

Vandmiljøplanens
Overvågningsprogram 1994

Atmosfærisk deposition af kvælstof

Faglig rapport fra DMU, nr. 144
Henrik Skov, Ole Hertel, Ole H. Manscher,
Mads F. Hovmand, Lone Grundahl,
Kåre Kemp, Niels Z. Heidam

Afdeling for Atmosfærisk Miljø

Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
November 1995

Datablad

Titel:	Atmosfærisk deposition af kvælstof	
Undertitel:	Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1994	
Forfattere:	Henrik Skov, Ole Hertel, Ole H. Manscher, Mads F. Hovmand, Lone Grundahl, Kåre Kemp, Niels Z. Heidam	
Afdeling:	Afdeling for Atmosfærisk Miljø	
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU, nr. 144	
Udgiver:	Miljø- og Energiministeriet Danmarks Miljøundersøgelser ©	
Udgivelsestidspunkt:	November 1995	
Feltundersøgelser:	M.F. Hovmand, H. Skov, S. Matthiesen, L. Christensen, C.F. Jensen, B. Vaabंगाard, B.V. Hansen	
Laboratoriemålinger:	L. Grundahl, H. Skov, B.F. Hansen, B.V. Hansen, C.F. Jensen, H. Langberg, S.F. Mathiesen, J. Riedel, L. Stausgaard, B. Thomsen, B. Vaabंगाard	
Apparatur:	H. Ahleson, M. Hildan, T. Rasmussen	
ETB:	P. Johnsen	
EDB:	N.H. Bastholm	
EDB-grafik:	O.H. Manscher	
Modelberegninger:	O. Hertel, L. Frohm, E. Runge, J. Christensen	
Bedes citeres:	Skov, H., Hertel, O., Manscher, O.H., Hovmand, M.F., Grundahl, L., Kemp, K. & Heidam, N.Z. (1995): Atmosfærisk deposition af kvælstof. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1994. Danmarks Miljøundersøgelser. 83 s.-Faglig rapport fra DMU, nr. 144.	
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse	
Emneord:	Atmosfærisk deposition, tørdeposition, våddeposition, kvælstofforbindelser, kvælstoftilførsel til hav	
ISBN:	87-7772-229-9	
ISSN:	0905-815x	
Trykt:	Grønager's Grafisk Produktion, Roskilde	
Oplag:	500	
Sideantal:	83	
Pris:	100 kr. (incl. 25% moms, excl. forsendelse)	
Købes hos:	Danmarks Miljøundersøgelser Afdeling for Atmosfærisk Miljø Frederiksborgvej 399 Postboks 358 4000 Roskilde Tlf.: 46 30 12 00 Fax.: 46 30 11 14	Miljøbutikken, Information og Bøger Læderstræde 1 1201 København K Tlf.: 33 92 76 92 (information) 33 93 92 92 (bøger)

Indhold

Forord 4

Sammenfatning 5

1 Indledning 7

2 Fundamentale processer 9

2.1 Kemi 9

2.2 Deposition 10

2.3 Bestemmelse af deposition 11

3 Måleprogram 12

3.1 Målenet 12

3.2 Prøveopsamlere 13

3.3 Analysemetoder 17

3.4 Kvalitetskontrol af data 19

3.5 Modelbeskrivelse 24

4 Resultater 26

4.1 Våddeposition 26

4.2 Gas- og partikelkoncentrationer 32

4.3 Tørdeposition 39

4.4 Modelberegnet deposition 39

5 Diskussion 45

5.1 Nedbør 45

5.2 Målt og beregnet deposition 45

5.3 Modelberegnet deposition 46

5.4 Sammenligning af målt og modelberegnet deposition 46

5.5 Årstids- og årsvariation 49

5.6 Atmosfæriske kilder 50

5.7 Atmosfærisk depositionsbidrag til den totale kvælstofbelastning 52

6 Konklusion 53

Referencer 55

Bilag A 57

Sammenfatning af Danmarks Miljøundersøgelser nationale rapporter vedrørende resultater af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1994 76

Summary in English 81

Danmarks Miljøundersøgelser 83

Forord

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

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

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 arbejds- og ansvarsdeling mellem amtskommunerne og Københavns og Frederiksberg kommuner og de statslige myndigheder.

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

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

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

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

Bagest i denne rapport findes en sammenfatning af resultaterne fra 1994 fra samtlige overvågningsrapporter fra Danmarks Miljøundersøgelser.

Sammenfatning

<i>Vandmiljøplanen</i>	<p>Atmosfærisk deposition af kvælstofforbindelser til naturarealer og hav har stor indvirkning på planteproduktionen i disse økosystemer. Således er kvælstoftilførslen fra atmosfæren til skove, heder og højmoser hovedkilden til disse plantesamfunds kvælstofforsyning. I forbindelse med Vandmiljøplanens målsætning fokuseres der på kvælstofudledningen til havet. Nærværende rapport beskriver den atmosfæriske kvælstoftilførsel til de danske farvande. I Vandmiljøplanens Overvågningsprogram måles den atmosfæriske kvælstofdeposition i form af våddeposition (nedbør), og tørdepositionen beregnes ud fra koncentrationsmålinger af gasser og partikler. Jævnt fordelt over landet er opstillet 18 målestationer til nedbørskemiske målinger. På 6 af disse stationer måles desuden gas- og partikkelkoncentrationen til bestemmelse af tørdepositionen.</p>
<i>Våddeposition</i>	<p>Kvælstofs våddeposition er bestemt ved opsamling af regnvand med "bulk" opsamlere, hvorefter prøverne er analyseret i laboratoriet på Danmarks Miljøundersøgelser, Afdelingen for Atmosfærisk Miljø (ATMI).</p>
<i>Tørdeposition</i>	<p>Kvælstofs tørdeposition er beregnet v.h.a. depositions-modulet i ACDEP-modellen, der er udviklet på ATMI. Beregningerne er baseret på målinger af gas- og aerosolkoncentrationer foretaget af samme institution. Disse målinger er hovedsageligt foretaget ved prøveopsamling med et "filterpack" system, der derefter er analyseret i laboratoriet.</p>
<i>Modelberegninger</i>	<p>Modelberegninger af den geografiske fordeling af de forskellige kvælstofkomponenter, våd og tør-deposition er foretaget for første gang med ACDEP-modellen, hvor emissioner og meteorologiske data fra hele Europa er anvendt som input data.</p>
<i>Sammenligning</i>	<p>Sammenligning af målte og beregnede depositioner indikerer, at modellen overestimerer den totale deposition med 25%.</p>
<i>Tidsserie</i>	<p>I denne rapport præsenteres måleresultater for perioden 1989 til 1994 og modelberegninger for 1994. Atmosfærens indhold af ammoniak, ammonium, total nitrat og nitrogendioxid er målt og afrapporteret for perioden 1989 til 1994. Våddepositionen er ligeledes bestemt og afrapporteret fra 1989 til 1994.</p>
<i>Deposition til indre danske farvande</i>	<p>På baggrund af målinger og modelresultater er kvælstofdepositionen til de danske indre farvande (37.500 km²) i 1994 estimeret til ca. 37.300 ton N. Dette er 10% højere i forhold til sidste år. Denne forskel er forårsaget af ændret beregningspraksis af partiklers tørdeposition.</p>
<i>Tendenser</i>	<p>Måleresultater fra perioden 1989 til 1994 indikerer et signifikant fald i nitratkoncentrationerne i Vestdanmark, men der ikke er observeret noget fald i nitratkoncentrationen i Østdanmark. Hvorimod ammoniumkoncentrationen er faldende i hele landet. Der er generelt ingen udvikling i ammoniakkoncentrationen og der er heller ikke konstateret noget fald i våddepositionen af hverken nitrat eller ammonium.</p>

Kildeidentifikation

De to dominerende kilder til atmosfærisk kvælstofdeposition til de indre danske farvande er landbruget og afbrænding af fossilt brændstof. Landbrugets del er på mellem 45 til 64% af den samlede kvælstofbelastning. Endelig stammer størstedelen af kvælstofdeposition fra udlandet.

Atmosfærisk deposition i sammenligning med andre kilder

I 1994 er den samlede kvælstofdeposition fra atmosfæren til de indre danske farvande (areal 37.500 km²) estimeret til 37.300 ton N, hvilket er ca. 30% af den samlede kvælstofbelastning. Dette er stort set uændret i forhold til tidligere års opgørelser.

1 Indledning

Måleprogram

Som følge af "Vandmiljøplanens" iværksættelse påbegyndte Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) i 1988 en opbygning af det Atmosfæremiske Måleprogram. Formålet var at overvåge og beskrive atmosfærens indhold af kvælstofforbindelser, og atmosfærens tilførsel af kvælstofforbindelser til hav- og landområder (deposition).

Måleprogrammet blev bygget op omkring eksisterende målestationer oprettet i forbindelse med andre måleprogrammer, samtidig med at nye målestationer blev etableret. Den 1. januar 1989 fungerede 13 af de planlagte målestationer (Hovmand 1990), mens de resterende 4 blev oprettet medio 1989 (Hovmand et al. 1991). Der er med denne rapport rapporteret måledata for 6 måleår.

I nærværende rapport er måledata fra 1994 vedrørende kvælstof præsenteret i form af plot og tabeller. I behandlingen af data er hovedvægten lagt på beregningen af den atmosfæriske tilførsel af kvælstofforbindelser til hav. Beregningerne er baseret på måledata og for første gang også på modelberegninger, hvor input data er emissionsopgørelser og meteorologiske data for hele Europa. Endelig er måledata sammenlignet med tilsvarende målinger fra tidligere år for at undersøge mulige trends.

Kvælstoftilførsel

Tilførslen af kvælstofforbindelser fra atmosfæren til de danske havområder er på mellem 1 og 2 ton kvælstof per km² om året. Tilførslen sker dels i forbindelse med nedbør (våddeposition), dels som afsætning af gasser og aerosoler (tørdeposition). Alle målestationerne er placeret på land af praktiske og ressourcemæssige årsager. Kvælstofdepositionen på havområder er estimeret på baggrund af målinger og modelberegninger af den geografiske fordeling af kvælstofdepositionen.

Våddeposition

Våddepositionen bestemmes af nedbørsmængden og koncentrationen af stofferne i nedbørsprøver indsamlet på målestationer placeret i kyst-, natur- og skovområder. Hver station er udstyret med flere nedbørsopsamlere.

Tørdeposition

Tørdepositionen kan ikke som våddepositionen bestemmes direkte, fordi dens størrelse udover stofkoncentrationen i atmosfæren afhænger af kemiske og fysiske egenskaber ved det deponerede stof. Desuden afhænger tørdepositionen på et givent areal af arealets ruhed og andre overfladeegenskaber. Således er depositionen større på skov end på lavere vegetation og endnu mindre på vandoverflader. Tørdepositionen er i denne rapport bestemt på basis af døgnkoncentrationsmålinger af stofferne i atmosfæren og meteorologiske data, overfladeruheden af havoverfladen, samt de fysiske og kemiske egenskaber af de enkelte forbindelser.

Modelberegninger

Endvidere blev kvælstofdepositionen beregnet v.h.a. ACDEP-modellen, der anvender emissions- og meteorologi-data for Europa som input-data.

Øvrige anvendelser af måleprogrammet

Det er hensigten at have et landsdækkende, kontinuert og langsigtet måleprogram, der kan beskrive den geografiske og tidsmæssige variation i kvælstofdepositionen i Danmark. Det totale antal målere-resultater fra samtlige stationer i programmet er af størrelsesordenen 40.000 om året. En del af disse anvendes i forbindelse med internationale måleprogrammer som:

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

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

Indhold

I kapitel 2 og 3 er der givet en generel beskrivelse af henholdsvis nogle af de vigtigste processer for kvælstofdeposition, og en generel beskrivelse af målenettet og de anvendte målemetoder. Disse to kapitler adskiller sig generelt ikke fra tidligere år (Skov et al. 1994) med undtagelse af afsnit 3.4 og 3.5.

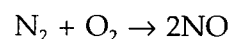
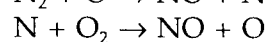
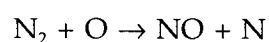
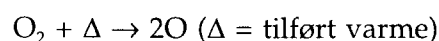
I afsnit 3.4 er vist resultaterne for DMU-ATMI's deltagelse i interkalibrering i 1994 for alle målte stoffer. I afsnit 3.5 er beskrevet den her anvendte matematiske model til beregning af kvælstofdepositionen. Endelig er der tilføjet et bilagsafsnit, hvor kvartalsværdier for kvælstof på Anholt, Keldsnor, Tange, Frederiksborg og Ulborg er vist.

2 Fundamentale processer

Dette kapitel beskriver nogle vigtige processer for atmosfærisk deposition af kvælstof, herunder emission af ammoniak og kvælstofoxider, samt kemisk omdannelse og deposition af ammoniak, ammonium, salpetersyre og nitrat.

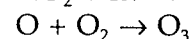
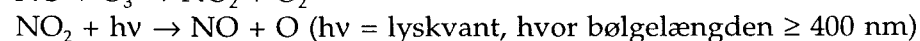
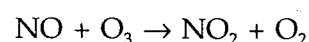
2.1 Kemi

Forbrændingsprocesser ved høj temperatur ($>800^{\circ}\text{C}$) fører til dannelse af kvælstof-monooxid og i mindre grad kvælstofdioxid ($< 5\%$) ud fra luftens ilt og kvælstof.



NO_x-kemi

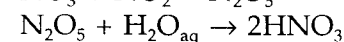
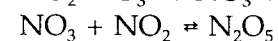
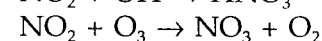
De to kvælstofoxider omdannes hurtigt til hinanden i atmosfæren



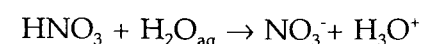
og benævnes derfor ved fællesbetegnelsen NO_x (= NO + NO₂). I den vestlige verden er den største kilde til NO_x afbrænding af fossilt brændstof. I Danmark emitteres ca. 75.000 ton N/år i form af NO_x, der hovedsageligt emitteres fra biltrafik og kraftværker (Asman, Runge 1991).

HNO₃-dannelse

Kvælstofdioxid reagerer med hydroxyl-radikalet (den vigtigste forbindelse for omsætningen af kemiske forbindelser i den nedre del af atmosfæren), herved dannes salpetersyre. Hydroxyl-radikalet findes kun om dagen. Om natten kan NO₂ reagere med O₃ og danne salpetersyreanhydrid (N₂O₅). Denne forbindelse reagerer med væskeformigt vand (H₂O_{aq}) danner salpetersyre.



Salpetersyre dissocierer i partikler til nitrat. Partiklerne er hovedsagligt dannet ud fra svovlsyre.



Salpetersyre og nitrat fjernes fra atmosfæren ved deposition (afsnit 2.2 og 2.3).

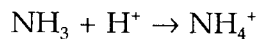
Ovennævnte reaktioner beskriver de vigtigste reaktionsveje for NO_x i atmosfæren, men der er mange andre reaktioner, der har betydning. Andre reaktionsveje for NO_x fører foruden ovennævnte produkter til dannelsen af organiske nitrater eller organiske peroxy nitrater, der kan bidrage med op til en tredjedel af den gasformige del af reaktivt kvælstof i luften (Nielsen et al. 1995). Disse organiske nitrater er i dette program målt som uorganisk nitrat.

NH₃/NH₄⁺

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

NH₄⁺-dannelse

Ammoniak omdannes i atmosfæren til ammonium bl.a. ved reaktion med sure partikler, der indeholder svovl-, salt- og/eller salpetersyre.



Ammoniak og ammonium fjernes ligesom salpetersyre og nitrat fra atmosfæren hovedsageligt ved deposition.

2.2 Deposition

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

Depositionen afhænger stærkt af de meteorologiske forhold, højden af lagdelingen af troposfæren i grænselag og fri troposfære, vindhastighed, luftfugtighed, temperatur etc. Desuden afhænger depositionen af koncentrationen af forbindelserne og deres fysiske og kemiske egenskaber.

Tørdeposition

For tørdeposition er luftens turbulens og overfladeruheden andre vigtige parametre. Disse er vidt forskellige over hav sammenlignet med over land. Tørdepositionen er typisk 30% mindre over hav end over land for salpetersyre og ammoniak (Asman et al. 1994). Depositionen af kvælstofdioxid er så lille, at den er uden betydning over hav, mens den bidrager med typisk 10% af kvælstofbelastningen over land. Tørdepositionen af partikler er derimod dobbelt så stor over hav som over land.

Våddeposition

Våddeposition afhænger af forbindelsernes vandopløselighed, nedbørsmængde og hyppighed. Da der falder mindre nedbør over hav end over land, er våddepositionen mindre over hav end over land.

2.3 Bestemmelse af deposition

Våddeposition

Våddepositionen af kvælstofforbindelser er bestemt v.h.a. bulkopsamlere. Bulkopsamlere eksponeres også i tørre perioder (ved tørdeposition af gasser og partikler). Dette kan give en over-estimering af deposition af ammonium og nitrat på op til 30% (Grundahl, Hansen 1990). Placeringen af bulkopsamlere antages at være repræsentativ for et givet område. Våddepositionen kan herefter beregnes ved at multiplicere den målte mængde med arealet af det givne område.

Tørdeposition

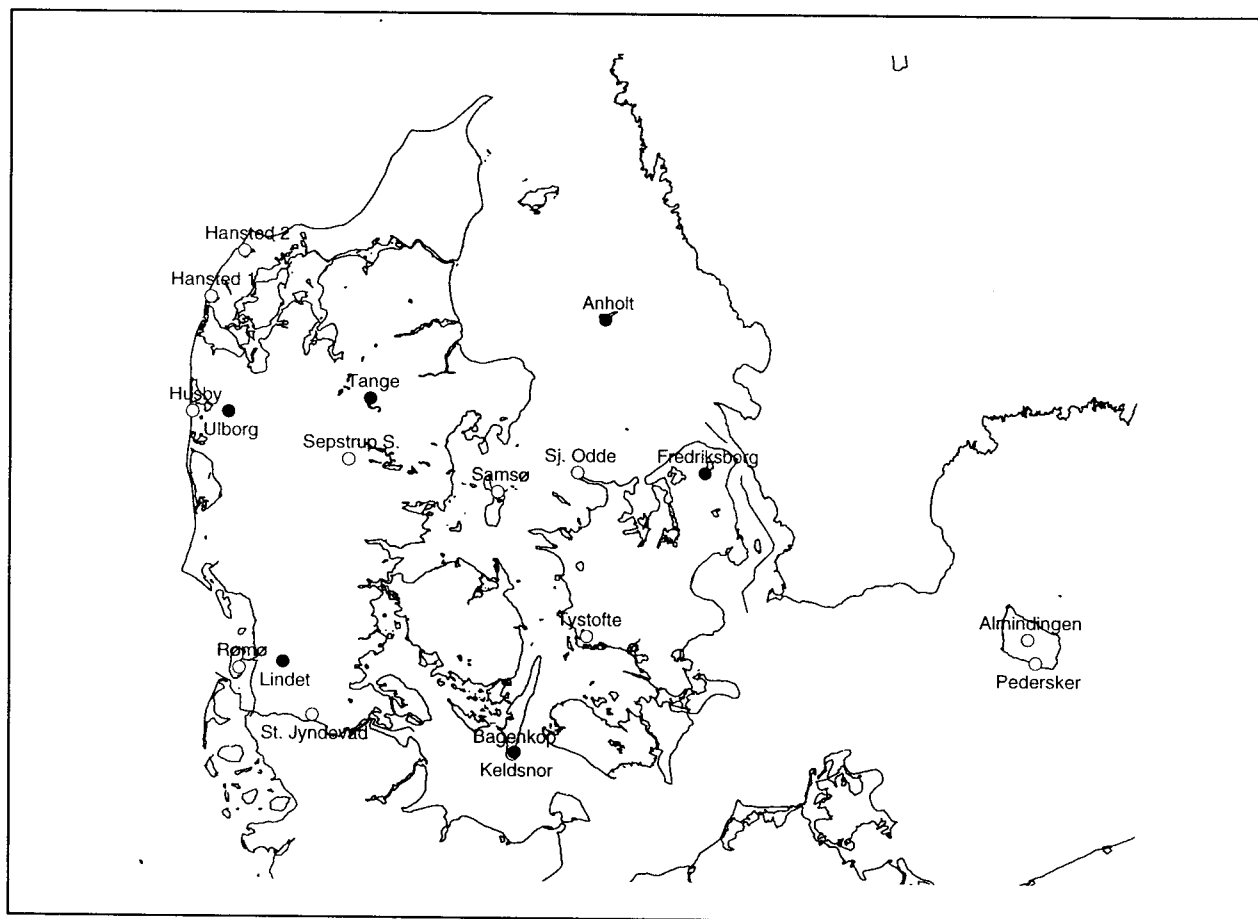
Tørdepositionen er ikke målt direkte, men beregnes ud fra koncentrationsmålinger, meteorologiske data og viden om overfladeruheden af et givet område (vindmodstanden af en overflade) og depositionshastigheden af de enkelte forbindelser.

Total deposition

Meteorologiske data fra Sprogø (stillet til rådighed af A/S Storebæltsforbindelsen via Søren Larsen, Afdeling for meteorologi og vindenergi, Forskningscenter Risø) er anvendt til tørdepositionsberegninger på basis af de målte koncentrationer, og beregningerne er foretaget med tørdepositionsmodul fra ACDEP-modellen (Atmospheric Chemistry and Deposition model; Hertel et al. 1995).

3 Måleprogram

Det atmosfære- og nedbørskemiske måleprogram er baseret på målestationer fordelt over hele Danmark, hvor der opsamles nedbørsprøver og på udvalgte stationer indsamles desuden gas- og aerosolprøver (figur 3.1). Der er udarbejdet forskrifter for opsamling, håndtering og analyse af alle typer prøver, og et kvalitetskontrolprogram, som sikrer kvaliteten af de indsamlede data. I de følgende afsnit beskrives målenettet, opsamlingsmetoder, analyseprocedurer og kvalitetskontrollen.



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

-) Station, hvor der måles våddeposition, gasser og aerosoler.
-) Station hvor der måles våddeposition

3.1 Målenet

Målestationer

Det atmosfære- og nedbørskemiske målenet består i 1994 af 18 målestationer. De fleste er oprettet i 1988-90, men enkelte har været i funktion før 1988, og endelig er 2 stationer opsat i 1994 (Hansted 1 og 2). Alle stationer er udstyret med en eller flere nedbørsopsamlere. Desuden er 6 af stationerne forsynet med udstyr til gas- og aerosolopsamling. Nedbørsprøver opsamles over ½ måned, mens gas- og aerosolprøver indsamles over 24 timer. Af tabel 3.1 fremgår det hvilke komponenter, der bestemmes i de indsamlede prøver. Prøvefor-

beredelse samt analyse af de indsamlede prøver udføres af analyselaboratoriet på DMU, Afdelingen for Atmosfærisk Miljø.

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

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

*) semikvantitativ bestemmelse, jfr. afsnit 3.3 og 3.4.

**) Br, Al, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, S, Se, Si, Sr, Ti, V, Zn.

Stationsbeskrivelse

En oversigt over de enkelte stationer er givet i tabel 3.2 med tilhørende UTM-32-koordinater (Universal Transverse Mercator Grid) samt data for landskabstype, lokale kilder, hvilke prøver der opsamles på lokaliteten samt tidspunktet for oprettelse af målestationen.

3.2 Prøveopsamlere

Nedbørsopsamler

Den anvendte bulk-opsamler til nedbørsprøver består af en sort tragt forbundet med en 2-liters flaske. Flasken er anbragt i en holder, som beskytter prøven mod lys. Både opsamlingsflasken og tragten er lavet af polyethylen. Tragten er udviklet på DMU, på basis af en tragt produceret af NILU (Norsk Institut for Luftforskning, Lillestrøm). DMU-tragten er lavet af sort polyethylen og har en materialetykkelse på 1 cm og er derfor yderst robust. Tragten har et indsamlingsareal på 314 cm² og er udformet således, at den har en 20 cm lodret kant; dette gør den velegnet til opsamling af de snemængder, der forekommer i Danmark.

Tabel 3.2. Målestationer i det danske baggrundsområde i 1994. Den geografiske placering er angivet i UTM-32-koordinater.

Stationsnavn	UTM-koordinater		Landskabstype	"Lokale" kilder	Nedbørs-opsamling	Gas- og aero-sol-opsamling	Oprettelses-tidspunkt
	x	y					
<i>Stationer i baggrundsområder</i>							
Hansted 1	456	6298	hede/kyst	få	bulk		94.04.01
Hansted 2	473	6322	skov/kyst	få	bulk		94.04.01
Husby	447	6239	kyst	få	bulk		88.06.01
Ulborg	465	6239	skov	få	bulk	gas, aerosol	85.05.23
Tange	537	6246	skov	landbrug	bulk	gas, aerosol	78.10.01
Sepstrup Sande	526	6215	skov/hede	få	bulk		89.06.01
Rørmø	471	6108	kyst/skov	få	bulk		88.01.01
Lindet	493	6111	skov	landbrug	bulk	gas, aerosol	88.06.01
Anholt	657	6287	kyst	få	bulk	gas, aerosol	88.09.15
Samsø	602	6199	kyst	få	bulk		88.11.30
Sjællands Odde	643	6209	kyst	fugle	bulk		88.09.29
Keldsnor	611	6066	kyst	landbrug	bulk	gas, aerosol	78.10.01
Bagenkop	610	6065	kyst/skov	få	bulk		89.06.01
Frederiksborg	709	6206	skov	Hillerød by	bulk	gas, aerosol	85.05.23
Almindingen	876	6125	skov	(landbrug)	bulk		89.06.06
Pedersker	880	6113	kyst	få	bulk		89.06.06
<i>Stationer i landbrugsområder</i>							
Store Jyndeved	508	6084	landbrug	landbrug	bulk		87.01.01
Tystofte	648	6125	landbrug	få	bulk		87.01.01

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

Gas- og aerosol opsamlere

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

NO_2 -opsamler

Kvælstofdioxid (NO_2) måles v.h.a. kaliumiodid, arsenit metoden, der opsamler og omdanner kvælstofdioxid til nitrit på et specialfremstillet glasfilter. Filtret er indesluttet i en glasbeholder, som er forsynet med en studs på hver side af filtret til montering af slanger. Glasfiltrene monteres i en prøveopsamler, der er konstrueret og fremstillet på DMU. Prøveopsamleren er bygget til 8 glasfiltre, således at der ved opsamling over et døgn på hvert af filterne skal skiftes filtre og aflæses flow-mængde én gang om ugen. For hver ottende glasfilter er der et filter, hvor der ikke suges luft igennem. Dette filter tjener som blindfilter og bruges til korrektion for bidrag fra selve filtret, håndtering og lignende. Flowet indstilles ved hjælp af en "mass flow controller", der sikrer et konstant flow. Den gennemsugede luftmængde aflæses og registreres for hvert glasfilter. Der gennemsuges ca. 0,7 l/min beregnet ved 0°C og 1 atm (STP), hvilket med en opsamlingsperiode på 24 timer svarer til ca. 1 m^3 luft per filter. Flowet kan bestemmes med en usikkerhed på mindre end 3%.

Det nævnte glasfilter er imprægneret med en opløsning, der indeholder kaliumiodid og arsenit, således at kvælstofdioxid i indsugningsluften absorberes og omdannes til nitrit med en effektivitet tæt på 100%. Det opsamlede nitrit kan bestemmes i et vandigt ekstrakt af filtret. På baggrund af mængden af nitrit på filtret og størrelsen af den gennemsugede luftmængde beregnes koncentrationen af NO_2 i luften.

Prøveopsamler med filterholdere

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

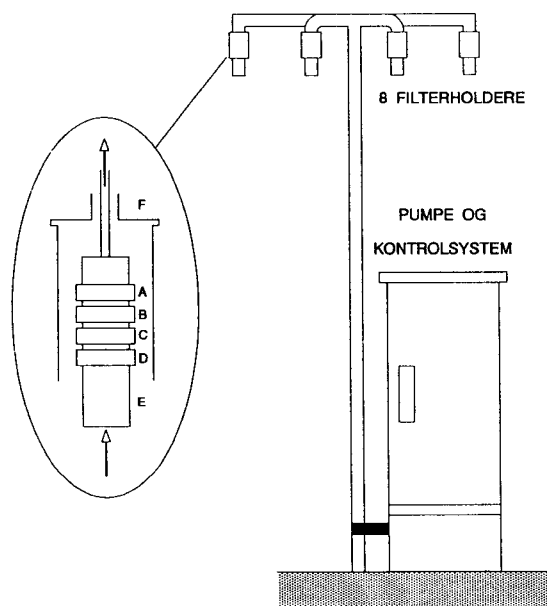
Flowregulering

Flowet reguleres med en "mass flow sensor" samt en motorventil, som sikrer et konstant flow gennem filtrene i løbet af hele opsamlingsperioden. Der gennemsuges ca. 40 l/min. opgivet ved STP, hvilket med en opsamlingsperiode på 24 timer, svarer til ca. 58 m^3 luft/filter. Den aktuelt gennemsugede mængde luft per filterholder aflæses på en tæller, og ligger til grund for beregning af koncentrationen i luft af den opsamlede komponent. Det aktuelle flow i løbet af opsamlingsperioden registreres på en skriver og anvendes som en kontrolparameter for korrekt forløbet prøveopsamling. Usikkerheden på flow-målingen er estimeret til at være højst 3%.

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

Bestemmelse af HN_3 og NH_4^+

Mængden af ammoniak (NH_3) bestemmes ved analyse af det filter, der er imprægneret med oxalsyre, mens mængden af ammonium (NH_4^+) fås ved analyse af partikelfiltret. Ved division med den gennemsugede luftmængde fås koncentrationen i atmosfæren. Det skal bemærkes, at den anvendte metode ikke kan anvendes til separat bestemmelse af NH_3 og NH_4^+ under alle meteorologiske forhold og alle kemiske påvirkninger af filterholderen, men metoden har vist sig generelt brugbar under danske forhold (Andersen, Hilbert 1993).



Figur 3.2. Filterpack-system med et detailbillede af en filterholder. Filterholderen indeholder et partikelfilter og 3 imprægnerede filtre.

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

Bestemmelse af total NO₃⁻

Mængden af salpetersyre (HNO₃), på filtret imprægneret med natriumfluorid og mængden af nitrat (NO₃⁻), på partikelfiltret, afspejler ikke fordelingen mellem de to komponenter i luften. Årsagen er, at en del af salpetersyren kan absorberes på partikelfiltret, samtidig med, at der er mulighed for afgasning af HNO₃ fra partikelfiltret (Andersen, Hilbert 1993). Den her anvendte metode kan derfor kun bruges til en bestemmelse af summen af HNO₃ og NO₃⁻, der i denne rapport betegnes "total nitrat". På af mængden af total nitrat og den gennemsnitlige luftmængde, beregnes koncentrationen af total nitrat i atmosfæren

3.3 Analysemetoder

Behandling af nedbørsprøver

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

Behandling af filterpackprøver

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

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

Behandling af glasfiltre til NO₂-måling

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

pH-måling

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

Ionkromatografi

Nitrat (NO₃⁻), klorid (Cl⁻) og sulfat (SO₄²⁻) i nedbør bestemmes med ionkromatografi under anvendelse af en Dionex separator-kolonne af mærket AS-9. Samme analysemetode anvendes for SO₂ opsamlet på filtre. Som eluent anvendes en carbonat/hydrogencarbonat-opløsning. Til sænkning af konduktiviteten fra eluenten anvendes en mikromembransuppressor. Detektionen foregår ved hjælp af en konduktivitets-detektor, og da konduktivitmålingen er temperaturafhængig, foretages en termostatering af kolonner og detektor. Koncentrationen af hver komponent beregnes på baggrund af en 5-punkts kalibrering, hvor kalibreringskurven er tilpasset et 2. grads polynomium.

Spektrofotometri

Salpetersyre (HNO₃) og nitrat (NO₃⁻) opsamlet på filtre analyseres som nitrat ved "segmented flow analysis" princippet. Nitrat reduceres af hydrazin til nitrit med kobber som katalysator. Den dannede nitrit reagerer med sulfanilamid og syre til en diazoniumion, der danner en

rød diazoforbindelse med N-(1-naphthyl)ethylendiamin. Den dannede diazoforbindelse måles spektrofotometrisk ved 540 nm.

Ammonium (NH_4^+) i nedbør og henholdsvis ammoniak (NH_3) og ammonium (NH_4^+) opsamlet på filtre bestemmes som ammonium ved hjælp af "segmented flow analysis" princippet. Ammonium reagerer i basisk væske med hypoklorit under dannelse af monokloramin, der i overskud af fenol og med nitroprussid som katalysator danner farvekomplekset indofenolblåt, som måles spektrofotometrisk ved 630 nm.

Kvælstofdioxid (NO_2) opsamlet på glasfiltre bestemmes som nitrit på samme måde som angivet for nitrat, dog uden reduktion med hydrazin.

Fosfor (PO_4^{3-}) i nedbør bestemmes som orthofosfat ved "segmented flow analysis" princippet. I svovlsur opløsning danner orthofosfat med molybdat og antimonkaliumtartrat et antimonfosformolybdat-kompleks. Komplekset reduceres med ascorbinsyre til molybdænblåt, som måles spektrofotometrisk ved 880 nm.

Koncentrationerne af hver komponent beregnes på baggrund af en 5-punkts kalibrering. Til nitrit anvendes et 3. grads polynomium og til de andre anvendes et 1. grads polynomium.

Atomabsorptions- spektrofotometri

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

PIXE

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

Detektionsgrænser

Detektionsgrænser baseret på de anvendte analysemetoder er anført i tabel 3.3. Detektionsgrænserne for segmentet flow analysis er beregnet som $3 \times$ standardafvigelsen på "blind" målt i 1994 (ca. 300 for hver forbindelse). For nedbørsprøver anvendes vand som "blind", medens "blind" opsamlet for gas- og aerosolopsamlingen er beskrevet i afsnit 3.2. Detektionsgrænserne for PIXE beregnes som $3 \times$ standardafvigelser af spektrumbaggrunden.

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

Stof	Metode	Detektionsgrænser	
		Nedbørsprøver mg/l	Gas- og aerosolprøver µg/m ³
Kvælstofdioxid, NO ₂ -N	SFA		0,06
Ammonium, NH ₄ ⁺ -N	SFA	0,02	0,04
Ammoniak, NH ₃ -N	SFA		0,05
Nitrat, NO ₃ ⁻ -N	IC	0,01	
Nitrat, NO ₃ ⁻ -N	SFA		0,02
Salpetersyre, HNO ₃ -N	IC		0,02
Sulfat, SO ₄ ²⁻ -S	IC	0,01	
Svovldioxid, SO ₂ -S	IC		0,22
Klorid, Cl ⁻	IC	0,15	
Natrium, Na ⁺	AAS	0,05	
Magnesium, Mg ²⁺	AAS	0,05	
Kalium, K ⁺	AAS	0,05	
Kalcium, Ca ²⁺	AAS	0,05	
Brintioner, H ⁺	pH		
Fosfat, PO ₄ ³⁻	SFA	0,005	
Grundstoffer	PIXE		0,0001-0,1

3.4 Kvalitetskontrol af data

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

Nedbørsprøver

Bulk-opsamlet nedbør kan være forurenede med organisk materiale, som f.eks. fugleklatter, hvilket vil give forhøjede værdier for kalium, ammonium og fosfat (Asman 1982). Fosfor er en følsom indikator for en eventuel forurening. Derfor udføres en fosforanalyse på samtlige nedbørsprøver. Af hensyn til de øvrige komponenter i nedbøren er det umuligt, at konservere prøven til bevaring af fosfat og proceduren giver kun en semikvantitativ bestemmelse af fosfat. Hvis fosforværdien er større end ca. 100 ppb, sammenholdes oplysninger om prøvens udseende ved modtagelsen med observationerne i opsamlingsperioden. Ved indikation af forurening kasseres værdierne for

pH, K^+ , og NH_4^+ . Da tallene primært anvendes til beregning af deposition, er det valgt at bibeholde værdierne for de øvrige komponenter, der ikke synes berørt af forureningen.

Ionbalance

For hver enkelt nedbørsprøve er der beregnet en ionbalance. Der er anvendt følgende kriterier for accept af prøvernes/analysernes kvalitet:

$$0.8 < | \Sigma \text{ kationer} / \Sigma \text{ anioner} | < 1.2$$

$$| \Sigma \text{ kationer} - \Sigma \text{ anioner} | < 0.11 \text{ meq/liter.}$$

hvor den første betingelse er at forholdet mellem kationer og anioner skal være indenfor 0,8 til 1,2. Den anden betingelse angiver, at den numeriske forskel mellem kationer og anioner skal være mindre end 0,11 meq/liter.

Nedbørsprøver, der ikke opfylder ovennævnte kriterier, vurderes for en eventuel forurening af prøven, eller en fejlanalyse af en eller flere komponenter.

Gas- og aerosolprøver

Forløbet af opsamlingen vurderes på baggrund af resultaterne fra de rutinemæssige check, der løbende udføres på opsamlingsudstyret. Som en yderligere kontrol af opsamlingen sammenlignes koncentrationen af svovl bestemt på de forskellige målestationer fra samme dag. Koncentrationerne forventes at være korrelerede idet svovl hovedsagligt er langtransporteret. Endvidere vurderes forholdet mellem de enkelte komponenter inden for samme dag og out-layers identificeres. På baggrund af ovennævnte check kan det være nødvendigt at kassere enkelte data, eller tage ekstra check på udvalgte analyser.

Interkalibreringer

For yderligere at sikre pålidelige resultater deltager DMU løbende i internationale interkalibreringer både inden for prøveopsamling og analyse. Interkalibreringer af prøveopsamling foregår ved sammenlignende feltmålinger på én og samme station, hvor flere laboratorier samtidigt foretager målinger med eget udstyr.

EMEP interkalibrering

I forbindelse med interkalibrering af analysemetoder udsendes stabilt prøvemateriale fra et centralt laboratorium til analyse hos de deltagende laboratorier. DMU deltager årligt i en interkalibrering under EMEP ledet af programmets Chemical Coordinating Center ved NILU. I denne interkalibrering udsendes syntetiske nedbørsprøver, som analyseres uden forbehandling. Resultaterne fra 1994-interkalibreringen for pH, ammonium og nitrat er vist i tabel 3.4, mens resultaterne fra de øvrige komponenter er vist i tabel 3.6. Værdien målt på DMU er vist sammen med den af NILU opgivne teoretiske værdi, hvor den teoretiske værdi er den koncentration som prøven er fremstillet til at have. Resultater fra interkalibreringen er rapporteret i Hanssen, Skjelmoen 1995.

Tabel 3.4. Resultater fra EMEP's interkalibrering i 1994. De teoretiske værdier er de koncentrationer som prøven er fremstillet til at have, mens værdierne anført under DMU er resultater opnået efter analyse af prøverne.

Syntetisk nedbør	NH ₄ ⁺ - N mg/l		NO ₃ ⁻ -N mg/l		pH	
	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU
Prøve 1	0,401	0,404	0,558	0,551	4,155	4,24
Prøve 2	0,481	0,492	0,634	0,619	4,097	4,15
Prøve 3	0,602	0,605	0,740	0,713	4,745	4,75
Prøve 4	0,682	0,656	0,816	0,786	4,658	4,65

WMO interkalibrering

Endvidere afholder WMO (World Meteorological Organization) interkalibreringer en gang om året. I denne interkalibrering udsendes koncentrerede syntetiske nedbørsprøver, der fortyndes og analyseres af de deltagende laboratorier. DMU's resultater fra interkalibreringen i 1994 for pH, ammonium og nitrat er vist i tabel 3.5 i forhold til de af WMO angivne teoretiske værdier. Resultaterne for de øvrige komponenter er vist i tabel 3.7.

Tabel 3.5. Resultater fra WMO's interkalibrering i 1994. De teoretiske værdier er de koncentrationer som prøven er fremstillet til at have, mens værdierne anført under DMU er resultater opnået efter analyse af prøverne.

Syntetisk nedbør	NH ₄ ⁺ - N mg/l		NO ₃ ⁻ -N mg/l		pH	
	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU
Prøve 1	0,112	0,112	0,140	0,135	4,499	4,46
Prøve 2	0,621	0,608	0,117	0,115	3,894	3,93
Prøve 3	0,774	0,782	1,383	1,315	3,550	3,57

Øvrige uorganiske forbindelser

Som allerede nævnt indeholder de syntetiske nedbørsprøver udsendt af EMEP og WMO uorganiske ioner ud over de kvælstofholdige. Det drejer sig om SO₄²⁻, Cl⁻, Mg²⁺, Na⁺, Ca²⁺ og K⁺. Resultaterne er vist i tabel 3.6 for EMEP og i tabel 3.7 for prøver fra WMO. Interkalibreringen fra EMEP omfatter desuden syntetiske filterprøver til bestemmelse af SO₄²⁻. Disse filtre er fremstillet ved tildrypning af en kendt mængde H₂SO₄ opløsning til et ubehandlet filter. Resultaterne er vist i tabel 3.8. Desuden findes syntetiske filtre til bestemmelse af SO₂. Disse filtre er fremstillet ved tildrypning af en kendt mængde H₂SO₄ opløsning til KOH-imprægnerede filtre. Resultaterne er vist i tabel 3.9. Endelig omfatter interkalibreringen syntetiske opløsninger til bestemmelse af NO₂⁻. Opløsningerne er fremstillet ud fra kendte mængder af NaNO₂. Resultaterne er vist i tabel 3.10.

Tabel 3.6. Resultater fra EMEP's interkalibrering i 1994. De teoretiske værdier er de koncentrationer, som prøverne er fremstillet til at have, mens værdierne anført under DMU er resultater opnået efter analyse af prøverne.

Syntetisk nedbør	SO ₄ ²⁻ - S mg/l		Cl ⁻ mg/l		Mg ²⁺ mg/l		Na ⁺ mg/l		Ca ²⁺ mg/l		K ⁺ mg/l	
	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU
Prøve 1	1,439	1,383	0,405	0,433	0,124	0,13	0,370	0,43	0,192	0,21	0,255	0,26
Prøve 2	1,793	1,743	0,347	0,364	0,155	0,15	0,386	0,44	0,383	0,35	0,153	0,14
Prøve 3	0,871	0,834	0,695	0,716	0,232	0,23	0,558	0,59	0,345	0,33	0,204	0,22
Prøve 4	0,802	0,750	0,579	0,598	0,201	0,21	0,537	0,59	0,230	0,22	0,102	0,09

Tabel 3.7. Resultater fra WMO's interkalibrering i 1994. De teoretiske værdier er de koncentrationer som prøverne er fremstillet til at have, mens værdierne anført under DMU er resultater opnået efter analyse af prøverne.

Syntetisk nedbør	SO ₄ ²⁻ - S mg/l		Cl ⁻ mg/l		Mg ²⁺ mg/l		Na ⁺ mg/l		Ca ²⁺ mg/l		K ⁺ mg/l	
	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU	Teoretisk	DMU
Prøve 1	0,526	0,517	0,394	0,383	0,024	0,020	0,243	0,250	0,059	0,057	0,075	0,085
Prøve 2	2,686	2,569	0,638	0,647	0,019	0,018	0,249	0,250	0,135	0,128	0,084	0,092
Prøve 3	3,659	3,783	0,937	0,914	0,079	0,071	0,490	0,480	0,006	0,006	0,095	0,102

Tabel 3.8. Resultater for syntetiske filterprøver til bestemmelse af SO_4^{2-} . De teoretiske værdier er de koncentrationer, som prøverne er fremstillet til at have, mens værdierne anført under DMU er resultater opnået efter analyse af prøverne.

Prøve nr.	SO_4^{2-} - S $\mu\text{g}/\text{filter}$	
	Teoretisk	DMU
1	30,81	32,3
2	35,94	36,3
3	9,24	9,8
4	10,78	11,4

Tabel 3.9. Resultater for syntetiske filterprøver til bestemmelse af SO_2 . De teoretiske værdier er de koncentrationer, som prøverne er fremstillet til at have, mens værdierne anført under DMU er resultater opnået efter analyse af prøverne.

Prøve nr.	SO_2 - S $\mu\text{g}/\text{filter}$	
	Teoretisk	DMU
1	16,03	15,78
2	22,04	21,28
3	44,09	42,38
4	48,10	46,78
5	8,02	8,18
6	10,02	10,18
7	72,14	71,58
8	80,16	83,48

Tabel 3.10. Resultater for syntetiske opløsninger til bestemmelse af NO_2 . De teoretiske værdier er de koncentrationer, som prøverne er fremstillet til at have, mens værdierne anført under DMU er resultater opnået efter analyse af prøverne.

Prøve nr.	NO_2 - N mg/l	
	Teoretisk	DMU
1	0,507	0,478
2	1,116	1,090
3	1,252	1,220
4	0,575	0,561

Usikkerheder Den tilfældige usikkerhed på analyserne er mindre end $\pm 5\%$ (under $0,1 \text{ mg/l}$ er usikkerheden dog ca. $\pm 10\%$). Usikkerheden på flowet ved opsamlingerne med filterpack og NO_2 opsamlerne er som før nævnt $\pm 3\%$, hvilket giver en samlet usikkerhed på målingerne på ca. $\pm 6\%$ for målingerne. Reproducerbarheden er bedre end $\pm 10\%$ for målingerne med bulkopsamlere.

3.5 Modelbeskrivelse

- ACDEP-modellen* De foreliggende modelberegninger er foretaget med ACDEP-modellen (Atmospheric Chemistry and Deposition Model). Denne model blev udviklet i forbindelse med havforskningsprojektet Hav90 til beregning af kvælstofdepositionen til Kattegat (Asman et al. 1994).
- Verifikation* Modellen blev i forbindelse med Hav90 projektet testet mod måledata fra 6 danske og 1 svensk målestation (Asman et al. 1993). Denne modelverifikation er siden blevet suppleret med tests mod andre europæiske målestationer (Hertel et al. 1995).
- Modelprincip* ACDEP-modellen er en trajektoriemodel, hvor luftpakker følges over 96 timers transport frem til et givet receptorpunkt. Transportvejen er beregnet på baggrund af vindfelter for de aktuelle perioder. Under transporten modtager luftpakkerne emissioner, der foregår kemisk omdannelse, våd- og tørdeposition samt vertikal transport.
- Kemiske reaktioner* I ACDEP-modellen anvendes en mindre modificeret udgave af den såkaldte Carbon-Bond-Mechanism-IV (CBM-IV) til beskrivelse af de kemiske reaktioner (Hertel et al. 1995).
- Deposition til hav* Til beregning af tørdepositionen er der udviklet et særligt modul, som tager hensyn til de specielle forhold over hav (Asman et al. 1994). I forhold til beregninger foretaget i Hav90 projektet er der foretaget en ændring af proceduren for tørdeposition af partikler. Målinger foretaget med såkaldt kaskadeopsamler tyder på, at hovedparten af depositionen af nitrat og ammoniumholdige partikler er koncentreret omkring partikler med en radius på $1 \mu\text{m}$. Desuden er beregningen af luftfugtigheden lige over vandoverfladen blevet ændret. Disse ændringer giver tørdepositionshastigheder for partikler, som er væsentligt højere end tidligere antaget. Dette er imidlertid i overensstemmelse med, hvad der er rapporteret i internationale artikler (Slinn og Slinn 1980). Våddeposition bliver beregnet med hensyntagen til både "incloud and below-cloud scavenging", d.v.s. henholdsvis optag i skydråber og i regndråber under fald gennem atmosfæren.
- 2-lags version af modellen* En følsomhedsanalyse af ACDEP-modellen har vist, at beregninger af kvælstof-deposition til åbne havområder er mindre følsomme over for modellens vertikale opløsning end over land (Hertel et al. 1995). Derfor er beregningerne, som er præsenteret i denne rapport, alle foretaget med en version af modellen, som kun har to vertikale grid:

et for grænselaget og et for den frie troposfære. Fordelen ved at bruge denne modelversion er en betydelig reduktion af beregningstiden.

Modelinput

ACDEP-modellen kræver inputdata på europæisk skala for emission af ammoniak (NH_3), kvælstofoxider ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), svovlforbindelser ($\text{SO}_x = \text{SO}_2$ og SO_4^{2-}) og ikke-metan flygtige organiske forbindelser (engelsk; non-methane volatile organic compounds, NMVOC). Til de foreliggende beregninger er der benyttet en emissionsopgørelse udarbejdet i forbindelse med Hav90 (Asman et al. 1993). Denne opgørelse omfatter en detaljeret opgørelse for Danmark i $15\text{km} \times 15\text{km}$ grid samt en grovere opgørelse på $150\text{km} \times 150\text{km}$ grid for det øvrige Europa. Til de foreliggende beregninger har der ikke været en nyere emissionsdatabase end den i Hav90 udviklede emissionsdatabase til rådighed. Det betyder, at de anvendte emissioner er fra 1990, hvilket naturligvis giver en betragtelig usikkerhed på estimerne.

Meteorologiske data

Beregninger med ACDEP-modellen fordrer endvidere en række forskellige meteorologiske parametre opgjort i et gitternet for hele Europa. Data for 1994 er stillet til rådighed af Helge Styve, EMEP MSC-W på DNMI (Det Norske Meteorologiske Institut).

4 Resultater

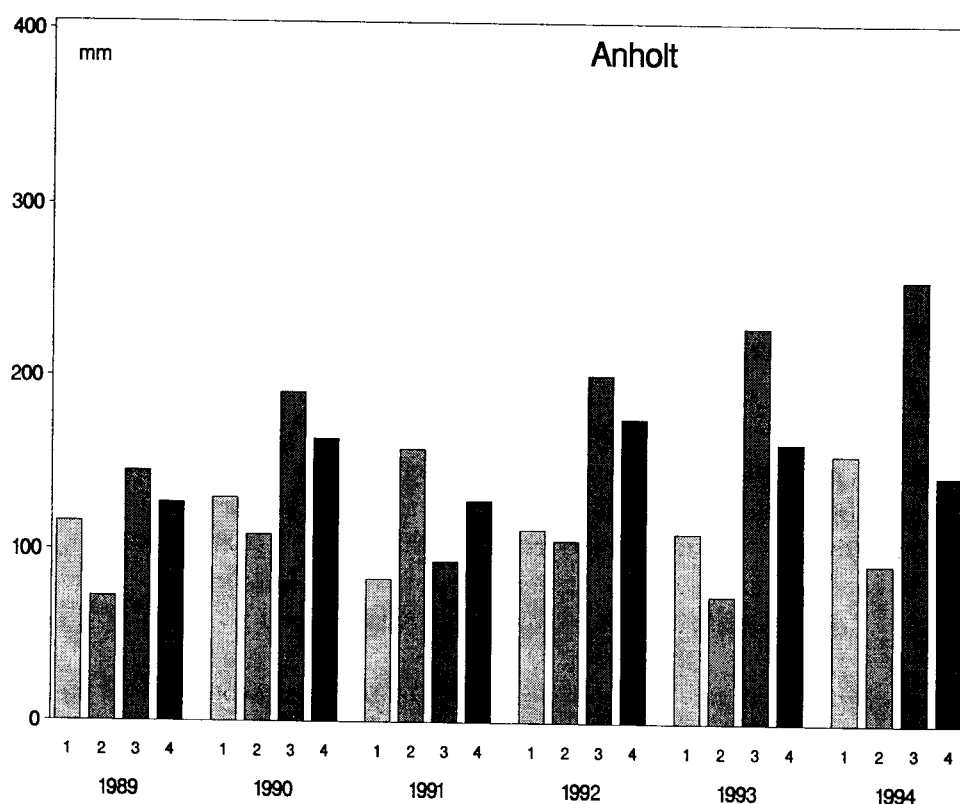
I dette kapitel vises kvælstofdata for våddeposition, samt gas- og partikelkoncentration fra samtlige målestationer i det atmosfære- og nedbørskemiske måleprogram, samt heraf beregnede tørdepositionsdata. I sidste del af kapitlet vises de med ACDEP-modellen beregnede våd- og tørdepositioner.

Kvartalsværdier for alle målte kvælstofforbindelser er vist i bilag A for perioden 1989 til 1994. I selve rapporten er målingerne på Anholt anvendt som eksempel.

4.1 Våddeposition

Nedbørsmængder

Våddepositionen af ammonium og nitrat er som nævnt i afsnit 2.3 målt v.h.a. bulkopsamlere. For at vurdere dette års deposition er det vigtigt, at sammenligne det målte års nedbørsmængde med tidligere års nedbørsmængder, se figur 4.1. Udviklingstendensen i perioden 1989 til 1994 for nedbørsmængden per måned er vist i tabel 4.1 for fem stationer. Udviklingstendensen er undersøgt med autoregressionsanalyse (SAS/ETS Users Guide 1988), der tager højde for en mulig lineær variation gennem perioden og systematiske sæsonvariationer. Forkastes nul hypotesen i analysen indikerer det, at der er en tendens i perioden.



Figur 4.1. Nedbørsmængden per kvartal på Anholt fra 1989 til 1994.

Tabel 4.1. Udviklingstendensen for målt nedbørsmængde på 5 stationer er undersøgt med autoregressionsanalyse. Vist er den beregnede årlige ændring i perioden 1989 til 1994 i mm/år og i %/år regnet lineært fra 1989. Ligeledes er vist resultatet af nul hypotesen H^0 . Forkastes H^0 indikerer det, at der er en udviklingstendens med et 90% konfidensinterval.

Station	Trend mm/år	%/år	H^0 forkastet
Anholt	2,4	0,52	ja
Frederiksborg	1,9	0,30	nej
Keldsnor	2,5	0,43	nej
Tange	-0,5	-0,10	nej
Ulborg	2,4	0,33	nej

Årsdeposition

Nedbørsmængden og våddepositionen for 1994 er vist i tabel 4.2 for samtlige stationer. Våddepositionen er givet for ammonium og nitrat, samt for summen af kvælstof. Enkelte af de målte årsdepositioner er mindre end den faktiske deposition p.g.a. overløb af bulkopsamlerne. Der er dog tale om små mængder, og nedbørsmængden er vurderet til højst at være 5% for lav.

Tabel 4.2. Nedbørsmængden og våddepositionen af ammonium og nitrat i 1994.

	Ammonium kg N/km ²	Nitrat kg N/km ²	N_sum kg N/km ²	Nedbør mm
Almindingen	735	638	1373	819
Pedersker	457	410	866	599
Anholt	343	389	732	652
Keldsnor/ Bagenkop	513	436	950	667
Frederiksborg	470	408	877	792
Hansted 1+2	340	293	633	576
Husby	542	539	1081	902
Lindet	596	520	1116	919
Sj. Odde	491	433	924	566
Rømø	615	470	1085	717
Samsø	413	379	792	650
Sepstrup Sande	535	467	1003	993
Store Jyndeved	652	455	1107	951
Tange	359	260	619	596
Tystofte	585	478	1064	632
Ulborg	548	489	1037	1056

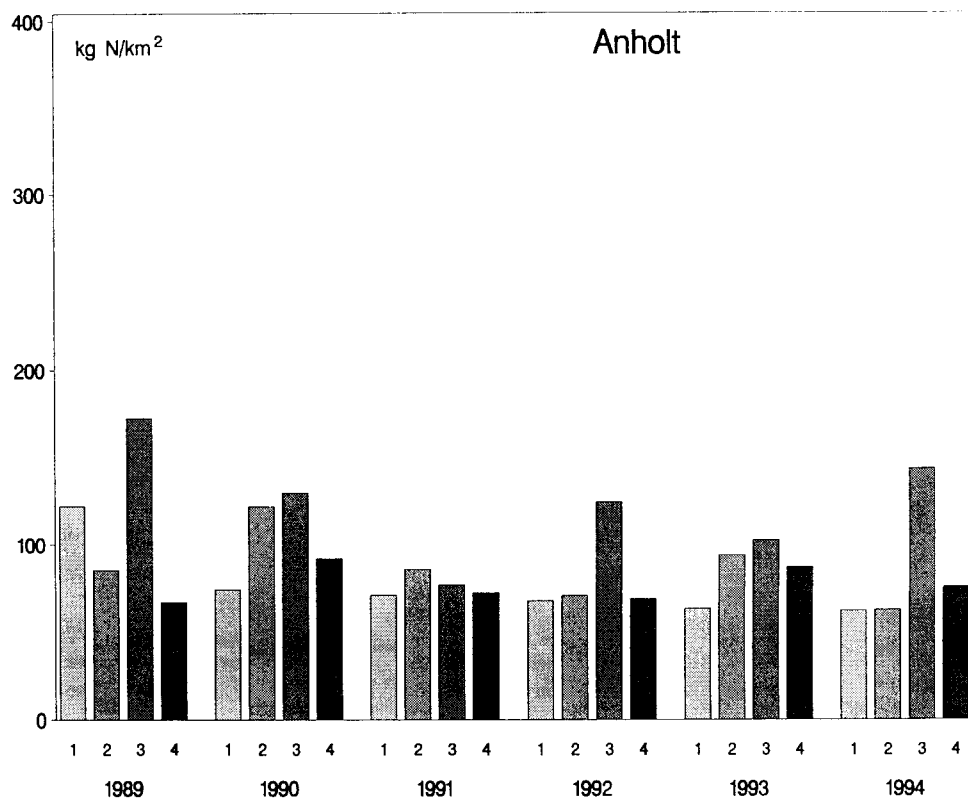
<i>Månedssdepositioner</i>	Tabel 4.3 viser månedssdepositionen for ammonium og nitrat og nedbørsmængder for 7 udvalgte stationer samt den samlede våddeposition af kvælstof.
<i>Kvartalsdeposition</i>	Kvartalsvåddepositionen på Anholt af ammonium og nitrat er vist i henholdsvis figur 4.2 og 4.3 for perioden 1989 til 1994. Enkelte kvartalsdepositioner indeholder ekstrapolerede værdier. Værdierne kommer fra nærliggende stationer og erstatter kasserede data.
<i>Årsvariation</i>	Den tidlige udvikling for depositionen blev undersøgt v.h.a. auto regressionsanalyse for 1989 til 1994 på 5 stationer og resultaterne er vist i tabel 4.4.

Tabel 4.3. Våddepositionen per måned for ammonium (NH₄⁺), nitrat (NO₃⁻) og summen af ammonium og nitrat (sum), samt nedbørs mængden (nedbør) på udvalgte stationer. Depositionen er i kg N/km² og nedbørs mængden i mm.

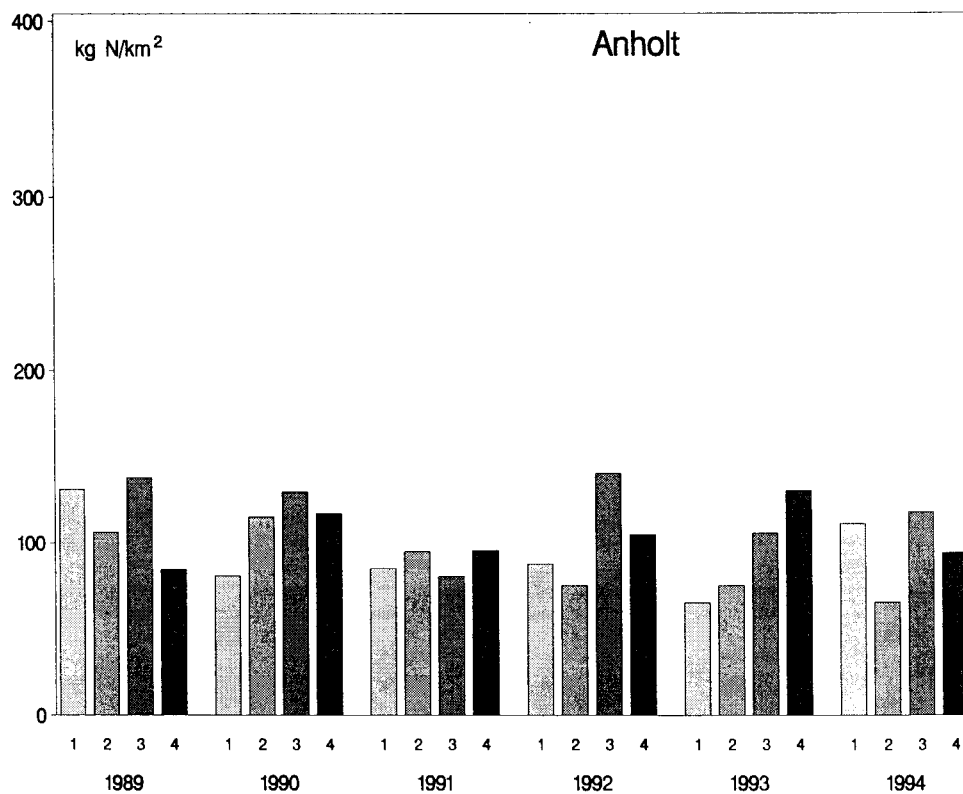
Måned	Keldsnor			Pedersker			Husby			Tystofte		
	NH ₄ ⁺ kg N/ km ²	NO ₃ ⁻ kg N/ km ²	sum kg N/ km ²	nedbør mm	NH ₄ ⁺ kg N/ km ²	NO ₃ ⁻ kg N/ km ²	sum kg N/ km ²	nedbør mm	NH ₄ ⁺ kg N/ km ²	NO ₃ ⁻ kg N/ km ²	sum kg N/ km ²	nedbør mm
Jan.	32	53	75	78	30	57	88	91	26	50	76	103
Feb.	47	46	93	25	29	39	68	21	33	28	61	36
Mar.	53	55	108	88	47	61	109	85	58	60	118	102
Apr.	51	34	85	35	26	17	43	23	41	37	78	36
Maj	35	34	69	34	37	29	66	26	60	45	105	33
Jun.	32	25	56	30	34	30	64	34	37	50	87	69
Jul.	27	11	39	7	8	2	10	1	14	24	37	12
Aug.	109	64	174	128	48	34	82	50	75	63	137	106
Sep.	56	49	105	95	126	56	182	108	88	58	146	162
Okt.	11	15	26	36	29	21	51	45	26	37	63	59
Nov.	31	27	58	39	21	23	44	40	34	30	64	77
Dec.	28	34	62	74	20	29	59	75	52	58	110	107
Sum	513	436	950	667	457	410	866	599	542	539	1081	902
									585	478	1064	632

Tabel 4.3. Forsat.

Måned	Anholt			Samsø			Sj. Odde					
	NH ₄ ⁺ kg N/ km ²	NO ₃ ⁻ kg N/ km ²	sum kg N/ km ²	nedbør mm	NH ₄ ⁺ kg N/ km ²	NO ₃ ⁻ kg N/ km ²	sum kg N/ km ²	nedbør mm	NH ₄ ⁺ kg N/ km ²	NO ₃ ⁻ kg N/ km ²	sum kg N/ km ²	nedbør mm
Jan.	23	47	70	77	21	34	55	71	21	34	54	63
Feb.	13	26	39	23	33	34	67	32	38	65	103	44
Mar.	25	39	64	56	53	60	113	80	18	22	40	38
Apr.	24	25	48	28	19	16	34	21	26	23	49	21
Maj				9	33	23	55	26	28	26	54	20
Jun.	38	41	79	56	31	27	58	54	54	39	92	58
Jul.	15	24	40	20	16	14	31	8	44	29	73	10
Aug.	78	53	131	96	75	42	117	73	103	47	150	65
Sep.	51	40	91	142	44	45	89	130	75	48	123	121
Okt.	25	25	50	34	41	34	75	54	31	32	62	27
Nov.	22	25	47	50	23	25	47	48	23	27	50	38
Dec.	28	44	72	60	24	26	51	53	31	42	73	62
Sum	343	389	732	652	413	379	792	650	491	433	924	566



Figur 4.2. Kvartalsvåddeposition af ammonium på Anholt for 1989 til 1994.



Figur 4.3. Kvartalsvåddeposition af nitrat på Anholt for 1989 til 1994.

Tabel 4.4. Udviklingstendenser for målte våddepositioner af ammonium og nitrat på 5 stationer er undersøgt med autoregressionsanalyse. Vist er den beregnede årlige ændring i perioden 1989 til 1994 i kg N/(km² år) regnet lineært fra 1989. Ligeledes er vist resultatet af nul hypotesen H⁰. Forkastes H⁰ indikerer det, at der er en udviklingstendens i perioden med et 90% konfidensinterval.

Station	Ammonium		Nitrat	
	Trend kg N/(km ² år)	H ⁰ forkastet	Trend kg N/(km ² år)	H ⁰ forkastet
Anholt	- 1,2	nej	- 0,3	nej
Keldsnor	- 1,0	nej	- 0,9	ja
Frederiksborg	- 1,8	nej	+ 0,6	nej
Tange	- 5,6	ja	- 3,2	ja
Ulborg	- 0,7	nej	- 0,8	nej

4.2 Gas- og partikelkoncentrationer

Døgnkoncentrationer

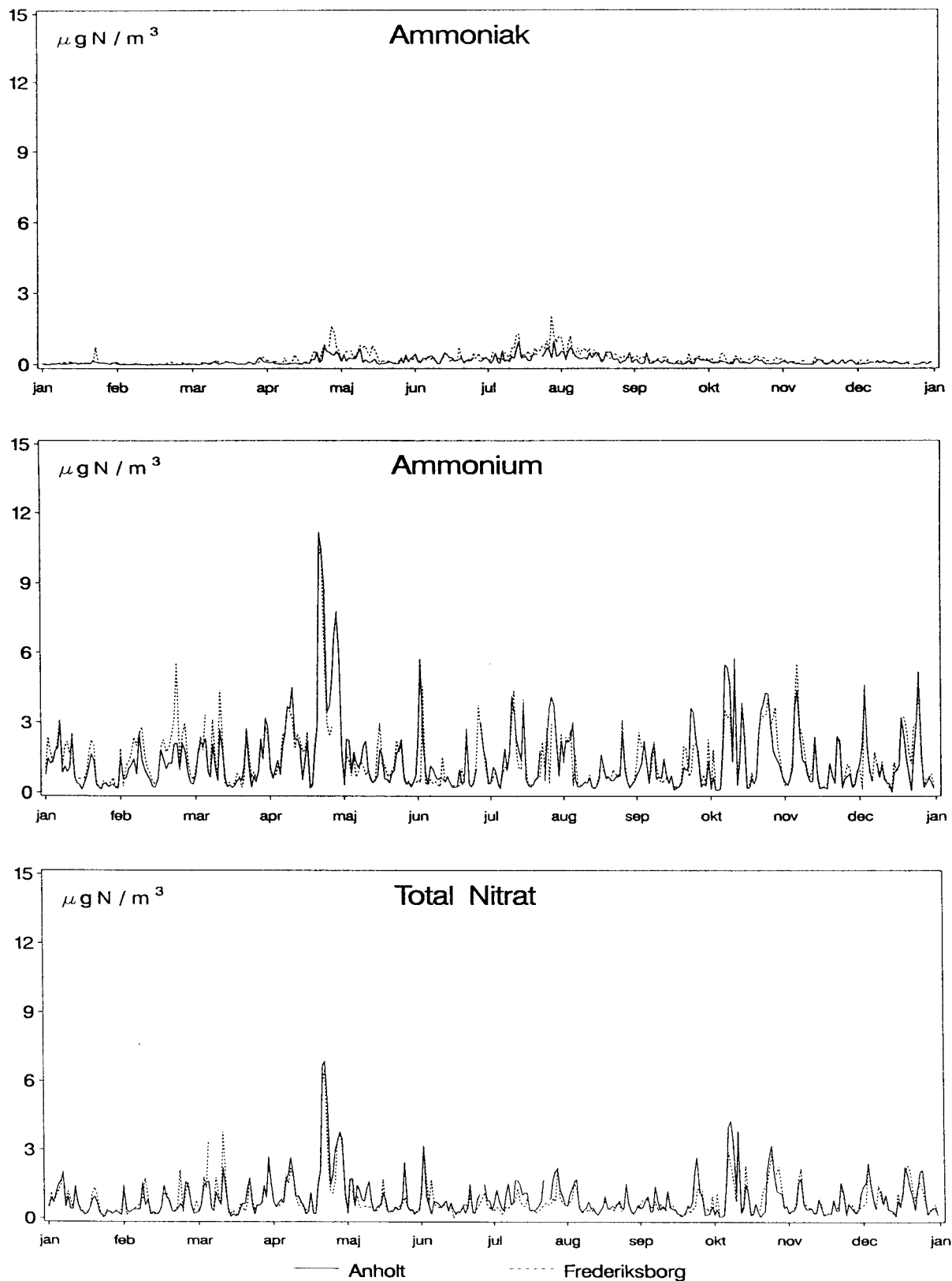
Resultaterne fra filterpackmålingerne af de atmosfæriske koncentrationer for ammoniak, ammonium og total nitrat er vist i figur 4.4 og figur 4.5 for 5 hovedstationer. Tilsvarende er kvælstofdioxid målingerne i Ulborg og på Anholt vist i figur 4.6.

Kvartalsmiddel koncentrationer

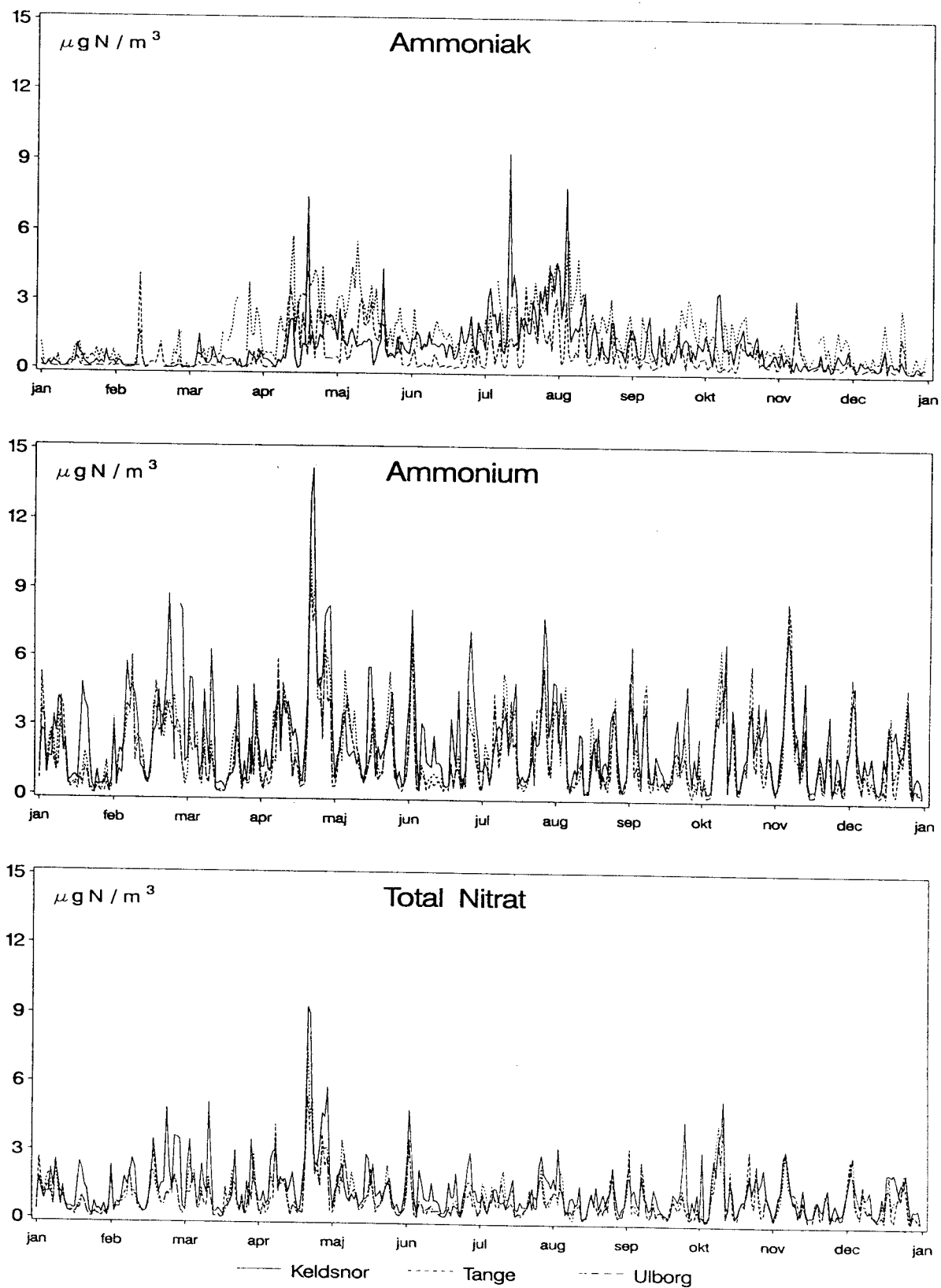
Til vurdering af årstids- og årsvariationerne er kvartalsmiddelkoncentrationer af ammoniak, ammonium og total nitrat udregnet for Anholt i perioden 1989 til 1994. Disse er vist i figur 4.7 til 4.9. Kvartalsmiddelkoncentrationer for kvælstofdioxid på Anholt er beregnet og vist i figur 4.10. Værdier i figur 4.7 til 4.10 er kun medtaget, hvis mindst 70% af målingerne er til stede.

Årsvariation

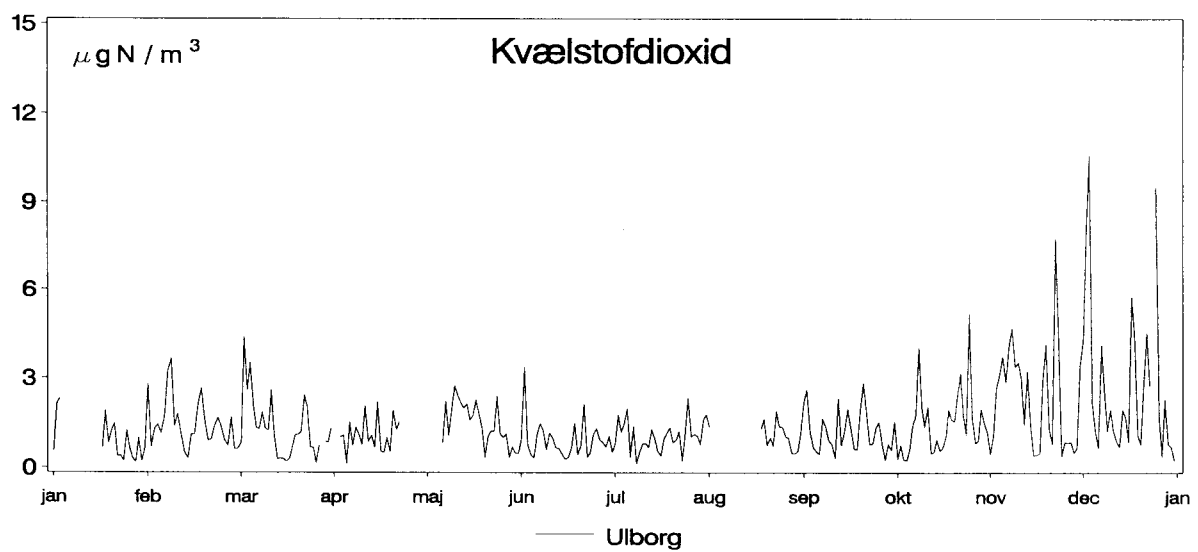
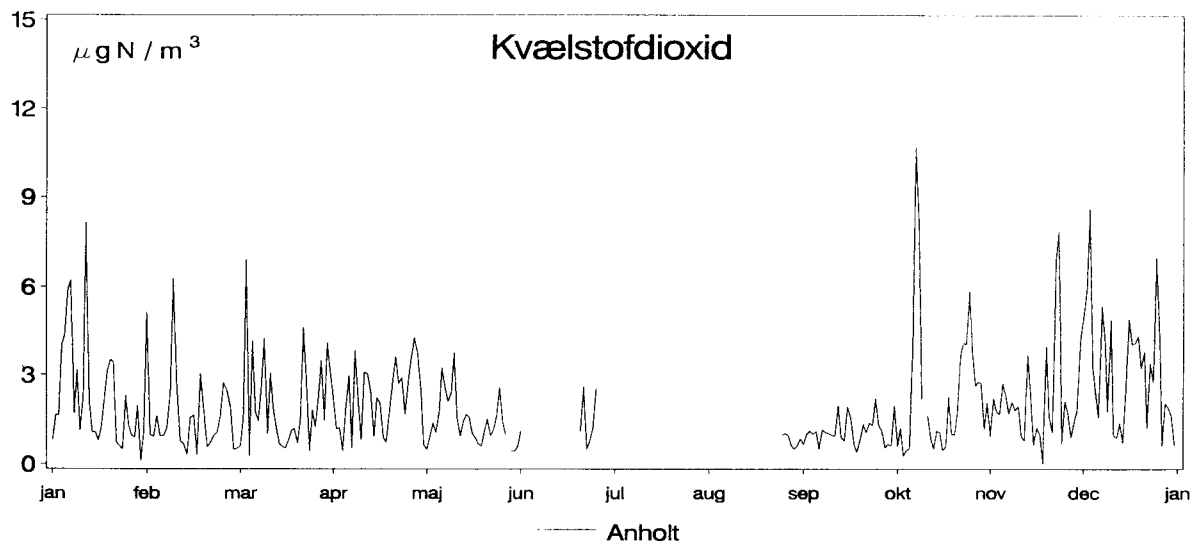
Årsvariationen af koncentrationen af de forskellige kvælstofforbindelser er analyseret med autoregressionsanalyse. Resultaterne er vist i tabel 4.5.



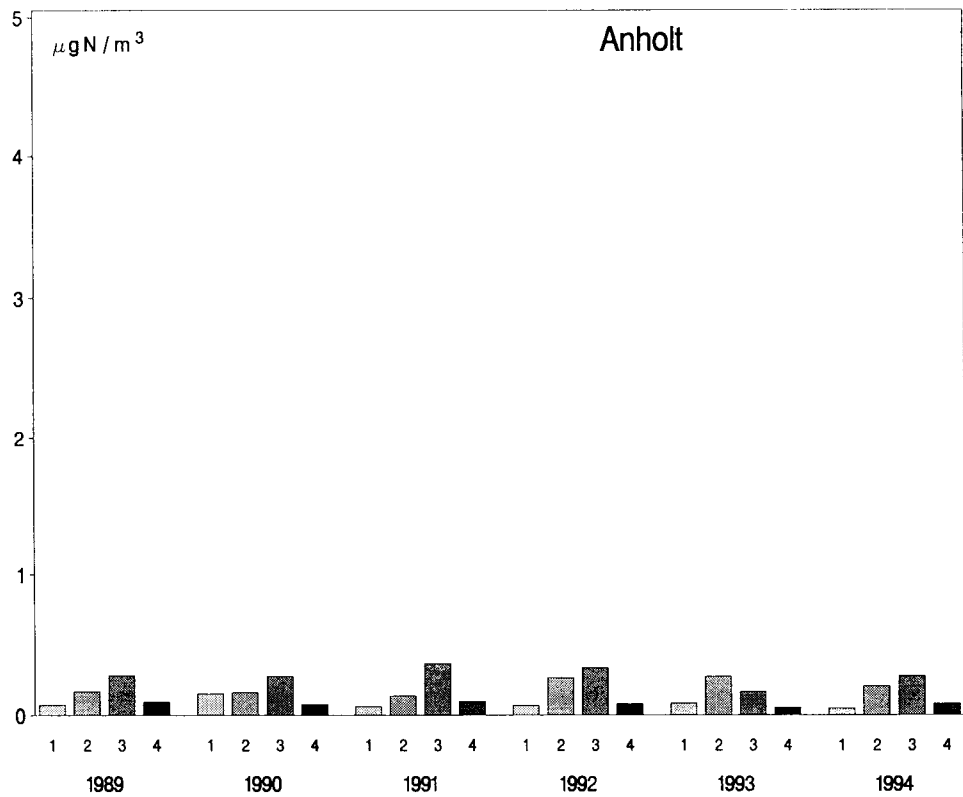
Figur 4.4. Døgnmiddelkoncentrationer af ammoniak, partikulært ammonium og total nitrat på Anholt og Frederiksborg for 1994.



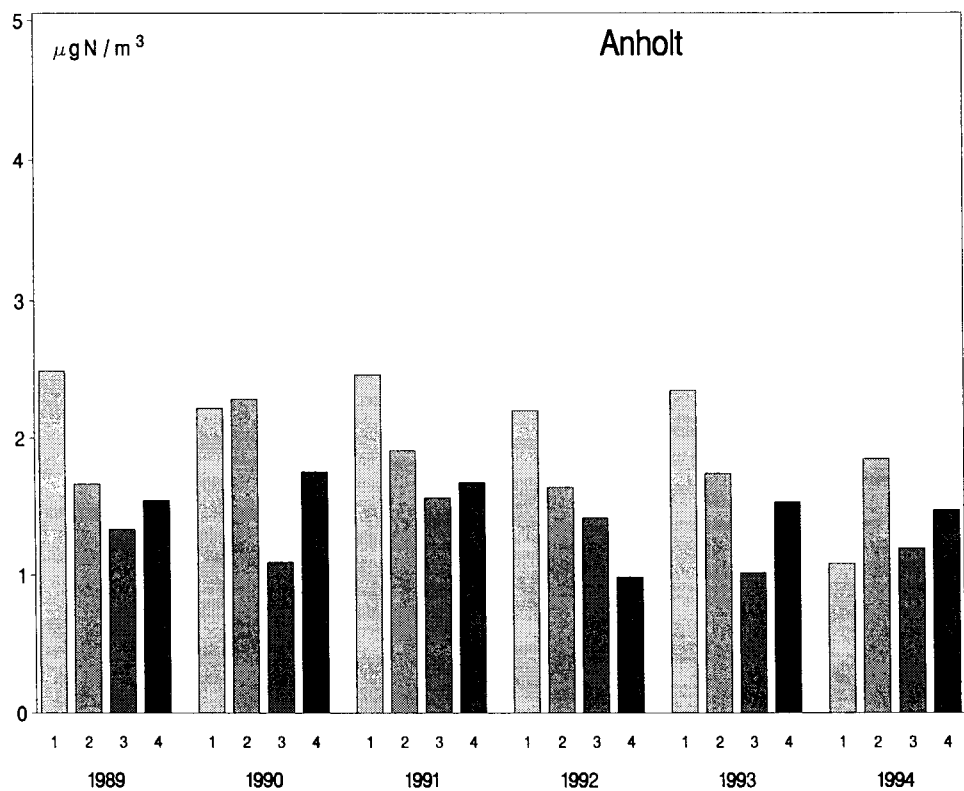
Figur 4.5. Døgnmiddelmålinger af ammoniak, partikulært ammonium og total nitrat på Keldsnor, Tange og Ulborg for 1994.



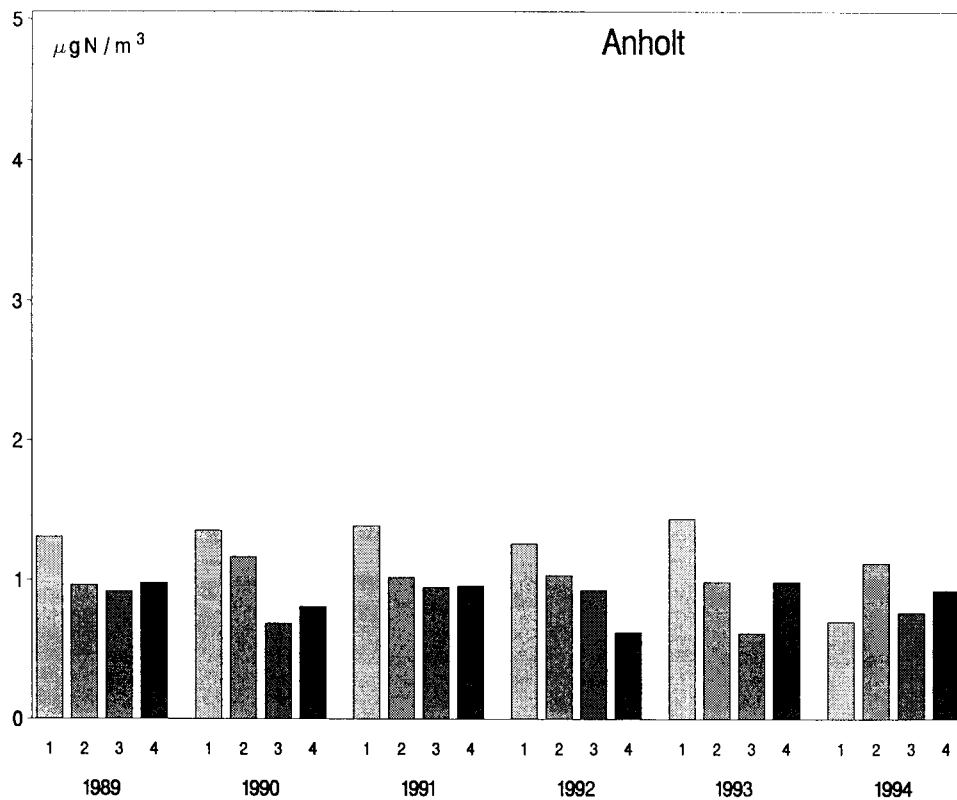
Figur 4.6. Døgnmiddelkoncentrationer af kvælstofdioxid på Anholt og Ulborg for 1994.



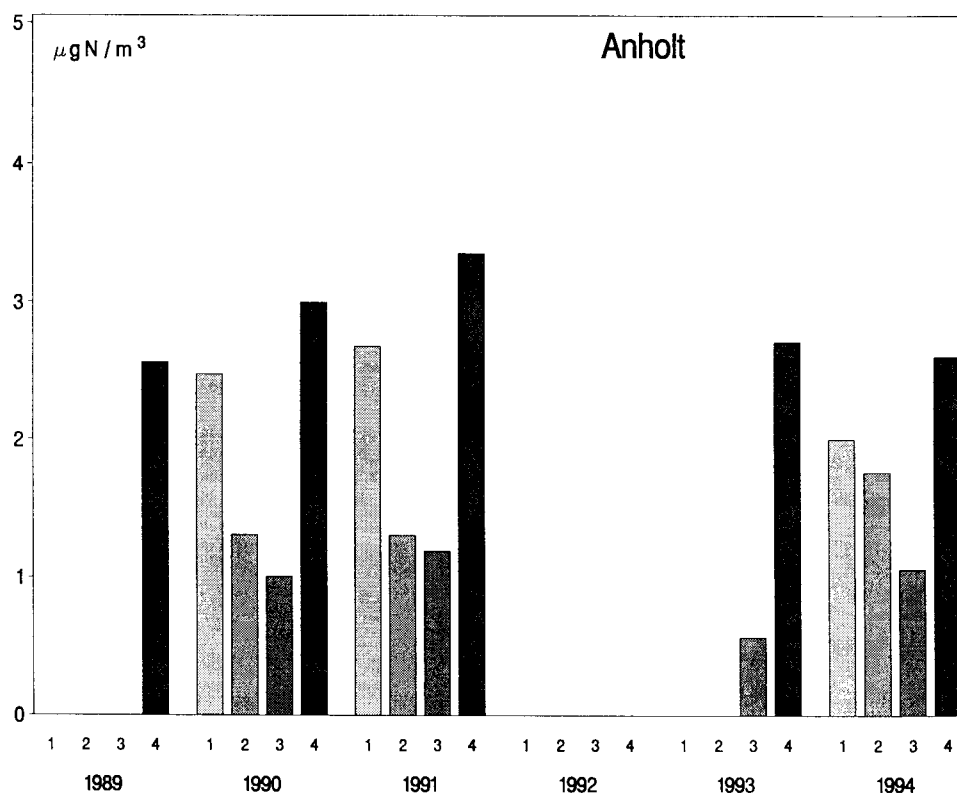
Figur 4.7. Kvartalsmiddelkoncentrationer af ammoniak på Anholt for 1989 til 1994.



Figur 4.8. Kvartalsmiddelkoncentrationer for partikulært ammonium på Anholt for 1989 til 1994.



Figur 4.9. Kvartalsmiddelkoncentrationer for total nitrat på Anholt for 1989 til 1994.



Figur 4.10. Kvartalsmiddelkoncentrationer for kvælstofdioxid på Anholt for 1989 til 1994.

Tabel 4.5. Udviklingstendenser for målte koncentrationer af total nitrat, ammoniak, partikulært ammonium og kvælstofdioxid på 5 stationer er undersøgt med autoregressionsanalyse. Vist er den beregnede årlige ændring i perioden 1989 til 1994 i $\mu\text{g N}/(\text{m}^3 \text{ år})$ og i $\%/\text{år}$ regnet lineært fra 1989. Ligeledes er vist resultatet af nul hypotesen H^0 . Forkastes H^0 indikerer det, at der er en udviklingstendens i perioden med et 90% konfidensinterval.

	Total nitrat		Ammoniak		Ammonium		Kvælstofdioxid	
	$\mu\text{g N}/\text{m}^3$ per år	$\%$ per år	$\mu\text{g N}/\text{m}^3$ per år	hældning % per år	$\mu\text{g N}/\text{m}^3$ per år	hældning % per år	$\mu\text{g N}/\text{m}^3$ per år	hældning % per år
Anholt	-0,035	-3,4	-0,003	-1,9	-0,091	-5,1	-0,038	-1,5
Keldsnor	-0,045	-2,9	0,028	2,7	-0,109	-3,7	-	-
Frederiksborg	-0,065	-6,2	-0,006	-2,6	-0,162	-7,5	-	-
Østdanmark	-0,049	-4,0	0,010	2,0	-0,121	-5,3	-	-
Tange	-0,009	-0,9	-0,038	-2,2	-0,087	-3,7	-	-
Ulborg	-0,011	-1,3	0,028	5,8	-0,057	-2,9	-0,004	0,2
Vestdanmark	-0,010	-1,0	-0,005	-0,5	-0,069	-3,2	-	-

4.3 Tørdeposition

Tørdeposition over hav

Tørdeposition for 5 hovedstationer er beregnet ud fra de målte gas- og partikelkoncentrationer ved brug af depositionsmodul i ACDEP-modellen, og resultaterne er vist i tabel 4.6.

Total nitrat består som nævnt af salpetersyre og partikulært nitrat, der har vidt forskellige fysiske egenskaber, det er derfor umuligt at beregne depositionen af denne størrelse. Derfor er depositionen af total nitrat beregnet, som om den udelukkende består af partikulært nitrat. Størrelsen af partikulært nitrats depositions-hastighed over hav er ca. 2 gange mindre end salpetersyres depositions-hastighed, men salpetersyres koncentration er 10 gange mindre end partikulært nitrats i atmosfæren. Derfor er den her anvendte beregnings-procedure kun forbundet med en lille fejl i forhold til andre usikkerheder, der ellers indgår i beregningerne, såsom meteorologiske forhold, selve parametriseringen til modulet, måleusikkerhed, brugen af målinger over land til at repræsentere havområder etc.

Tabel 4.6. Tørdepositioner beregnet med depositionsmodul i ACDEP-modellen ud fra målte koncentrationer af total nitrat, ammoniak, partikulært ammonium, kvælstofdioxid og ligeledes er summen af kvælstofdeposition for 1994 angivet .

Station	Total nitrat kg N/km ²	Ammoniak kg N/km ²	Ammonium kg N/km ²	Kvælstofdioxid kg N/km ²	Summen af Kvælstof kg N/km ²
Anholt	67	43	110	0,2	220
Keldsnor	108	265	188	-	560
Frederiksborg	65	69	115	-	249
Tange	76	381	144	-	601
Ulborg	73	154	136	0,2	362

4.4 Modelberegnet deposition

Territorial farvande

I de foreliggende beregninger er der anvendt de i tabel 4.7 angivne arealer for danske territorial farvande.

Beregnet kvælstofdeposition

Den samlede kvælstofdeposition til de enkelte farvandsområder for 1994 opdelt på våd- og tørdeposition er vist i tabel 4.8. Generelt er EMEP's nedbørsfelter (150km×150km) anvendt, men for de indre danske farvande er målte nedbørsmængder på Anholt og Keldsnor brugt. EMEP's dag til dag fordeling af nedbørsmængderne er dog bibeholdt. En tilsvarende procedure blev anvendt i Hav-90 (Asman et al. 1993). Baggrunden for korrektionen er, at EMEP's 150km×150km nedbørsfelter har vist sig at overestimere nedbørsmængden, idet der er tale om analyserede meteorologiske felter baseret på landbaserede målinger. Beregningerne er foretaget med europæiske emissioner fra 1990 og meteorologi fra 1994 som input data, jfr. afsnit 3.5.

Denne fremgangsmåde ændrer dog ikke på det problem, at et så groft grid får indflydelse på de beregnede våddepositioner. Dette vil også blive diskuteret i kapitel 5.

Tabel 4.7. Arealer af danske territorial farvande

Nordsøen	48.888 km ²
Skagerrak	10.150 km ²
Kattegat	22.286 km ² *
N. Bælthav	4.185 km ²
Lillebælt	2.025 km ²
Storebælt	4.634 km ²
Øresund	1.490 km ² **
S. Bælthav	2.880 km ²
Østersøen	14.724 km ²

* både dansk (15.339 km²) og svensk del
 ** både dansk (850.5 km²) og svensk del

Tabel 4.8. Kvælstofdeposition til de indre danske farvande for 1994 beregnet med ACDEP-modellen med 1990 emissionsdata og 1994 meteorologi.

Farvand	Tørdeposition ton N	Våddeposition ton N	Total deposition ton N
Nordsøen	15.600	36.500	52.100
Skagerrak	3.000	9.500	12.500
Kattegat DK	6.000	14.100	20.000
Kattegat S	2.000	6.300	8.300
Nordlige Bælthav	2.500	4.100	6.500
Lillebælt	1.300	1.500	2.800
Storebælt	2.800	4.000	6.800
Søndre Bælthav	1.500	2.000	3.500
Østersøen	6.400	7.300	13.700
Øresund DK	300	700	1.000
Øresund S	200	600	800

Den procentvise fordeling mellem våd- og tørdeposition af kvælstof er beregnet for de enkelte farvande og vist i tabel 4.9.

Endelig viser tabel 4.10 fordelingen af kvælstofdepositionen på de forskellige forbindelser. Figur 4.11, 4.12 og 4.13 viser den beregnede geografiske fordeling af henholdsvis tørdeposition, våddeposition og den samlede kvælstofdeposition til danske farvande i 1994.

Tabel 4.9. Beregnet fordeling mellem våd- og tørdeposition af kvælstof for hele 1994 for de enkelte farvande.

	Tørdeposition %	Våddeposition %
Nordsøen	30	70
Skagerrak	24	76
Kattegat DK	30	70
Kattegat S	24	76
Kattegat total	28	72
Nordlige Bælthav	38	62
Lillebælt	45	55
Storebælt	41	59
Øresund DK	32	68
Øresund S	26	74
Øresund total	30	70
Sydlig Bælthav	43	57
Østersøen	47	53

Tabel 4.10. Tabellen viser den beregnede fordeling af kvælstofdepositionen på våddeponeret ammonium og nitrat samt af tørdeponeret total nitrat, ammoniak og partikulært ammonium for 1994 for de enkelte farvande.

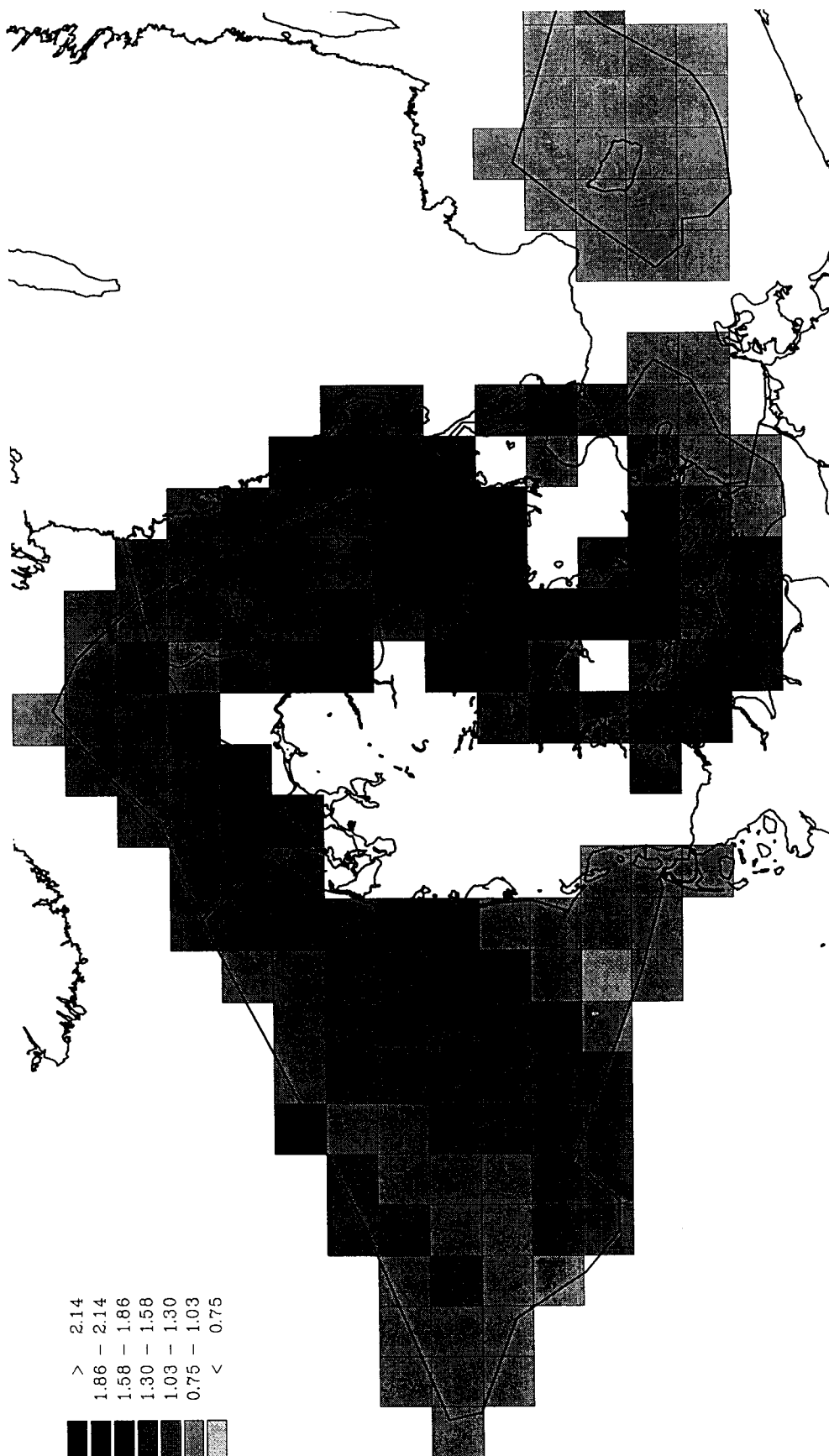
Farvand	Tørdeposition			Våddeposition	
	Total nitrat %	Ammoniak %	Ammonium %	Ammonium %	Nitrat %
Nordsøen	10	8	12	42	28
Skagerrak	7	8	8	47	29
Kattegat DK	8	13	10	45	25
Kattegat S	7	8	8	49	28
Nordlige Bælthav	8	19	11	40	22
Lillebælt	8	26	11	37	18
Storebælt	8	20	12	38	21
Øresund DK	8	13	11	44	23
Øresund S	11	4	11	49	26
Sydlig Bælthav	8	23	12	37	19
Østersøen	13	15	18	34	19



Figur 4.11. Tørdeposition af kvælstof til de danske farvande i 1994 beregnet med ACDEP-modellen. Enhed er ton N/km².



Figur 4.12. Våddeposition af kvælstof til de danske farvande i 1994 beregnet med ACDEP-modellen. Enhed er ton N/km².



Figur 4.13. Totaldeposition af kvælstof til de danske farvande i 1994 beregnet med ACDEP-modellen. Enhed er ton N/km².

5 Diskussion

I dette kapitel diskuteres de i kapitel 4 præsenterede resultater. Da nedbørsmængden er en kritisk størrelse for kvælstofvåddepositionen behandles den først. Dernæst diskuteres resultaterne fra den målte deposition og resultaterne fra modelberegningerne. Resultaterne fra de to metoder sammenlignes. Årstids- og årsvariation diskuteres på basis af målinger fra 1989 til 1994, og på basis af modelresultater diskuteres kilderne til kvælstofdepositionen. Endelig vurderes atmosfærens bidrag til kvælstofbelastningen af de indre danske farvande

5.1 Nedbør

Årstidsvariation

Generelt gælder det for nedbøren, at der er store variationer fra station til station, og at der ikke er observeret nogen systematisk årstidsvariation.

Årsvariation

Fra 1989 til 1994 er der en stigning i nedbørsmængden på alle stationer, selvom det kun er på Anholt, hvor denne stigning er statistisk signifikant (jfr. tabel 4.1 og figur 4.1). Der er dog tale om små forskelle og påvirkningen af depositionen er lille. Årsnedbøren i Danmark var i 1994 mellem 560 mm og 1056 mm, jfr. tabel 4.2. Kyststationerne havde en årlig nedbørsmængde mellem 566mm og 906mm, hvor gennemsnittet var 671 mm.

5.2 Målt og beregnet deposition

Våddeposition

I 1994 var våddepositionen af kvælstof i Danmark mellem 0,6 og 1,4 ton N/km², hvor langt de fleste stationer lå på omkring 1,0 ton N/år. Det vil sige, at der generelt er små geografiske forskelle i våddepositionen af kvælstof. Den højeste våddeposition blev målt i Almindingen (1,4 ton N/km²), forårsaget af både den højeste nitrat- og ammoniumdeposition. En del af forklaringen herpå kan være, at Bornholm er tættere på Østeuropa, hvor specielt svovldioxid og sulfat forureningen er stor. Salpetersyre og ammoniak optages i stedet for at deponeres lokalt sulfatpartikler som henholdsvis nitrat og ammonium (jfr. kapitel 2). De får derved længere atmosfærisk levetid og kan derfor langtransporteres til for eksempel Bornholm. Lokale ammoniak-kilder har også betydning. Den mindste kvælstofdeposition blev målt på Anholt, der ikke har lokale kilder af betydning. Anholts placering i midten af Kattegat bevirker, at påvirkningen fra Europa er mindre end på Bornholm.

Tørdeposition

På basis af målte gas- og partikelkoncentrationer er tørdepositionen af gasser og partikler beregnet. Koncentrationerne er ikke væsentlig forskellige fra tidligere år, se afsnit 5.5, men på grund af ændret procedure for beregning af tørdepositionen af partikler over hav er tørdepositionen ca. 2-4 dobbelt.

Sammenligning af tør- og våddeposition

Tørdepositionen udgør med den nye beregningsmetode mellem 20 til 50% af den totale deposition afhængig af lokaliteten, se tabel 4.3, 4.6 og 4.9. På Anholt er den totale kvælstofdeposition ca. 20% større end hidtil antaget forårsaget af den ændrede beregningspraksis af partikeldepositionen. På Keldsnor er den totale deposition af kvælstof 27% højere end estimeret for sidste år, hvor det igen er den ændrede beregningspraksis, der er årsagen.

5.3 Modelberegnet deposition

Våd/tørdeposition

I overensstemmelse med resultaterne fra de tidligere års estimer af kvælstofdepositionen, så viser beregningerne, at våddepositionen giver det største bidrag til de indre danske farvande. På grund af den tidligere beskrevne ændring af tørdepositionshastigheden for partikler, er denne forskel imidlertid betydeligt mindre end tidligere estimeret, og i Østersøen udgør tørdepositionen helt op til 45% af den totale deposition. Men det skyldes, at EMEP-nedbørsmængden, der er gennemsnitsnedbøren over et 150kmx150km grid størrelse, kun er 372mm, på Pedersker er der målt en nedbør på 599mm, hvilket tyder på, at modellen underestimerer våddepositionen til Østersøen omkring Bornholm.

Indre danske farvande

I de indre danske farvande (undtaget Nordsøen, Skagerrak og Østersøen) er nedbørsmængden på ATMI's målestationer anvendt og korrigeret med EMEP's tidlige variation i nedbørsmængderne, se afsnit 4.4.

Generelt udgør tørdepositionen mellem 24 og 45% af den samlede kvælstofdeposition, se tabel 4.9 og 4.10.

Samlet Deposition

Den samlede deposition af kvælstof til de indre danske farvande (undtaget Nordsøen, Skagerrak og Østersøen; areal 37.500 km²) er beregnet med ACDEP-modellen til at være 49.700 ton i 1994.

5.4 Sammenligning af målt og modelberegnet deposition

Partikulært ammonium og total nitrat

Målte og beregnede koncentrationer af partikulært kvælstof synes at passe sammen på årsbasis. Model- og måleresultater for total nitrat og partikulært ammonium på kvartalsbasis stemmer ligeledes nogenlunde overens på Anholt og på Keldsnor, se tabel 5.1 og 5.2.

Ammoniak

Der er til gengæld en faktor 3 til forskel på den målte og den beregnede ammoniakkoncentration på Anholt, hvorimod på Keldsnor er den modellerede ammoniakkoncentration 43% større end den målte. Ammoniakkoncentrationen varierer meget både geografisk og tidsligt, derfor er emissionsopgørelserne anvendt her ikke på et tilstrækkeligt fint grid og med tilstrækkelig høj tidsopløsning til at beskrive ammoniakkoncentrationer og depositioner optimalt. Målinger af ammoniak på Keldsnor med filterpackmetoden er desuden aldrig

høje ammoniakkoncentrationer her. Den høje modelberegnete ammoniakkoncentration på Anholt er hovedårsagen til, at den beregnede tørdeposition er næsten dobbelt så stor som den baseret på målte koncentrationer.

Total deposition på Anholt

På Anholt er den beregnede våddeposition 23% højere end den målte deposition og sammenlagt giver det en beregnet total deposition, der er 30% højere end den målte deposition.

Total deposition på Keldsnor

På Keldsnor er der rimelig god overensstemmelse mellem den målebaserede og den beregnede tørdeposition selvom de enkelte forbindelser afviger. Til gengæld er den beregnede våddeposition 33% lavere end den målte. Den totale kvælstofdeposition beregnet med ACDEP-modellen er derfor 19% lavere end den målte totale deposition.

Kvælstofdioxid

Kvælstofdioxid koncentrationer er kendt for at blive overestimerede med atmosfærekemiske modeller specielt i vinterhalvåret, dette er også observeret her, se tabel 5.1. Bestemmelsen af kvælstofdioxid har dog ringe betydning her for klælstofdepositionen, da dens depositions hastigheden er meget lille over hav.

Beregnet deposition til indre danske farvande

Målingerne på Anholt vurderes til være repræsentative for det meste af Kattegat og det Nordlige Bælthav. Ved sammenligning med målebaserede data ses det, at modellen overestimerer kvælstofdepositionen på Anholt med 30% i forhold til de målebaserede data for 1994, dette støttes af resultater fra Frederiksborg, hvor modellen overestimerer kvælstofdepositionen med 40%. På Keldsnor underestimerer modellen kvælstofdepositionen med 19%, men da resultaterne på Keldsnor er betydeligt mere usikre end på Anholt pga. de under ammoniak omtalte forhold og da resultater fra indlandsstationerne viser, at ACDEP-modellen generelt overestimerer kvælstofdepositionen vægtes resultaterne på Anholt stærkere end på Keldsnor og ACDEP-modellen vurderes til at overestimere kvælstofdepositionen med 25%. Under antagelse af, at ACDEP-modellen beskriver den geografiske fordeling af kvælstofdepositionen korrekt, er depositionen 75% er den modelberegnete deposition. Herved fås en samlet kvælstofdeposition til de indre danske farvande (areal 37.500 km²) på 37.300 ton N i 1994. Ved at lave en simpel interpolation mellem stationerne af de målte og beregnede værdier (baseret på målte koncentrationer; Skov et al. 1994), får man en kvælstofdeposition, der er lidt større, men tæt på ovennævnte deposition. Den estimerede kvælstofdeposition i 1994 er 10% en sidste års deposition, men er forårsaget af den ændrede beregningspraksis af tørdepositionen af partikler.

Tabel 5.1. Sammenligning af målte og beregnede koncentrationer på Anholt og Keldsnor.

	Kvartal	Total nitrat $\mu\text{g N/m}^3$		Ammoniak $\mu\text{g N/m}^3$		Ammonium $\mu\text{g N/m}^3$		Ammoniak+ ammonium $\mu\text{g N/m}^3$		Kvælstofdioxid $\mu\text{g N/m}^3$	
		Måling	Model	Måling	Model	Måling	Model	Måling	Model	Måling	Model
Anholt	1.	0,67	0,68	0,05	0,50	1,09	1,24	1,14	1,74	2,00	1,45
	2.	1,12	1,31	0,21	0,63	1,85	2,11	2,06	2,74	1,77	0,65
	3.	0,76	1,15	0,28	0,58	1,20	1,69	3,09	3,02	1,06	0,48
	4.	0,93	0,54	0,08	0,38	1,48	1,10	2,09	2,42	2,60	1,59
Keldsnor	1.	1,36	0,88	0,29	1,40	2,36	1,98	2,65	3,38		
	2.	1,74	1,85	1,23	1,71	2,96	3,11	4,19	4,82		
	3.	1,08	1,96	1,89	1,33	2,14	3,12	4,03	4,45		
	4.	1,27	0,66	0,61	1,32	2,09	1,86	2,70	3,18		

Tabel 5.2. Sammenligning af målte og beregnede kvælstofdepositioner på Anholt og Keldsnor.

	Tørdeposition ton N/km ²		Våddeposition ton N/km ²		Totaldeposition ton N/km ²	
	Måling	Model	Måling	Model	Måling	Model
Anholt*	0,2	0,4	0,7	0,9	1,0	1,3
Keldsnor	0,6	0,6	0,9	0,6	1,5	1,2

*p.gr.a. afrunding afviger summen af tør- og våddeposition fra totaldepositionen.

5.5 Årstids- og årsvariation

*Våddeposition,
Årtidsvariation*

Der ses ingen årstidsvariation for våddepositionen af kvælstof i Danmark i perioden 1989 til 1994 jfr. figur 4.2 og 4.3.

Årsvariation

For perioden 1989 til 1994 er det kun på Tange, der er observeret et signifikant fald i våddepositionen af kvælstof. På de andre stationer er der ingen signifikant udvikling, jfr. tabel 4.4. På grund af ændret placering af bulkopsamlerne og kraftig kontaminering med organisk materiale (hovedsagligt insekter) er nedbørsmålingerne på Tange forbundet med stor usikkerhed og resultatet skal vurderes med forbehold.

*Årstidsvariation for
ammoniak*

Af figur 4.7 (og bilag A) fremgår det, at ammoniakkoncentrationen er højest på alle stationer i sommerhalvåret i overensstemmelse med tidligere års observationer. Det skyldes, at afdampningen af ammoniak (hovedsagligt fra landbrug) øges med stigende temperatur.

Ammonium og total nitrat

Koncentrationerne af partikulært ammonium og total nitrat (der hovedsagligt består af partikulært nitrat) følges ad (Skov et al. 1994), se figur 4.4 og 4.5. De korrelerer også stærkt med sulfatkoncentrationen. På Anholt er korrelationskoefficienten med sulfat 0,65 og 0,46 for henholdsvis ammonium og total nitrat. Sulfat er en indikator for transport af forurenede luft fra Øst- og Centraleuropa til Danmark, og ovennævnte sammenhænge viser derfor, at høje nitrat og ammoniumkoncentrationer afhænger af meteorologiske forhold. Derfor har de ikke en årstidsvariation som ammoniak, men i stedet følger koncentrationerne af partikulært ammonium og total nitrat de meteorologiske episoder, hvor forurenede luft med høje koncentrationer af sulfat, ammonium og nitrat transporteres til Danmark. I overensstemmelse hermed ses en højere ammonium og nitratkoncentration på Keldsnor end på Tange og Ulborg, se figur 4.5.

Kvælstofdioxid

Koncentrationen af kvælstofdioxid er højest i vinterhalvåret, jfr. figur 4.6 og 4.10. Der er flere grunde til dette: For det første er det fyrings-sæson, hvilket fører til større emission af NO_x. For det andet fore-

kommer der hyppigt episoder med lavt termisk inversionslag om vinteren, der bevirker, at luftforurening ikke kan spredes til den fri troposfære, men bliver fanget i et lag over jordoverfladen. Endelig er levetiden af kvælstofdioxid kortere om sommeren, fordi solindstrålingen her er større og dermed omsættes kvælstofdioxid hurtigere, jfr. kapitel 2.

Årsvariation Ammoniak

For at undersøge om der er en stigning eller et fald i koncentrationerne af ammoniak, ammonium og total nitrat i perioden fra 1989 til 1994 er månedsmiddelkoncentrationer fra hver af hovedstationerne analyseret for en mulig variation med tiden. Til dette anvendtes autoregressionsanalyse, der tager højde for andre variationer som for eksempel en sæsonbetonet variation. Resultaterne er vist i tabel 4.5, hvor det ses, at på Anholt, Keldsnor, Tange og Frederiksborg er der ikke nogen statistisk signifikant faldende eller stigende tendens i ammoniak-koncentrationen. På Ulborg er der en signifikant stigning.

Nitrat

Der er intet signifikant fald for nitrat på Tange og Ulborg stationerne, hvorimod autoregressionsanalysen indikerer, et fald på Anholt, Keldsnor og Frederiksborg stationerne. Der ser derfor ud til at være forskel på Øst- og Vestdanmark. Grunden hertil kan være, at Vestdanmark i højere grad er påvirket af luft fra de Britiske Øer, mens Østdanmark i højere grad er påvirket af luft fra Øst- og Central-Europa. Den faldende tendens kan derfor være forårsaget af et generelt fald i emissioner p.g.a. bedre røgrønsning, men det kan også skyldes ændringerne i Østeuropa (se også afsnit 5.6.)

Ammonium

For ammonium er der et signifikant fald i koncentrationen på alle stationerne. Af tabel 4.5 fremgår det, at dette fald er størst på Frederiksborg og Anholt.

5.6 Atmosfæriske kilder

Fremherskende vind

Den hyppigste vindretning i Danmark er sydvest. Derfor er en stor del af det langtransporterede bidrag til luftforurening i Danmark fra Centraleuropa.

Partikeldeposition

I forbindelse med beregningerne i Hav90 projektet (Asman et al. 1994) blev det estimeret, at det danske bidrag til kvælstofdepositionen til Kattegat for 1990 kun udgjorde lidt over 22%. I disse beregninger anvendes en meget lav tørdepositionshastighed for partikler. Denne lave depositions-hastighed betyder, at partikler stort set kun fjernes ved våddeposition og derfor i de fleste tilfælde transporteres over store afstande. Gennemsnits levetiden for partikler var i disse beregninger over en uge. I beregningerne for 1994 er der, som tidligere beskrevet, anvendt en betydeligt højere tørdepositionshastighed for partikler. Konsekvensen af dette er, at levetiden for partikler er betydeligt kortere (i størrelsesordenen 5 til 6 døgn). Langtransportbidraget til koncentrationerne over Danmark vil derfor mindskes, men til gengæld vil en større del blive deponeret.

<i>Udenlandsk bidrag</i>	Som følge af, at de anvendte emissionsopgørelser er fra 1990, og at dette har vist sig at give en væsentlig usikkerhed for resultatet, er der ikke foretaget estimater af det danske emissionsbidrag til depositionen. Dog forventes det, at udenlandske bidrag stadigvæk er de største for de indre danske farvande. For Nordsøen og Østersøen er udenlandske bidrag helt dominerende.
<i>Gasser</i>	Ligesom partiklerne, langtransporteres en del af de kvælstofholdige gasser. Generelt er levetiden for gasserne imidlertid betydeligt kortere end for partiklerne, f.eks. omdannes kvælstofdioxid med ca. 5% pr time. Levetiden for ammoniak er bestemt af luftens indhold af syre (H_2SO_4 , HNO_3 og HCl) med hvilke NH_3 reagerer hurtigt. Generelt er kvælstofbidraget fra langtransporterede gasser lille. I Skov et al. (1994) blev dette eftervist for ammoniak ved en analyse af luftkvalitetsdata fra de forskellige målestationer i det atmosfære- og nedbørskemiske måleprogram, som blev sammenholdt med de fremherskende vindretninger. Desuden blev der foretaget en korrelationsanalyse mellem de forskellige stationer, som ligeledes viste samme tendens.
<i>Kvælstofoxider</i>	Generelt er kilderne til kvælstofoxider kraftværker, industri, og ikke mindst trafik. Udviklingen i Europa går imod reduktion af emissionerne af kvælstofoxider. Kraftværker og industri bliver udstyret med røggasrensning og biltrafikken med katalysatorer. I den modsatte retning trækker den generelt set store vækst i trafikken.
<i>Ammoniak og ammonium</i>	Kilderne til ammoniak og ammonium er landbrug. Det er specielt her, at de nationale bidrag slår igennem. Kildestyrken er helt afhængig af landbrugspraksis, hvilket især vil sige teknikken ved og tidspunktet for udbringning af husdyrgødning på markerne.
<i>Salpetersyre og nitrat</i>	Salpetersyre og nitrat stammer fra afbrænding af fossilt brændstof fra biler, opvarmning og industri.
<i>Kilder</i>	På basis af fordelingen af de målte kvælstofforbindelser, sammenholdt med kendskabet til deres oprindelse kan kildebelastningen vurderes. Af kvælstofbelastningen på Anholt stammer 55% fra afbrænding af fossilt brændstof og landbruget bidrager med de resterende 45%. På Keldsnor stammer kun 36% af kvælstofdepositionen fra afbrænding af fossilt brændstof og landbruget bidrager med 64% af kvælstofbelastningen. Landbrugets påvirkninger er næsten dobbelt så stort på Keldsnor regnet i absolutte tal i forhold til på Anholt. Det store landbrugsbidrag på Keldsnor kan forklares ved den tættere placering på Tyskland og ved lokale landbrugs aktiviteter tæt ved målestationen.

5.7 Atmosfærisk depositionsbidrag til den totale kvælstofbelastning

Indre danske farvande

Atmosfærisk deposition til de indre danske farvande (undtaget Nordsøen, Skagerrak og Østersøen; areal 37.500 km²) udgør på basis af modelberegninger 49.700 ton N, jfr. tabel 4.8. Dette tal er 20 til 30% for højt, baseret på sammenligninger med målte koncentrationer og depositioner (hvor Anholt er tillagt stor vægt). Det vil sige, at det bedste bud på depositionen til de indre danske farvande er som tidligere nævnt på ca. 37.300 ton N, hvilket er 10% mere end sidste års opgørelse, når der anvendes samme areal-størrelse i år som sidste år.

Andre kvælstof kilder

Den samlede landbaserede belastning fra punktkilder og udvaskning udgjorde i 1994 92.500 ton N. Atmosfærisk deposition af kvælstof bidrager derfor med 29% af den totale kvælstof belastning.

Det skal bemærkes, at valget af havareal kan foretages på mange måder, hvilket selvfølgelig giver variationsmuligheder for den samlede atmosfæriske deposition af kvælstof til de indre danske farvande. Ligeledes er der stor usikkerhed om bidraget fra andre kilder. Atmosfærens bidrag til kvælstoftilførslen til de indre danske farvande kan derfor kun estimeres med stor usikkerhed. Det er dog vigtigt at bemærke, at atmosfærens kvælstofbidrag til de indre danske farvande er af samme størrelsesorden som bidraget af udvaskning fra åer og vandløb. Og atmosfærens bidrag skal derfor medtages, når der laves tiltag til begrænsning af den totale kvælstofbelastning.

6 Konklusion

<i>Atmosfærisk kvælstofbelastning</i>	Atmosfærens indhold af ammoniak, ammonium, total nitrat og kvælstofdioxid er målt og atmosfærens bidrag til kvælstofbelastningen til de danske farvande er estimeret.
<i>Våddeposition, Tørdeposition</i>	Våddepositionen af ammonium og nitrat udgør mellem 53 og 75% af den totale kvælstofdeposition. Tørdepositionen af ammoniak, salpetersyre, og partikulært nitrat og kvælstofdioxid udgør resten. Den samlede kvælstofbelastning fra atmosfæren til de indre danske farvande i 1994 er estimeret til 37.300 ton N for et areal på 37.500 km ² , hvilket er tæt på en gennemsnitlig deposition på 1,00 ton/km ² 10% større end sidste års estimat. Denne ændring skyldes en ændret beregningsprocedure til bestemmelse af tørdepositionen.
<i>Kilder til kvælstofdeposition</i>	Den atmosfæriske kvælstofdeposition til de indre danske farvande stammer fra landbruget og fra afbrænding af fossilt brændstof fra trafik, opvarmning og industri, 45 til 64% stammer fra landbruget, mens resten stammer fra afbrænding af fossilt brændstof.
<i>Modelberegning</i>	For første gang i disse rapporter er der anvendt modelberegninger (på baggrund af emissionsdata fra 1990 og meteorologiske data fra 1994) med ACDEP-modellen til beskrivelse af kvælstofdepositionen til de danske farvande. Modelberegningerne er sammenlignet med de målte koncentrationer. Der er en rimelig overensstemmelse mellem målte og modelberegnete koncentrationer af partikulært ammonium og total nitrat, til gengæld er der en dårlig overensstemmelse for ammoniak. Våddepositionen beregnet med ACDEP-modellen er 23% større end den målte våddeposition af kvælstof. Sammenlagt vurderes ACDEP-modellen, at overestimere den samlede kvælstofdepositionen til de indre danske farvande med 25%. I denne vurdering er der lagt stor vægt på måleresultaterne fra Anholt.
<i>Koncentrationsændringer</i>	I perioden fra 1989 til 1994 har der været et signifikant fald i koncentrationen af partikulært nitrat og ammoniumkoncentrationer i Danmark på 3 til 7% om året, hvorimod der kun er et signifikant fald i koncentrationen af nitrat i Vestdanmark på 3 til 6%. Der er ingen udvikling i ammoniakkoncentrationen.
<i>Våddeposition</i>	Der kan ikke konstateres noget fald i våddepositionen af ammonium og nitrat, selvom koncentrationen af partikulært ammonium og nitrat er faldet. Det kan skyldes modsvarende stigning i nedbørsmængden igennem perioden. Dog er det kun på Anholt, at stigningen i nedbørsmængden er signifikant. Endelig udvaskes ammoniak og salpetersyre også med regnvand som henholdsvis ammonium og nitrat, og der har ikke været noget fald i ammoniakkoncentrationen, dette kan også have indflydelse på udviklingen af våddepositionen. Salpetersyre måles ikke direkte, og det er derfor vanskeligt at sige noget om dets rolle for nitratmængden i nedbør.

*Atmosfærisk deposition
i sammenligning med
andre kilder*

I 1994 er den totale atmosfæriske deposition af kvælstof til de indre danske farvande (uden Nordsøen, Skagerak, Østersøen) estimeret til 37.300 ton N, og den samlede belastning fra udvaskning og punktkilder udgjorde 92.500 ton N. Atmosfæren bidrager derfor på basis af målte og beregnede data med ca. 30% af den totale kvælstofbelastning til de indre danske farvande.

*Fremtidig
afrapportering*

Afrapporteringen i 1996 vil indeholde modelberegninger for perioden 1989 til 1995, og de vil sammenholdt med målinger og en stadig længere tidsserie give et bedre grundlag for at vurdere mulige stigninger eller fald i kvælstofdepositionen til dansk farvand. Det vil ligeledes, på baggrund af modeller, være muligt at kæde ændringer i kvælstofdepositionen sammen med ændringer af kildestyrkerne.

Referencer

- Andersen, H.V., Hilbert, G. 1993. Measurements of $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ and $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ by denuder and filter pack. NERI Technical report No. 73. National Environmental Research Institute. Roskilde. 67 pp.
- Asman, W.A.H. 1982. Influence and Prevention of Bird droppings in Precipitation Chemistry Experiments. *Water, Air and Soil Pollution*: 17, 415-420.
- Asman, W.A.H. 1990. Atmosfærisk ammoniak og ammonium i Danmark. NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, nr. A18. Miljøstyrelsen, København. 96 s.
- Asman, W.A.H., Berkowicz, R., Christensen, J., Hertel, O., Runge, E.H. 1994. Atmosfærisk tilførsel af kvælstofforbindelser til Kattegat. Havforskning fra Miljøstyrelsen, nr. 37. Miljøstyrelsen, København. 115 s.
- Asman, W.A.H., Runge, E.H. 1991. Atmosfærisk NO_x reaktionsprodukter og total N-deposition. NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, nr. A22, Miljøstyrelsen, København. 72 s.
- Fuglsang, K. 1986. A filter Pack for Determination of total Ammonia, total Nitrate, Sulphur Dioxide and Sulfate in the Atmosphere. MST Luft A-103. 30 pp.
- Grundahl, L., Hansen, J.G. 1990. Atmosfærisk nedfald af næringsalte i Danmark. NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, nr. A6. Miljøstyrelsen, København. 69 s.
- Hanssen, J.E., Skjelmoen, J.E. 1995. The fourteenth Intercomparison of Analytical Methods within EMEP. EMEP/CCC report 3/95. NILU, Kjeller. 72 pp.
- Hertel, O., Christensen, J., Runge, E. H., Asman, W.A.H., Berkowicz, R., Hovmand, M.F., Hov, Ø. 1995. Development and Testing of a new Variable Scale Air Pollution Model - ACDEP. *Atmospheric Environment*: 29, 11, 1267-1290.
- Hovmand, M.F., Grundahl, L., Runge, E.H., Kemp, K., Aistrup, W. 1993. Atmosfærisk deposition af kvælstof og fosfor. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1992. Faglig rapport fra DMU, nr. 91. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde. 96 s.
- Johanson, S.A.E., Campbell, J.L. 1988. PIXE, a novel technique for elemental analysis. John Willey & Sons, Chichester.

Nielsen, T., Egeløv, A.H., Granby, K., Skov, H. 1995. Particulate Organic Nitrates and the Possible Existence of Gas Phase Organic Nitrates. *Atmospheric Environment*:29, 15, 1757-1769.

SAS Institute Inc. 1988. SAS/ETS® User's Guide, version 6, first Edition, Cary, NC: SAS Institute Inc., 560 pp.

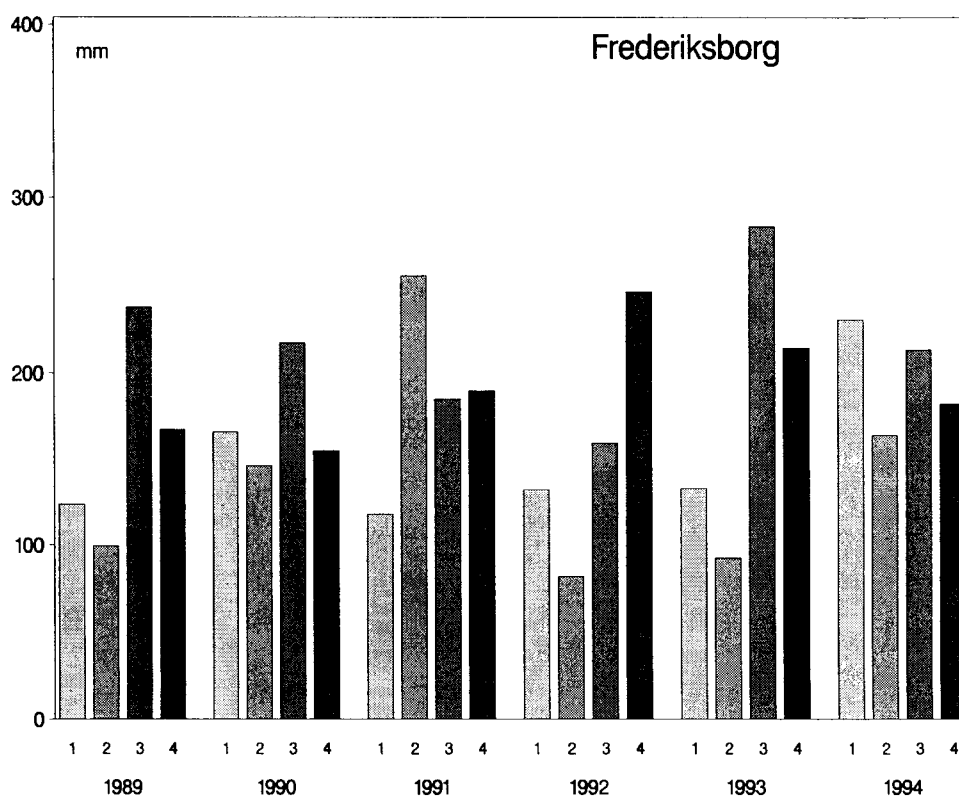
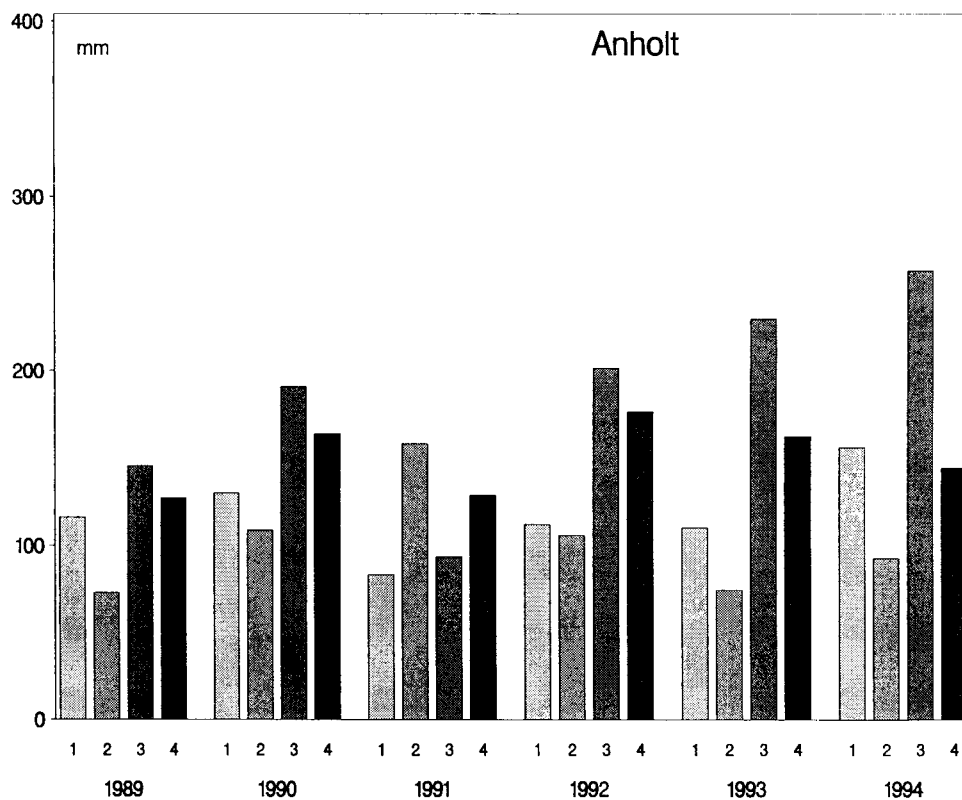
Skov, H., Hovmand, M.H., Grundahl, L., Runge, E.H., Kemp, K., Aistrup, W., Heidam, N.Z. 1994. Atmosfærisk deposition af kvælstof. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1993. Faglig rapport fra DMU, nr. 123. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde. 61 s.

Slinn, S.A., Slinn, W.G.N. 1980. Predictions for Particle Deposition on Natural Waters. *Atmospheric Environment*:14, 1013-1016.

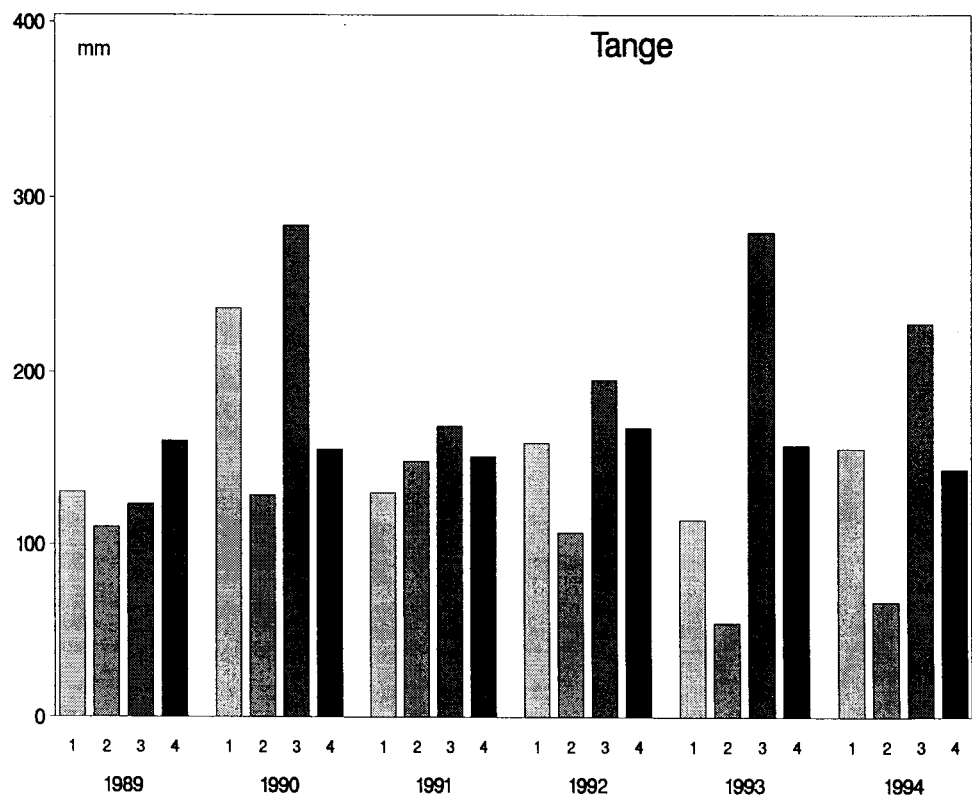
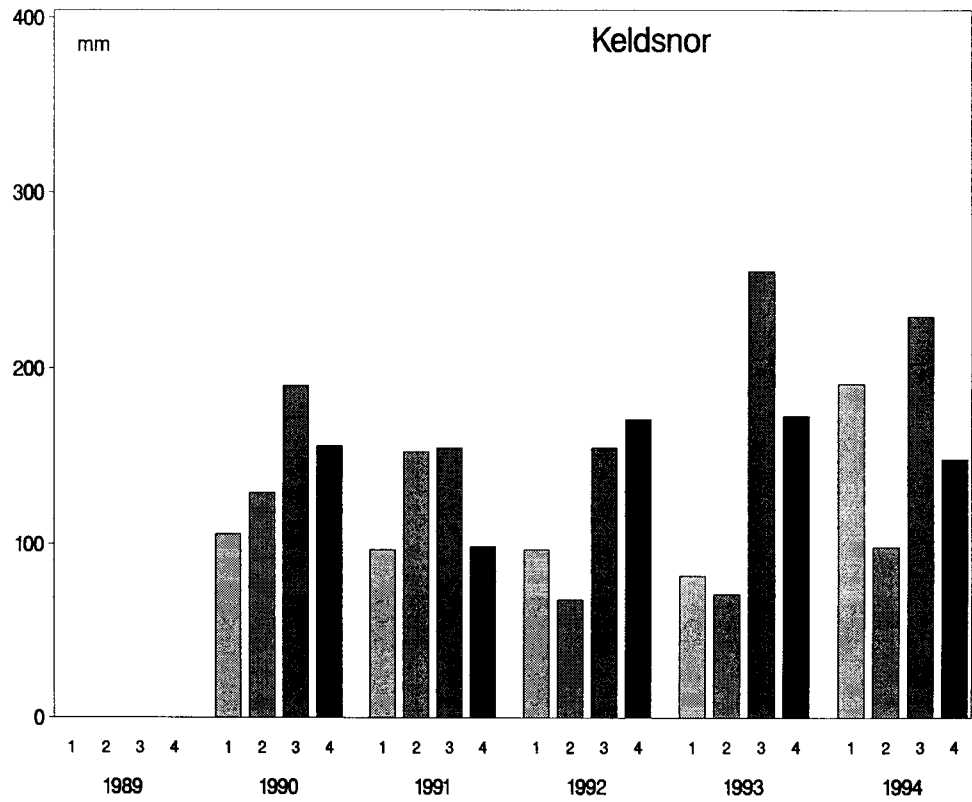
Bilag A

I bilag A er præsenteret målte koncentrationer og våddepositioner af kvælstofforbindelser samt nedbørsmængder fra Anholt, Frederiksborg, Keldsnor, Tange og Ulborg. Resultaterne er præsenteret som kvartalsværdier for at give et hurtigt overblik over, hvad der findes og hvilke niveauer vi har i Danmark.

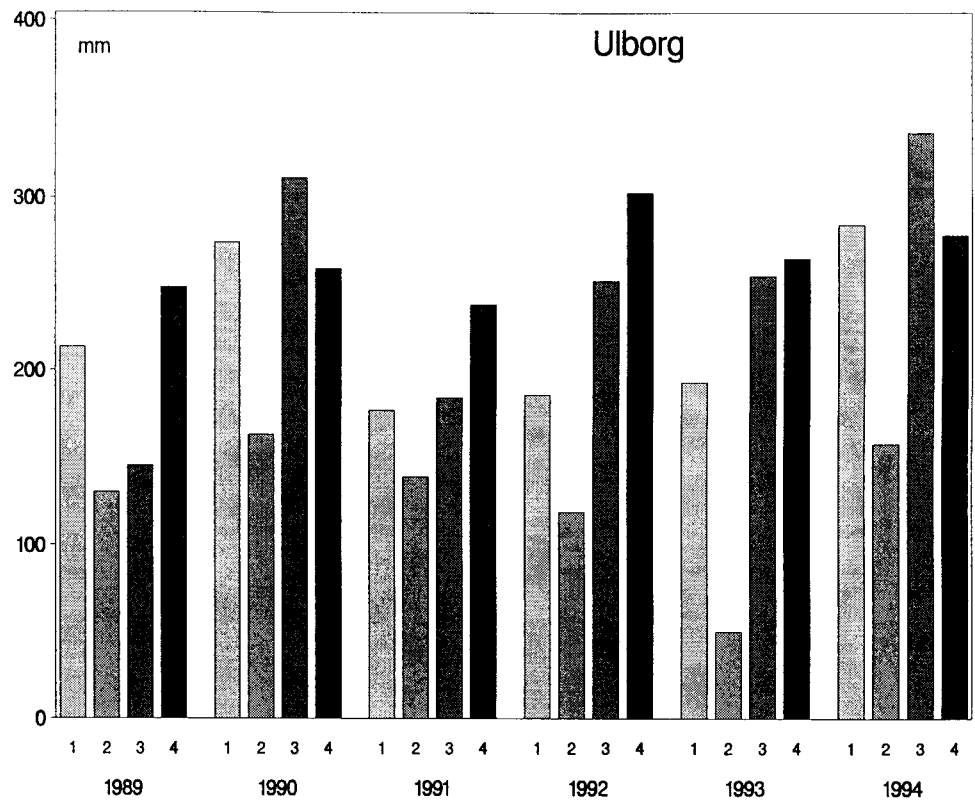
Kvartalsværdier er medtaget, når samtlige halvmånedsværdier er tilstede for våddepositioner og for koncentrationerne når 70% af døgnværdierne er tilstede.



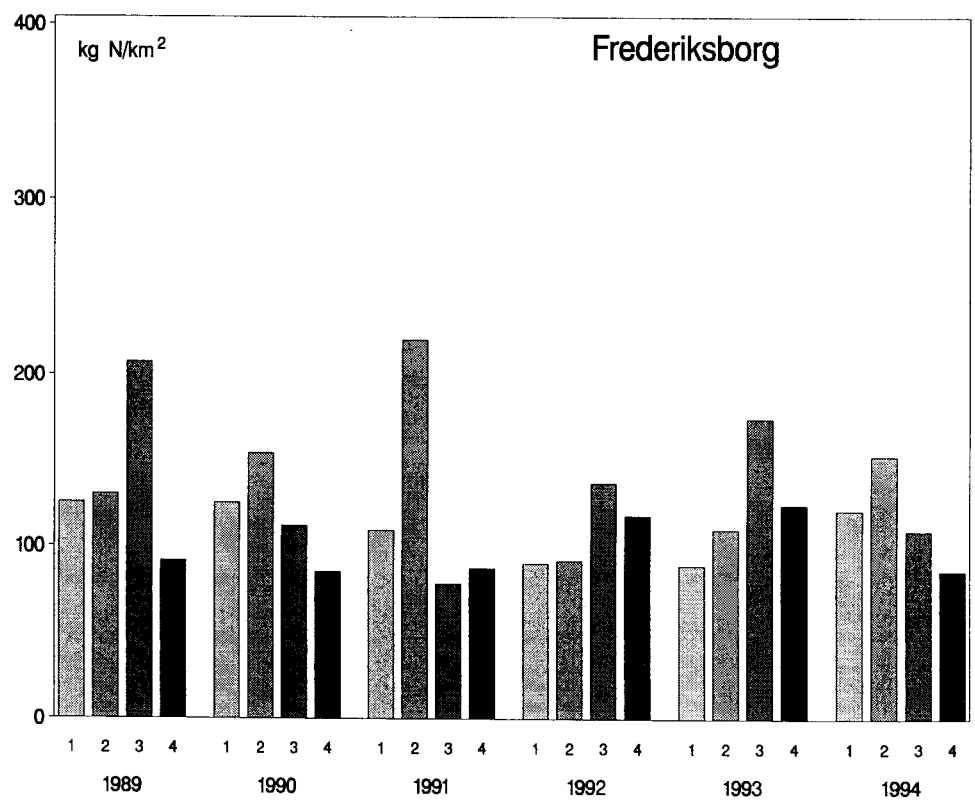
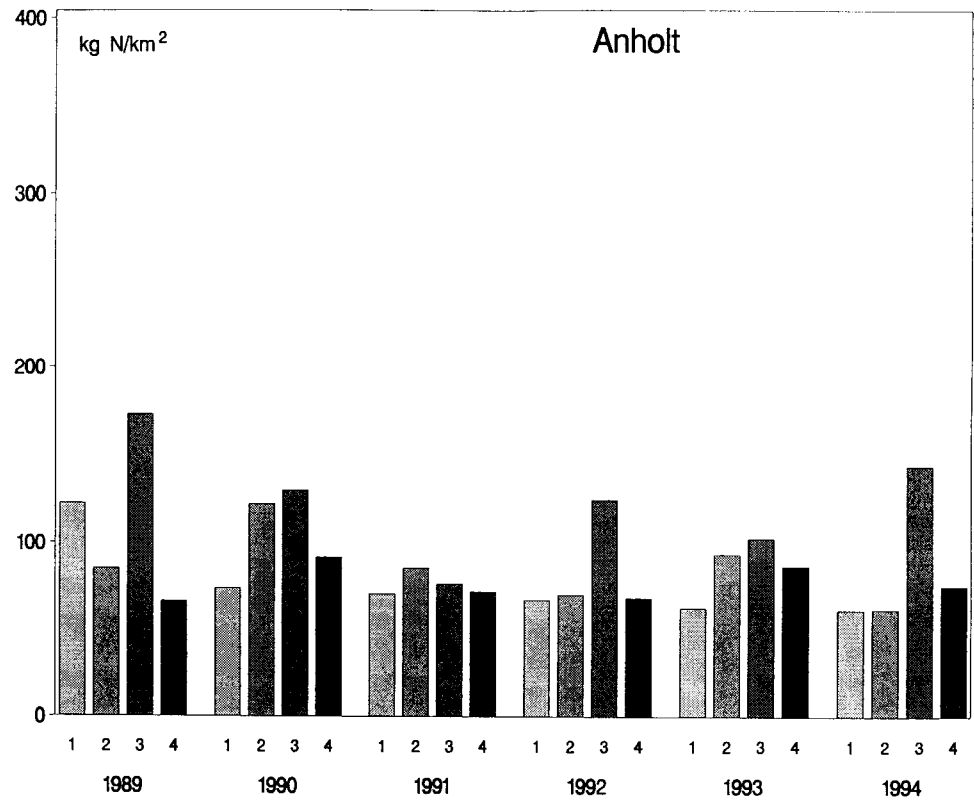
Figur A.1. Kvartalsnedbørsmængde på Anholt og Frederiksborg fra 1989 til 1994. Figuren fortsætter næste side..



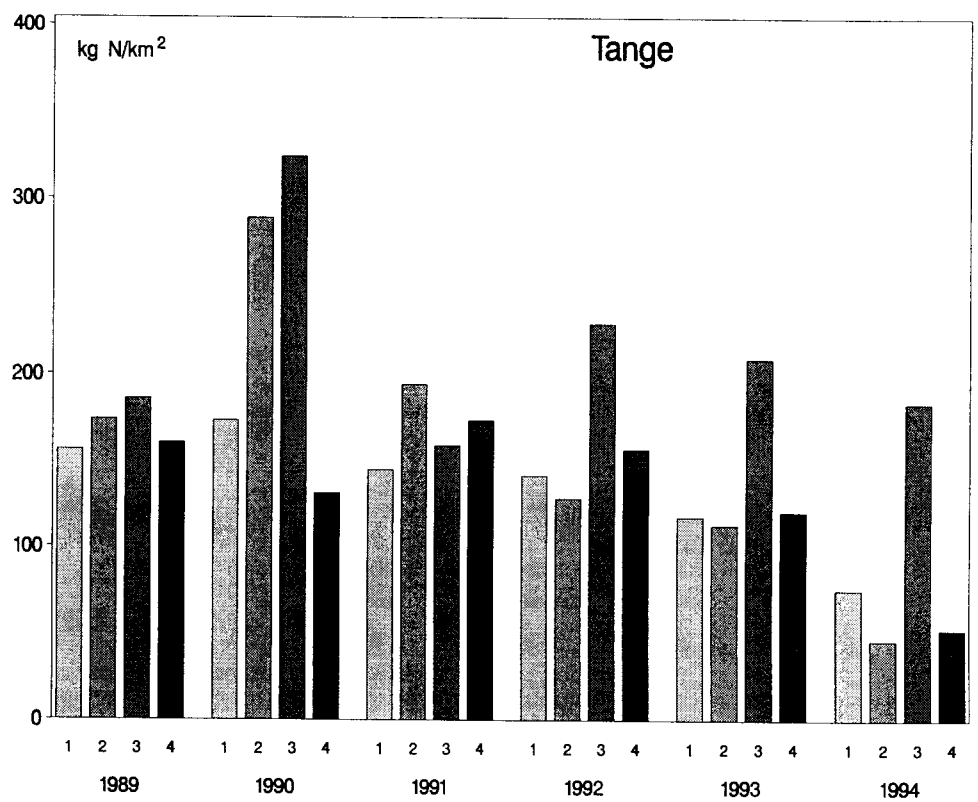
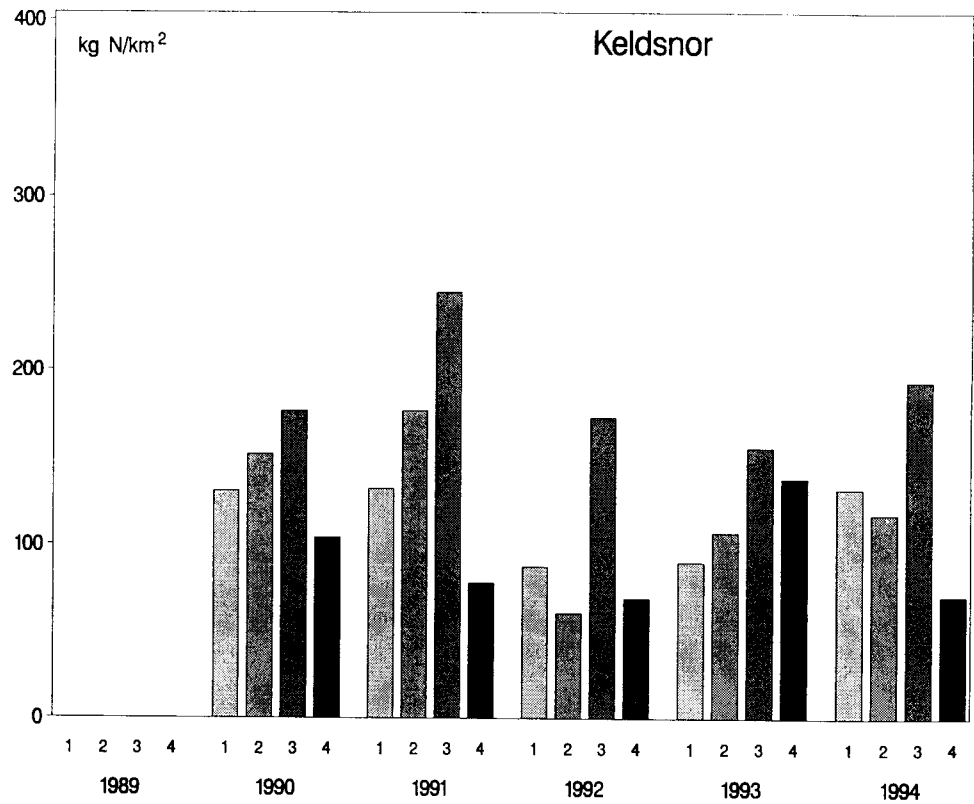
Figur A.1. Fortsat. Kvartalsnedbørsmængde på Keldsnor og Tange fra 1989 til 1994. Figuren fortsætter næste side..



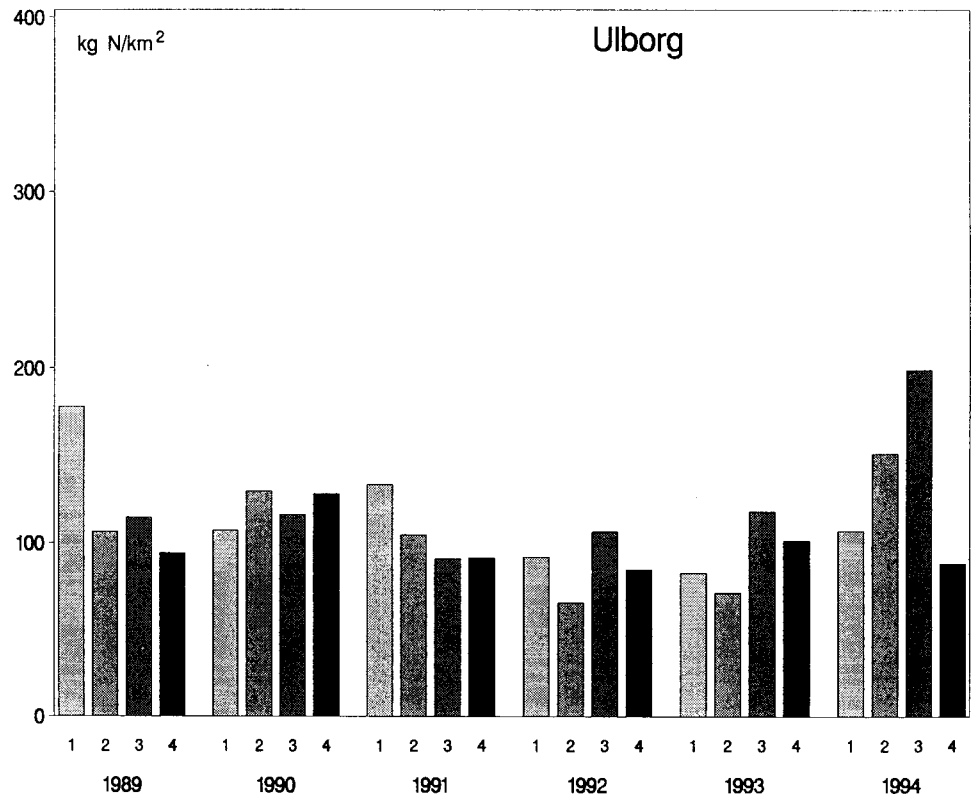
Figur A.1. Fortsat. Kvartalsnedbørsmængde på Ulborg fra 1989 til 1994.



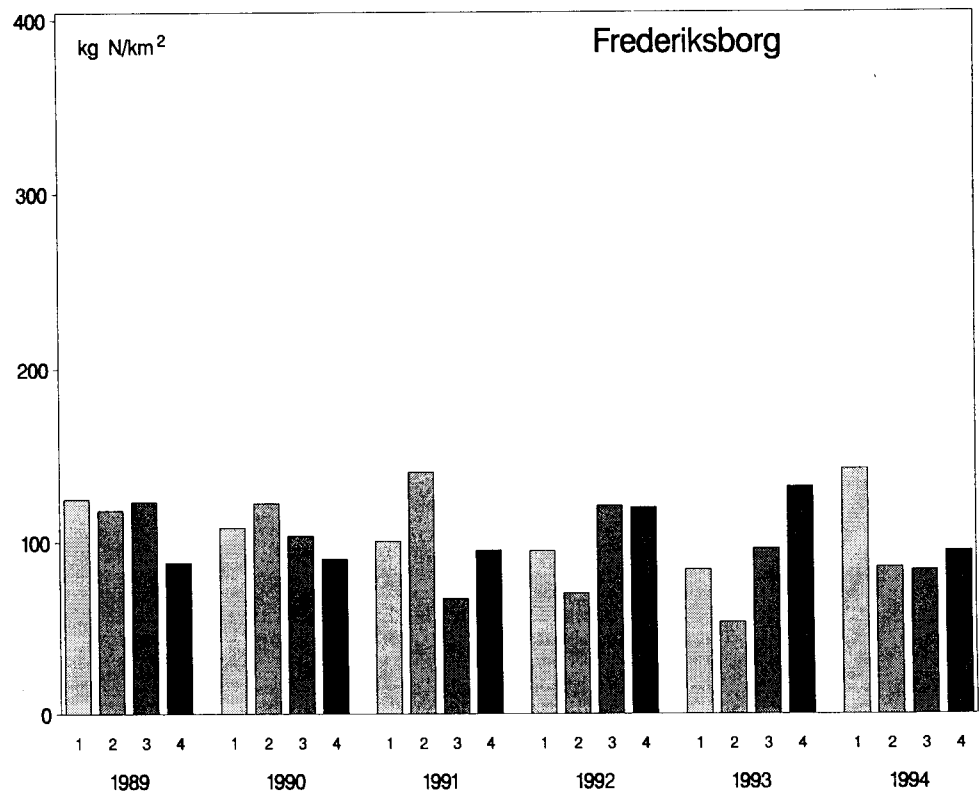
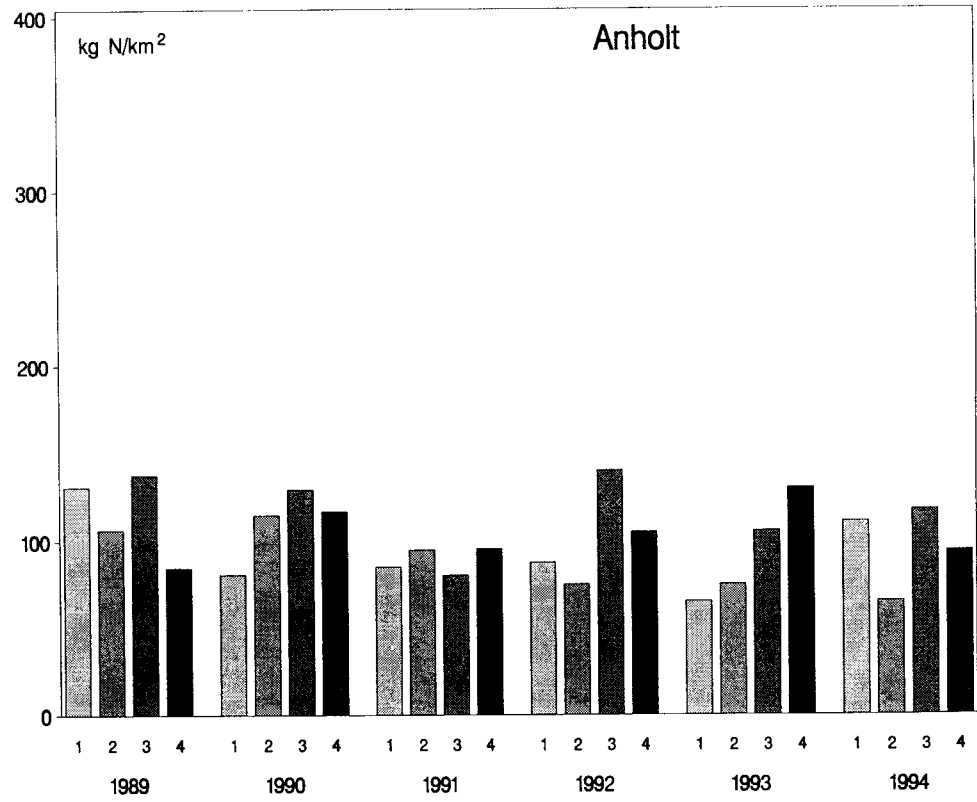
Figur A.2. Kvartalvådsdeposition af ammonium på Anholt og Frederiksborg for 1989 til 1994. Figuren fortsætter...



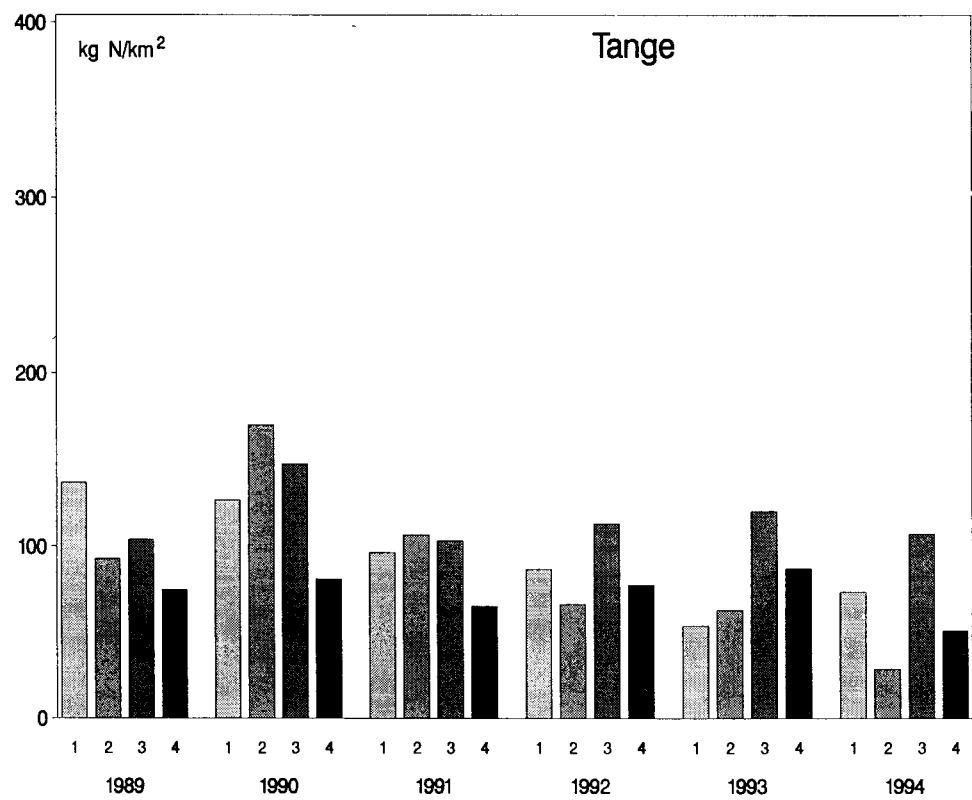
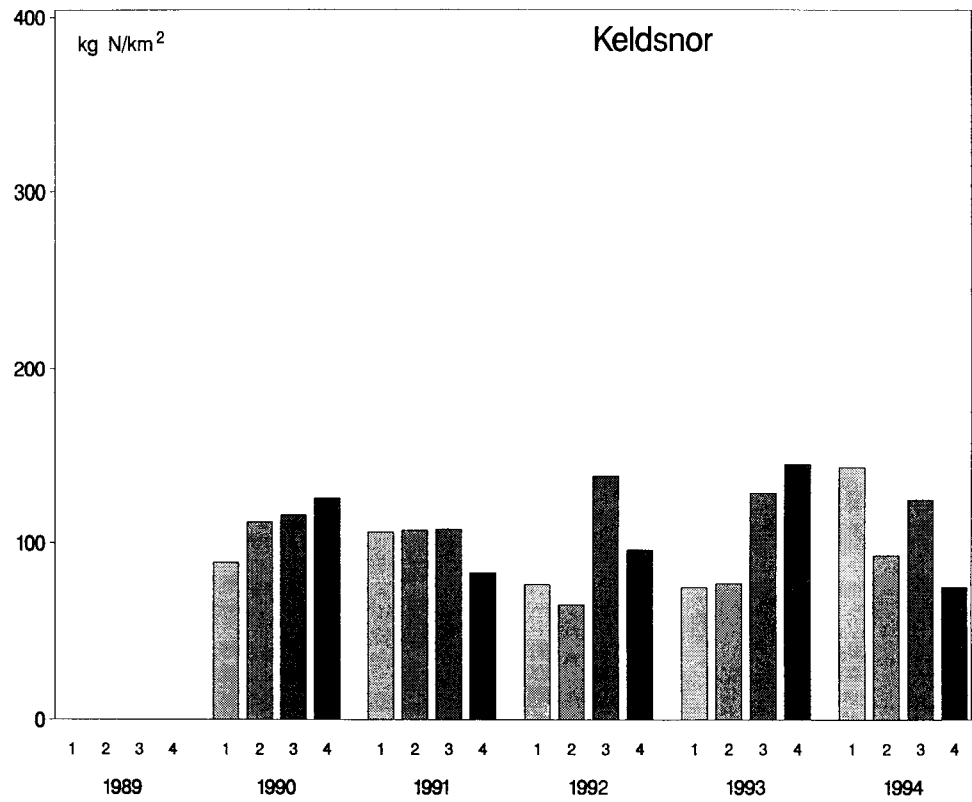
Figur A.2. Fortsat. Kvartalsvåddeposition af ammonium på Keldsnor og Tange for 1989 til 1994. Figuren fortsætter...



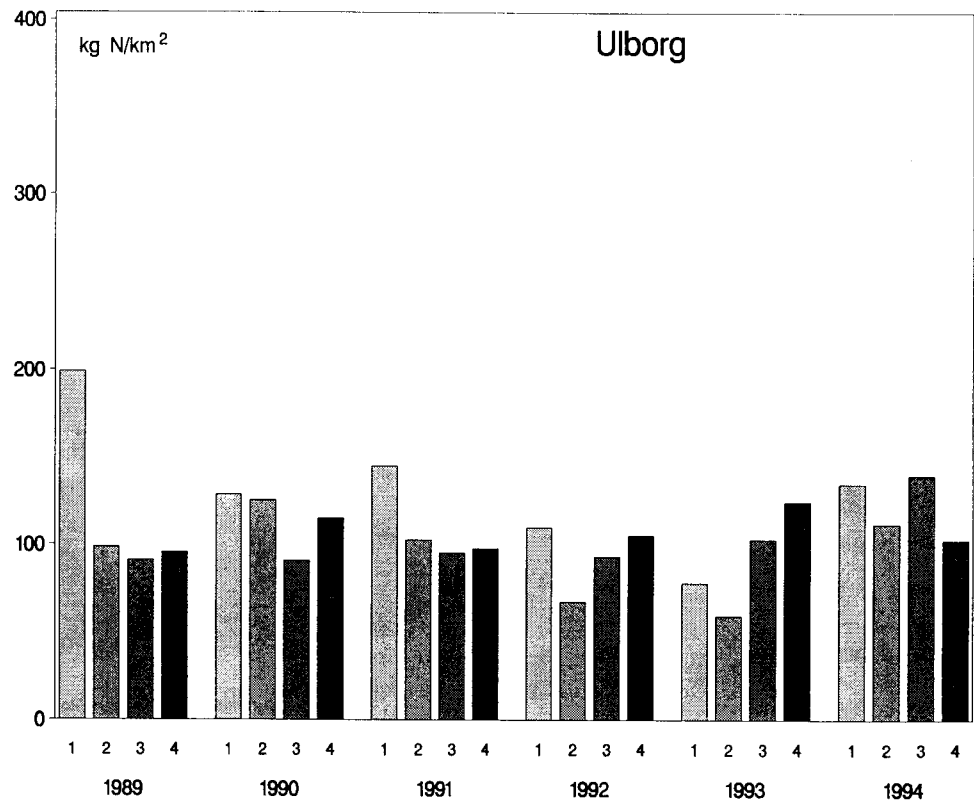
Figur A.2. Fortsat. Kvartalsvåddeposition af ammonium på Ulborg for 1989 til 1994.



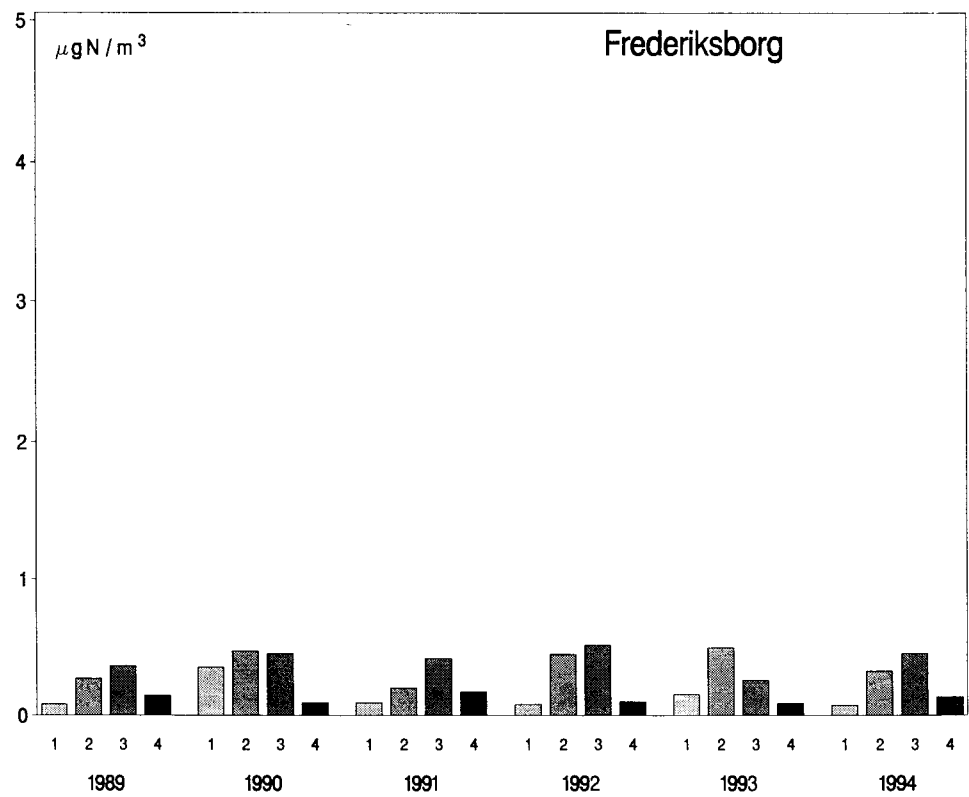
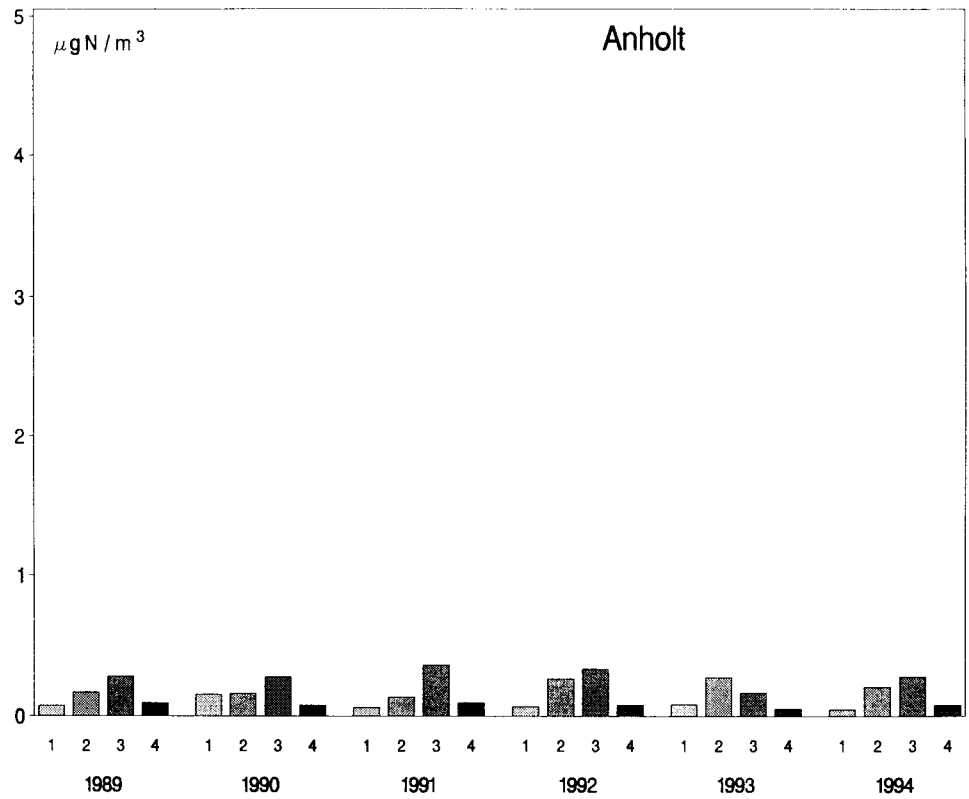
Figur A.3. Kvartalsdeposition af nitrat på Anholt og Frederiksborg for 1989 til 1994. Figuren fortsætter...



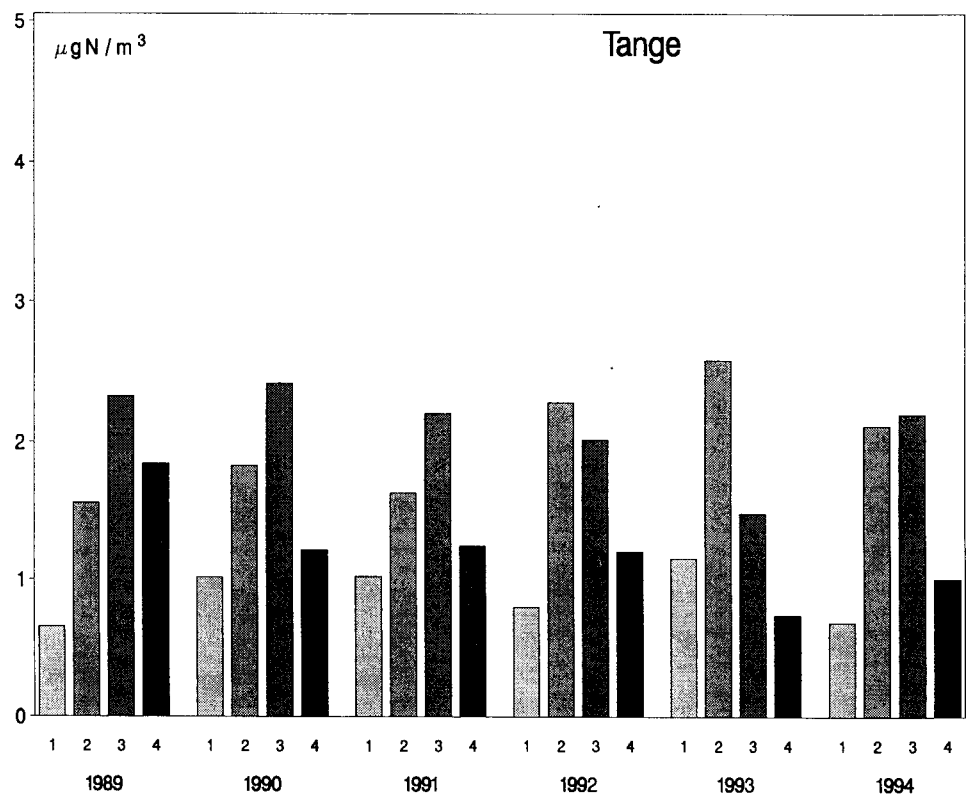
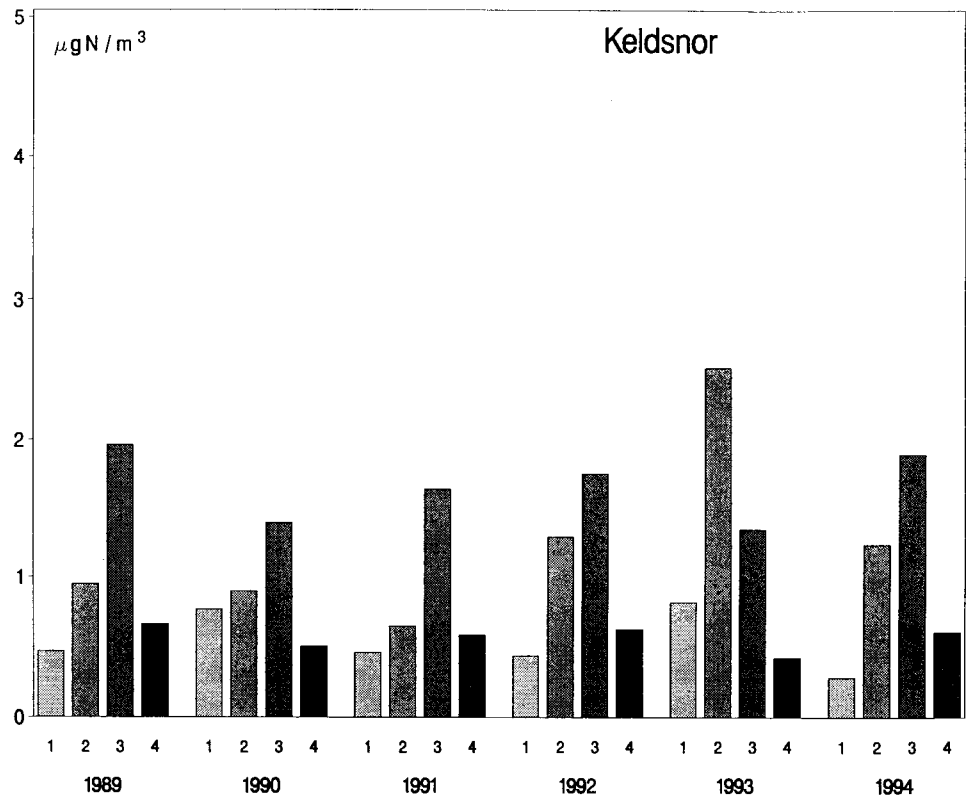
Figur A.3. fortsat. Kvartalsdeposition af nitrat på Keldsnor og Tange for 1989 til v1994. Figuren fortsætter...



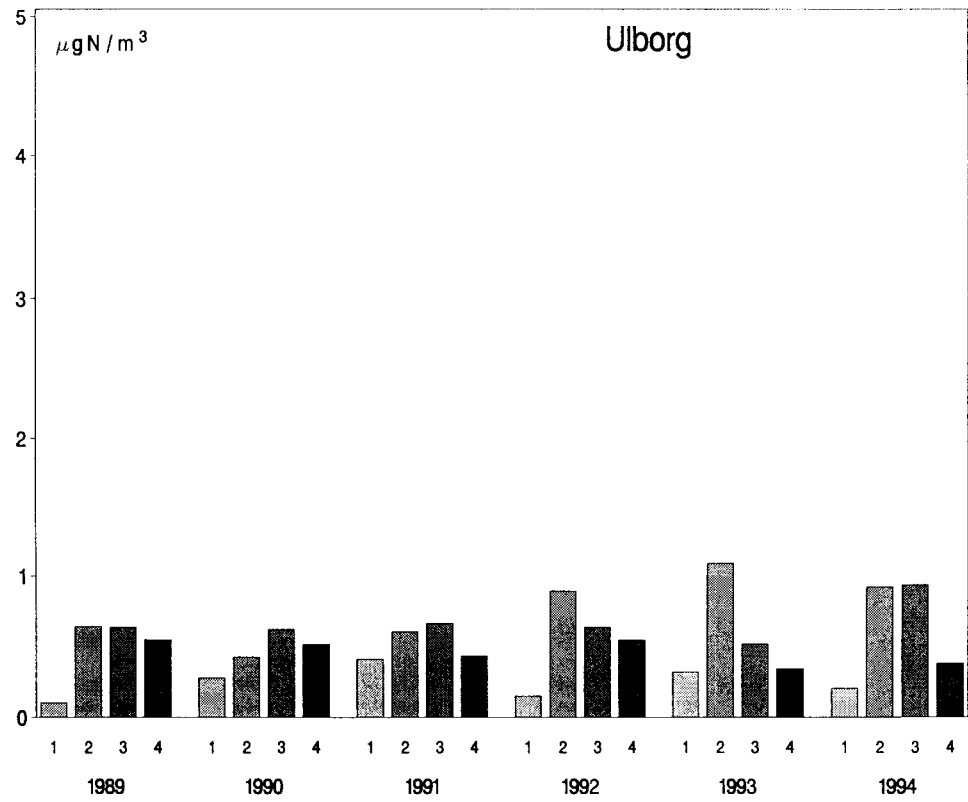
Figur A.3. fortsat. Kvartalsdeposition af nitrat på Ulborg for 1989 til 1994.



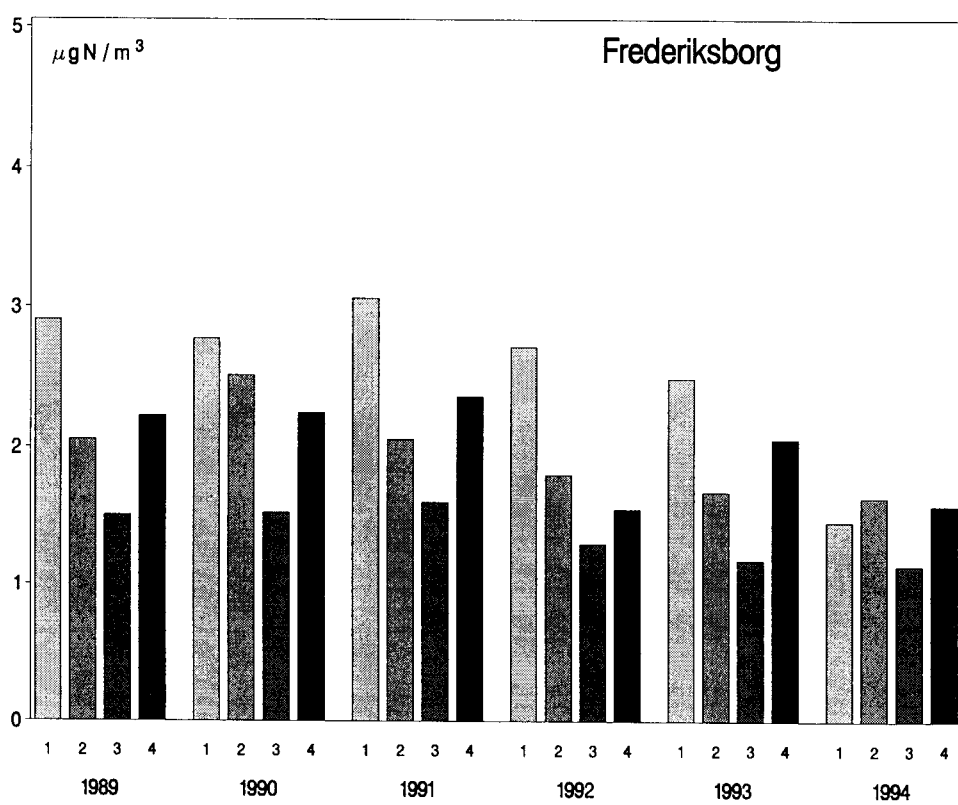
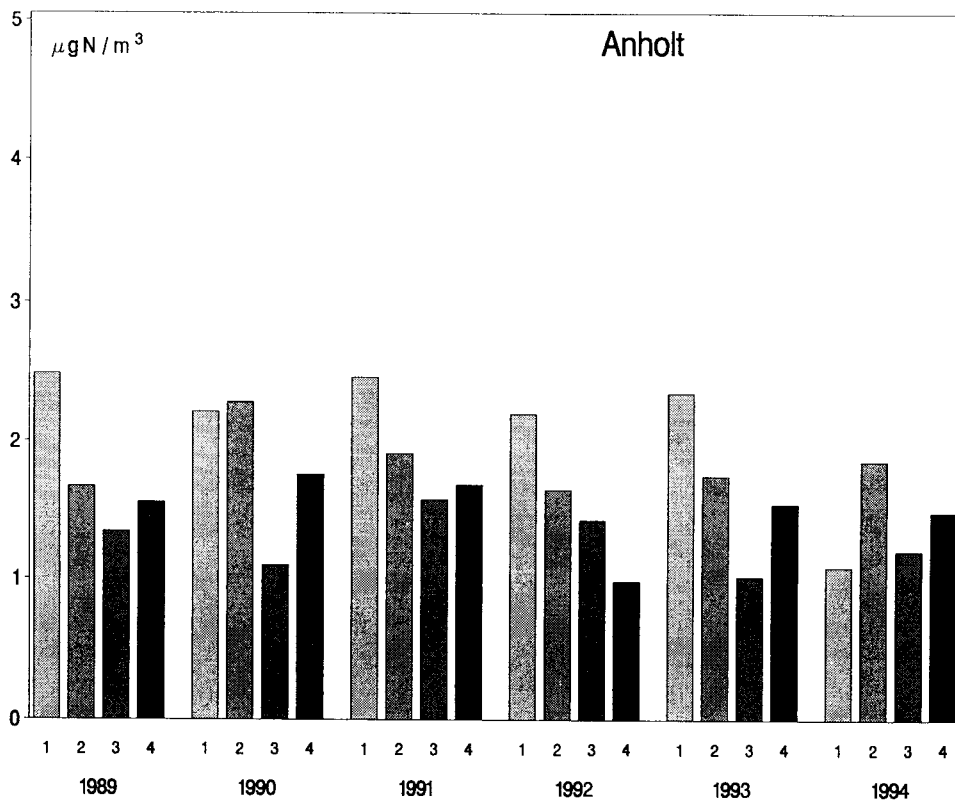
Figur A.4. Kvartalsmiddelkoncentrationer af ammoniak på Anholt og Frederiksborg for 1989 til 1994. Figuren fortsætter...



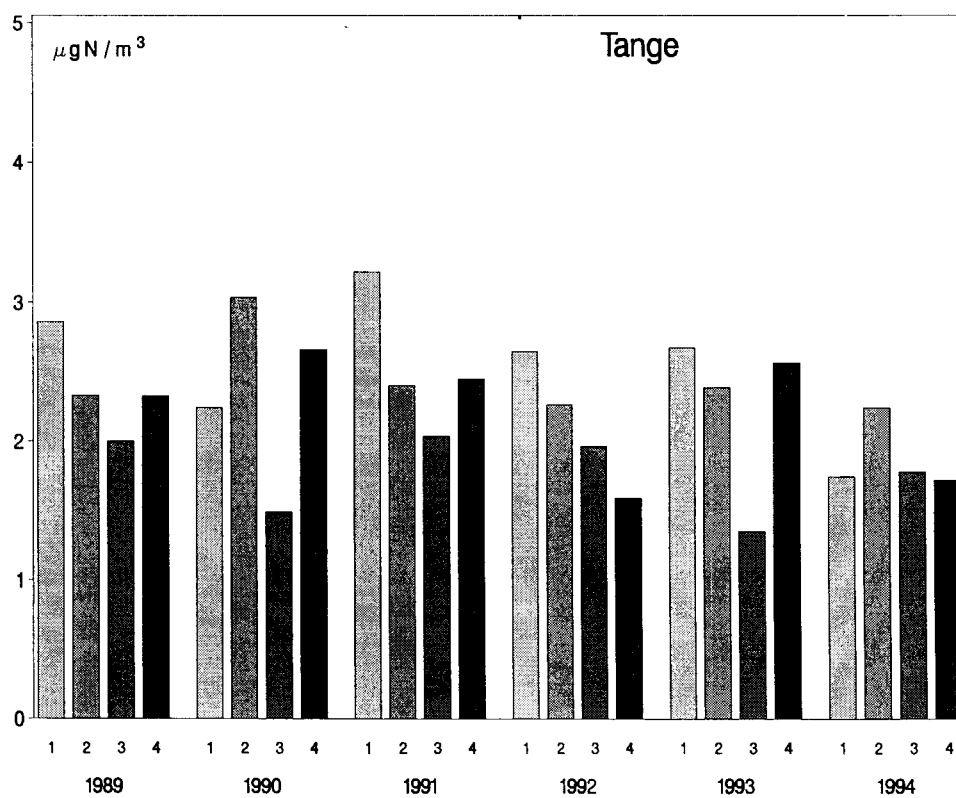
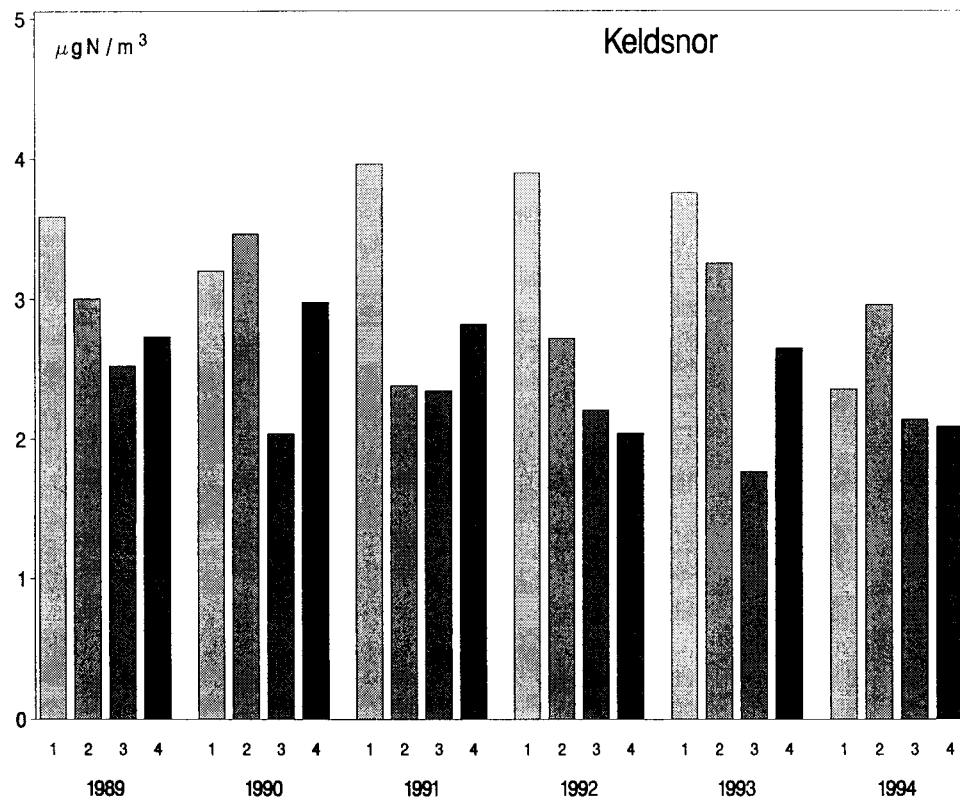
Figur A.4. Fortsat. Kvartalsmiddelkoncentrationer af ammoniak på Keldsnor og Tange for 1989 til 1994. Figuren fortsætter...



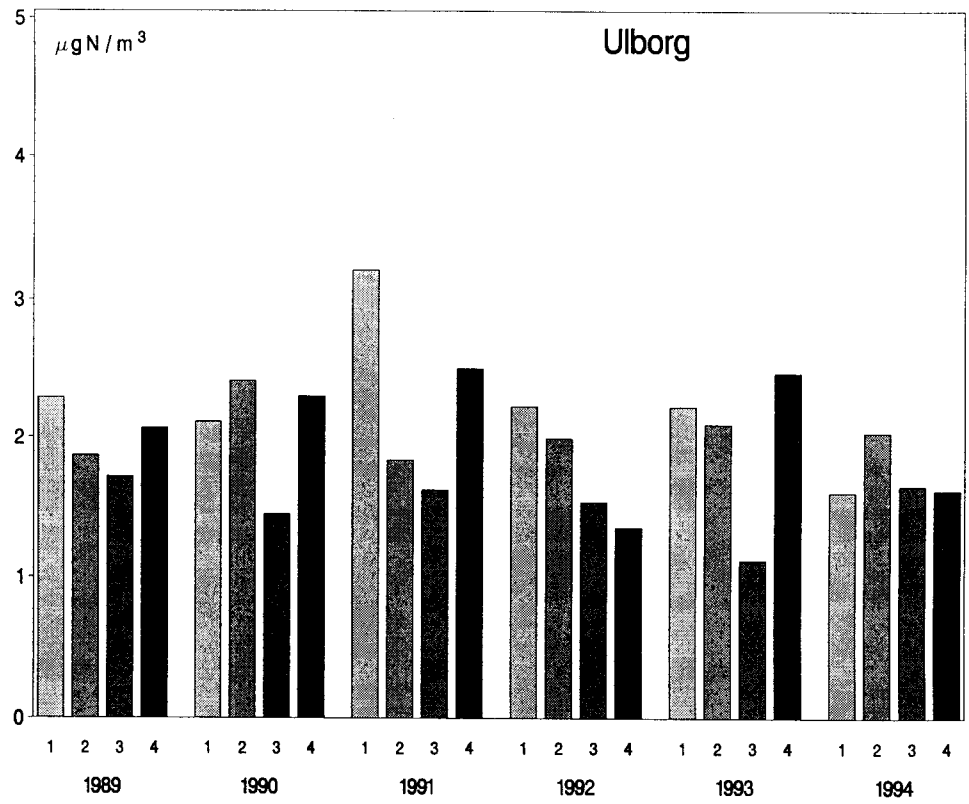
Figur A.4. Fortsat. Kvartalsmiddelkoncentrationer af ammoniak på Ulborg for 1989 til 1994.



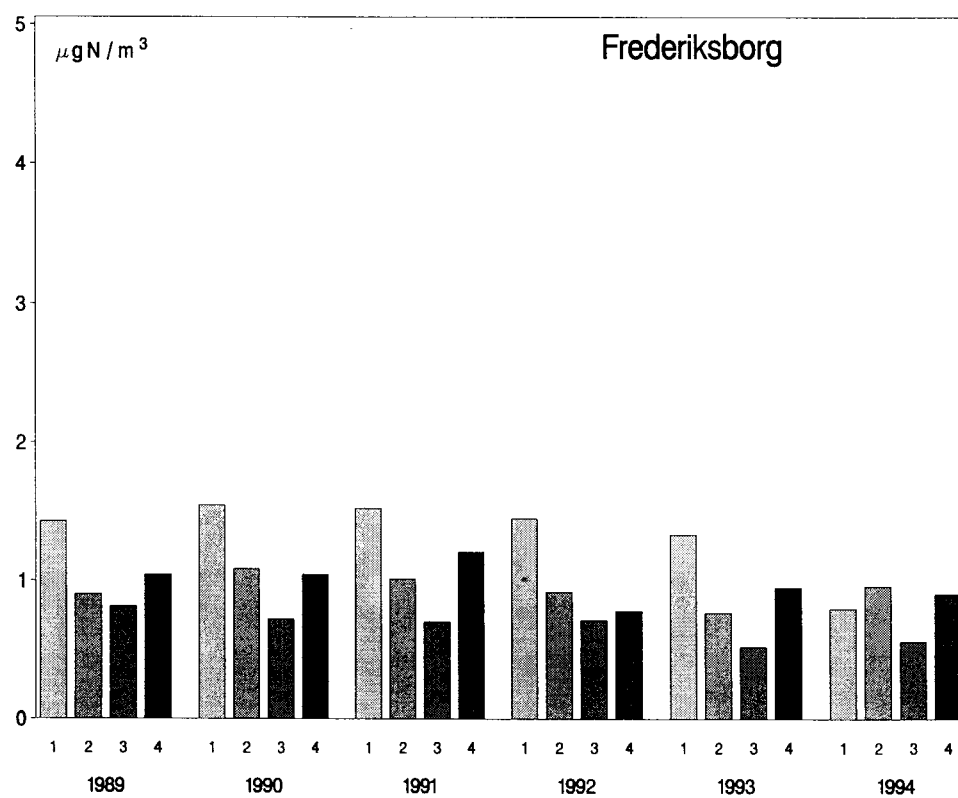
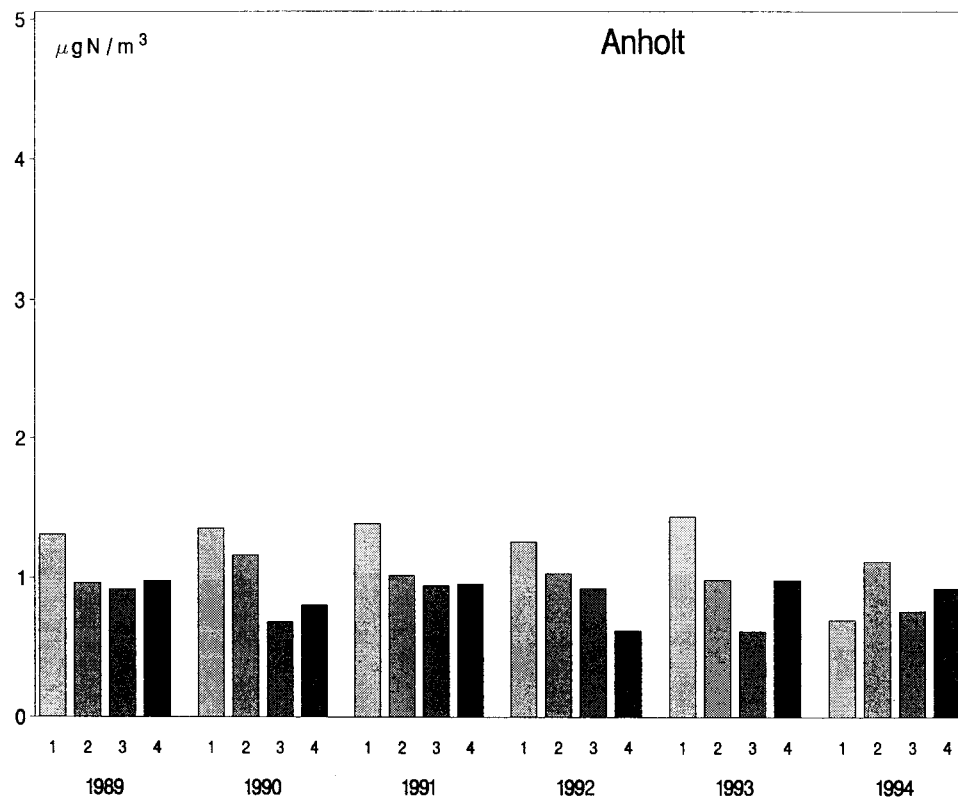
Figur A.5. Kvartalsmiddelkoncentrationer for ammonium på Anholt og Frederiksborg for 1989 til 1994. Figuren fortsætter...



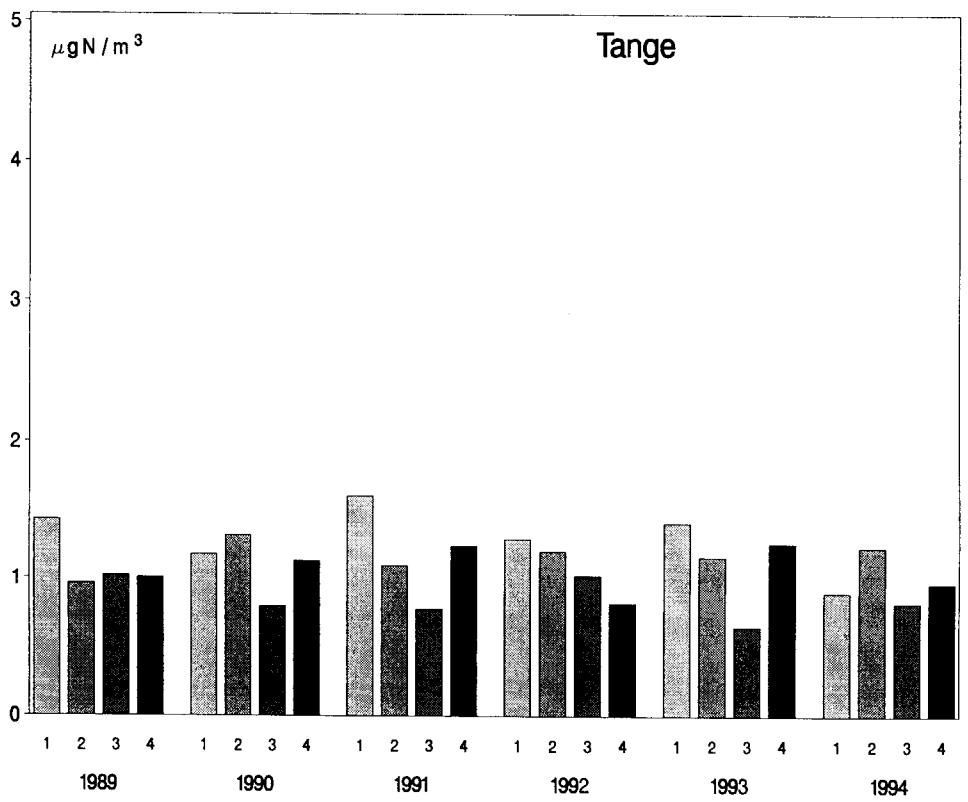
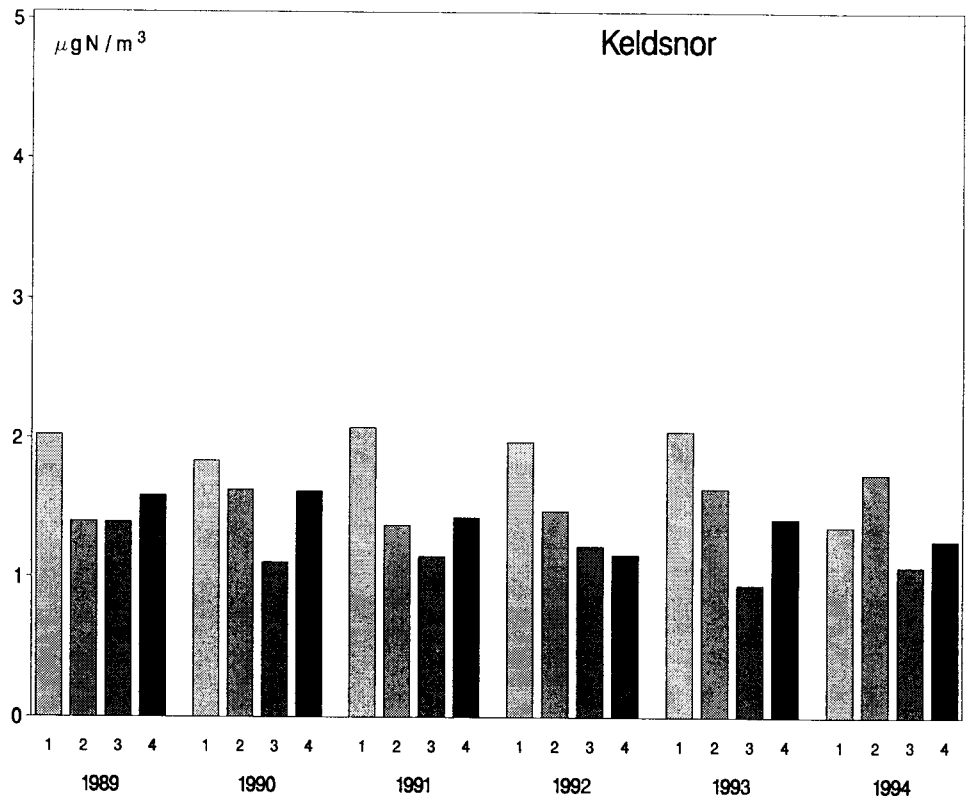
Figur A.5. fortsat. Kvartalsmiddelkoncentrationer for ammonium på Keldsnor og Tange for 1989 til 1994. Figuren fortsætter...



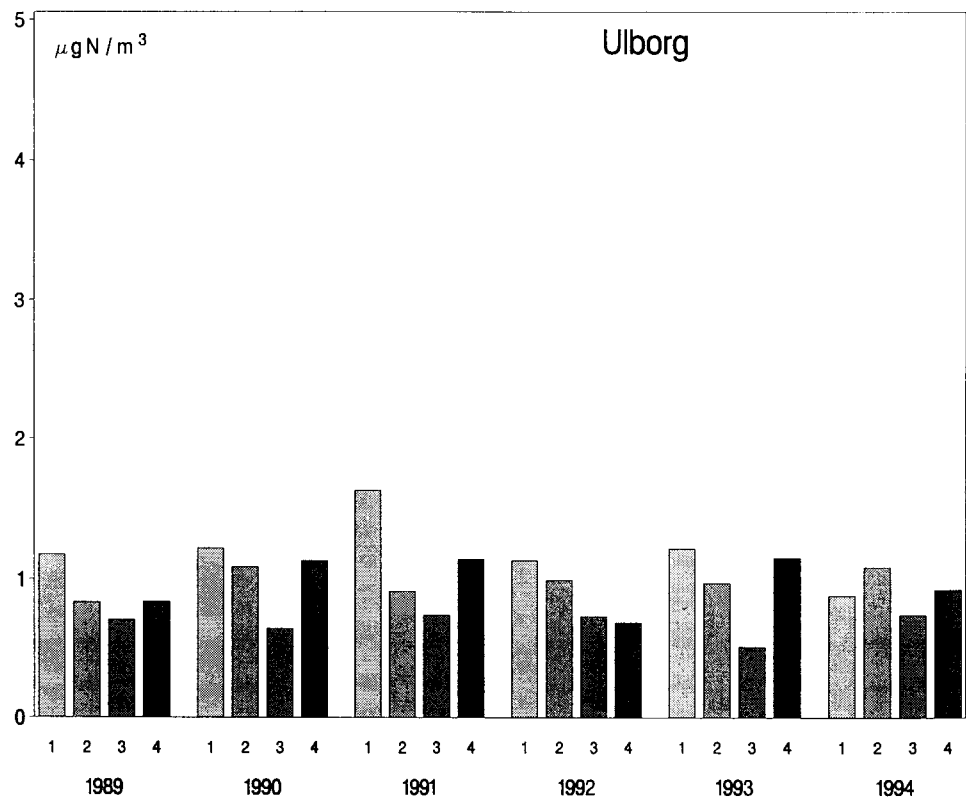
Figur A.5. fortsat. Kvartalsmiddelkoncentrationer for ammonium på Ulborg for 1989 til 1994.



Figur A.6. Kvartalsmiddelkoncentrationer for total nitrat på Anholt og Frederiksborg for 1989 til 1994. Figuren fortsætter...



Figur A.6. fortsat. Kvartalsmiddelkoncentrationer for total nitrat på Keldsnor og Tange for 1989 til 1994. Figuren fortsætter...



Figur A.6. fortsat. Kvartalsmiddelkoncentrationer for total nitrat på Ulborg for 1989 til 1994.

Sammenfatning af Danmarks Miljøundersøgelses nationale rapporter vedrørende resultater af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1994

Tilførsel af fosfor og kvælstof til vandmiljøet

Stor ferskvandsafstrømning og næringsstofbelastning i 1994

I 1994 blev der målt den største ferskvandsafstrømning fra danske landområder til indre danske farvande i mere end 50 år. Afstrømningen var ekstrem stor i januar, marts og september, og også den samlede vinterafstrømning fra dec. 1993 til maj 1994 var rekord stor. Den store afstrømning medførte en stor næringsstofbelastning af de marine områder.

Markant fald i fosfortilførslen til de marine kystafsnit fra midten af 1980'erne til 1994

De landbaserede danske tilførsler af fosfor til de marine kystafsnit med vandløb og direkte spildevandsudledninger er faldet markant. I midten af 1980'erne var tilførslerne ca. 8.200 tons, i 1989 ca. 6.800 tons fosfor og i 1994 4.490 tons. Faldet kan alene tilskrives en bedre rensning af spildevandet.

Indikationer på en stigende fosfortilførsel til vandområderne fra det åbne land

Fosfortilførslen fra naturarealer og dyrkede arealer (eksklusiv tilførsel fra spredt bebyggelse) var i middel for perioden 1989-94 på 1.150 tons mod 800 tons i 1980'erne. En meget høj fosforafstrømning fra det åbne land i 1994 kan blandt andet tilskrives den rekordhøje ferskvandsafstrømning, der har givet stor stoftransport i vandløbene, men der er også indikationer for, at fosforafstrømningen fra det åbne land generelt er blevet større.

Søer kan både tilbageholde og frigive fosfor

En del af det fosfor, der udledes til vandløbene, når ikke frem til de kystnære områder, men tilbageholdes bl.a. på bunden af søerne. Fosfortilbageholdelsen i søer varierer dog meget og i ganske mange søer frigives der i disse år fosfor fra en ophobet pulje fra tidligere tiders spildevandstilførsler.

Kvælstoftilførsel til marine kystafsnit var i det våde år 1994 den højest målte siden 1989

Kvælstoftransporten i vandløb er stærkt relateret til vandafstrømningen det enkelte år. I nedbørsrige år er der en større kvælstoftransport i vandløb og dermed en større tilførsel til fjorde og marine områder. Den samlede landbaserede kvælstoftilførsel til fjorde og kystnære områder var i 1994 på ca. 128.000 tons og den højest målte siden 1989.

Korrigeret for forskelle i vandafstrømning var kvælstoftransporten i vandløb i 1984/95 den laveste efter Vandmiljøplanens vedtagelse

Hovedparten af kvælstoftilførslen til vandløb kan tilskrives dyrkningsbetingede tab. Den afstrømningskorrigerede nitrattransport i 1994/95 var den laveste efter Vandmiljøplanens vedtagelse. Det kan imidlertid ikke på baggrund af resultatet fra et enkelt meget nedbørsrigt år med sikkerhed konkluderes, at kvælstofbelastningen af de danske vandløb generelt er mindsket.

Kvælstofdepositionen på de marine områder er en betydningsfuld kilde

De marine områder tilføres også næringsstoffer ved atmosfærisk deposition. På baggrund af målinger og modelberegninger er kvælstofdepositionen til de danske indre farvande (37.470 km²) beregnet til 37.300 tons i 1994. Hovedparten af kvælstofdepositionen kommer fra udenlandske kilder.

Vandløb og kilder

Kilder i dyrkede områder har 10 gange højere nitratindhold end kilder i naturområder

Vandkvaliteten i kilder, der overvejende ligger i naturområder og i dyrkede områder er forskellig. Således er nitratindholdet i kildevandet i dyrkede områder i gennemsnit en faktor 10 større end i kilder, der ligger i naturolande. Der er i knap halvdelen af kilderne i naturområder og i en tredjedel af kilderne i dyrkede områder påvist en stigning i nitratindholdet i perioden siden 1989. Der er påvist en øget forsurelse i enkelte kilder i Ribe og Århus amt. Det er således tydeligt, at de danske kilders vandkvalitet i naturområder er påvirket af atmosfærisk deposition (sur nedbør) og arealanvendelse.

Vandløb i dyrkede områder har et 4 gange højere kvælstofindhold end vandløb i naturområder

Vandløb, der dræner dyrkede oplande, har ca. 4 gange højere kvælstofkoncentrationer end vandløb i naturolande. I ingen oplandstype er der signifikante tendenser i udviklingen i vandføringsvægtede kvælstofkoncentrationer i perioden 1989-1994.

Mindre udvaskninger af kvælstof fra rodzonen fra planteavlsbrug end fra husdyrbrug

I 6 intensivt undersøgte, dyrkede oplande udgjorde udvaskningen af kvælstof fra rodzonen i gennemsnit 75 kg N ha⁻¹ år⁻¹ for lerbjergsoplandene og 137 kg N ha⁻¹ år⁻¹ for sandjordsoplandene. Mindst var udvaskningen fra planteavlsbrugene, og for husdyrbrugene steg udvaskningen med stigende husdyrtæthed.

Modelberegninger af kvælstofudvaskning fra rodzonen ved "normalt" klima viser en reduktion på 14% fra 1989/90 til 1993/94

Kvælstofudvaskningen fra rodzonen er yderligere beregnet med en empirisk model. Modellen vurderes at afspejle de relative forskelle mellem ler- og sandjorde samt forskelle i landbrugspraksis. En beregning for alle markerne i oplandene for 5 driftsår og ved normal klima viste en reduktion af udvaskningen på ca. 14% fra 1989/90 til 1993/94. Den mindskede modelberegnete udvaskning fra rodzonen har dog ikke med sikkerhed kunnet spores i en mindsket kvælstoftransport i vandløbene.

Klare forbedringer i landbrugspraksis, men stadig overgødskning på ca. 30% af arealet

Landbrugspraksis i de 6 oplande viste klare forbedringer. I 1994 udgjorde grønne marker 81% af det dyrkede areal, og ca. 65% af husdyrbrugene havde en opbevaringskapacitet til husdyrgødningen på 9 måneder eller derover. Forårs/sommerudbringningen er steget fra 54% i 1990 til 80% i 1994. Fra 1990 til 1994 blev handelsgødningsforbruget reduceret, således at udnyttelsen af husdyrgødningen steg fra 15% udnyttelse til 30% udnyttelse. Husdyrgødningen fordeltes bedre i 1994 end tidligere, men der blev dog stadig overgødsket på ca. 30% af arealet.

Fald i kvælstofforbruget på de dyrkede arealer

På landsplan er den samlede tilførsel af handelsgødning faldet fra 392 mio. kg N i 1985 til 320 mio. kg N i 1994. Tilførsel af husdyrgødning var omtrent uændret i perioden. Derved er det samlede kvælstofinput til de dyrkede arealer faldet fra 745 mio. kg N i 1985 til 660 mio. kg N i 1994. I samme periode faldt afgrødernes kvælstof behov med 31 mio. kg N, hvorved den reelle nedgang i tildelt kvælstof, set i forhold til afgrødernes behov, er 62 mio. kg N svarende til 7%. Der er altså sket forbedringer i gødningsanvendelsen, men forbedringerne er små i forhold til den samlede kvælstofcirkulation i dyrkningssystemet.

Modelberegninger viser en 20% reduktion af kvælstofudvaskningen fra rodzonen hvis kravene i Handlingsplanen for Bæredygtigt Landbrug opfyldes

I et scenarie, hvor kravene i Handlingsplanen for Bæredygtigt Landbrug vedr. udnyttelsesgrader er opfyldt og hvor husdyrgødningen inden for de enkelte ejendomme er fordelt optimalt, viser en modelberegning en gennemsnitlig reduktion i udvaskningen på 20% i forhold til udvaskningen ved aktuel gødningspraksis i 1994. Vandmiljøplanens reduktionsmål for kvælstofudledning på 50% vil således næppe kunne opnåes med de iværksatte initiativer.

Vandføringsvægtet fosforkoncentration er mere end halveret fra 1989-94 i vandløb, der belastes med spildevand

De laveste fosforkoncentrationer findes i vandløb i naturoplande og de højeste i spildevandsbelastede vandløb. I vandløb, der modtager spildevand fra punktkilder, er den vandføringsvægtede koncentration af total fosfor mere end halveret fra 1989 til 1994 fordi spildevandet nu renses bedre. I dambrugsbelastede vandløb er den vandføringsvægtede koncentration af total fosfor ligeledes faldet i overvågningsperioden 1989-1994.

Fosfortabet fra landbrugsarealer har været underurderet

En ny prøvetagningsstrategi har vist, at fosfortransporten i små vandløb generelt har været undervurderet. Dette indebærer bl.a., at fosfortilførslen fra landbrugsarealer hidtil har været undervurderet.

41% af 215 overvågningsvandløb blev i 1994 bedømt til at have faunaklasse I, I-II og II

I 1994 blev der foretaget biologiske vandløbsbedømmelser efter Dansk Fauna Indeks på 215 overvågningsstationer i foråret og på 193 i efteråret. Faunaklasse I, I-II og II blev fundet i 41% af alle bedømmelser, 49% havde Faunaklasse II-III, og 10% af bedømmelserne havde klasse III eller værre. Miljøtilstanden er bedst i de vandløb, der afvander naturarealer, mens der ikke er større forskel på tilstanden i vandløb, der afvander landbrugsoplande og spildevandsbelastede oplande.

Trådalger forekom i stor mængde på 30% af de undersøgte vandløbsstationer i 1994

Trådalgeforekomsten på ca. 100 overvågningsstationer er blevet undersøgt i 1994. Undersøgelserne har vist, at på 30% af stationerne opnåede algerne en maksimal dækningsgrad på mere end 80%. Analyserne af de indsamlede trådalgedata viste også, at dækningsgraden af trådalger var størst i vandløb med stenbund og i vandløb med høje koncentrationer af fosfor.

Søer

Fosforkoncentrationen er faldet fra 1989-94 i knap halvdelen af de 37 overvågningsøer

I 16 af de undersøgte 37 søer kan der nu konstateres et signifikant fald i fosforkoncentrationerne i søvandet siden 1989, primært fordi spildevandstilførslerne til disse søer er nedbragt. I dag er tilførslerne af fosfor og kvælstof fra det åbne land generelt den mest betydende enkeltkilde.

Faldet er overvejende sket i de i forvejen mest fosforbelastede søer

Faldet i fosforkoncentrationer er overvejende sket i de mest forurenede søer, og har ikke været stort nok til markant at mindske mængden af algeplankton i søerne og dermed øge vandets klarhed.

Den biologiske struktur i søer har også betydning for mængden af alger og vandets klarhed

Mængden af algeplankton og vandets klarhed styres dog ikke alene af næringsstofferne, men er også reguleret af den biologiske struktur i søerne. Specielt i lavvandede næringsrige søer spiller fiskebestandens størrelse og sammensætning en betydelig indirekte rolle for sammensætningen og mængden af algeplankton i søerne og dermed for vandets klarhed.

Bio-manipulation i form af indgreb i fiskebestanden i søer har positiv effekt på mængden af algeplankton og vandets klarhed

Indgreb i fiskebestandens sammensætning (bio-manipulation) er derfor i en del søer en åbenlys mulighed for at forbedre søernes miljøtilstand. I to af overvågningsøerne er fiskebestanden ændret markant siden 1989. I Arreskov sø som følge af fiskedød og i Engelsholm sø ved bio-manipulation. I begge søer resulterede ændringerne i fiskebestanden også i markante ændringer i dyreplankton, højere sigtdybde og lavere koncentrationer af kvælstof og fosfor.

De marine områder

Høje koncentrationer af næringsalte i fjorde, kystnære og åbne havområder i 1994

Den store samlede belastning med næringsalte i 1994 medførte både i fjorde, kystnære og åbne havområder højere kvælstof- og fosforkoncentrationer i vinter og forårsmånederne end i tidligere år. Det er ikke muligt at påvise nogen generelle ændringer i vinter- og sommermiddelkoncentrationerne af kvælstof siden 1980'erne. Der er derimod påvist et signifikant fald i fosforkoncentrationerne i de fleste fjorde og kystnære områder siden slutningen af 1980'erne. Det skyldes, at fosforbelastningen er nedbragt betydeligt som følge af bedre spildevandsrensning.

Masseforekomster af plankton i næsten alle fjorde og kystvande i 1994

De store mængder næringsalte, der blev tilført de danske farvande i 1994 i kombination med en længere periode med usædvanlig stor solindstråling og høje sommertemperaturer førte til masseforekomster af plankton i næsten alle fjorde og kystvande. I mange fjordområder blev der registreret de hidtil største mængder af planteplankton siden overvågningen blev iværksat.

Værste iltsvindsproblemer i 1994 siden 1988 pga. store mængder planteplankton, rekordvarmt vand og lange vindstille perioder

I de fleste danske fjordområder gav de store mængder af planteplankton, i kombination med det rekordvarme vand og en lang vindstille periode i juli og august med stærk lagdeling af vandmasserne anledning til de værste iltsvindsproblemer siden 1988. Også mange kystnære marine områder blev ramt af iltsvind. Specielt i Bælthavet, forekom der nogle alvorlige iltsvind med iltfrie forhold og svovlbrintefrigivelse fra bunden. I de åbne farvande blev specielt Arkonahavet påvirket af alvorligt iltsvind, hvorimod megen blæst i Kattegat i sensommeren og i efteråret, fik blandet vandmasserne før der opstod kritiske forhold.

Siden de omfattende iltsvind i 1988 kunne der generelt spores en fortsat fremgang for bundfaunaen frem til foråret 1994. Konsekvenserne af de omfattende iltsvind i sommeren 1994 er foreløbig dokumenteret fra en række farvandsområder. I Limfjorden og det Sydfynske Øhav blev der således registreret omfattende bundfaunadød. I Roskilde Fjord og Isefjord blev der konstateret døde blåmuslinger og effekter på fiskebestandene og ud for den jyske vestkyst var der tegn på fiskedød.

Omfattende reduktioner i udbredelsen af ålegræs og flerårige rød- og brunalger i 1994

I mange fjorde og kystnære områder konstateredes i 1994 omfattende reduktioner i udbredelsen af ålegræs og af flerårige rød- og brunalger. Det generelle indtryk er, at der er tale om den mest omfattende tilbagegang siden 1989. Det formodes, at ekstreme forhold med iltsvind, svovlbrinteudslip, høje vandtemperaturer, nedslag af muslinger og dårlige lysforhold, er de primære årsager.

I de åbne farvande havde algevegetationen på havbundenderimod forbedrede vækstforhold hen over sommeren 1994. Årsagen er formodentlig den store solindstråling kombineret med en lav planktonmængde i de øvre vandlag forårsaget af næringsmangel og udsynkning af alger på grund af en lang vindstille periode.

Tilbageslag for miljøforholdene i kystområderne i 1994

De senere års forbedrede miljøforhold i kystområderne blev således i 1994 vendt til et alvorligt tilbageslag. Tilstanden i de danske farvande i 1994 viser med al tydelighed nødvendigheden af at reducere primært kvælstofudvaskningen.

Summary in English

The monitoring programme

"The nation-wide Danish Monitoring Programme" assembles nation-wide information on nutrient input to the aquatic systems. This report primarily deals with atmospheric nitrogen input to the Danish marine waters, focusing on the nitrogen input to the danish straits, sounds and fjords (the inner Danish seas) with a total sea surface area of 37,470 km². Measurement are performed at 18 different locations. These locations are selected to represent coastal and island based areas and inland areas. On all stations precipitation is collected over half monthly periods by bulk collectors. The samples are analyzed for their content of nutrients and metal ions. Furthermore, 6 stations are equipped with filter pack samplers to collect compounds in gas or in particle phase. The programme was started in 1989, and results from 6 years including 1994 data are reported in this report.

Measurements

Wet deposition of nitrogen is measured over half month periods by bulk collectors and the samples are analyzed in the ATMI-laboratory. Gases and particles are collected by the filterpack on filters and the filters are analyzed by the department.

Dry deposition

Dry deposition of nitrogen is calculated using the deposition module in the ACDEP-model which is developed at ATMI. The calculations are based on measurements of daily average concentrations of gases and particles in the atmosphere and on meteorological data.

Models

For the first time the ACDEP-model (Atmospheric Chemistry and Deposition model) has been used to calculate the deposition of nitrogen to the Danish seas with European emission inventories and meteorology for Europe. The geographical distribution of the nitrogen deposition is described by the model and is calibrated on an absolute basis by comparison of the model results with the results from the monitoring programme.

Results, trends

During the period 1989 to 1994 there a small but significant decrease in the concentrations of particulate ammonium all over Denmark has been measured. However, only in the western part of Denmark is there observed a decrease in the nitrate concentrations. There is no evidence of a decrease neither in the wet deposition of nitrogen compounds or in the concentration of gas phase ammonia.

Atmospheric deposition

In 1994 the average of the total nitrogen deposition to the inner Danish seas is estimated approximately around 1.00 ton N/km² 10% higher than last years estimate. This result is due to a change of parametrisation in the calculations of the dry deposition of particulate nitrate and ammonium.

The atmospheric nitrogen load to the inner Danish seas (area 37,500 km²) is thus estimated to be 37,300 ton N in 1994. This is approximately 30% of the total nitrogen load.

The total nitrogen deposition from the atmosphere is distributed on 53 to 75% wet deposition, and the rest comes from dry deposition of gases and particles.

Sources of atmospheric nitrogen

The two main sources of atmospheric deposition of nitrogen species are the combustion of fossil fuels and agricultural activity. They contribute with respectively, 36 to 55% and 45 to 64%. Most of the nitrogen deposition originates from sources abroad.

Danmarks Miljøundersøgelser

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

Henvendelser kan rettes til:

Danmarks Miljøundersøgelser *Direktion og Sekretariat*
Postboks 358 *Forsknings- og Udviklingssekretariat*
Frederiksborgvej 399 *Afd. for Atmosfærisk Miljø*
4000 Roskilde *Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi*
Afd. for Miljøkemi
Tlf. 46 30 12 00 *Afd. for Systemanalyse*
Fax 46 30 11 14

Danmarks Miljøundersøgelser *Afd. for Ferskvandsøkologi*
Postboks 314 *Afd. for Terrestrisk Økologi*
Vejløvej 25
8600 Silkeborg

Tlf. 89 20 14 00.
Fax 89 20 14 14.

Danmarks Miljøundersøgelser *Afd. for Flora- og Faunaøkologi*
Grenåvej 12, Kalø
8410 Rønde

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

Danmarks Miljøundersøgelser *Afd. for Arktisk Miljø*
Tagensvej 135, 4.
2200 København N

Tlf. 35 82 14 15
Fax 35 82 14 20

Publikationer:

DMU udgiver faglige rapporter, tekniske anvisninger, tema-rapporter, særtryk af videnskabelige og faglige artikler, samt årsberetninger.

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