placering nær Storkøbenhavn.

### *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 titanium (Ti) tages som indikator stoffer for mineralsk støv kan det beregnes, at ca. 50% af Cr og ca. 20% af Ni stammer fra denne fraktion (Kaye and Laby, 1959).

Tabel 5.3 Årsgennemsnit for koncentrationer af partikulært bundet tungmetal. Cr og Cd er beregnet på basis af mellem 40 og 160 prøver pr. station. For de øvrige metaller er bestemmelsen baseret på 250 til 365 prøver pr. station. Enheden er ng/m<sup>3</sup>.

Stationer:	Lindet	Tange	Ulborg	Anholt	Frederiksborg	Gennemsnit af stationer
Cr	0,8*	0,7*	0,5*	0,6*	0,8*	0,7
Mn	4,3	4,6	2,4*	2,6	3,8	3,5
Fe	106	125	68	71	117	97
Ni	1,4	1,2*	1,0*	1,7	1,6	1,4
Cu	1,9	1,8	1,2	1,5	3,2	1,9
Zn	15,9	14,6	11,4	11,7	16,6	14,0
As	0,5*	0,7*	0,3*	0,4*	1,1	0,6
Cd	0,3*	0,3*	0,3*	0,3*	0,4*	0,3
Pb	7,4	6,5	5,1	5,6	10,1	6,9

\*: Beregnet på grundlag af fit til log-normal fordeling for målinger over detektionsgrænsen.

## 5.3 Udviklingen i den atmosfæriske deposition

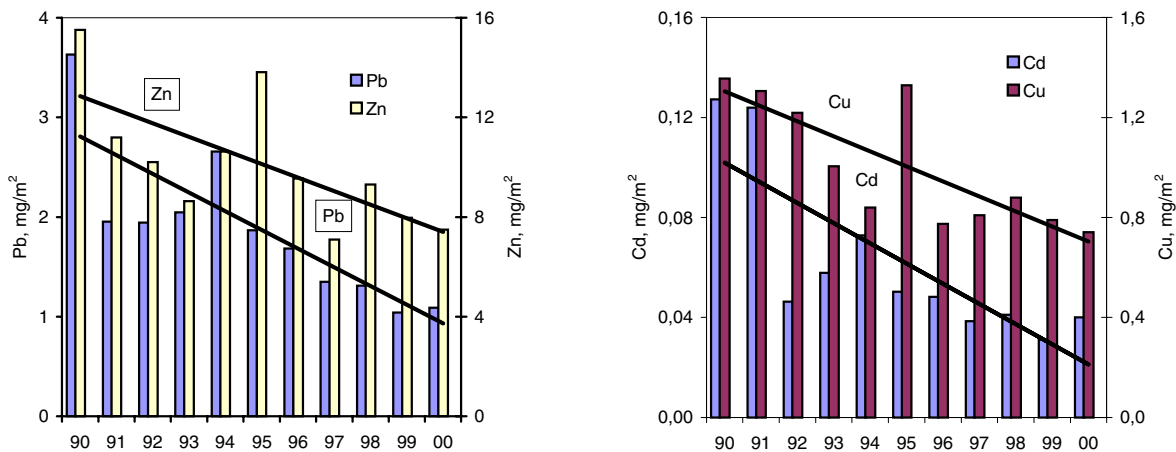
### *Emissioner og variabilitet*

Variationen i depositionen 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 tungmetalemision 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 til variationerne i depositionen mellem årene er den aktuelle meteorologi. Selv om Danmark ligger i vestenvinds bæltet, er der en variationen i vindmønstrene fra måned til måned og fra år til år. De nævnte to faktorer har både indflydelse på variationen i partikelkoncentrationerne og i depositionen. Men for våddepositionen 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 aerosoler falder sammen med regnhændelser. Af disse grunde ser man ofte en større variation fra år til år i våddepositionen end i gennemsnitlige aerosol koncentration. Hvis variationen fra år til år er større end 50% af middelværdien, så er der grund til at antage, at der er sket systematiske ændringer eller fejl i analyse eller indsamlingspraksis, ændringer der i givet fald nøje bør efterforskes.

### Udviklingstendens

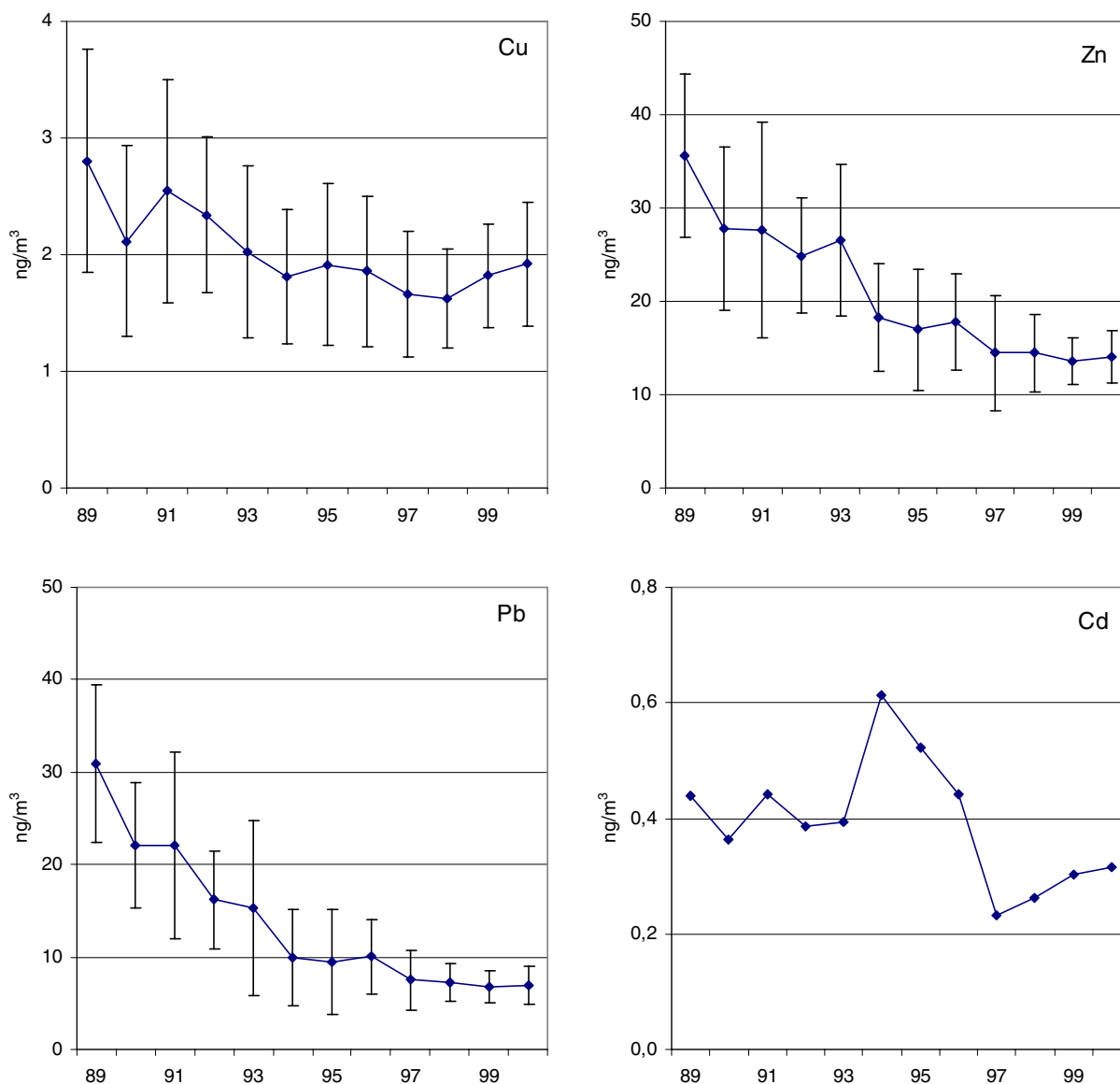
Tungmetaldepositionen (målt som bulkdeposition) gengivet i Figur 5.1 viser en nedgang i depositionen af Zn, Pb, Cu og Cd for perioden 1990-2000. Den største nedgang, ca. en faktor 3, ses for Pb og Cd; en noget mindre nedgang ses for Zn og Cu, ca. en faktor 2. De i Figur 5.1 viste linjer er "tendens linjer" udregnet som lineære regressioner. For Pb og Cd er regressionerne signifikante.



Figur 5.1 Tidsudvikling i deposition over en 11 årig periode af Zn og Pb (venstre figur) og Cu og Cd (højre figur). Enhed er mg metal per m<sup>2</sup> per år, hvilket svarer til kg/(km<sup>2</sup> år). Fuldt optrukne streger er beregnet ved simpel lineær regression.

### 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, hvilket især skyldes geografiske forskelle i koncentrationerne i partikulært bundet tungmetal.



Figur 5.2 Årsgennemsnit af koncentrationerne af Cu, Zn, Pb og Cd i ng/m<sup>3</sup>. For Cu, Zn og Pb er de viste resultater gennemsnittet af årsgennemsnittene for alle seks stationer. Usikkerhedslinierne er standardafvigelsen for årsgennemsnittene for de enkelte stationer. For Cd er de viste resultater gennemsnittet af resultater fra Tange og Keldsnor. Da de fleste resultater for Cd er under detektionsgrænsen er værdierne behæftet med stor usikkerhed.

## 5.4 Diskussion

Den atmosfæriske tungmetaldeposition (målt som bulk deposition) og den atmosfæriske koncentration af partikelbundet tungmetal har været målt gennem flere år på de danske målestationer. Resultater fra 2000 viser mængder og koncentrationer, der ikke adskiller sig væsentlig 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, men også for andre tungmetaller er der sket reduktioner.

Den atmosfæriske tungmetaldepositionen til de Indre Danske Farvande (havoverfladen afgrænset til 31.500 km<sup>2</sup>) er estimeret ud fra målinger på tre målestationer. Usikkerhederne på depositionsverdierne for de enkelte tungmetaller er omkring 30%. Sammenlignes depositionerne til de Indre Danske Farvande med værdier for landbase-rede udledninger af tungmetaller til farvandene, er det atmosfæriske bidrag af samme størrelsesorden som disse og i nogle tilfælde større.

## Referencer

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

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

Bendixen, I., Krüger, A. 2001: Atmosfærisk nedfald 2000. VAND-MILJØovervågning - Odense: Fyns Amt. 39s.

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.

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.

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

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

Ellermann, T., Hertel, O., Skov, H., Manscher, O.H. 1996: Atmosfærisk deposition af kvælstof. Målemetoder og modelberegninger. Danmarks Miljøundersøgelser. Faglig rapport fra DMU, nr. 174, 57s.

EMEP 2001: [www.EMEP.int](http://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 næringsalte i Danmark. København : Miljøstyrelsen. 60s. - NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, Nr. A6.
- 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., and Hov, Ø., 1994: Modelling the end products of the chemical decomposition of DMS in the marine boundary layer. *Atmospheric Environment*, 28A, 13, 2431-2450.
- 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.
- 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. Faglig rapport fra DMU, nr. 91, 96s.
- Illerup, J.B., Andersen, J.M., Winther, M., Lyck, E. Bruun, H.G. 2001: Annual Danish atmospheric emissions inventory. National Environmental Research Institute, Ministry of Environment and Energy. Roskilde, Denmark, 8 pp.
- Kaye, G.W.C., Laby, T.H. (1959). *Physical and Chemical Constants*. Longmans, Green and Co, London.

Kemp, K., Palmgren, F. 2001: The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual Report for 2000. National Environmental Research Institute, Roskilde, Denmark. - NERI Technical Report, Under preparation.

KNMI/RIVM. 1990: Netherlands Precipitation Chemistry Network. Monitoring results 1988. - De Bilt, 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 Santillana 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.

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.





# English Summary

## Atmospheric Deposition 2000

NERI, Technical Report No. 374. November 2001

Thomas Ellermann, Ole Hertel, Carsten Ambelas Skjøth

This report presents measurements and calculations from the atmospheric part of NOVA 2003 and covers results for 2000. It summarises the main results concerning concentrations and depositions of nitrogen, phosphorus and sulphur compounds related to eutrophication and acidification. Depositions of atmospheric compounds to Danish marine waters as well as land surface are presented.

### *Measurements*

In 2000 the monitoring program consisted of eight stations where wet deposition of ammonium, nitrate, phosphate (semi quantitatively) and sulphate were measured using bulk precipitation samplers. Six of the stations had in addition measurements of atmospheric content of A, nitrogen, phosphorus, and sulphur compounds in gas and particulate phase carried out by use of filter pack samplers. Filters were analysed at the National Environmental Research Institute. Furthermore nitrogen dioxide were measured using nitrogen dioxide filter samplers and monitors.

### *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 surface, 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 is obtained. 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. Calculations and conclusions concerning

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

are mainly based on the model calculations. The model calculations have this year been updated by use of new emission inventories, which include emissions from ships.

## Acidifying and eutrophying nitrogen compounds

### *Nitrogen deposition to Danish waters*

The model calculations for 2000 showed, that the total nitrogen deposition to the Danish waters, fjords and bays varied between 0,9 and 1.9 ton N/km<sup>2</sup> with an average of about 1.3 ton N/km<sup>2</sup> (Figur 2.10). This gives a total nitrogen deposition to the Danish waters of 140 ktonnes N, which is the highest nitrogen deposition reported so far and it is about 20% higher than reported for 1999 (Ellermann et al. 2000). The newest calculations show for both years a significantly higher deposition to the Danish waters than so far reported.

### *Update of model*

It is important to emphasise that the high deposition figures given for 1999 and 2000 are not caused by an increase in the nitrogen deposition over these years. These high figures are a result of an update of the ACDEP-model. In 1999 we were forced to introduce a new type of meteorological input data and as a consequence the calculated wet depositions are higher. The new meteorological input data are from the Eta-model in NERI's prognostic system THOR and has a higher geographical and temporal resolution. For the years 1999 and 2000 this has resulted in better accordance between model calculations and measurements, than previously achieved for the years 1989-1998, where the meteorological data came from EMEP. At present we believe that a total annual deposition of 120-140 ktonnes N to the Danish waters is the best estimate that can be given. However, so far we have only meteorological data from the Eta-model for two years and due to the large natural variations of the weather, a longer time series is needed in order to carry out a thorough evaluation of the new meteorological input data compared to the previous ones.

### *2000 compared to 1999*

In 2000 the nitrogen deposition was calculated to be 20% higher compared to 1999 (both with Eta-meteorologi and ship emissions). The reason for this increase is partly a higher precipitation over the North Sea, which due to the large surface area contributes with 50% of the total deposition to the Danish waters and partly due to higher concentrations in the precipitation. This explanation is supported by the measurements from the monitoring stations, where a small increase in the wet depositions between 1999 and 2000 was observed despite that the amount of precipitation was smaller in 2000 than in 1999.

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. Furthermore, in 2000 high depositions are calculated for the northern part of the North Sea (the Danish part) and for the north-western part of Skagerrak. This is mainly due to the high precipitation in these areas. In contradiction to other years no significant north-south gradients are observed in 2000. 80% and 20% of the nitrogen deposition to the Danish waters are wet and dry deposited, respectively.

### *Nitrogen deposition to land surface*

The annual nitrogen depositions to Danish land surfaces were in 2000 between 1.3 and 2.7 ton/N. 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 92 ktonnes, which is com-

parably to 1999. The geographical variation of the deposition is due to the geographical variation in the precipitation, 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 compared to water, mainly due to higher depositions of ammonia emitted from local farms and higher deposition of nitrogen dioxide to land surface compared to water surfaces.

#### *Land + water*

The total deposition of nitrogen to the Danish land and water surfaces amounts in 2000 to 230 ktonnes N, which is some what larger than the Danish emission of nitrogen. In 1999 the total emission was estimated to 143 ktonnes N (Illerup et al. 2001), and there is therefore a significant net import of nitrogen to Denmark.

#### *Seasonal variation in 2000*

In 2000 there are large monthly variations in the nitrogen deposition as well as large variations between the different monitoring stations. In general the depositions are highest during spring and lowest during winter. July was also very dry due to very low precipitation. The general picture of the seasonal variations averaged over the monitoring period (1989-2000) has not changed since the previous annual report (Ellermann et al. 2000).

#### *Sources of nitrogen deposition*

Model calculations show that the nitrogen deposition to the Danish waters in 2000 originates approximately equally from farming (about 40%) and combustion processes (about 60%). For areas close to agricultural areas a somewhat higher contribution from farming is calculated. Some examples are Limfjorden where farming is responsible for about 60% of the deposition and Kattegat where farming is responsible for about 50% of the deposition. Moreover, the model calculations show that about 50% of the nitrogen deposition to land surfaces originates 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 50-65% of the deposition to the coastal waters and 41-63% of the deposition to an average land surface (10 cm high vegetation).

#### *Danish sources*

The model calculations show that Danish sources contributes with 20% and 7% of the total nitrogen depositions 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 11% of the total nitrogen deposition to the Danish waters in 2000. On average the Danish sources contribute with 7% nitrogen of the depositions to the land surfaces, which is comparable to the contributions to the waters. For the depositions to the land surfaces there will be large geographical variations on a local scale due to the emissions of ammonia from the individual farms.

#### *Long range transport*

The main part of the nitrogen deposition (80-90%) comes therefore from foreign countries; this can be explained by the fact that nitrogen compounds can be transported over large distances by the atmosphere. For Denmark it is known from 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.

#### *Ship emissions*

For the first time it has been possible to include the large emissions from ships into the model calculations. The results for 1999 and 2000 show that the emissions of nitrogen dioxide from ships only accounts for 7% of the total depositions of nitrogen. This is unexpectedly low when the large emissions are considered.

#### *Long term trends for the total nitrogen deposition*

Both model calculations and measurements from the monitoring stations showed that the nitrogen deposition in 2000 is higher than in 1999. As a consequence the long-term trends for the period 1989-2000 are less pronounced than previously reported. For wet deposition of nitrate the previously reported trend is not longer seen and the wet deposition of ammonia is not as pronounced as previously observed. Furthermore, the long-term changes in the wet deposition are only statistically significant at one of the monitoring stations.

For the general total deposition of nitrogen – sum of wet and dry deposition – it is therefore concluded that there has not been any marked change during the period 1989-2000 for Denmark. The reason for this is most likely that changes in precipitation and atmospheric sulphur content has counter balanced the decreases in the emissions of nitrogen compounds. 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 1989-2000. 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 result in a longer lifetime of ammonia in the atmosphere and thereby to an increase in the ambient ammonia concentration and subsequently 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 nitrogen depositions by reducing the emissions.

#### *Local changes*

On a local scale there may of course be significant changes in the nitrogen depositions due to local changes in mainly farming activities. To an example there has been measured a statistically significant reduction of 27% in the ammonia concentration at the monitoring station at Tange. 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 the nitrogen compounds on the monitoring stations show the same general pattern as previously reported:

- For NH<sub>x</sub> (sum of gas phase ammonia and particulate ammonium) statistically significant reductions of 26-38% have been observed over the period 1989-2000. The main part of the reduction is due to reduction in concentrations of particulate ammonium, which has been reduced with 35-41% during the period. For ammonia there are large variations between the monitoring stations. At Tange

there has been a statistically significant reduction of 27%, while the trends at the other stations are insignificant.

- For sum-nitrate statistically significant reductions have been observed on all the monitoring stations. The reductions were between 17 and 29% for the period 1989-2000.
- No long-term trends can be observed for nitrogen dioxide on the basis of the present time series. The large variations between the years hide possible trends.

The long-term trends in particulate ammonia and sum-nitrate is on the same level for all the 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 other compounds. The reason for this may be the pronounced decrease in atmospheric sulphur content or that the local conditions around the six monitoring stations do not reflect the general picture for Denmark as a whole.

#### *Uncertainties*

The uncertainty on the model calculations of the 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 the nitrogen deposition to land 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 Danish inner waters (area 31,500 km<sup>2</sup>) is about 255 tonnes P in 2000. This is regarded as an upper estimate and is based on the assumption that there have not been significant changes in the deposition of phosphorous during later years. This estimate is supported by the measurements of the atmospheric content of particulate phosphorous, the semi quantitative measurements of the wet deposition and the measurements carried out by Fyns Amt (Bendixen and Krüger 2001).

### **Deposition of acidifying sulphur**

#### *Deposition of sulphur*

In 2000 the sulphur deposition to Danish land surfaces is calculated to 0.8-1.0 tonnes S/km<sup>2</sup>. This leads to a total deposition of 40,000 tonnes S to Danish land surface. However, the model calculations give results, that are considerably higher than the measurements and it is more realistic to estimate a total deposition of about 25,000 tonnes S. This is of the same magnitude as the annual Danish emissions of sulphur

(Illerup et al. 2001). 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 because the ACDEP-model does not include sulphate originating from sea salt.

#### *Sulphur from sea salt*

The main part of the deposition of sulphur is wet deposition (66-86%) of which 10-40% originates from sea salt. The largest contribution from sea salt (40%) 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 (about 10%) 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 shows that only about 10% of the sulphur deposition are due to Danish sources. The emission of sulphur from ship traffic has also been included in the calculations presented this year. The calculations show that ship traffic only contribute with about 14% of the total depositions. This despite the fact that ship emissions are of considerable size even compared to the total Danish sulphur emissions.

#### *Long term trends*

The long term trends for the sulphur depositions are more pronounced than observed for the nitrogen deposition. For the period 1989-2000 significant and high reductions in the atmospheric content of sulphur dioxide and particulate sulphate and the wet depositions of sulphur were measured at all the monitoring stations. The reductions in the total sulphur depositions are estimated to be about 50% during the period 1989-2000. This estimate is based on the reductions measured for the wet deposition, which account for the main part of the total deposition of sulphur. The back ground for the large reductions 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 period 1989-2000.

#### *Uncertainty*

As for the nitrogen deposition a considerably uncertainty is estimated for the 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 80% and it is therefore estimated that the uncertainty may be as high as a factor of two.

## **Deposition of heavy metals**

In 2000 the annual average deposition of heavy metals to Danish background areas were Cr = 0.13, Ni = 0.17, Cu = 0.7, Zn = 7.5, As = 0.14, Cd = 0.04 and Pb = 1.1 (all in units of mg/(m<sup>2</sup>\*year)).

The average concentration of particulate heavy metal (units of ng/m<sup>3</sup>) were for 2000: Cr = 0.7, Mn = 3.5, Fe = 97, Ni = 1.4, Cu = 1.9, Zn = 14, As = 0.6, Cd = 0.3 and Pb = 6.9.

During the period 1990 to 2000 there have been clear reductions 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 reductions for Pb and Cd.

For year 2000 the deposition of heavy metals to the inner Danish waters with a total area of 31,500 km<sup>2</sup> has been estimated to: Cr = 4 tonnes, Ni = 5 tonnes, Cu = 27 tonnes, Zn = 247 tonnes, As = 5 tonnes, Cd = 1.4 tonnes and Pb = 37 tonnes. These estimates are based on measurements from three monitoring stations placed close to the coasts. The uncertainty of the estimates of the 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 magnitude and for some of the compounds the atmospheric contributions are larger than the runoff.





# 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 og Sekretariat*  
*Forsknings- og Udviklingssektion*  
*Afd. for Atmosfærisk Miljø*  
*Afd. for Havmiljø*  
*Afd. for Mikrobiel Økologi og Bioteknologi*  
*Afd. for Miljøkemi*  
*Afd. for Systemanalyse*  
*Afd. for Arktisk Miljø*

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

*Overvågningssektionen*  
*Afd. for Sø- og Fjordøkologi*  
*Afd. for Terrestrisk Økologi*  
*Afd. for Vandløbsøkologi*

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.

## Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

### 2001

- Nr. 352: Naturkvalitet på stenrev. Hvilke indikatorer kan vi bruge? Af Dahl, K. et al. 128 s., 140,00 kr.
- Nr. 353: Ammoniakemission fra landbruget siden midten af 80'erne. Af Andersen, J.M. et al. 45 s., 50,00 kr.
- Nr. 354: Phthalates, Nonylphenols and LAS in Roskilde Wastewater Treatment Plant. Fate Modelling Based on Measured Concentrations in Wastewater and Sludge. By Fauser, P. et al. 103 pp., 75,00 DKK.
- Nr. 355: Veststadil Fjord før og efter vandstandshævning. Af Søndergaard, M. et al. 54 s. (elektronisk)
- Nr. 356: Landsdækkende optælling af vandfugle, vinteren 1999/2000. Af Pihl, S., Petersen, I.K., Hounisen, J.P. & Laubek, B. 46 s., 60,00 kr.
- Nr. 357: The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual report for 1999. By Kemp, K. & Palmgren, F. 74 pp. (electronic)
- Nr. 358: Partikelfiltre på tunge køretøjer i Danmark. Luftkvalitets- og sundhedsvurdering. Af Palmgren, F. et al. (Foreløbig elektronisk udgave)
- Nr. 359: Forekomst af "afvigende" isbjørne i Østgrønland. En interviewundersøgelse 1999. Af Dietz, R., Sonne-Hansen, C., Born, E.W., Sandell, H.T. & Sandell, B. 50 s., 65,00 kr.
- Nr. 360: Theoretical Evaluation of the Sediment/Water Exchange Description in Generic Compartment Models (Simple Box). By Sørensen, P.B., Fauser, P., Carlsen, L. & Vikelsøe, J. 58 pp., 80,00 DKK.
- Nr. 361: Modelling Analysis of Sewage Sludge Amended Soil. By Sørensen, P., Carlsen, L., Vikelsøe, J. & Rasmussen, A.G. 38 pp., 75,00 DKK.
- Nr. 362: Aquatic Environment 2000. Status and Trends – Technical Summary. By Svendsen, L.M. et al. 66 pp., 75,00 DDK.
- Nr. 363: Regulering på jagt af vandfugle i kystzonen. Forsøg med døgnregulering i Østvendssyssel. Af Bregnballe, T. et al. 104 s., 100,00 kr.
- Nr. 364: Vingeindsamling fra jagtsæsonen 2000/2001 i Danmark. Wing Survey from the 2000/2001 Hunting Season in Denmark. Af Clausager, I. 53 s., 45,00 kr.
- Nr. 365: Habitat and Species Covered by the EEC Habitats Directive. A Preliminary Assessment of Distribution and Conservation Status in Denmark. By Pihl, S. et al. 121 pp. (electronic)
- Nr. 366: On the Fate of Xenobiotics. The Roskilde Region as Case Story. By Carlsen, L. et al. (in press)
- Nr. 367: Anskydning af vildt. Status for undersøgelser 2001. Af Noer, H. et al. 43 s., 60,00 kr.
- Nr. 368: The Ramsar Sites of Disko, West Greenland. A Survey in July 2001. By Egevang, C. & Boertmann, D. (in press)
- Nr. 369: Typeinddeling og kvalitetselementer for marine områder i Danmark. Af Nielsen, K., Sømod, B. & Christiansen, T. 105 s. (elektronisk).
- Nr. 370: Offshore Seabird Distributions during Summer and Autumn at West Greenland. Ship Based Surveys 1977 and 1992-2000. By Boertmann, D. & Mosbech, A. 57 pp. (electronic)
- Nr. 371: Control of Pesticides 2000. Chemical Substances and Chemical Preparations. By Krøngaard, T., Petersen, K.K. & Christoffersen, C. 28 pp., 50,00 DKK
- Nr. 372: Det lysåbne landskab. Af Ellemann, L., Ejrnæs, R., Reddersen, J. & Fredshavn, J. 110 s., 120,00 kr.
- Nr. 373: Analytical Chemical Control of Phthalates in Toys. Analytical Chemical Control of Chemical Substances and Products. By Rastogi, S.C. & Worsøe, I.M. (in press)
- Nr. 374: Atmosfærisk deposition 2000. NOVA 2003. Af Ellermann, T. et al. (elektronisk primo december 2001)
- Nr. 375: Marine områder 2000 – Miljøtilstand og udvikling. NOVA 2003. Af Henriksen, P. et al. (elektronisk primo december 2001)
- Nr. 376: Landovervågningsoplande 2000. NOVA 2003. Af Grant, R. et al. (elektronisk primo december 2001)
- Nr. 377: Søer 2000. NOVA 2003. Af Jensen, J.P. et al. (elektronisk primo december 2001)
- Nr. 378: Vandløb og kilder. NOVA 2000. Af Bøgestrand, J. (red.) (elektronisk primo december 2001)
- Nr. 379: Vandmiljø 2001. Tilstand og udvikling – faglig sammenfatning. Af Boutrup, S. et al. (i trykken)
- Nr. 380: Fosfor i jord og vand – udvikling, status og perspektiver. Kronvang, B. (red.) (i trykken)
- Nr. 381: Satellitsporing af kongeederfugl i Vestgrønland. Identifikation af raste- og overvintringsområder. Af Mosbech, A., Merkel, F., Flagstad, A. & Grøndahl, L. (i trykken)

*[Tom side]*

Kvælstofdepositionen til danske havområder, fjorde, vige og bugte er for 2000 blevet beregnet til 140 ktons N, hvilket er ca. 20 % højere end for 1999. Tilsvarende er depositionen til landområderne beregnet til 92 ktons N, hvilket svarer til deposition for 1999. Den primære årsag til den højere deposition for 1999 og 2000, i forhold til tidligere år, er ændringer i beregningsmetoden. Udviklingstendenserne i perioden 1989-2000 er for den samlede kvælstofdeposition mindre markant end tidligere rapporteret. Depositionen af svovlforbindelser til danske landområder er for 2000 estimeret til ca. 25 ktons 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 2000 adskiller sig ikke væsentligt fra de 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.