

Miljø- og Energiministeriet  
Danmarks Miljøundersøgelser

---

Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1997

# Atmosfærisk deposition af kvælstof

*Faglig rapport fra DMU, nr. 255  
1998*

Lise Frohn

Henrik Skov

Ole Hertel

*Afdeling for Atmosfærisk Miljø*

# Datablad

**Titel:** Atmosfærisk deposition af kvælstof  
**Undertitel:** Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1997

**Forfattere:** Lise Frohn, Henrik Skov, Ole Hertel

**Afdeling:** Afdeling for Atmosfærisk Miljø

**Serietitel og nummer:** Faglig rapport fra DMU nr. 255

**Udgiver:** Miljø- og Energiministeriet  
Danmarks Miljøundersøgelser©

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

**Udgivelsestidspunkt:** December 1998

**Faglig kommentering:** Niels Zeuthen Heidam

**Feltundersøgelser, apparatur og laboratoriemålinger:** H. Ahleson, L.R. Christensen, T. Ellermann, L. Grundahl, B.F. Hansen, B.V. Hansen, M. Hildan, M.F. Hovmand, C.F. Jensen, T. Rasmussen, J. Riedel, H. Skov, L. Stausgaard, B. Thomsen, B. Vaabengaard

**ETB:** Annette Dam  
**EDB-grafik:** Ole Hertel, Thomas Ellermann, Kåre Kemp, Henrik Skov, Lise Frohn  
**Modelberegninger:** Ole Hertel, Lise Frohn

**Bedes citeret:** Frohn, L., Skov, H. & Hertel, O., (1998): Atmosfærisk deposition af kvælstof. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram, 1997. Danmarks Miljøundersøgelser. 97 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 255

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse

**Abstract:** Den atmosfæriske deposition af kvælstofforbindelser har været fulgt inden for Vandmiljøplanens Overvågningsprogram siden 1989. Målinger af såvel koncentrationer i luften som våddeposition af kvælstofforbindelser tyder på et svagt fald i den atmosfæriske kvælstofbelastning af de danske havområder. Beregnede depositioner til fx Kattégat viser, at atmosfæren bidrager med ca. 30% af det samlede kvælstofload. Heraf bidrager danske kilder, primært landbrugskilder, med ca 9%.

**Frie emneord:** Atmosfærisk deposition, tørdeposition, våddeposition, kvælstofforbindelser, kvælstoftilførsel til hav og fjorde, bidrag fra danske emissionskilder

**Redaktionen afsluttet:** November 1998

**ISBN:** 87-7772-427-5  
**ISSN:** 0905-815X

**Papirkvalitet:** Cyclus Offset, 100 gr., 100% genbrugspapir  
**Tryk:** Hvidovre Kopi  
**Sideantal:** 97  
**Oplag:** 250

**Pris:** kr. 100,- (inkl. 25% moms, ekskl. forsendelse)

**Købes i boghandelen eller hos:** Danmarks Miljøundersøgelser  
Postboks 358  
Frederiksborgvej 399  
4000 Roskilde  
Tlf.: 46 30 12 00  
Fax: 46 30 11 14

Miljøbutikken  
Information og Bøger  
Læderstræde 1  
1201 København K  
Tlf.: 33 37 92 92  
Fax: 33 92 76 90

# Indhold

**Forord 5**

**Sammenfatning 7**

**1 Indledning 9**

**2 Måleresultater - kvælstof 15**

- 2.1 Koncentrationer af kvælstofgasser og partikulært bundet kvælstof 15
  - 2.1.1 Ammoniak 17
  - 2.1.2 Partikulært bundet ammonium 19
  - 2.1.3 Kvælstofdioxid 22
  - 2.1.4 Sum-nitrat 24
- 2.2 Tørdeposition 28
  - 2.2.1 Tørdeposition på Anholt 28
  - 2.2.2 Tørdeposition ved Ulborg 29
- 2.3 Våddeposition 30
- 2.4 Samlet kvælstofdeposition 34
  - 2.4.1 Samlede kvælstof deposition 34

**3 Modelresultater 37**

- 3.1 Modelbeskrivelse 37
- 3.2 Beregningsprocedure 39
- 3.3 Luftkoncentrationer 41
- 3.4 Tørdeposition af kvælstof 49
- 3.5 Våddeposition af kvælstof 50
- 3.6 Totaldeposition af kvælstof 54
- 3.7 Kilder til kvælstofdeposition 56

**4 Evaluering af modellen 59**

- 4.1 Ammoniak og partikulært bundet ammonium 59
- 4.2 Kvælstofoxider 60
- 4.3 Svovldioxid og sulfat 60
- 4.4 Våddeposition af ammonium, nitrat og sulfat 61
- 4.5 Usikkerhed på depositionsberregning 62

**5 Konklusion 75**

**Referencer 77**

**Bilag I 81**

**Sammenfatning af Danmarks Miljøundersøgelses nationale  
rapporter vedrørende resultaterne af Vandmiljøplanens  
Overvågningsprogram 1997 91**

Kvælstof 91

Fosfor 92

De marine områder 92

Åbne farvande 92

De danske fjorde 93

Vandløbenes miljøtilstand 93

Søernes miljøtilstand 93

**English Summary 95**

**Danmarks Miljøundersøgelser 97**

# Forord

## *Led i Vandmiljøplanens Overvågningsprogram*

Denne rapport er udarbejdet af medarbejdere ved Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for Atmosfærisk Miljø, som et led i Vandmiljøplanens Overvågningsprogram, der blev iværksat i efteråret 1988.

## *Formål med Overvågnings- programmet*

Formålet med overvågningsprogrammet er at studere effekten af de tiltag, som er iværksat i forbindelse med Vandmiljøplanen af 1987. Den systematiske indsamling af data under Overvågningsprogrammet giver mulighed for at opgøre tilførslerne af næringssaltene kvælstof og fosfor til vandmiljøet, samt registrere økologiske effekter af ændringer i belastningen med disse næringssalte.

## *Naturlig del af DMU's arbejde*

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 atmosfære.

## *Arbejdsfordeling*

I Overvågningsprogrammet er der en klar arbejds- og ansvarsfordeling mellem på den ene side amtskommunerne samt Københavns og Frederiksberg kommuner og på den anden side de statslige myndigheder. Rapporterne "Ferske vandområder - vandløb og kilder" samt "Ferske vandområder - søer" er således baseret på amtskommunale data og rapporter af overvågning 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 indhentet af amtskommunerne fra 6 overvågningsoplande og er udarbejdet i samarbejde med Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelser. Endelig er den foreliggende rapport "Atmosfærisk deposition af kvælstof" baseret på Danmarks Miljøundersøgelsers overvågningsindsats.

## *Rapportering af atmosfærisk bidrag*

Atmosfæren er et vigtigt transportmedium for gasser, partikler og nedbør samt for de stoffer, som er bundet til partikler og/eller nedbør. En betydelig del af næringssalttilførslen til de danske farvande sker via atmosfæren. Den foreliggende rapport præsenterer resultaterne fra den Atmosfæriske del af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram for 1997, men inddrager samtidig resultater for hele overvågningsperioden 1989-97. Bagerst i rapporten er der endvidere givet en sammenfatning af resultaterne fra samtlige overvågningsrapporter fra Danmarks Miljøundersøgelser.



# Sammenfatning

## *Atmosfæredelen af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram*

Denne rapport præsenterer resultater fra atmosfæredelen af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1997. Inden for overvågningsprogrammet udføres målinger af luftkoncentrationer af kvælstofforbindelser i gasfase og på partikelform. Desuden måles våddepositioner af atmosfæriske kvælstofforbindelser. Målinger er suppleret med modelberegninger af koncentrationer og depositioner af kvælstofforbindelser. I tillæg til resultaterne for 1997 præsenteres resultater for perioden 1989-97.

## *Årets tema er åbne farvande*

Temaet for dette års rapportering er kvælstofbelastning af de åbne danske farvande. Rapporten fokuserer derfor på belastningen af disse farvande, opgjort ud fra hhv. målinger og modelberegninger.

## *Måleprogrammet*

Måleprogrammet består i 1997 af 7 stationer, hvor der måles atmosfærisk våddeposition ved opsamling af nedbør med bulkopsamlere. Ligeledes er kvælstofforbindelser i gas- og partikelfase opsamlet med filterpackopsamlere og kvælstofdioxidopsamlere og efterfølgende analyseret i laboratoriet. En ny station er i løbet af året blevet etableret ved Lille Valby.

## *Modelberegninger*

Målingerne i Overvågningsprogrammet er suppleret med modelberegninger af koncentrationer og deposition af kvælstofforbindelser til danske havområder, fjorde, vige og bugter udført med ACDEP-modellen (Atmospheric Chemistry and Deposition). Modellen er baseret på simulering af de fysiske og kemiske processer i atmosfæren og anvender meteorologiske data og emissionsopgørelser på europæisk skala som input. Modellen er evalueret ved sammenligning med målinger.

## *Fosfor*

I sidste års rapport blev depositionen af atmosfærisk fosfor til De Indre Danske Farvande (areal 34.600 km<sup>2</sup>) estimeret til 280 tons P/år eller 8 kg P/(km<sup>2</sup> år). Dette svarer til 4% af den samlede fosfortilførsel fra afstrømning fra land og fra atmosfæren. Denne værdi antages ikke at ændre sig væsentligt fra år til år, hvorfor der ikke er gjort forsøg på at foretage en ny estimering for 1997. På grund af risikoen for kontaminering med biologisk materiale angiver dette estimat en øvre grænse for den atmosfæriske deposition af fosfor. Fosfordeposition fra atmosfæren er derfor generelt vurderet til at være af ringe betydning.

## *Årstids variation af kvælstofforbindelser*

Emissionen af ammoniak afhænger af lokal landbrugspraksis og er tæt knyttet til udbringning af gødning på markerne. Ammoniakkoncentrationen er derfor lavest om vinteren og højest forår og efterår med lidt lavere værdier om sommeren. Koncentrationen af partikulært bundet ammonium har maksimum i det tidlige forår og et lidt mindre maksimum i oktober. Dette skyldes, at koncentrationen af det partikulære materiale afhænger af emissionerne af ammoniak i Centraleuropa og af tilstedeværelsen af sure partikler. Endelig er de meteorologiske parametre, så som vindhastighed og vindretning, vigtige for transporten af luftmasser fra Centraleuropa til Danmark. Koncentrationen af kvælstofdioxid er højest i vinterhalvåret pga. høje

emissioner, lille spredning og lille kemisk omdannelse på denne tid af året. Sum-nitrat består hovedsageligt af partikulært bundet nitrat. Sæsonvariationen af partikulært bundet kvælstof er bestemt af langtransport af partikler fra Centraleuropa til Danmark.

#### *År til år variation*

Der er ingen generel tendens i ammoniakkoncentrationen over perioden 1989 til 1997, men der observeres store forskelle fra station til station. Generelt aftager koncentrationen af partikulært bundet ammonium over perioden, om end der ses en stigning fra 1995 til 1996. Udviklingen er i overensstemmelse med EMEP's emissionsopgørelser for ammoniak i Centraleuropa. Det er med det nuværende datagrundlag ikke muligt at vurdere en tidlig udvikling for kvælstofdioxid. Sum-nitrat viser fra år til år variationer, som er større end den generelle udvikling over perioden 1989 til 1997. Tidsserierne fra overvågningsprogrammet er stadig forholdsvis korte, og for nuværende er det ikke muligt at give en estimering af de eventuelle tendensers statistiske signifikans.

#### *Geografisk fordeling af kvælstofdeposition*

Den samlede kvælstofdeposition til de danske havområder, fjorde, vige og bugter varierer mellem 0,4 og 1,3 ton N/km<sup>2</sup> i 1997. Sammenligninger med målinger har vist, at modellen formentlig underestimerer depositionen med ca. 20%. Den største deposition ses for de kystnære områder samt til den nordlige del af Nordsøen og den nordvestlige del af Skagerrak. Store nedbørsmængder er formentlig årsagen til den store deposition til de to sidstnævnte områder. For kystnære områder er den høje deposition forårsaget af beliggenheden tæt ved ammoniakilder. Depositionen til åbne havområder er typisk mindre end 800 kg N/km<sup>2</sup>, og den samlede kvælstoftilførsel til de danske farvande udgør ca. 80 ktons N/år. Den tidligere nævnte underestimering i modellen betyder dog, at disse tal sandsynligvis er lidt større (op mod 100 kton N/år).

#### *Kilder*

Kvælstofdepositionen til De Indre Danske Farvande er domineret af bidraget fra landbrug. Således bidrager landbrugskilder med ca. 70% af depositionen til Limfjorden og ca. 60% til Kattegat. Diverse forbrændingsprocesser er kilde til resten af depositionen. Danske kilder bidrager med ca. 35% af kvælstofbelastningen til Kattegat og 10% til Nordsøen. Derimod udgør det danske bidrag mere end 60% i nogle fjorde, vige og bugter. Årsagen til det høje bidrag til kystnære områder er depositionen af lokalt emitteret ammoniak. I gennemsnit udgør det danske bidrag 17% af den atmosfæriske kvælstoftilførsel.



# 1 Indledning

*Danske havområder  
som tema*

Denne rapport præsenterer resultater fra atmosfæredelen af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram for 1997 og beskriver målinger af luftkoncentrationer og depositions-mængder af de væsentligste atmosfæriske kvælstofforbindelser. Målingerne udføres af Danmarks Miljøundersøgelser (DMU), Afdeling for Atmosfærisk Miljø (ATMI), som en del af Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram (BOP). I rapporten præsenteres ikke alene målinger for året 1997, også sæsonvariationer og mulige udviklingstendenser er analyseret på baggrund af målinger udført i hele perioden 1989-1997, hvor målestationerne har været i funktion. Endvidere fremlægges resultater fra modelberegninger af luftkoncentrationer og depositions-mængder for 1997. Temaet for dette års rapport for atmosfæredelen af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram fokuserer på beskrivelsen af den atmosfæriske deposition af kvælstofforbindelser til danske havområder. Som udgangspunkt for præsentationen af resultaterne gives en kort introduktion til BOP med vægt på de væsentligste ændringer i programmet i forhold til tidligere år. En mere detaljeret gennemgang af måle- og analysemetoder samt modelopbygning og beregnings-procedure er givet i Ellermann et al. (1996). Beregningsproceduren er dog på nogle punkter ændret i forhold til beskrivelsen i Ellermann et al. (1996); disse ændringer er beskrevet i det følgende.

*Formål og strategi*

Formålet med BOP er dels at beskrive luftforureningen over danske land- og havområder, og dels at bestemme den atmosfæriske tilførsel af eutrofierende, forsurende og miljøskadelige stoffer til danske økosystemer. Det er hensigten med Overvågningsprogrammet, at det skal være landsdækkende, kontinuert og langsigtet. Resultaterne fra Overvågningsprogrammet bruges til at beskrive den geografiske og tidslige variation i kvælstofdepositionen og giver mulighed for at vurdere årsagerne til eventuelle ændringer. I udførelsen af programmet arbejdes der hele tiden hen mod at implementere den nyeste viden inden for atmosfæreforskning. Blandt andet arbejdes der på en udvidelse af målingerne af kvælstofdioxid, som i fremtiden skal suppleres med Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS); en teknik med høj tidsopløsning, og som driftsmæssigt er mindre ressourcekrævende end de nuværende måleteknikker.

*Målinger og modeller*

Siden 1994 har beregninger med luftforureningsmodeller været en vigtig del af Overvågningsprogrammet. Kombinationen af målinger og modelberegninger giver mulighed for at beskrive koncentrationer og depositioner for områder, som er svære at dække v.h.a. målestationer; fx havområder. Modellerne giver en større geografisk opløsning samt mulighed for at vurdere betydningen af de forskellige kilder til forureningen. Desuden kan modelresultaterne anvendes til at analysere årsager til observerede niveauer og eventuelle ændringer i disse.

*Optimering af målenettet*

I 1997 omfattede målenettet i BOP 8 stationer fordelt over det danske baggrundsområde. Dette er uforandret i forhold til 1996 (Ellermann et al. 1997). Målingerne på den senest tilkomne målestation ved Lille Valby blev påbegyndt i løbet af 1997, hvorfor tidsserierne fra denne

station ikke er komplette for dette år. Stationen er placeret tæt ved DMU-Roskilde med henblik på, at fremtidige udviklingsopgaver i forbindelse med videre optimering af Overvågningsprogrammet primært skal foretages her.

### Måleprogrammet

Placeringen af målestationer samt en beskrivelse af lokaliteten ved målestationerne fremgår af Figur 1.1 og Tabel 1.1. På hovedstationerne (Ulborg, Tange, Lindet, Anholt, Keldsnor, Frederiksborg og Lille Valby) måles våddeposition af kvælstofforbindelser (ammonium og nitrat) samt luftens indhold af kvælstofforbindelser i gasfase (ammoniak, kvælstofdioxid og salpetersyre) og på partikelform (ammonium og nitrat). På målestationen ved Pedersker måles kun våddeposition af kvælstofforbindelser.

Tabel 1.1 Målestationer i Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram i 1997. Den geografiske placering er angivet i UTM-32-koordinater (Universal Transverse Mercator Grid). Endvidere angives landskabstype, lokale kilder, hvilke prøveopsamlere, der er på lokaliteten, samt tidspunktet for oprettelse af målestationen.

Stationsnavn	UTM-koordinater (km Ø, km N)	Landskabstype	"lokale" kilder	Prøvetagere <sup>A</sup>	Oprettelsestidspunkt
Ulborg	465, 6239	skov	få	7 nedb., luftp. <sup>B</sup>	85.05.23
Tange	537, 6246	skov, sø	landbrug	2 nedb., luftp.	78.10.01
Lindet	493, 6111	skov	landbrug	4 nedb., luftp.	88.06.01
Anholt	657, 6287	kyst	få	10 nedb., luftp. <sup>B</sup>	88.09.15
Keldsnor <sup>C</sup>	611, 6066	kyst, skov	landbrug	2 nedb., luftp.	78.10.01
Frederiksborg	709, 6206	skov	Hillerød by	4 nedb., luftp.	85.05.23
Lille Valby <sup>D</sup>	696, 6177	mark	landbrug	1 nedb. <sup>D</sup> , luftp. <sup>E</sup>	96.01.01
Pedersker	880, 6113	kyst	få	3 nedb.	89.06.06

- A. Nedb.: Bulk-opsamlere til indsamling af nedbør, luftp.: filterpacks til opsamling af luftprøver.  
 B. Suppleret med NO<sub>2</sub>-opsamler.  
 C. Består af tætplacerede målestationer ved Keldsnor, Føllesbjerg og Bagenkop.  
 D. Stationen kom i funktion i løbet af 1997.  
 E. Suppleret med Differential Optisk Absorptions Spektroskopi (DOAS) til måling af kvælstofdioxid.

### Våddeposition

Målingerne af våddeposition foretages på halvmånedsbasis v.h.a. bulk-opsamlere. Nedbørs-prøverne analyseres efterfølgende i laboratoriet på DMU-ATMI bl.a. for indhold af ammonium og nitrat. På Lille Valby opsamles nedbøren desuden i kølede tragte, hvor prøverne holdes ved 4 °C indtil analyse.

### Gasser og partikelbundet kvælstof

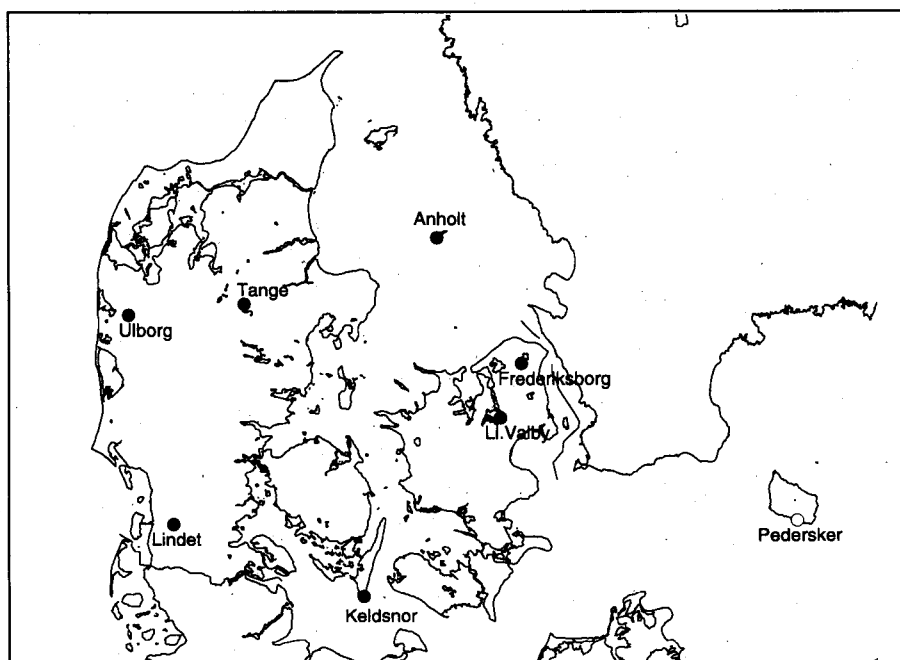
Målingerne af luftens indhold af gasfase og partikelbundne kvælstofforbindelser foretages på døgnbasis v.h.a. filterpackopsamlere. Kvælstofdioxid (NO<sub>2</sub>) målingerne foretages på døgnbasis med NO<sub>2</sub>-opsamlere (findes kun på Anholt og ved Ulborg) og desuden måles halvtimesværdier af NO<sub>2</sub> på Lille Valby med DOAS. En NO<sub>2</sub>-opsamler opkoncentrerer luftens kvælstofdioxid på et imprægneret glasfilter, og ved den efterfølgende analyse i laboratoriet bestemmes koncentrationen ud fra analyseresultat og luftvolumen. DOAS-målingerne af kvælstofdioxid foretages ved at sende lys fra en xenonlampe mod en detektor placeret i en afstand af ca. 800 m. Ud fra absorpti-

onstværsnittet for kvælstofdioxid og lysets vejlængde kan koncentrationen af kvælstofdioxid herefter bestemmes v.h.a. en ligning baseret på Lambert Beer's lov (se fx Storm 1998):

$$A = \varepsilon CL$$

hvor A er absorbansen (mængden af absorberet xenonlys),  $\varepsilon$  er absorptionstværsnittet for kvælstofdioxid, og L er den optiske vejlængde (afstanden mellem lampe og modtager).

Med filterpackmetoden opsamles prøver af gas og partikler på fire filtre i serie, hvorved de forskellige kemiske forbindelser kan separeres fra hinanden. Filtrene analyseres efterfølgende i laboratoriet, og ud fra analyseresultaterne og det anvendte luftvolumen bestemmes bl.a. luftens indhold af ammoniak i gasfase samt salpetersyre og partikulært bundet ammonium og nitrat. Filterpackmetoden giver ikke nogen fuldstændig separation af salpetersyre og partikulært nitrat, og derfor anvendes i stedet summen af koncentrationerne; i det følgende betegnet sum-nitrat.



Figur 1.1 Målestationer i Det Atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram.

#### Målte komponenter

Ud over de nævnte kvælstofforbindelser måles en lang række af andre kemiske forbindelser (se Tabel 1.2), som dels er vigtige i andre luftforureningssammenhænge, og dels bidrager til den nødvendige kvalitetssikring af kvælstofmålingerne; fx foretages analyser af fosfat for at undersøge, om nedbørsprøverne er forurenede med biologisk materiale (fugleklatter m.m.), og mængden af partikulært svovl anvendes til at vurdere, om filterpackopsamlerne fungerer korrekt.

#### DOAS målinger

På Lille Valby måles kvælstofdioxid med DOAS. Samme metode anvendes til at måle nitratraddikaler ( $\text{NO}_3$ ) (findes kun om natten) og salpetersyrling. Disse to forbindelser optræder i små koncentrationer og har kun lille direkte betydning for kvælstofbelastningen af miljøet.

Derfor er måleresultaterne for disse forbindelser ikke medtaget i rapporten. Til gengæld er målingerne vigtige for verifikation af blandt andet ACDEP-modellen (se senere).

*Internationale forpligtelser og programmer*

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

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

Disse overvågningsprogrammer stiller krav om måling af en lang række kemiske forbindelser relateret til luftforurening, herunder de i Tabel 1.2 anførte.

*Andre danske programmer*

I tilgift indgår en række af målestationerne i Ionbalanceprogrammet (koordineret af Mads F. Hovmand, DMU-ATMI), som er en del af Skov- og Naturstyrelsens Overvågningsprogram for skov og naturlokaliteter. Måledata anvendes desuden i mange forskningsprojekter på DMU, blandt andet i forbindelse med udvikling og verifikation af luftforureningsmodeller. Endvidere anvendes resultaterne til identifikation af nødvendige nye tiltag inden for Overvågningsprogrammet fx ændringer af målenet samt måling af nye forbindelser.

Tabel 1.2 Analyserede forbindelser i nedbørsprøver (opsamlet over en halv måned) og i gas- og partikelprøver (opsamlet på døgnbasis).

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

# Sum-nitrat er summen af luftkoncentrationen af salpetersyre og partikulært bundet nitrat. \* Fosfat er kun målt semikvantitativt. \*\* Følgende grundstoffer er målt: Br, Al, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mn, Ni, P, Pb, S, Se, Si, Sr, Ti, V, Zn.

## ACDEP-modellen

Til dette års rapportering er der udført omfattende modelberegninger af luftkoncentrationer og depositioner med DMU's ACDEP-model (Atmospheric Chemistry and Deposition). Formålet er via sammenstilling af måleresultaterne og modelberegningerne at opnå et bedre grundlag for vurdering af kvælstofbelastningen primært til de danske hav- og fjordområder. ACDEP-modellen er en trajektoriemodel, hvor luftpakker følges under fire døgn transport frem til et net af receptorpunkter. Under transporten modtager luftpakkerne emissioner, der foregår spredning af forureningen i vertikal retning, forbindelserne omdannes kemisk og fjernes ved våd- og tørdeposition. Modellen udregner således koncentrationer, tør- og våddepositions-mængder til et net af gitterfelter på 30 km x 30 km (repræsenteret v.h.a. receptorpunkterne). Disse gitterfelter dækker de danske hav- og fjordområder. Tidsopløsningen på beregningerne er 6 timer, men i denne sammenhæng udregnes et gennemsnit for hvert døgn. Alt i alt foretages således beregninger af lidt over 340.000 trajektorier til de 233 gitterfelter for hvert beregningsår. En detaljeret gennemgang af ACDEP-modellen og den anvendte beregningsprocedure er givet i Hertel et al. (1995), og en beskrivelse på dansk er givet i Ellermann et al. (1996). Beregningsproceduren er imidlertid ændret en smule i forbindelse med dette års rapportering.

## Ændring af begyndelseskoncentrationer

Ved påbegyndelse af en beregning tilskrives luftsøjlen begyndelseskoncentrationer for alle de stoffer, der indgår i modellen. Hidtil er der i ACDEP blevet anvendt faste begyndelseskoncentrationer uanset tidspunkt på året og sted, hvorfra en trajektorie begynder. Disse begyndelseskoncentrationer var bestemt via analyse af modelresultater sammenlignet med målinger. I den nye beregningsprocedure for ACDEP anvendes resultater fra DMU's DEM (Danish Eulerian Model) som begyndelseskoncentrationer. Der er naturligvis stor forskel på koncentrationerne over eksempelvis Nordsøen og Centraleuropa, ligesom niveauerne varierer betydeligt over året. Den nye beregningsprocedure antages derfor at være en væsentlig forbedring af beregningerne. For at verificere dette, er der foretaget en ny sammenligning af modelresultater med resultater fra målestationerne i BOP.

## Fosfor

Det atmosfæriske bidrag af fosfor blev vurderet i forbindelse med rapporteringen for 1996 (Ellermann et al. 1997). Resultaterne viste at bidraget fra atmosfæren er lille. Da der samtidig ikke er grund til at tro, at der er sket ændringer i koncentrationsniveauerne af fosfor i atmosfæren i forhold til sidste års, er fosfor ikke medtaget i dette års rapport. Der henvises derfor til Ellermann et al. (1997).

## Måleresultater

Kapitel 2 præsenterer måleresultater for 1997 af luftkoncentrationer samt tør- og våddepositioner af de vigtigste kvælstofforbindelser på målestationerne. Endvidere inddrages resultater fra målestationerne fra perioden 1989-1996 ved vurdering af sæsonvariationer og mulige udviklingstendenser i koncentrationer og våddepositioner. Endelig vises resultater for den samlede deposition til hav- og til landområder. Bidraget fra tørdeposition er i dette tilfælde beregnet ud fra målte koncentrationer i luften.

### *Modelresultater*

Kapitel 3 beskriver ACDEP-beregningerne af depositioner for de danske hav- og fjordområder. I kapitlet diskuteres den geografiske fordeling af koncentrationen af de forskellige kvælstofforbindelser i 1997. Igennem kapitlet fokuseres der på depositionen til de danske havområder, men som noget nyt er der ligeledes beregnet kvælstofdepositioner til land.

### *Verifikation af ACDEP*

Den nye beregningsprocedure medfører, at de tidligere gennemførte tests af ACDEP-modellens resultater (Skov et al. 1996) ikke længere er aktuelle. I kapitel 4 er der derfor foretaget en ny verifikation af modellen ved hjælp af sammenligninger med målinger fra målestationer i BOP.

### *Kvælstofbelastning fra atmosfæren*

Hovedkonklusionerne fra rapporten opsummeres i kapitel 5, hvor der navnlig fokuseres på bestemmelsen af atmosfærens kvælstofbelastning af danske havområder.

### *Appendix*

Endelig beskrives i Appendix 1, "Detektionsgrænser og resultater fra deltagelse i interkalibrering", resultater fra en del af kvalitetskontrollen, som udføres løbende for at sikre pålidelige målinger i forbindelse med Overvågningsprogrammet. Detektionsgrænserne for 1997 vises, og der præsenteres resultater fra deltagelse i internationale interkalibreringer i efteråret 1997 og vinteren 1997.

## 2 Måleresultater - kvælstof

I dette kapitel præsenteres måleresultater for 1997 fra de seks aktive hovedstationer (Anholt, Tange, Keldsnor, Frederiksborg, Ulborg og Lindet) og fra nedbørsstationen ved Pedersker. I 1997 startede målinger af nedbør og af kvælstofdioxid ved Lille Valby, men da der endnu ikke foreligger data for et helt år, er de ikke medtaget her. I rapporten vises resultater fra måling af luftens indhold af ammoniak, partikelbundet ammonium, sum-nitrat (summen af salpetersyre + partikelbundet nitrat) og kvælstofdioxid og endelig vises resultater fra måling af våddeposition af ammonium og nitrat. Ud fra dette års resultater og tidligere rapporterede resultater fra perioden 1989-1996 diskuteres årstidsvariationer og udviklingstendenser i koncentrationsniveauer og depositions mængder. Da datamaterialet er stort, vises kun illustrationer af udvalgte resultater; primært fra målestationerne på Anholt og ved Keldsnor og Tange. Målestationerne på Anholt og ved Keldsnor er placeret tæt ved kysten, mens målestationen ved Tange ligger ved Tange Sø.

### 2.1 Koncentrationer af kvælstofgasser og partikelbundet kvælstof

#### *Filterpack*

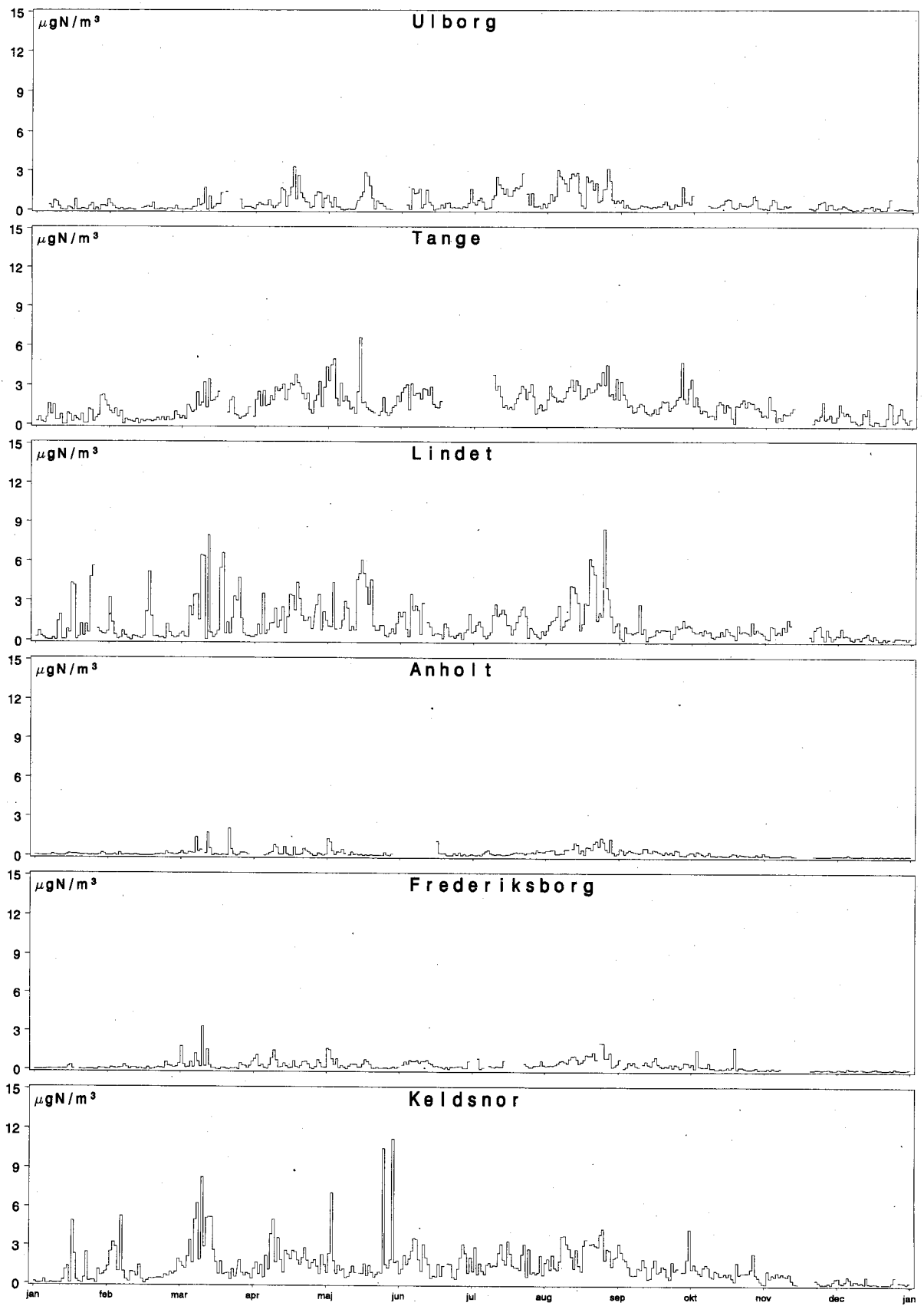
På seks aktive hovedstationer (Anholt, Frederiksborg, Keldsnor, Tange, Ulborg og Lindet) måles døgnmiddelværdier af luftens indhold af ammoniak, partikelbundet ammonium og sum-nitrat vha. filterpackmetoden. Ved denne metode opsamles luftens indhold af en række forskellige kemiske forbindelser selektivt på en serie filtre; først et partikelfilter og derefter tre filtre imprægneret med hhv. natriumfluorid, kaliumhydroxid og oxalsyre.

#### *Sum-nitrat*

Metoden kan ikke på tilfredsstillende vis separere salpetersyre og partikelbundet nitrat. Derfor angives disse samlet under betegnelsen sum-nitrat. Fordelingen mellem salpetersyre og partikelbundet nitrat varierer med årstiden og de meteorologiske forhold, men normalt udgør salpetersyre mindre end 17% af sum-nitrat (baseret på data fra Hovmand et al. 1993). Den manglende adskillelse mellem de to forbindelser giver et mindre detaljeret billede af kvælstoffordelingen i den nedre atmosfære, men af ressourcemæssige årsager har der ikke været bedre metoder til rådighed.

#### *NO<sub>2</sub>-opsamlere*

På Anholt og Ulborg måles endvidere døgnmiddelværdier af luftens indhold af kvælstofdioxid. Dette udføres vha. NO<sub>2</sub>-opsamlere, der er baseret på opsamling af kvælstofdioxid på et glasfilter imprægneret med en opløsning af iodid og arsenit. En detaljeret gennemgang af filterpack- og NO<sub>2</sub>-opsamlere og de tilhørende analyser findes i Ellermann et al. (1996).



Figur 2.1 Døgnmiddelværdier af koncentrationen af ammoniak på de seks aktive hovedstationer i 1997.



## Døgnmiddelværdier

### 2.1.1 Ammoniak

Døgnmiddelværdier af koncentrationen af ammoniak i 1997 er vist i Figur 2.1. I lighed med tidligere år observeres store variationer fra målestation til målestation både hvad angår koncentrationsniveau og tidslig variation. Dette hænger sammen med, at den målte ammoniak især stammer fra lokale kilder; dvs. primært afdampning fra husdyrgødning.

## Koncentrationsniveauer

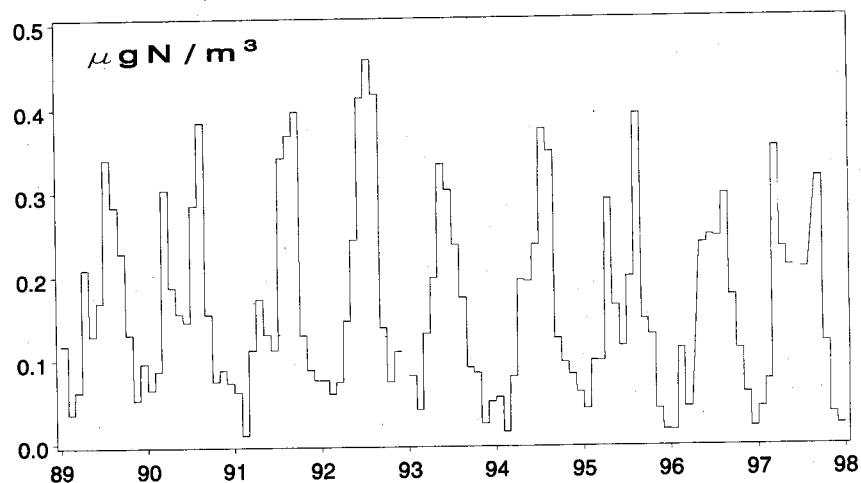
Koncentrationsniveauerne af kvælstofforbindelserne på de seks aktive hovedstationer er angivet i Tabel 2.1, hvor årsmiddelværdierne af døgnmålingerne er opført sammen med 98%-fraktilen. Det højeste koncentrationsniveau af ammoniak ( $1,49 \mu\text{g N/m}^3$ ) observeres på målestationen ved Tange, der er påvirket af lokale landbrug. Niveauerne på stationen ved Lindet har i de tidligere år klart været de højeste, men Lindet-stationen er nu flyttet op i et tårn og dermed er den mindre påvirket af en lokal svinestald i forhold til tidligere. Således er 98%-fraktilen også faldet drastisk fra  $10,6 \mu\text{g N/m}^3$  sidste år til  $5,67 \mu\text{g/m}^3$  i år, hvilket dog stadig er den højeste observerede 98%-fraktil. Målestationerne ved Ulborg og Keldsnor er ligeledes præget af omkringliggende landbrug; her ses lidt lavere koncentrationer end ved Lindet. Målestationerne ved Frederiksborg og på Anholt ligger langt fra lokale landbrug, hvilket resulterer i lave koncentrationer med årsmiddelværdier på respektive 22% og 13% af koncentrationerne målt ved Tange.

Tabel 2.1 98%-fraktil og årsmiddelværdi for døgnmålinger af ammoniak, partikulært ammonium og sum-nitrat på de seks aktive hovedstationer i 1997. Endvidere angives tilsvarende værdier for kvælstofdioxid målt i Ulborg og på Anholt. Enhederne i tabellen er  $\mu\text{g N/m}^3$ .

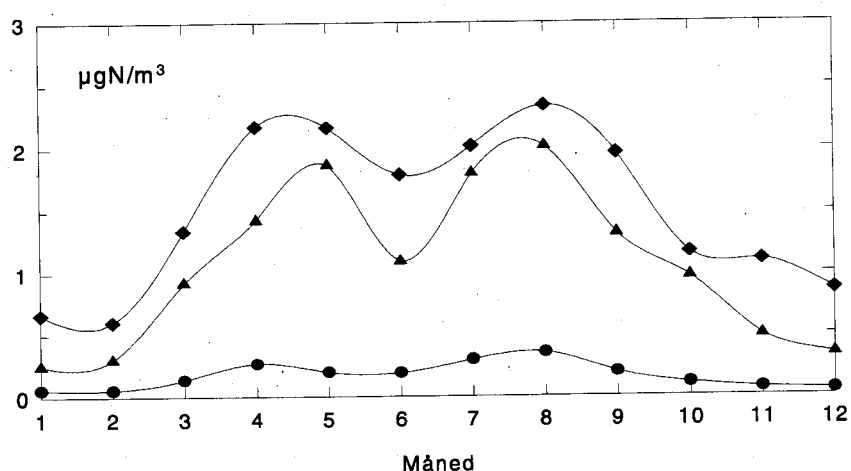
	Ammoniak		Ammonium		Sum-nitrat		Kvælstofdioxid	
	98%	Middel	98%	Middel	98%	Middel	98%	Middel
Lindet	5,67	1,25	6,60	1,99	3,48	0,87		
Tange	3,90	1,49	5,64	1,77	3,23	0,93		
Keldsnor	5,16	1,38	6,67	2,15	3,80	1,20		
Ulborg	2,69	0,58	5,46	1,61	2,82	0,83	7,04	2,27
Anholt	1,12	0,20	4,76	1,35	3,12	0,86	8,77	2,38
Frederiksborg	1,56	0,33	6,08	1,57	3,48	0,87		

## Sæsonvariationer

Månedsmiddelværdier af koncentrationen af ammoniak ved målestationen på Anholt er vist i Figur 2.2 for perioden 1989-1997. Der observeres en del forskel i sæsonvariationen fra år til år, men generelt er koncentrationen højest fra forår til efterår og lavest i vintermånederne. Et tydeligt billede af den gennemsnitlige sæsonvariation ses i Figur 2.3, som viser gennemsnittet af månedsmiddelkoncentrationerne for 1989-1997. Månedsmiddelkoncentrationerne er lavest i vintermånederne, højest i forår og efterår og midt på sommeren lidt lavere end forår og efterår. Årsagen hertil er gældende landbrugspraksis, idet emissionen af ammoniak hovedsageligt stammer fra udbringning af gødning på markerne, hvilket typisk foregår om foråret og efter høst.



Figur 2.2 Månedsmiddelkoncentration af ammoniak på Anholt i perioden 1989 til 1997.

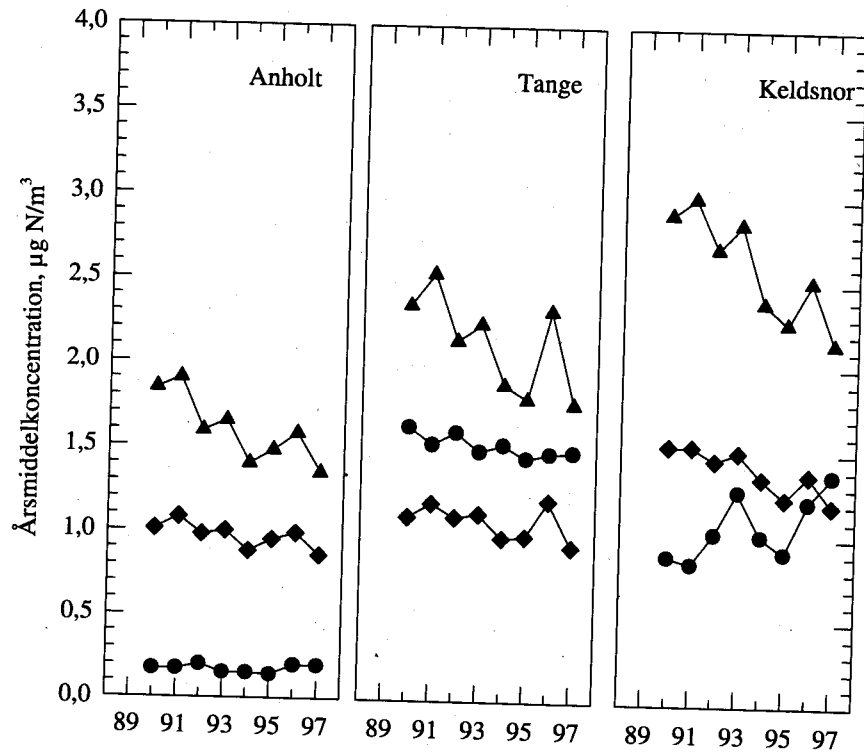


Figur 2.3 Gennemsnit af månedsmiddelkoncentrationer af ammoniak for perioden 1989-1997 beregnet ud fra målinger på Anholt (●), ved Tange (◆) og ved Keldsnor (▲).

### År til år variation

Udviklingstendensen for årsmiddelværdierne af ammoniakkoncentrationen for perioden 1989 til 1997 er illustreret i Figur 2.4 for målestationerne på Anholt og ved Tange og Keldsnor. Som det fremgår af figuren, er der ligesom for døgnmiddelværdierne store variationer fra målestation til målestation. For Anholt er årsmiddelværdierne uændrede, for Tange observeres et svagt fald og for Keldsnor ses et lokalt maksimum i 1993 og ellers den højeste værdi i 1997. Årsmiddelværdierne for Lindet viser ingen tendens, men der er store forskelle fra år til år (data ikke vist). Frederiksborg har et konstant niveau omkring  $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  igennem hele perioden. Årsmiddelværdien for Ulborg har udvist en stigning fra  $0,48 \mu\text{g N}/\text{m}^3$  i 1989 til  $0,81 \mu\text{g N}/\text{m}^3$  i 1996, hvorefter der er et fald igen det sidste år til  $0,58 \mu\text{g N}/\text{m}^3$ . De store variationer fra målestation til målestation viser tydeligt, at udviklingstendenserne primært er bestemt af de lokale for-

hold, herunder navnlig landbrugspraksis i området. En generel nedgang i koncentrationsniveauet kunne ellers forventes ud fra specielt de danske, men også de europæiske emissionsopgørelser for ammoniak. Fra 1989 til 1996 er emissionen ifølge de officielle danske emissionsopgørelser faldet med ca. 13% i Danmark, og for resten af Europa viser EMEP's emissionsopgørelse et tilsvarende fald på ca. 15% (Mylona 1996).

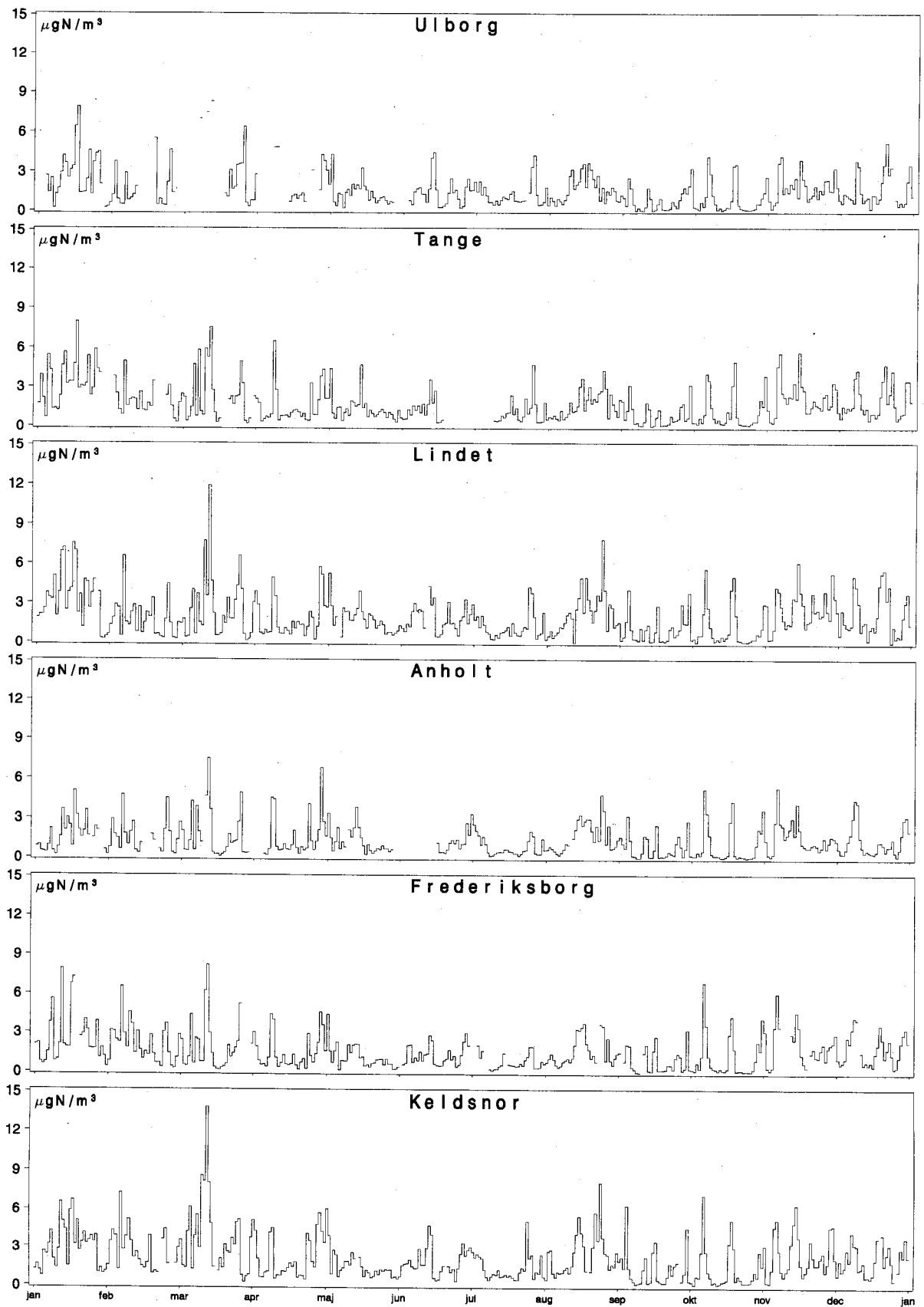


Figur 2.4 Årsmiddelværdierne af koncentrationerne af ammoniak (●), partikelbundet ammonium (▲) og sum-nitrat (◆) på målestationerne på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor.

### Døgnmiddelværdier

#### 2.1.2 Partikulært bundet ammonium

Ammoniak omdannes i atmosfæren til forskellige partikelbundne ammoniumsalte. Døgnværdierne for luftens indhold af partikelbundet ammonium ses i Figur 2.5. I modsætning til resultaterne for ammoniak, som er kilden til ammonium, viser døgnmiddelværdierne en tydelig korrelation mellem de seks aktive hovedstationer; dvs. episoder med høje døgnmiddelværdier falder i reglen samtidigt på alle stationerne. Koncentrationsniveauerne ligger også på samme niveau for de forskellige målestationer. Årsagen til denne jævne geografiske fordeling af døgnværdierne er, at størstedelen af det målte ammonium skyldes transport til Danmark fra Centraleuropa (Hovmand et al. 1993; Skov et al. 1994) og under transporten udjævnes koncentrationsforskellene som følge af luftmassernes opblanding.



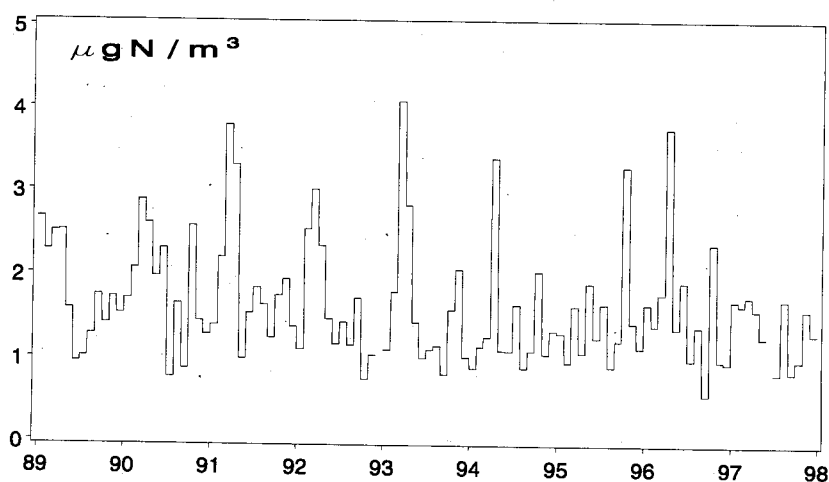
Figur 2.5 Døgnmiddelværdier af partikulært bundet ammonium på de seks aktive hovedstationer i 1997.

### Koncentrationsniveauer

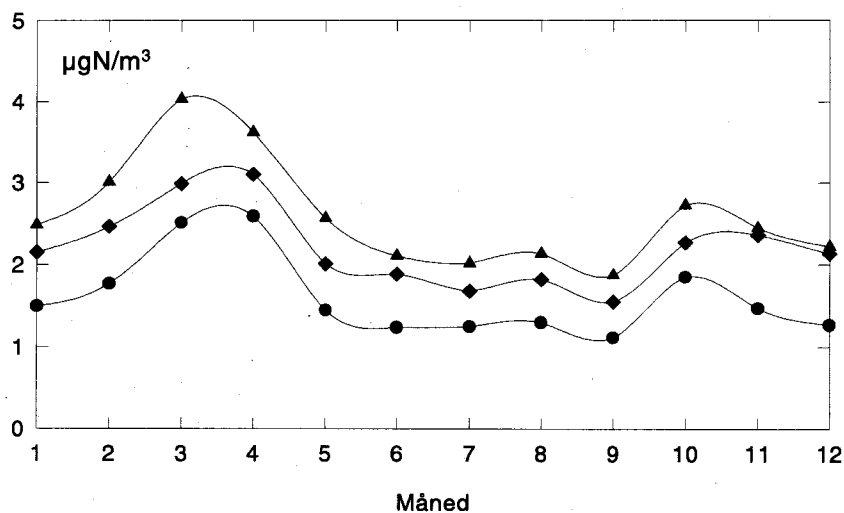
Den jævne geografiske fordeling af koncentrationerne af partikulært ammonium fremgår naturligvis ligeledes af årsmiddelværdierne og 98%-fraktilerne for de seks hovedstationer. Årsmiddelværdierne varierer kun mellem 1,35 og 2,15  $\mu\text{g N}/\text{m}^3$  og 98%-fraktilen mellem 4,76 og 6,67  $\mu\text{g N}/\text{m}^3$  (se Tabel 2.1). På trods af den jævne geografiske fordeling observeres en syd-nord-gående gradient i årsmiddelværdierne med højest koncentration på den sydligste målestation ved Keldsnor (2,15  $\mu\text{g N}/\text{m}^3$ ) og lavest koncentration på den nordligste målestation på Anholt (1,35  $\mu\text{g N}/\text{m}^3$ ). Dette afspejler indflydelsen fra de store områder med høje ammoniakemissioner i Centraleuropa (Mylona 1996).

### Sæsonvariation

Et eksempel på sæsonvariationen af koncentrationerne af partikelbundet ammonium ses på Figur 2.6, hvor månedsmiddelværdierne for Anholt er vist for perioden 1989-1997. Månedsmiddelværdierne af luftens indhold af partikulært bundet ammonium viser for de første seks år en sæsonvariation med maksimum i det tidlige forår. Dette ses tydeligst, når gennemsnittet af månedsmiddelværdierne beregnes for perioden 1989-1997 (se Figur 2.7). På figuren ses endvidere, at partikulært bundet ammonium har et lokalt maksimum i oktober. Årsagen er sæsonvariationen i emissionerne af ammoniak i Centraleuropa, der er kilde til dannelse af partikulært ammonium, som transporteres til Danmark. En anden vigtig faktor er, at omdannelsen af ammoniak til ammonium er associeret med tilstedeværelsen af sure partikler. Navnlig de sulfatholdige partikler, som stammer fra forbrændingsprocesser, spiller en vigtig rolle. De høje månedsmiddelværdier af partikulært ammonium korrelerer således med høje månedsmiddelværdier af partikulært bundet sulfat (se Skov et al. 1996). Endvidere har de meteorologiske forhold stor betydning, idet de høje koncentrationer af partikulært ammonium er forbundet med transport af luftmasser fra Centraleuropa til Danmark.



Figur 2.6 Månedsmiddelværdier af koncentrationen af partikulært ammonium på Anholt fra 1989 til 1997.



Figur 2.7 Gennemsnit af månedsmiddelværdier af partikulært bundet ammonium for perioden 1989-1997 beregnet ud fra målinger på Anholt (●), ved Tange (◆) og ved Keldsnor (▲).

### År til år variation

Årsmiddelværdierne for perioden 1989-1997 af partikulært ammonium for målestationerne på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor vises i Figur 2.4. På de seks aktive målestationer (data for Lindet, Frederiksborg og Ulborg er ikke vist) observeres stort set samme udvikling i perioden fra 1989-1997. Generelt er luftens indhold af partikulært ammonium faldet i løbet af perioden. Variationen fra år til år afhænger selvfølgelig af de meteorologiske forhold, men det observerede fald i årsmiddelværdierne for ammonium følger faldet, som er estimeret i EMEP's emissionsopgørelser for ammoniak i Centraleuropa. Emissionen af ammoniak for Holland og Tyskland er således ifølge opgørelserne faldet med ca. 25% over perioden 1989 til 1994 (Mylona 1996). Selv om faldet i årsmiddelværdierne kan forklares ved de faldende emissioner af ammoniak, skal det understreges, at år til år variationerne er store, og at yderligere data er påkrævet for med sikkerhed at kunne bestemme tendenser i luftens indhold af partikulært ammonium, og dermed kunne dokumentere det tilsyneladende fald i niveauer over perioden.

### Koncentrationsniveauer

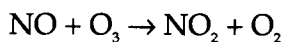
#### 2.1.3 Kvælstofdioxid

Kvælstofdioxid er den kvælstofforbindelse man finder i de højeste koncentrationer i Danmark, men den bidrager kun lidt til kvælstofbelastningen af havområder, da den ikke er vandopløselig. Til gengæld er dens deposition til vegetation over land vigtig. I 1997 blev kvælstofdioxid målt på Anholt og ved Ulborg. Døgnmiddelværdierne viser i store træk det samme tidslige mønster på de to stationer, ligesom koncentrationerne ligger på samme niveau (se Figur 2.8). De sammenlignelige koncentrationsniveauer fremgår naturligvis tilsvarende af årsmiddelværdierne og 98%-fraktilen for de to stationer (se Tabel 2.1).

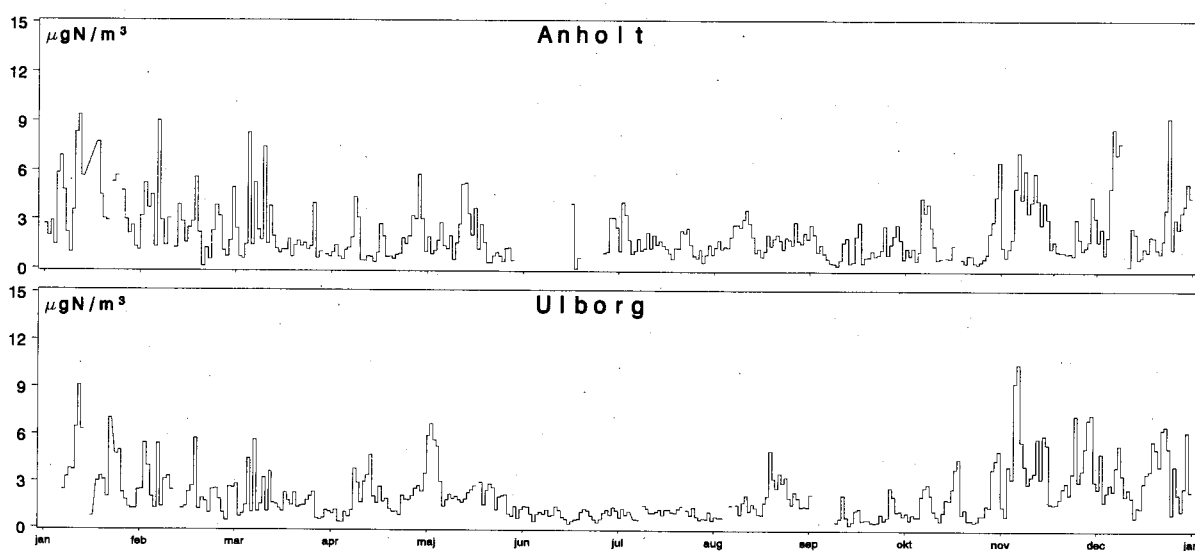
### Sæsonvariation og årsager hertil

Månedsmiddelkoncentrationerne af kvælstofdioxid i perioden 1989-1997 viser, at koncentrationen er højest i vinterhalvåret og lavest i sommerhalvåret (se Figurene 2.9 og 2.10). Der er flere årsager hertil, hvoraf den vigtigste er sæsonvariationen af emissionerne af kvælstofdioxid. Kvælstofoxider ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) emitteres fra forbræn-

dingsprocesser, hvor luftens fri kvælstof ( $N_2$ ) oxideres ved høje temperaturer. Typisk udsendes 90-95% af  $NO_x$  i form af kvælstofmonoxid (NO) og kun 5-10% som kvælstofdioxid ( $NO_2$ ). Imidlertid reagerer kvælstofmonoxid meget hurtigt med ozon (se beskrivelsen i Ellermann et al. 1996):

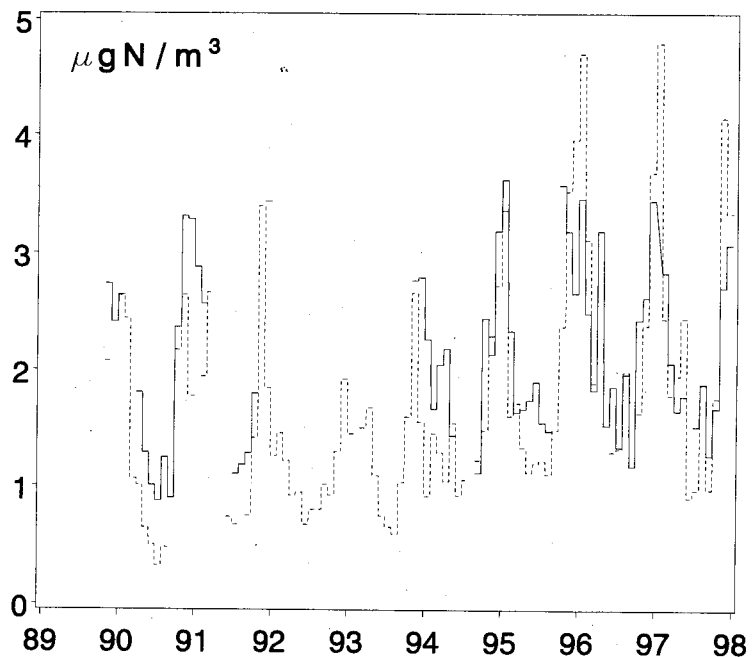


Dannelsen af kvælstofdioxid via denne reaktion afhænger derfor af ozonkoncentrationen, men selv om vinteren (ozonkoncentrationen er lavest her) er der i baggrundsområder oftest tilstrækkelig ozon til stede, således at ozon ikke er den begrænsende faktor for kvælstofdioxid dannelse. Den observerede sæsonvariation afspejler derfor primært de høje emissioner af kvælstofoxider om vinteren i fyringssæsonen.



Figur 2.8 Døgnmiddelværdier af koncentrationen af kvælstofdioxid på målestationerne på Anholt og ved Ulborg i 1997.

Kvælstofdioxid omdannes fotokemisk til salpetersyre ( $HNO_3$ ) i atmosfæren. Denne proces er naturligvis hurtigst om sommeren, hvor solindstrålingen er størst. Derfor langtransporteres kvælstofdioxid i større grad om vinteren end om sommeren, hvor levetiden af kvælstofdioxid i atmosfæren er kortest. Den observerede sæsonvariation afspejler dog også variationen i den vertikale opblanding af den nederste del af atmosfæren. Den såkaldte blandingshøjde udtrykker den højde, hvortil forureningen hurtigt opblandes (typisk indenfor 20 til 40 minutter). Blandingshøjden afhænger bl.a. af solens opvarmning af jordoverfladen og er derfor gennemgående væsentlig større om sommeren end om vinteren. Om vinteren vil lokale forureningsudslip derfor i større udstrækning ophobes tæt ved jordoverfladen, hvilket bl.a. kan føre til højere koncentrationer af kvælstofoxider sammenlignet med sommersituationen.



Figur 2.9 Månedsmiddelkoncentrationer af kvælstofdioxid på Anholt (---) og Ulborg (—) fra 1989 til 1997.

År til år variation

Datamaterialet for kvælstofdioxid på målestationerne på Anholt og ved Ulborg er begrænset. Derfor er det på nuværende tidspunkt ikke muligt at vurdere den tidslige udvikling.

Døgnmiddelværdier

#### 2.1.4 Sum-nitrat

Sum-nitrat er som nævnt defineret som summen af salpetersyre på gasfase og nitrat på partikelform. Hovedparten af sum-nitrat udgøres dog af partikulært bundet nitrat, således at de tidslige variationer og koncentrationsniveauer primært afspejler forholdene for partikulært nitrat. Døgnmiddelværdierne af sum-nitrat i 1997 vises i Figur 2.10 for de seks aktive hovedstationer. En ensartet tidslig variation og ens koncentrationsniveauer kan observeres, hvilket indikerer en jævn fordeling af sum-nitrat i det danske baggrundsområde. Ved sammenligning af døgnmiddelværdier af partikulært ammonium med de tilsvarende værdier for sum-nitrat ses den samme tidslige variation. Baggrunden er, at den målte sum-nitrat og den partikulært bundne ammonium er knyttet til partikler i de samme luftmasser. Den jævne fordeling af sum-nitrat i Danmark skyldes derfor, som for partikulært ammonium, at den målte sum-nitrat stammer fra langtransport fra de store emissionsområder i Centraleuropa. For koncentrationsniveauerne af sum-nitrat ses en gradient gående fra syd mod nord. Således observeres den højeste årsmiddelværdi for døgnmålingerne på målestationen ved Keldsnor ( $1,20 \mu\text{g N}/\text{m}^3$ ) og den laveste på målestationen ved Ulborg ( $0,83 \mu\text{g N}/\text{m}^3$ ); se Tabel 2.1.

Sæsonvariationer

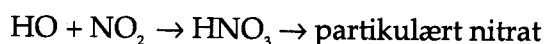
For sum-nitrat observeres maksimumkoncentrationen i det tidlige forår og et lokalt maksimum i oktober (se Figur 2.11 og 2.12); lignende mønster som observeret for partikulært bundet ammonium. Dette er også forventeligt på basis af det tidslige sammenfald mellem



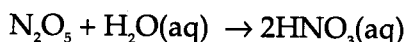
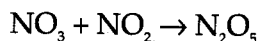
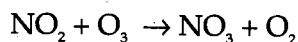
døgnmiddelværdierne (se Figurerne 2.4 og 2.10). Sum-nitrat består hovedsageligt af partikulært nitrat, og sæsonvariationen af luftens indhold af sum-nitrat beror derfor primært på variationen i dannelsen af nitratholdige partikler og langtransport af disse fra Central-europa til Danmark.

#### Dannelse

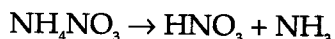
Dannelse af nitratholdige partikler afhænger bl.a. af luftens indhold af salpetersyre, som er kilde til produktion af partikulært nitrat. Salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ ) dannes ved reaktion mellem hydroxylradikalet ( $\text{HO}\bullet$ ) og kvælstofdioxid ( $\text{NO}_2$ ), hvorefter der via forskellige kemiske processer kan dannes partikulært nitrat (se fx Ellermann et al. 1996):



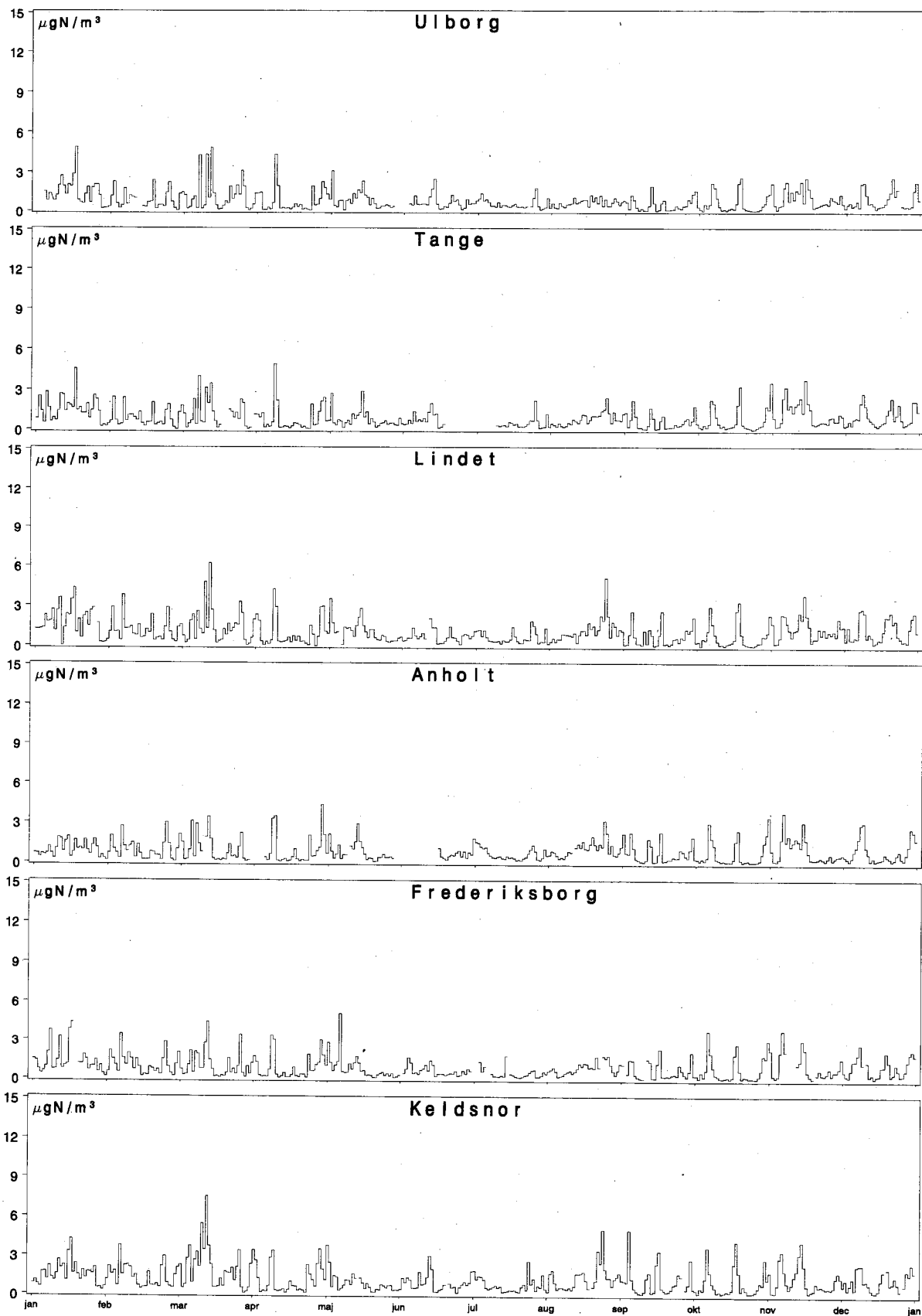
For at dannelsen af salpetersyre kan være høj, kræves tilstedeværelse af væsentlige koncentrationer af både hydroxylradikalet og kvælstofdioxid. Hydroxylradikalet dannes i atmosfæren ved tilstedeværelse af sollys, mens kvælstofdioxid har maksimumkoncentration i vinterhalvåret, primært som følge af emissionerne (se afsnit 2.1.3). En mulig forklaring på sæsonvariationerne er derfor, at dannelsen af salpetersyre er høj i det sene efterår og tidlige forår, mens der endnu er en tilstrækkelig solindstråling og kvælstofdioxidkoncentrationen er høj. Reaktionen mellem hydroxylradikalet og kvælstofdioxid er den vigtigste kilde til dannelse af salpetersyre i atmosfæren, men det er imidlertid ikke den eneste kilde. Om natten kan salpetersyre også dannes via følgende reaktioner:



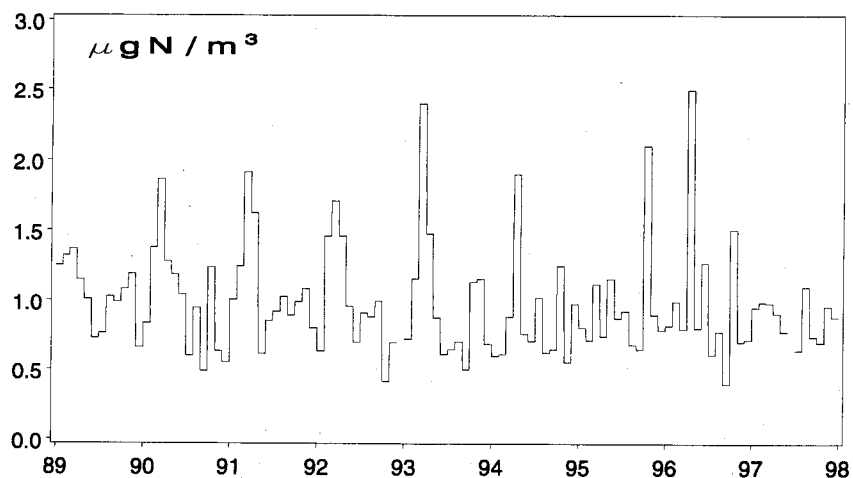
Betegnelsen (aq) henfører til, at vandmolekylerne er på væskeform fx i form af skydråber. Ud over de forskellige kilder til dannelse af salpetersyre og partikulært nitrat spiller depositions- og transportprocesser også en vigtig rolle. En klarlægning af årsagerne bag sæsonvariationerne må derfor inkludere detaljerede modelberegninger. Endelig er en vigtig kilde til  $\text{HNO}_3$  fordampning fra nitratholdige partikler fx:



hvor ammoniumnitrat fordamper til salpetersyre og ammoniak i gasfase.



Figur 2.10 Døgnmiddelværdier af sum-nitrat på de seks aktive hovedstationer i 1997.



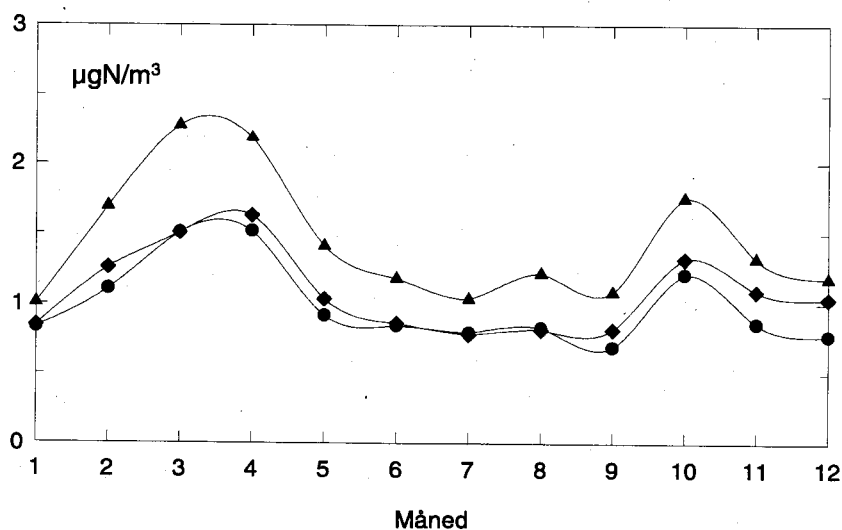
Figur 2.11 Månedsmiddelværdier af sum-nitrat på Anholt fra 1989 til 1997.

### År til år variation

År til år variationen af årsmiddelværdierne af sum-nitrat er vist i Figur 2.4 for hovedstationerne på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor. Der er generelt et fald i sum-nitrat på alle stationerne over perioden, dog er år til år variationerne på nogle stationer (bl.a. Ulborg) lige så store som udviklingen over hele perioden.

### Fald i emissionerne

Det svage fald i årsmiddelværdierne af sum-nitrat blev i 1996 kædet sammen med faldet i de europæiske emissioner af kvælstofoxider, der er kilde til dannelse af sum-nitrat (se Skov et al. 1996). Ifølge EMEP's emissionsopgørelser er Europas emission af kvælstofoxider faldet med ca. 20% for perioden fra 1989 til 1995, mens emissionen i Danmark er stort set uforandret. Dog ses en ca. 15% højere emission i Danmark i 1991 (Mylona 1996). Dette fald er muligvis slået igennem på målingerne.



Figur 2.12 Gennemsnit af månedsmiddelværdier af sum-nitrat for perioden 1989-1997 beregnet ud fra målinger på Anholt (●), ved Tange (◆) og ved Keldsnor (▲).

## 2.2 Tørdeposition

### *Tørdepositionsmodul*

Måling af tørdeposition med de i dag kendte målemetoder er vanskeligt og ressourcetrækkende. Derfor er det for nuværende ikke muligt at bestemme tørdepositionen af kvælstofforbindelserne eksperimentelt i forbindelse med Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram. Tørdepositionen af kvælstofforbindelserne beregnes derfor vha. ACDEP-modellens tørdepositionsmodul (se fx Ellermann et al. 1996, eller en mere teknisk beskrivelse i Asman et al. 1994 eller Hertel et al. 1995). Ved disse beregninger anvendes de målte luftkoncentrationer (se afsnit 2.1) og meteorologiske data fra en mast på Sprogø (stillet til rådighed af A/S Storebæltsforbindelsen via S. Larsen, Afd. for Vindenergi og Atmosfærefysik, Risø). Dette adskiller disse beregninger fra de i Kapitel 3 præsenterede modelberegninger, hvor udgangspunktet er beregninger af transport og kemisk omdannelse på baggrund af emissionsopgørelser og simulering af de fysiske og kemiske processer i atmosfæren.

### *Antagelser*

Tørdepositionen af kvælstof er baseret på beregnede værdier som ikke er verificeret med målinger. Derfor skal resultaterne præsenteret i dette afsnit tages med stort forbehold. Tørdepositionen af sum-nitrat beregnes, som om det kun bestod af partikulært nitrat. Dette medfører en underestimering af tørdepositionen, idet salpetersyre har en væsentligt større tørdepositions-hastighed end partikulært nitrat (se Ellermann et al. 1996, Kapitel 3). Salpetersyre anslås til at udgøre mindre end 17% af sum-nitrat, men da tørdepositions-hastigheden af salpetersyre kan være mange gange højere end tørdepositions-hastigheden for partikulært nitrat (afhængig af partikelstørrelse), kan tørdepositionen af sum-nitrat være betydeligt underestimeret. Alt i alt skal den beregnede tørdeposition af kvælstof derfor betragtes som det bedste estimat, der kan gives på basis af de foreliggende målinger.

### **2.2.1 Tørdeposition på Anholt**

#### *Månedlig tørdeposition*

Tabel 2.2 viser den månedlige tørdeposition i 1997 og den årlige tørdeposition på Anholt fordelt på de forskellige kvælstofforbindelser. Beregningerne er foretaget med depositions-hastigheder, der repræsenterer havområder. Model beregninger har vist, at koncentrationerne målt på Anholt er repræsentative for en stor del af Kattegat; det er derfor antaget, at det også gælder for den i Tabel 2.2 viste tørdeposition.

Tabel 2.2 Den månedlige tørdeposition af ammoniak, ammonium, sum-nitrat og det samlede kvælstofdeposition på Anholt i 1997. Kvælstofdioxiddepositionen er ikke medtaget, da den er forsvindende lille over vand. Enhed kg N/km<sup>2</sup>.

	Ammoniak	Ammonium	Sum-nitrat	Tørdeposition
Januar	1	2	1	4
Februar	2	2	1	5
Marts	8	2	1	11
April	6	2	1	9
Maj	4	2	1	7
Juni	5	2	1	8
Juli	4	1	1	6
August	10	2	1	13
September	8	1	1	10
Oktober	3	1	1	5
November	1	2	1	4
December	1	2	1	4
<b>Sum</b>	<b>53</b>	<b>21</b>	<b>12</b>	<b>86</b>

#### Tørdeposition af kvælstof

Den årlige tørdeposition på Anholt er beregnet til 86 kg N/(km<sup>2</sup> år) i 1997, dette svarer til 14% af den samlede kvælstofdeposition på Anholt (se afsnit 2.4).

#### Fordeling

Ammoniak og partikulært ammonium bidrager tilsammen med 84% og sum-nitrat med 16% af tørdepositionen.

#### 2.2.2 Tørdeposition ved Ulborg

#### Tørdeposition over land

Over land er tørdepositionen betydeligt større end over hav, dels fordi ruheden er større her, dels fordi kvælstofdioxid har betydelig deposition her, og endelig fordi bidraget fra lokale ammoniakklender også er stort. I Tabel 2.3 er vist de månedlige tørdepositionsregninger baseret på koncentrationsmålingerne ved Ulborg. Tørdepositionen er ved Ulborg beregnet til 895 kg N/km<sup>2</sup>, og det er mere end 10 gange større end til Kattegat.

Tabel 2.3 Den månedlige tørdeposition af ammoniak, ammonium, kvælstofdioxid, sum-nitrat og den samlede kvælstof tørdeposition ved Ulborg i 1997. Enhed kg N/km<sup>2</sup>.

	Ammoniak	Ammonium	*Kvælstofdioxid	Sum-nitrat	Tørdeposition
Januar	13	9	74	5	101
Februar	8	5	36	3	52
Marts	24	10	28	4	66
April	51	7	30	3	91
Maj	33	4	39	3	79
Juni	29	5	14	2	50
Juli	55	4	15	2	76
August	83	5	29	2	119
September	23	2	15	2	42
Oktober	23	3	29	2	57
November	17	6	67	3	93
December	8	5	53	3	69
<b>Sum</b>	<b>367</b>	<b>65</b>	<b>429</b>	<b>34</b>	<b>895</b>

\*Der er meget store usikkerheder for kvælstofdioxiddepositionen og værdierne er sandsynligvis for høje, se tekst.

## Fordeling

Ammoniak og ammonium bidrager tilsammen med 48% af tørdepositionen af kvælstof ved Ulborg og kvælstofdioxid og sum-nitrat bidrager tilsammen med de resterende 52% af kvælstofbelastningen.

## Depositionen af kvælstofdioxid er overestimeret

Kvælstofdioxid er den dominerende forbindelse for tørdepositionen over land. Tørdepositionen foregår hovedsageligt til vegetation igennem stomataåbningen i planterne (Asman et al. 1994). Derfor er det forventeligt, at der er en stærk årstidsvariation i overfladeruheden for kvælstofdioxid, dvs. for hvor hurtigt kvælstofdioxid fjernes fra atmosfæren ved deposition under konstante meteorologiske forhold og ved samme koncentration (Asman et al. 1994). Således er depositions- og vintertiden langsommest om vinteren og hurtigst om sommeren. En årstidsvariation i overflademodstanden er ikke implementeret i modellen for nærværende, og tørdepositionen må derfor antages at være overestimeret om vinteren, hvor koncentrationen samtidig er størst.

## 2.3 Våddeposition

### Måling af våddeposition

Våddeposition af kvælstofforbindelser er i 1997 målt på seks aktive hovedstationer og på nedbørsstationen ved Pedersker. Den geografiske placering af målestationerne og landskabstyperne omkring målestationerne fremgår af Figur 1.1 og Tabel 1.1. Våddeposition af kvælstof bestemmes vha. bulkopsamlere, hvor nedbøren opsamles på halvmånedsbasis og efterfølgende analyseres for indholdet af nitrat og ammonium (se Ellermann et al. 1996). I Tabel 2.4 angives den månedlige våddeposition af kvælstof, og i Tabel 2.5 angives den totale årlige våddeposition af kvælstof samt bidraget til våddeposition fra ammonium og nitrat. Til sammenligning vises i Tabel 2.5 de årlige nedbørsmængder.

### Estimering af manglende værdier

Det kan ofte være vanskeligt at opnå en fuldstændig tidsserie af måling af våddeposition ved hjælp af bulkopsamlere. Et af de største problemer er uønsket forurening af nedbørsprøverne med fugleklatter, insekter m.m., hvilket fx har været årsagen til de mangelfulde våddepositionsdata for Pedersker i maj 1997 og tilsvarende i august for Ulborg. Uregelmæssig skiftning af nedbørsopsamlere kan desværre også være et problem. I de tilfælde, hvor det er fundet fagligt forsvarligt, er de manglende værdier udfyldt ved skøn.

### Kriterier

Kriterierne for, hvornår målingerne er repræsentative, er følgende:

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

Hvis den ene halvmånedsværdi mangler, estimeres den månedlige våddeposition ud fra den månedlige nedbørsmængde og ud fra koncentrationen i den foregående halvmånedsværdi.

Tabel 2.4 Den månedlige våddeposition i 1997 af kvælstof på de seks aktive hovedstationer og på nedbørsstationen ved Pedersker. Enhederne er kg N/km<sup>2</sup>.

	Lindet	Tange	Keld- snor	Ulborg	Anholt	Frederiks- borg	Peder- sker
Januar	38,4	27,7	11,2	24,5	26,7	16,5	49,0
Februar	116,3	47,0	57,9	112,9	53,9	72,4	39,7
Marts	99,1	48,4	55,6	63,0	34,1	50,6	30,3
April	70,2	79,3	43,3	57,7	45,0	60,1	60,5
Maj	90,1	141,4	94,1	62,6	66,9	56,3	*115,6
Juni	81,1	60,8	29,1	38,0	58,8	117,4	24,8
Juli	111,0	88,3	87,9	55,2	34,8	49,0	32,8
August	166,6	72,5	87,4	*129,0	62,4	77,4	15,4
September	80,7	74,9	5,5	60,2	37,3	41,9	184,3
Oktober	52,9	84,0	76,6	49,6	34,7	65,3	71,2
November	61,5	66,8	52,9	83,2	42,9	49,9	51,0
December	74,2	62,2	39,6	50,7	60,3	49,1	62,5
Årligt	1041,8	853,2	583,8	786,7	557,7	705,9	737,1

\* Estimeret månedsværdi ud fra nedbørsmængde og koncentrationen i den foregående halvmåned.

#### Geografisk og tidslig variation

Der observeres store forskelle i mængden af våddeponeret kvælstof fra målestation til målestation. Dette gælder navnlig, når der er tale om månedlig våddeposition (se Tabellerne 2.4 og 2.5), idet nedbørsmængden er den væsentligste faktor for bestemmelse af våddepositionsmængden. Nedbøren varierer kraftigt både tidsligt og geografisk. Det generelle billede er, at jo mere nedbør, der falder, jo større er våddepositionsmængden. Der er dog ikke direkte proportionalitet mellem nedbørsmængden og våddepositionsmængden, da sidstnævnte også afhænger af, hvor meget kvælstof, der bliver optaget i sky- og regndråberne (hvor optaget i skydråber dog er den vigtigste proces). Optagelsen af kvælstof er dels bestemt af gasfasens indhold af ammoniak, salpetersyre og partikelbundet ammonium og nitrat, dels af intensiteten og varigheden af nedbøren. For de stærkt vandopløselige kemiske forbindelser (fx salpetersyre og ammoniak) observeres typisk højest våddeposition i begyndelsen af en nedbørsepisode, hvorefter våddepositionsmængden aftager efterhånden som luften "renses" for de pågældende kemiske forbindelser (Asman og Jensen, 1994).

#### Niveauer

Våddepositionen er stort set ligeligt fordelt mellem ammonium og nitrat (se Tabel 2.5). Endvidere er våddepositionen af ammonium lavere på målestationerne ved kysten end på målestationerne placeret inde i landet. For Anholt, Keldsnor og Pedersker måles en våddeposition af ammonium på 258-428 kg N/km<sup>2</sup>, mens der på stationerne Frederiksborg, Lindet og Ulborg måles 380-634 kg N/km<sup>2</sup>. Årsagen er formentlig, dels at stationerne ved kysten udsættes for mindre nedbør, dels at kyststationerne ikke påvirkes af de lokale landbrug i samme grad som landstationerne. Samme mønster observeres ikke for våddepositionen af nitrat, der i 1997 ligger på 266-406 kg N/km<sup>2</sup>.

Tabel 2.5 Årlig våddeposition i 1997 af ammonium og nitrat på de 6 hovedstationer samt på nedbørsstationen ved Pedersker. Endvidere angives den totale mængde våddeponeret kvælstof og den årlige nedbørsmængde.

	Ammonium kg N/km <sup>2</sup>	Nitrat kg N/km <sup>2</sup>	Totalmængde kg N/km <sup>2</sup>	Nedbør mm
Anholt	258	298	556	426
Frederiksborg	380	325	705	588
Keldsnor	375	266	641	521
Lindet	634	406	1040	700
Pedersker	428	309	737	429
Tange	542	311	853	594
Ulborg	411	374	785	716

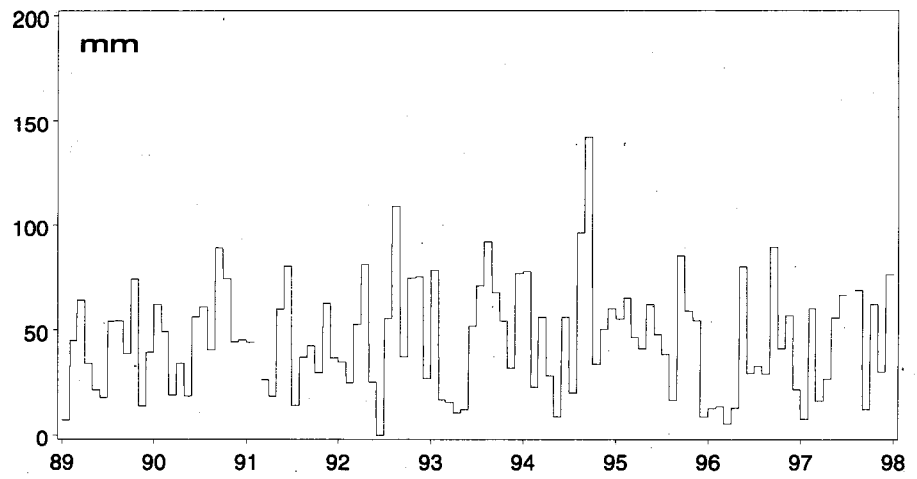
#### *Sæsonvariation*

Mængden af nedbør på en given lokalitet udviser ingen udpræget sæsonvariation (se Figur 2.13), og da nedbørsmængden er den væsentligste faktor for våddepositions-mængden, observeres heller ingen sæsonvariation for ammonium og nitrat (se Figurerne 2.14 og 2.15). Til gengæld ses et tidsligt sammenfald mellem nedbørsmængden og våddepositionen af ammonium og nitrat.

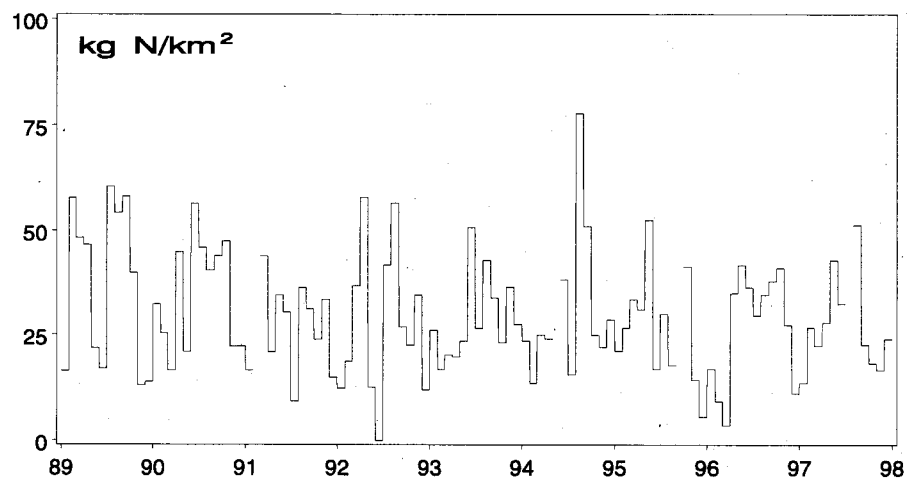
#### *Faldende våddeposition*

Nedbørsmængdens indflydelse på våddepositionen fremgår ligeledes af den tidlige udvikling i den årlige våddeposition af ammonium og nitrat. Af Figur 2.16 ses, at ændringerne i den årlige våddeposition i nogen grad følger mønsteret for ændringerne i den årlige nedbørsmængde. En lang række andre faktorer spiller dog, som allerede nævnt, også en vigtig rolle. For perioden 1989-1997 observeres en tendens til faldende våddeposition af såvel ammonium som nitrat på trods af, at nedbørsmængden stort set er uændret. De faldende våddepositions-mængder hænger formentlig sammen med aftagende emissioner af kvælstof i Europa (se afsnit 2.1). Denne konklusion skal dog tages med forbehold, dels fordi der kun foreligger målinger for en relativt begrænset årrække, dels fordi variationerne fra et år til det næste kan være af samme størrelsesorden som de observerede ændringer igennem hele perioden fra 1989-1997.

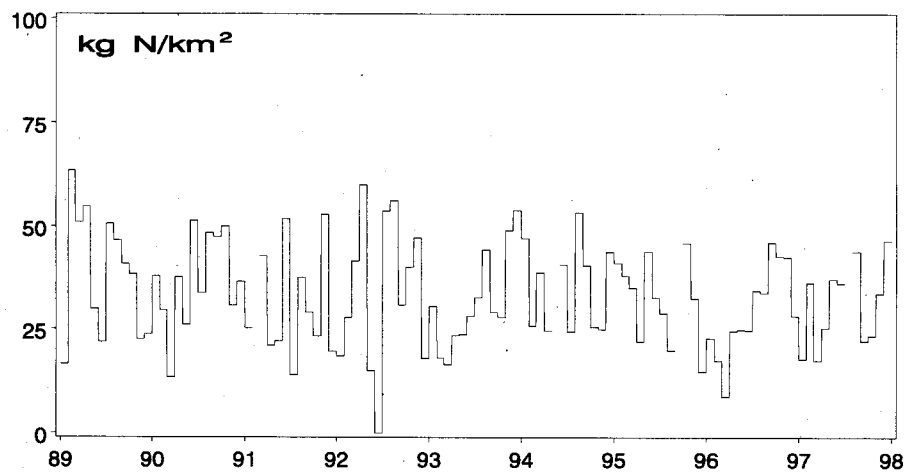




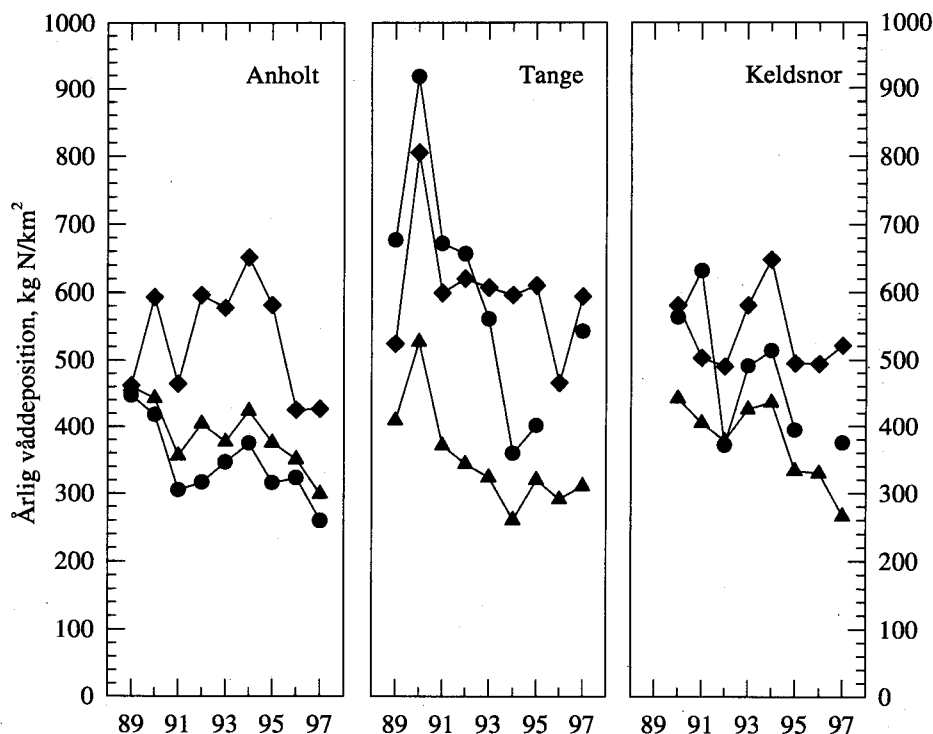
Figur 2.13 Månedlig nedbørsmængde på Anholt i perioden 1989 til 1997.



Figur 2.14 Månedlig våddeposition af ammonium på Anholt i perioden 1989 til 1997.



Figur 2.15 Månedlig våddeposition af nitrat på Anholt i perioden 1989 til 1997.



Figur 2.16 Den årlige våddeposition af ammonium (•) og nitrat (▲) og den årlige nedbørsmængde (◆) på målestationerne på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor i perioden 1989-1997.

## 2.4 Samlet kvælstofdeposition

*Beregninger er ikke valideret*

På basis af målte og estimerede tørdepositioner kan den samlede kvælstofdeposition beregnes. Det er igen vigtigt at pointere, at tørdepositionsregningerne ikke er valideret mod målinger og derfor er behæftet med stor usikkerhed.

*Deposition til havområder og til landområder*

### 2.4.1 Samlede kvælstof deposition

Tabel 2.6 viser den samlede kvælstof deposition baseret på målingerne på Anholt og ved Ulborg. I tørdepositionsregningerne er der regnet med havoverflade på Anholt og landoverflade ved Ulborg. Resultaterne repræsenterer derfor den atmosfæriske kvælstofbelastning henholdsvis til et havområde og til et landområde.

Tabel 2.6 Samlede kvælstofdepositioner (kg N/km<sup>2</sup>) til en hav- og en landoverflade. Depositionerne er fremkommet ud fra målt våddeposition og beregnet tørdeposition. Sidstnævnte baseret på målinger fra målestationerne hhv. på Anholt og ved Ulborg og beregnede tørdepositionshastigheder for hhv. hav- og landoverflader.

	Anholt	Ulborg
Januar	31	125
Februar	60	165
Marts	46	130
April	54	149
Maj	74	141
Juni	66	88
Juli	41	130
August	76	248
September	47	102
Oktober	41	106
November	48	176
December	64	120
<b>1997</b>	<b>648</b>	<b>1680</b>

#### Større deposition over land

Der ses en næsten tre gange højere kvælstofbelastning over land end over hav. Dette skyldes flere forskellige faktorer, dels en generelt større nedbørsmængde over land, dels at tørdepositionshastigheden generelt er større over land og endelig at koncentrationen af ammoniak generelt er højere over land pga. af lokale kilder. Igen skal det pointeres, at tørdepositionen af kvælstofdioxid til land højst sandsynligt er overestimeret i de foretagne beregninger.

#### Kilder

Ammoniak og ammonium kommer hovedsageligt fra landbrug, hvorimod resten (kvælstofdioxid og sum-nitrat) kommer fra forbrændingsprocesser (primært fossilt brændstof). På basis af denne viden er det muligt at opgøre, hvor meget kilderne bidrager med. Ved at sammenholde Tabel 2.2 og Tabel 2.6 fremgår det, at 52% af kvælstofdepositionen til Kattegat stammer fra landbrug og 48% fra afbrænding af fossilt brændstof. Tilsvarende viser resultaterne, at over land stammer halvdelen af kvælstofdepositionen fra landbrugs-kilder og halvdelen fra afbrænding af fossilt brændstof.



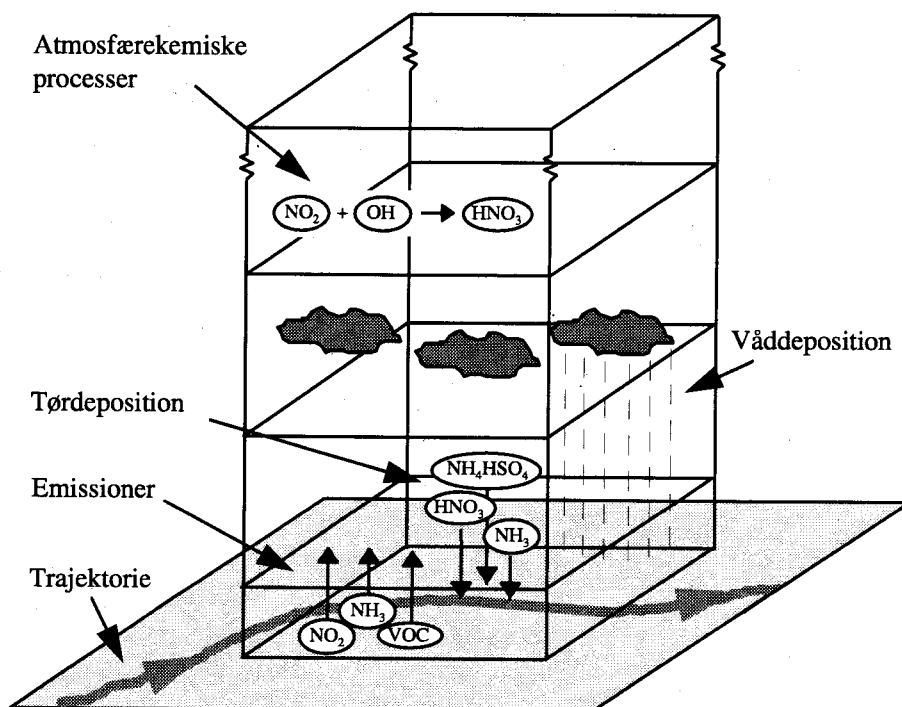
## 3 Modelresultater

I dette kapitel præsenteres og diskuteres modelberegninger af luftkoncentrationer og depositioner af kvælstofforbindelser til de Indre Danske Farvande. Ligesom de fire foregående år, er beregningerne foretaget med ACDEP-modellen (Atmospheric Chemistry and Deposition) (Hertel et al. 1995), som er en transport-kemi model, der dækker hele Europa. Modellens opbygning og den anvendte beregningsprocedure er beskrevet på dansk i Ellermann et al. (1996). Beregningsproceduren er imidlertid ændret noget i forbindelse med beregningerne for 1997. I det foreliggende kapitel gives en kortfattet gennemgang af modellen samt en beskrivelse af de ændringer, der er foretaget siden beregningerne for 1996. I Skov et al. (1996) blev der præsenteret resultater af beregninger for perioden 1989 til 1995, Ellermann et al. (1997) indeholdt resultater for 1996, og i den foreliggende rapport præsenteres primært resultater for 1997. I forbindelse med revisionen af beregningsproceduren er beregninger for hele perioden 1989-96 blevet gentaget, og dele af dette datamateriale er præsenteret her. Resultaterne af beregningerne omfatter koncentrationer og depositioner for hovedfarvandene samt danske fjorde, vige og bugter. Endvidere er der som noget nyt præsenteret beregninger af depositioner til danske landoverflader. Den nye beregningsprocedure har gjort de hidtidige tests af modellen (Skov et al. 1996) uaktuelle, og derfor er der foretaget nye sammenligninger af modelresultater og målinger fra målestationer. Primært på grund af omfanget af det grafiske materiale, er disse sammenligninger samt en kvalitativ analyse af de observerede afvigelser præsenteret i et separat kapitel (Kapitel 4). En hjemmeside på internet for de præsenterede ACDEP-beregninger er under udarbejdelse. Når denne hjemmeside er klar, vil samtlige tabeller og figurer i de seneste overvågningsrapporter for atmosfæren kunne ses og downloades herfra.

### 3.1 Modelbeskrivelse

#### *Trajektoriemodel*

ACDEP er en trajektoriemodel, som beregner koncentrationer og depositioner af forskellige kemiske forbindelser på baggrund af fire døgn transport af luftpakker frem til et net af receptorpunkter. Nettet af receptorpunkter repræsenterer det område, hvortil koncentrationer og depositioner af de kemiske forbindelser ønskes beregnet. Transportvejen, en såkaldt trajektorie, beregnes baglæns ud fra vindhastighed og vindretning; dvs. fra et givet receptorpunkt og et givet ankomsttidspunkt regnes bagud til startpunktet fire døgn tidligere. Der tildeles begyndelseskoncentrationer til de forskellige stoffer i luftpakkerne, og herefter transporteres luftpakkerne forlæns fra startpunktet frem til receptorpunktet via den beregnede trajektorie. Under transporten modtager luftpakken emissioner fra de kilder, som passerer, og de enkelte kemiske forbindelser omdannes via kemiske reaktioner, spredes i vertikal retning, og fjernes fra luftpakken ved tør- og våddeposition. En principskitse af modellens opbygning er vist i Figur 3.1. Modellen har en vertikal udstrækning fra jordoverfladen og op til 2 km's højde, og den er inddelt i 10 vertikale lag.



Figur 3.1 Opbygning af ACDEP-modellen. Under transporten modtager luftpakken emissioner fra de kilder, som passeres, og stofferne omdannes kemisk, spredes i vertikal retning og afsættes ved tør- eller våddeposition.

### Kemiske forbindelser

De kemiske forbindelser i modellen er beskrevet ved den såkaldte Carbon-Bond Mechanism IV (CBM-IV), som omfatter 37 stoffer og ca. 80 reaktioner. CBM-IV skemaet (Gery et al. 1989) er primært udviklet til modellering af forureningsepisoder med ozon ( $O_3$ ), men indeholder samtidig en relativt detaljeret beskrivelse af kvælstofkemien. Princippet i CBM-IV er, at man inden for kulbrinterne lader en enkelt modelforbindelse repræsentere en gruppe af stoffer eller en reaktiv kemisk gruppe indeholdt i forskellige stoffer. Fordelen ved denne fremgangsmåde er naturligvis, at der spares beregningstid ved at begrænse antallet af kemiske forbindelser og reaktioner i modellen. Da CBM-IV oprindeligt ikke omfatter ammonium og ammoniak, er disse tilføjet til mekanismen.

Herefter er kvælstofforbindelserne i modellen repræsenteret ved ammoniak ( $NH_3$ ), ammoniumnitrat ( $NH_4NO_3$ ), ammoniumbisulfat ( $NH_4HSO_4$ ), ammoniumsulfat ( $(NH_4)_2SO_4$ ), kvælstofdioxid ( $NO_2$ ), kvælstofmonoxid ( $NO$ ), salpetersyre ( $HNO_3$ ), nitratraddikalet ( $NO_3$ ), dinitrogenpentoxid ( $N_2O_5$ ), salpetersyrling ( $HNO_2$ ), peroxysalpetersyre ( $HNO_4$ ), PAN (peroxyacetylnitrat ( $CH_3COO_2NO_2$ )), andre organiske nitrater end PAN, samt uorganiske nitrater forskellige fra ammoniumnitrat.

### Partikulært bundne forbindelser

Modellen indeholder ikke størrelsesfordelinger af partikler, og beskrivelsen af partikulært bundne forbindelser og heterogene reaktioner er derfor stærkt simplificeret (se bl.a. Vignati, Hertel 1996). Da

ammonium og ammoniak har stor betydning for kvælstofdepositionen til hav, er der udviklet en særlig rutine til behandling af disse forbindelser i modellen.

#### *Tør- og våddeposition*

Kemiske forbindelser fjernes fra modelsøjlen ved kemisk omdannelse, tørdeposition eller våddeposition. Våddepositionen omfatter både "in-cloud scavenging" (optag i skydråber) og "below-cloud scavenging" (optag i regndråber). Ved beregning af tørdeposition af partikulært bundet materiale antages det, at alt materiale er bundet til partikler med en diameter på 1 µm.

### **3.2 Beregningsprocedure**

#### *Meteorologiske data*

Til beregningerne er der anvendt meteorologiske data fra EMEP MSC-W (European Monitoring and Evaluation Programme, Meteorological Synthesizing Centre - West) ved Det Norske Meteorologiske Institut (DNMI); disse data er givet på 150 km x 150 km gitterfelter som dækker størstedelen af Europa. De meteorologiske data er venligst stillet til rådighed af Helge Styve, Hilde Sandnes og Egil Støre, DNMI. De meteorologiske data er fra EMEP's side leveret i et komprimeret format. Alligevel er der for de 9 år, for hvilke der nu er foretaget beregninger i forbindelse med overvågningsprogrammet, tale om en datamængde på næsten 900 Mb meteorologiske data.

#### *Nedbørsdata*

Ligesom for de tidligere års beregninger, er der foretaget en udglatning af nedbørsfelterne til et finere gitternet med henblik på at undgå ikke-fysiske gradienter som følge af den grove geografiske opløsning i nedbørsdata. Endvidere er EMEP's nedbørsfelter korrigeret ind efter de observerede månedlige nedbørsmængder fra målestationerne på Anholt, ved Keldsnor og ved Pedersker. EMEP's fordeling af nedbøren over måneden er bibeholdt ved denne korrektion.

#### *Begyndelseskonzentrationer*

I de tidligere beregninger med ACDEP anvendtes faste begyndelseskonzentrationer bestemt ved analyser af beregninger sammenlignet med måledata (Asman et al. 1994; Hertel et al. 1995). I beregningerne for 1997 er denne procedure ændret; begyndelseskonzentrationerne er nu bestemt ud fra interpolation af månedsmiddelkonzentrationer beregnet med DMU's Eulerske model DEM (Danish Eulerian Model) (Zlatev et al. 1992). DEM dækker hele EMEP-området, og beregnede månedsmiddelkonzentrationer foreligger for hele perioden 1989 til 1997 (se bl.a. Bastrup-Birk et al. 1997 samt Skjødt et al. 1998). DEM er en 2-dimensionel model, hvor atmosfæren i vertikal retning er repræsenteret af et lag fra jordoverfladen og op til toppen af grænselaget. Som tidligere nævnt har ACDEP 10 vertikale lag, og det er antaget, at DEM's resultater er repræsentative for lagene mellem jordoverfladen og grænselagets top. Det antages, at initialkonzentrationerne er spredt op til grænselagshøjden, som den var den foregående dag klokken 12. Over grænselaget er det antaget, at koncentrationerne er 1/10 af dem i grænselaget. Kvælstofdioxidkonzentrationen i vinterhalvåret har generelt vist sig at være ca. en faktor 2 overestimeret i DEM (Skjødt DMU 1998, personlig kommunikation). Dette er der korrigeret for i begyndelseskonzentrationerne til ACDEP.

### *Tidligere to modelversioner*

Tidligere har der været anvendt to versioner af modellen: den oprindelige 10-lags version samt en 2-lags version. Beregninger med 2-lags versionen af modellen er væsentligt hurtigere end beregninger med 10-lags versionen. I forbindelse med ændringen af initialiseringsproceduren er dette også ændret således, at de nye beregninger alle er foretaget med den oprindelige 10-lags version af modellen.

### *Emissionsdata*

ACDEP-modellen anvender emissioner af svovldioxid, ammoniak, kvælstofoxider og kulbrinter fordelt på gitterfelter som input-data til beregningerne. For Danmark og de nærmest omkringliggende områder er der anvendt en detaljeret emissionsopgørelse på 15 km x 15 km gitterfelter, og for det øvrige Europa anvendes EMEP's opgørelser på 150 km x 150 km gitterfelter (Mylona 1996). EMEP's emissionsdata er senest opdateret i 1998 (Mylona DNMI 1998, personlig information) for perioden 1985 til 1996, og disse data er venligst stillet til rådighed af Sophia Mylona, DNMI. De anvendte emissionsdata omfatter kun totale årlige emissioner til det aktuelle felt. For at fordele emissionerne over året og over døgnet er der anvendt enkle funktioner, som beskriver de typiske variationer i Europa. De anvendte emissionsopgørelser er oprindeligt udviklet til året 1990. Opgørelserne er opdateret til de enkelte beregningsår ved forholdsregning ud fra EMEP's emissionsopgørelser på landsbasis og ved at antage, at den geografiske fordeling er uændret siden 1985 (se Ellermann et al. 1996). Da EMEP's emissionsopgørelser ikke er færdige for 1997, er disse antaget uændret i forhold til 1996.

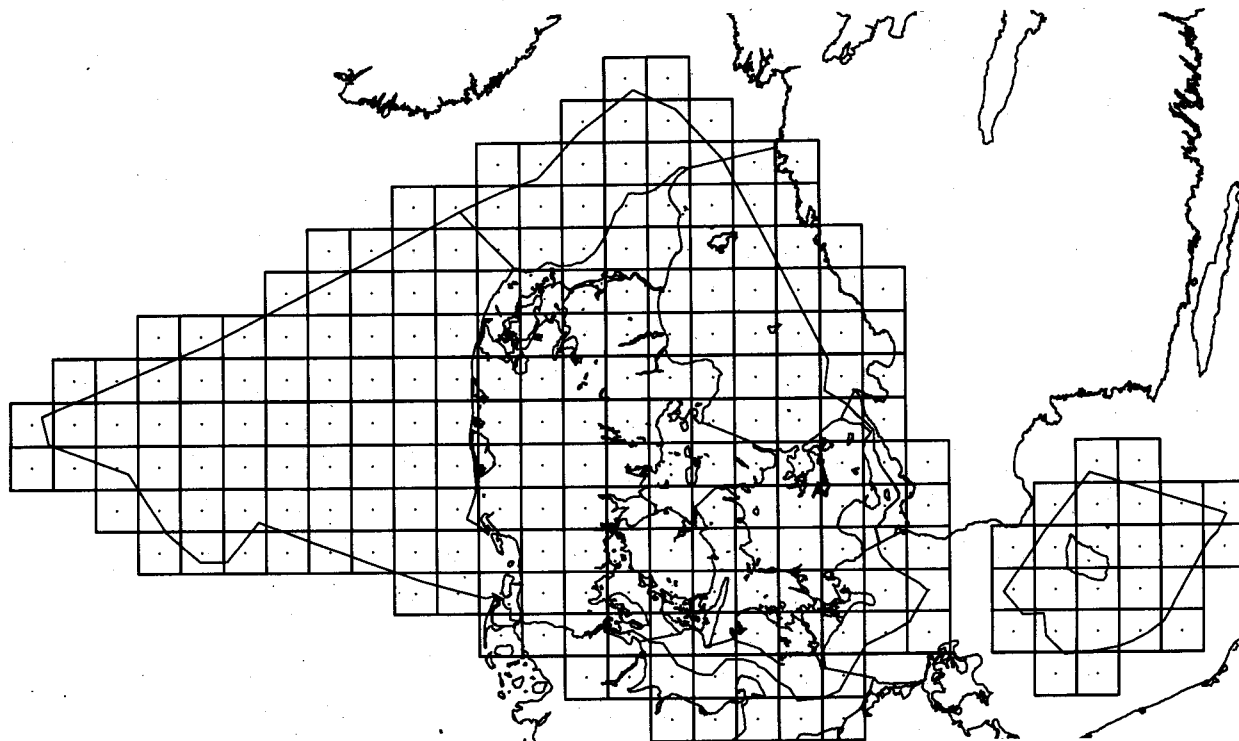
### *Output fra modellen*

ACDEP-modellen beregner øjebliksluftkoncentrationer samt våd- og tørdepositioner for receptorpunkterne hver 6. time. Resultaterne omfatter samtlige stoffer i modellen, men i det følgende præsenteres kun udvalgte stoffer. For at estimere niveauer og depositioner er der interpoleret lineært mellem øjebliksværdierne. Til hvert receptorpunkt beregnes 3 typer af deposition: Tørdeposition per arealenhed for henholdsvis land- og vandoverflader samt våddeposition per arealenhed. Disse data gemmes normalt for hver 6. time. For at spare plads er der kun gemt beregnede koncentrationer ved overfladen. Trods denne datareduktion og anvendelsen af et komprimeret dataformat, så fylder beregningsresultaterne for de 233 receptorpunkter ca. 2 Gb for de 9 beregningsår.

### *Receptornet*

Beregningerne for hele perioden 1989-97 er foretaget for et receptornet med en opløsning på 30 km x 30 km, som omfatter danske land- og farvandsområder, fjorde, vige og bugter, se Figur 3.2. Beregningerne er foretaget for gitterfeltets midtpunkt, som antages at repræsentere hele feltet. Samlet omfatter beregningsnettet 233 gitterfelter.





Figur 3.2 Det anvendte beregningsnet med en opløsning på 30 km x 30 km for de danske marine farvande. Prikkerne angiver receptorpunkterne (233 i alt), hvortil beregningerne er foretaget. Farvandsgrænserne for de danske hovedfarvande er ligeledes angivet. Information om hvilket farvand de enkelte felter tilhører, er trukket ud fra GIS-systemet, ArcInfo, på baggrund af data fra Danmarks Geologiske Undersøgelser.

### 3.3 Luftkoncentrationer

I dette afsnit præsenteres grafiske fremstillinger af de beregnede luftkoncentrationer for receptornettet for året 1997 af ammoniak, ammonium, salpetersyre, kvælstofdioxid, nitrat og sulfat. Sulfat er medtaget pga. dets betydning for transporten af ammonium, idet ammonium i modellen bl.a. optræder som ammoniumsulfat og ammoniumbisulfat.

#### *Ammoniak*

Figur 3.3 viser årsmiddelkoncentrationer af ammoniak for hele receptornettet. Resultaterne afspejler primært de danske emissioner i landbrugsområderne, idet ammoniak hurtigt reagerer med svovlsyre, salpetersyre, saltsyre eller sure partikler i atmosfæren og danner partikulært bundet ammonium. Levetiden af ammoniak i atmosfæren er kort. Ved modeltilpasning har man estimeret den typiske levetid for ammoniak i Europa til ca. 3,5 time (Asman, Janssen 1987). Derfor er bidraget til ammoniakkoncentrationen fra langtransport af mindre betydning. Der kan dog frigives ammoniak fra langtransporteret ammoniumnitrat, men dette bidrag er normalt af mindre betydning for de lokale koncentrationer. Dette ses bl.a. af de meget lave koncentrationer, som kan observeres over Nordsøen (typisk 0,1 til 0,4  $\mu\text{g N/m}^3$ ). Fjorde, vige og bugter udsættes generelt for betydeligt højere ammoniakkoncentrationer (typisk mellem 0,5 og 1,0  $\mu\text{g N/m}^3$ ) pga. deres beliggenhed tæt på emissionsområderne over land.

## Ammonium

Partikler fjernes primært fra atmosfæren under nedbørsepisoder. Da der kan gå dage imellem, at en luftmasse udsættes for en nedbørsepisode, kan atmosfæriske partikler have meget lange levetider i atmosfæren (op til 8 - 10 dage i troposfæren). Ammonium er partikelbundet og kan derfor langtransporteres. I modellen antages ammonium at optræde i tre former: ammoniumnitrat, ammoniumsulfat og ammoniumbisulfat (se bl.a. Ellermann et al. 1996). De to sidste antages dannet ved en irreversibel proces, hvilket betyder, at ammonium bundet i en af disse former ikke frigiver ammoniak til atmosfæren igen. Det beregnede årsmiddellindhold af ammonium i partikelform er vist i Figur 3.4. Koncentrationsgradienten gående fra syd mod nord er bemærkelsesværdig. Gradienten skyldes både store emissioner af svovl og kvælstofoxider i Syd- og Centraleuropa og indflydelsen fra lokalt emitteret ammoniak. Som et eksempel på denne gradient gående fra syd mod nord kan nævnes, at ammoniumniveauet over Nordsøen er beregnet til ca.  $1,0 \mu\text{g N/m}^3$  i syd og  $0,4 \mu\text{g N/m}^3$  i nord. Målingerne fra målestationerne i overvågningsprogrammet viser tilsvarende gradienter.

## Kvælstofdioxid

I baggrundsområderne i Danmark omdannes hovedparten af luftens kvælstofmonoxid til kvælstofdioxid ved reaktion med ozon. Ozon er stort set altid i overskud (i forhold til kvælstofmonoxid) i disse områder og derfor udgør kvælstofdioxid typisk over 90% af kvælstofoxiderne ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ). Kvælstofdioxid omdannes videre til salpetersyre med i gennemsnit ca. 5% i timen (se bl.a. Hertel 1995). Kvælstofdioxid deponerer meget langsomt til vand (se bl.a. Ellermann et al. 1996), hvorimod dets deposition over land er vigtig. Når det gælder depositionen af kvælstof til havområder, er det dog kun som kilde til salpetersyre og nitrat, at kvælstofdioxid har betydning. De beregnede årsmiddelværdier af kvælstofdioxid viser betydelige gradienter på op til 30 - 40% fra land (emissionsområderne for kvælstofoxider) og ud over havet, se Figur 3.5. Bemærk i øvrigt de væsentligt større koncentrationer over byerne; især København, Århus, Odense og Aalborg, som afspejles tydeligt i resultaterne. Tilsvarende gradienterne over hav, ses en gradient fra syd mod nord pga. langtransport af kvælstofdioxid fra Centraleuropa. Koncentrationerne over fjorde, vige og bugter samt over land er væsentligt højere end over åbent hav pga. emissionerne over land (udslippene over hav, bl.a. fra færger, er i reglen ubetydelige, og i øvrigt ofte dårligt bestemt i emissionsopgørelserne). I ACDEP-modellen tages der hensyn til døgnvariationen i tørdepositionshastigheden af kvælstofdioxid til landoverflader, hvorimod der ses bort fra sæsonvariationen. Deposition af kvælstofdioxid sker hovedsageligt til beplantning og afhænger af om planternes spalteåbninger er åbne. Tørdepositionen af kvælstofdioxid til land er relativt langsom (og praktisk talt nul til havoverflader), og derfor er denne fjernelse kun af mindre betydning for koncentrationsniveauet sammenlignet med den kemiske omdannelse. Gradienter i koncentrationsniveauet tæt ved større emissionsområder over land (bl.a. i byområder), skyldes således primært vertikal spredning. Tørdepositionen er dog tilstrækkeligt stor til at  $\text{NO}_2$  spiller en rolle for mængden af kvælstof, som tørdeponeres til land (se senere).

## Salpetersyre

Salpetersyre dannes fotokemisk i atmosfæren, og har lige som ammoniak en kort levetid. Alligevel er denne komponent knyttet til langtransport, dels fordi omdannelsen af kvælstofoxider til salpetersyre, som tidligere nævnt, kun sker med ca. 5% i timen, og dels fordi salpetersyre kan optages såvel som frigives fra nitrat i sure partikler. Nitrat kan således virke som et reservoir for salpetersyre i atmosfæren. Endelig kan partikulært ammoniumnitrat dannes ved, at salpetersyre og ammoniak reagerer; en reaktion som især finder sted på overfladen af partikler. Salpetersyre og partikulært nitrat vekselvirker derfor i betydelig grad i atmosfæren. De beregnede årsmiddelkoncentrationer af salpetersyre er vist i Figur 3.6. Koncentrationen er nogenlunde homogen over hovedfarvandsområderne med en middelværdi på ca.  $0,2 \mu\text{g N/m}^3$ . For fjorde, vige og bugter og over land er koncentrationen væsentligt lavere end over hav. Eksempelvis er koncentrationen over Limfjorden ca.  $0,1 \mu\text{g N/m}^3$ . Dette skyldes den hurtige reaktion med ammoniak emitteret fra de lokale landbrugsområder.

## Nitrat

Ligesom ammonium er nitrat bundet til partikler, som for en stor del langtransporteres i atmosfæren. Beregningerne viser en tilsvarende syd-nordgående gradient for nitrat (Figur 3.7), som observeredes for ammonium. Dette skyldes langtransport fra Syd- og Centraleuropa. Betragtes Nordsøen igen som eksempel, aftager koncentrationen fra ca.  $0,8 \mu\text{g N/m}^3$  i syd til ca.  $0,5 \mu\text{g N/m}^3$  i nord. Sammenholdes Figurerne 3.6 og 3.7, ses det, at modellen giver en salpetersyreandel i størrelsesordenen 20% af sum-nitrat på årsbasis. Dette er en relativt høj andel sammenlignet med måleresultater præsenteret i Andersen og Hovmand (1994). Den beregnede salpetersyreandel af sum-nitrat er dog væsentligt mindre over fjorde, vige og bugter pga. den omtalte reaktion med ammoniak.

## Fordeling af partikelstørrelser

I ACDEP-modellen skelnes ikke mellem forskellige størrelser af partikler, hvilket har betydning for beskrivelsen af overgangene mellem forbindelser i gasfase og partikelfase, og ikke mindst for depositionen af partikulært bundet materiale. Til eksempel kan nitrat og ammonium i en given luftmasse være til stede i forskellige størrelser af partikler, og dermed afsættes med forskellig hastighed. Målinger præsenteret af Kerminen et al. (1997) viste perioder, hvor ammonium var bundet til sulfat i partikler med diameter mellem  $0,1$  og  $1,0 \mu\text{m}$ , hvorimod nitrat optrådte i partikler med diameter mellem  $1$  og  $10 \mu\text{m}$  primært bundet til natrium og kun i mindre grad til ammonium. Natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) kan bl.a. dannes ved, at salpetersyre optages i partikler dannet ved havsprøjt, som indeholder natriumklorid ( $\text{NaCl}$ ), hvorved saltsyre ( $\text{HCl}$ ) fordamper fra partiklen. Da ACDEP-modellen ikke på nuværende tidspunkt har implementeret størrelsesfordelinger af partikler omfatter den dermed heller ikke de her beskrevne processer. En række aktiviteter er imidlertid iværksat for i fremtiden at udvide modellen med disse ting (se bl.a. Vignati 1998).

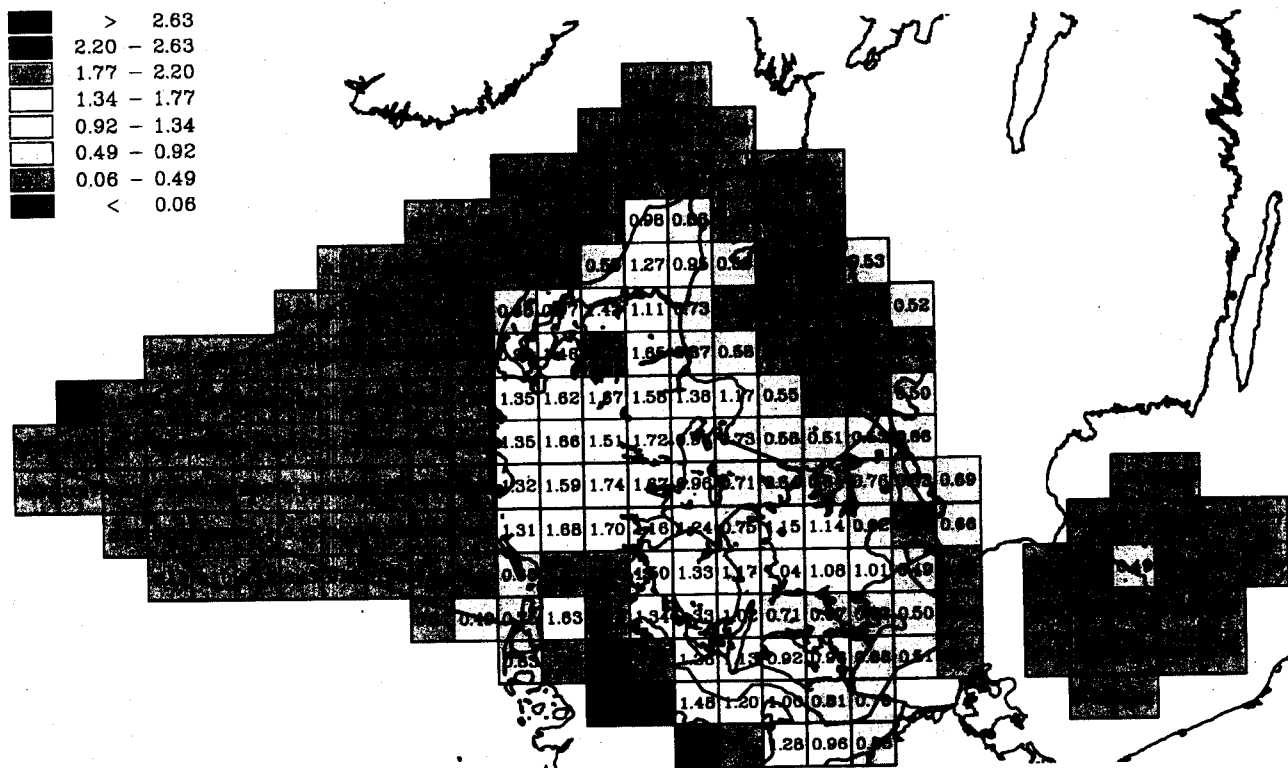
## Sulfat

I modellen er sulfat koblet til transporten af ammonium via forbindelserne ammoniumsulfat og ammoniumbisulfat. Svovlemissionerne reduceres væsentligt i Europa i disse år (se fx Mylona 1996), og derfor må det forventes, at sulfat får en mindre rolle for transporten af ammonium i atmosfæren fremover. Ved vurdering af udviklingen i depositionen af kvælstofforbindelser, er det derfor interessant at følge

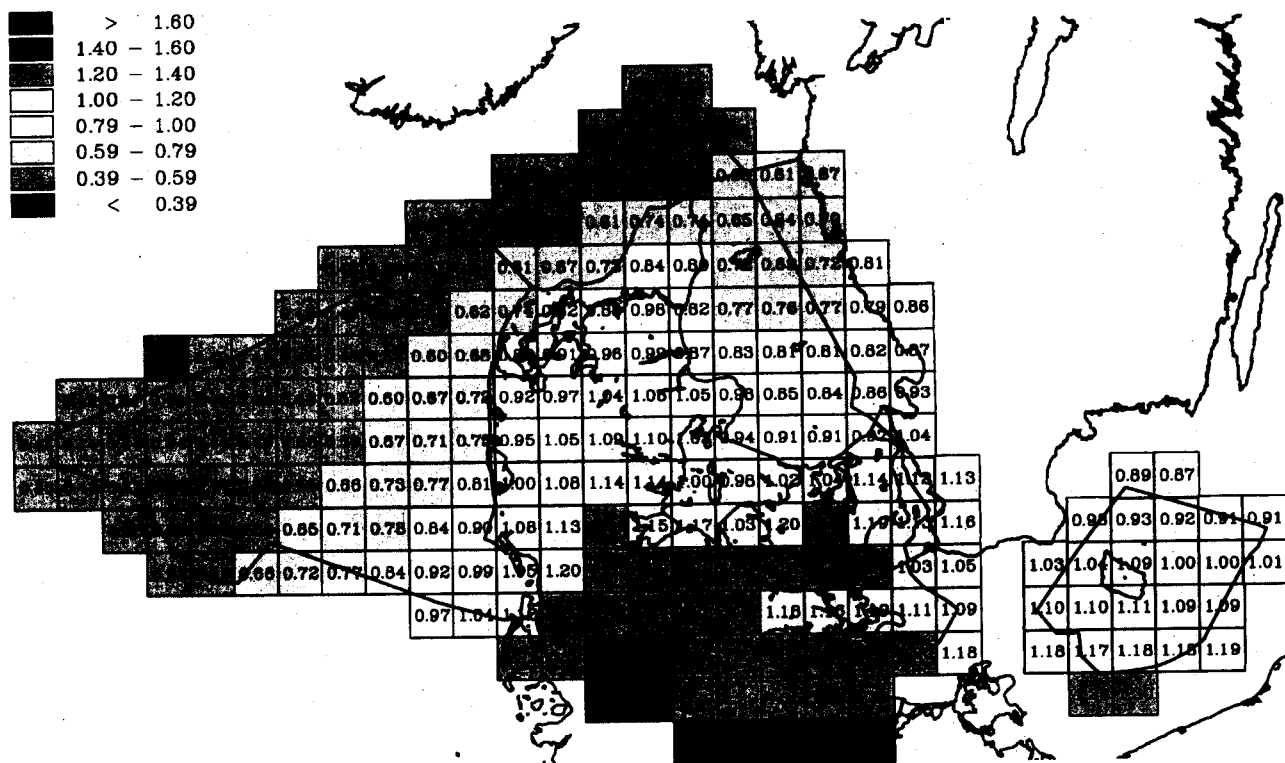
udviklingen i sulfatkoncentrationerne og deres geografiske fordeling. En overslagsberegning baseret på måledata fra Frederiksborg viste, at andelen af ammonium associeret med sulfatholdige partikler typisk er over 70% om vinteren og ned til 30% om sommeren (Hertel et al. 1996). Disse analyser afhænger meget af, om ammonium antages bundet som ammoniumsulfat eller ammoniumbisulfat; en information som vore måledata endnu ikke giver mulighed for at udlede. Uanset antagelsen om, hvilken af de to former ammonium er bundet til, viser sammenligninger med ACDEP-modellen, at modellen overestimerer mængden af ammonium associeret med sulfatholdige partikler. Beregningerne viser altid, at over 70% af den partikulære ammoniak er associeret med sulfatholdige partikler. Denne analyse var imidlertid baseret på beregninger foretaget med den tidligere beregningsprocedure og kan have ændret sig i resultaterne fra de nye beregninger. En kvalitativ analyse er foretaget i Kapitel 4.

#### *Årsmiddelniveauer*

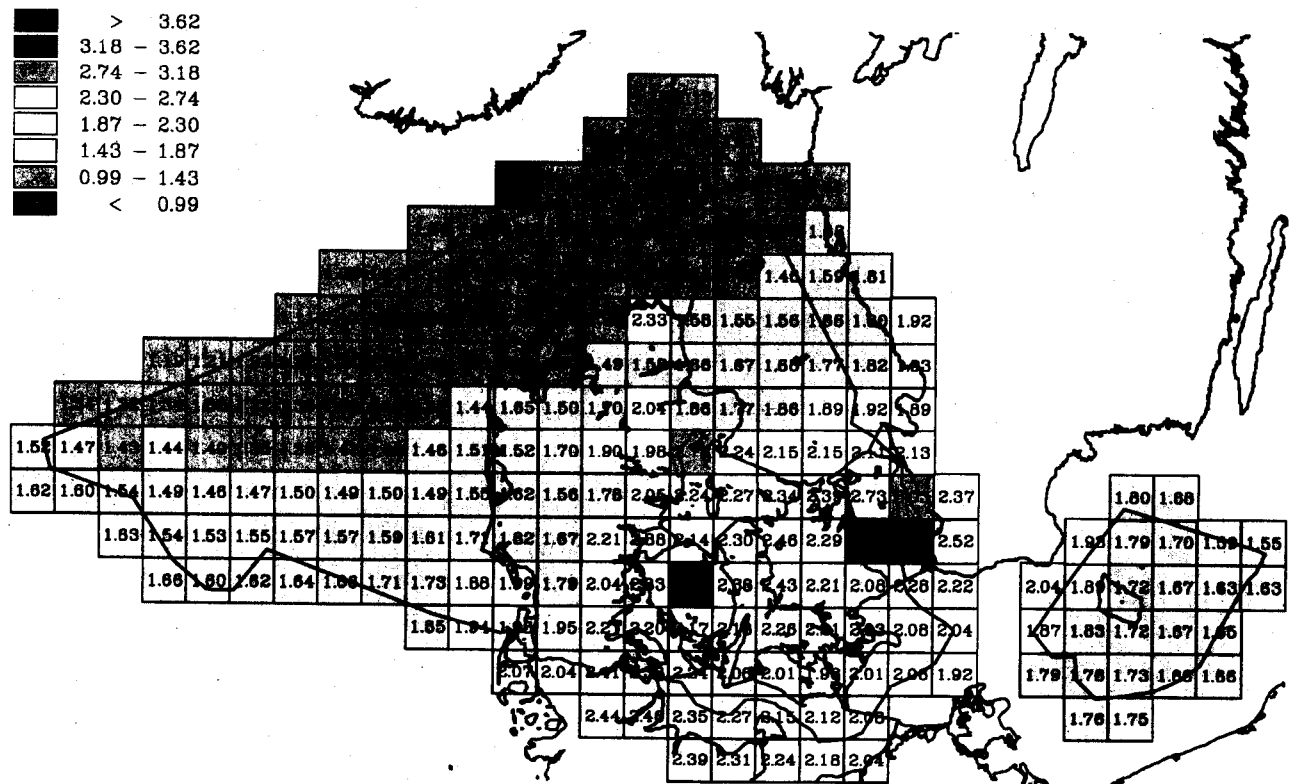
Resultaterne for årsmiddelkoncentrationen af sulfat viser en klar sydnordgående gradient; i Nordsøen fx fra ca.  $1,0 \mu\text{g S}/\text{m}^3$  i syd til  $0,5 \mu\text{g S}/\text{m}^3$  i nord (Figur 3.8). Tilsvarende ses for Nordsøen en øst-vestgående gradient på ca. 30% gående fra kysten af Jylland og ud over det danske Nordsøområde. Derimod ses ingen klare øst-vest gradienter for de øvrige danske farvande, hvilket skyldes den relativt langsomme omdannelse af svovldioxid til sulfat (ca. 2 - 3% per time; se bl.a. Hertel et al. 1995). Danske kilder bidrager derfor kun i mindre omfang til sulfatkoncentrationerne over danske farvande.



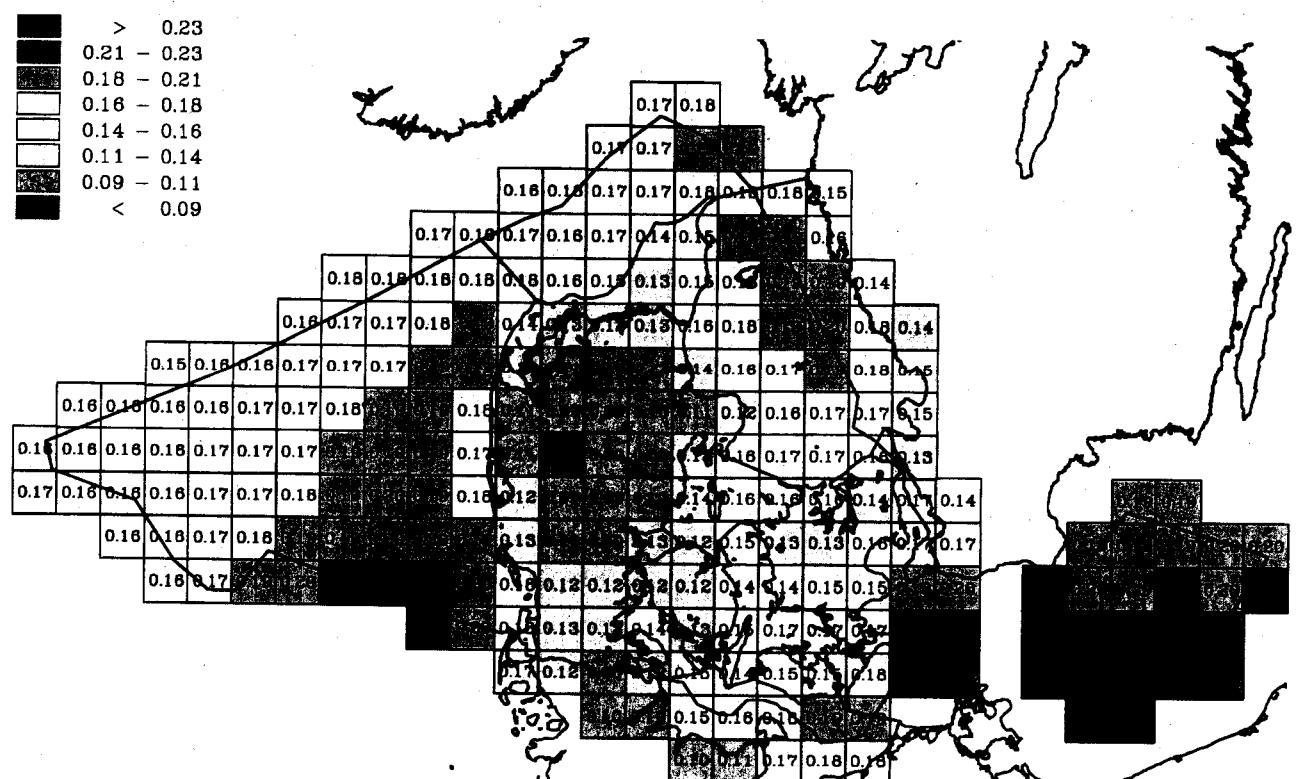
Figur 3.3 Beregnede årsmiddelkoncentrationer af ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) i  $\mu\text{g N/m}^3$  i 1997.



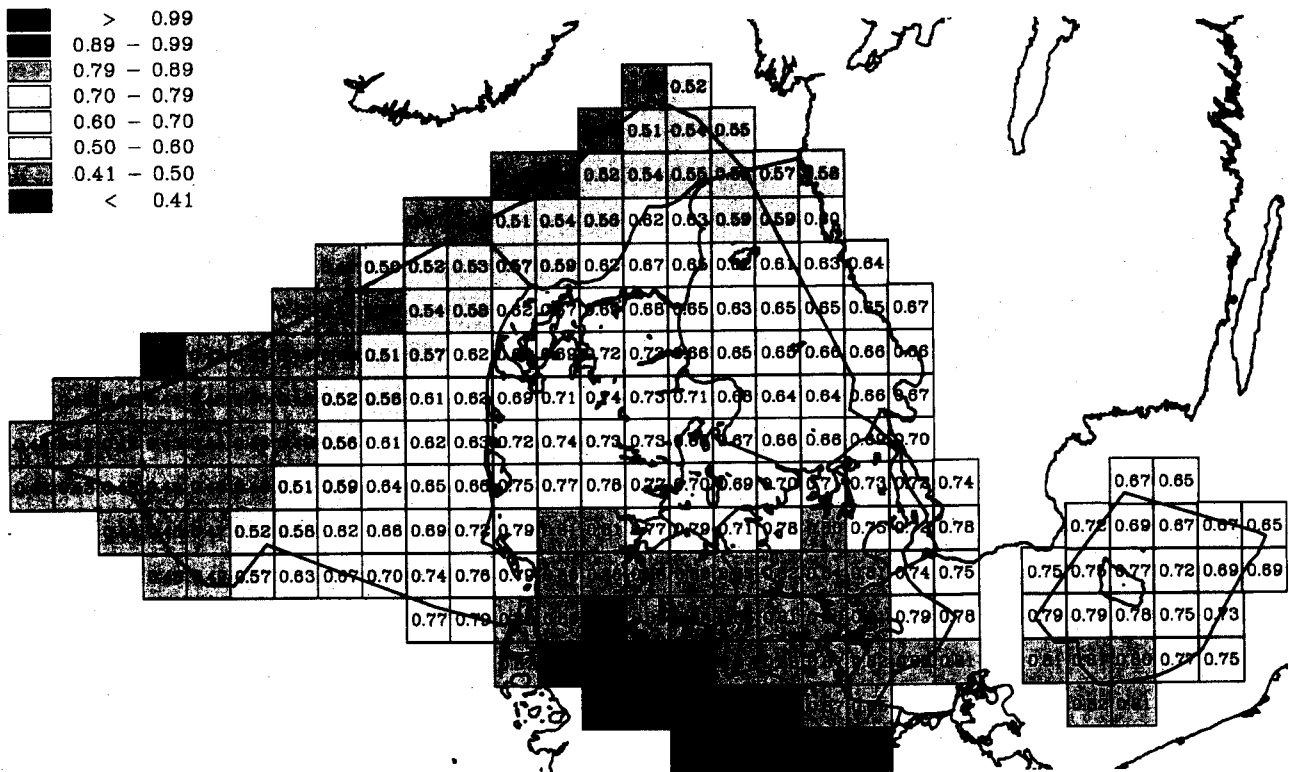
Figur 3.4 Beregnede årsmiddelkoncentrationer af ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) i partikler  $\mu\text{g N/m}^3$  i 1997



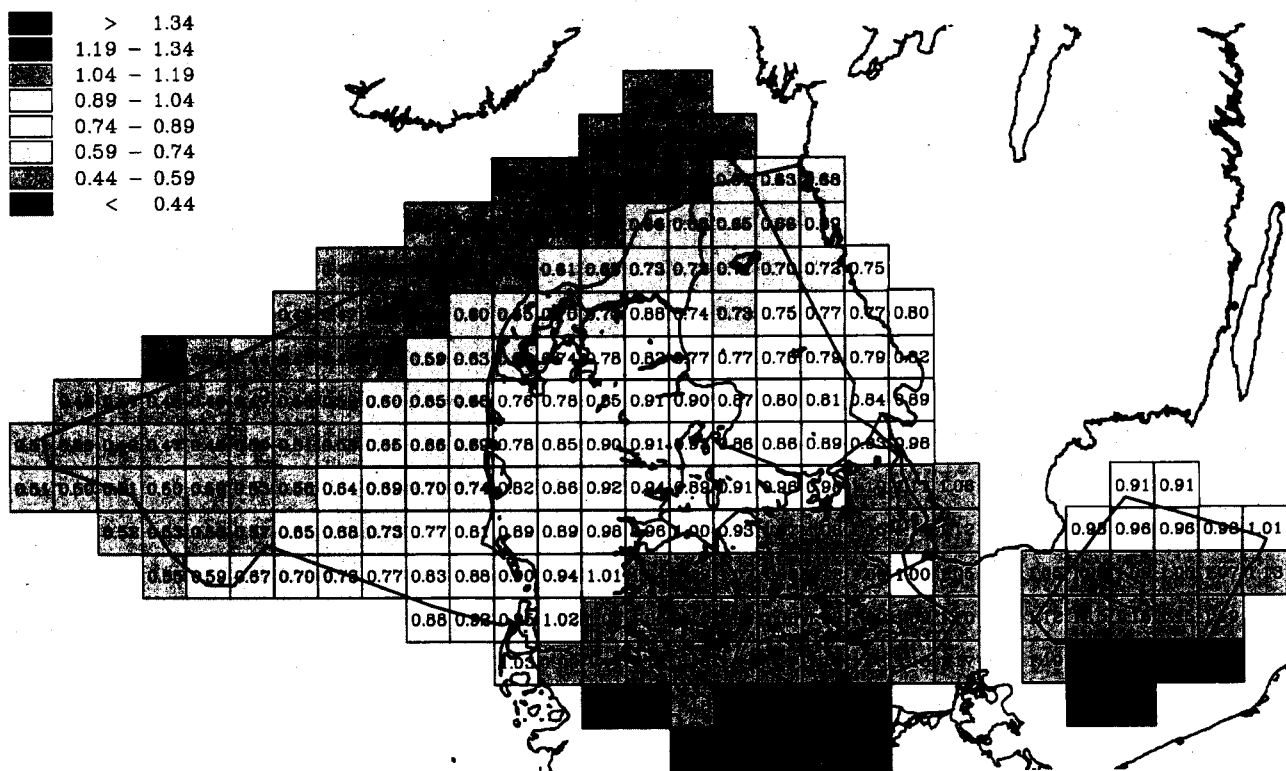
Figur 3.5 Beregnede årsmiddelkoncentrationer af kvælstofdioxid ( $\text{NO}_2$ ) i  $\mu\text{g N}/\text{m}^3$  i 1997.



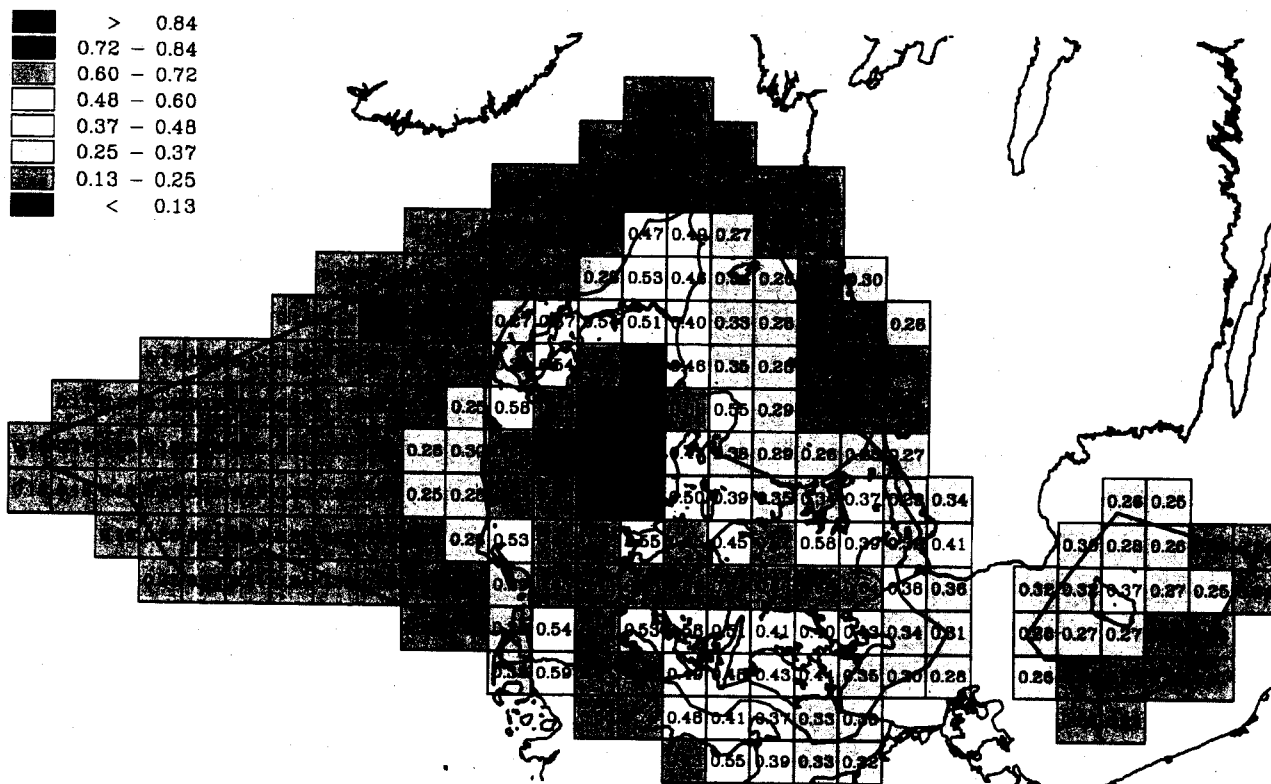
Figur 3.6 Beregnede årsmiddelkoncentrationer af salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ ) i  $\mu\text{g N}/\text{m}^3$  i 1997.



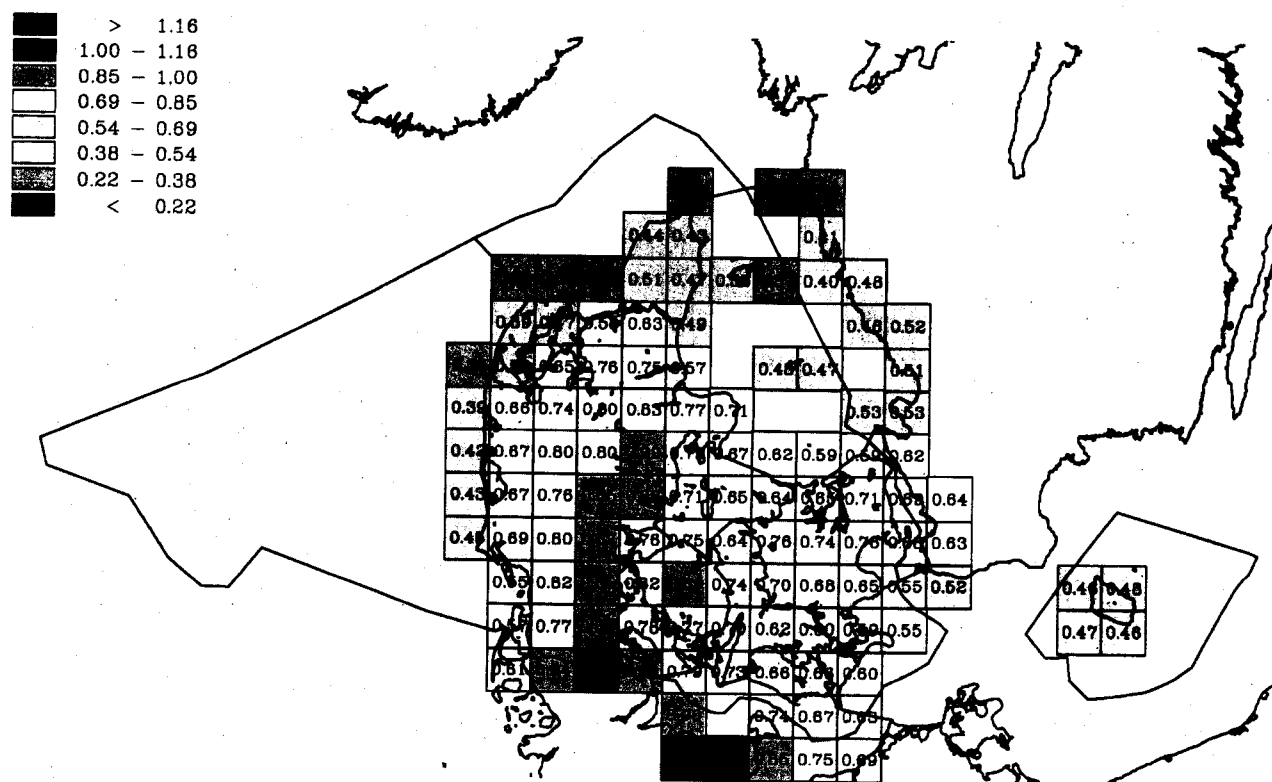
Figur 3.7 Beregnede årsmiddelkoncentrationer ( $\mu\text{g N}/\text{m}^3$ ) af nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) i partikler.



Figur 3.8 Beregnede årsmiddelkoncentrationer ( $\mu\text{g S}/\text{m}^3$ ) af sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) i partikler i 1997.



Figur 3.9 Den totale tørdeposition af kvælstofforbindelser til danske havområder beregnet for 1997. Tørdeposition i ton N/km<sup>2</sup> gælder kun for havområder.



Figur 3.10 Den totale tørdeposition af kvælstofforbindelser til landområder beregnet for 1997. Tørdeposition i ton N/km<sup>2</sup> gælder kun for landområder.



### 3.4 Tørdeposition af kvælstof

I dette afsnit præsenteres de beregnede tørdepositioner af kvælstof-forbindelser for hele receptornettet for beregningsåret 1997. Efterfølgende præsenteres, hvorledes tørdepositionen er fordelt på bidrag fra de forskellige kvælstofforbindelser.

#### Tørdepositionsgradienter i 1997

Figur 3.9 (til hav) og 3.10 (til land) viser den samlede tørdeposition af kvælstofforbindelser for hele receptornettet for 1997, angivet i ton N/km<sup>2</sup>. Resultaterne afspejler dels de danske emissionsområder over land, og dels deposition af langtransporteret partikulært bundet materiale. Langtransporteret partikulært materiale deponerer direkte eller frigives til komponenter i gasfase, som herefter deponerer. Det sidste gælder salpetersyre (fra partikulært nitrat) og i mindre omfang ammoniak (fra partikulært bundet ammoniumnitrat). De forskellige bidrag til depositionen over hav afspejles bl.a. i gradienten gående fra den jyske kyst mod vest ud over Nordsøen (fra depositioner i størrelsesordenen 0,5 ton N/km<sup>2</sup> til ca. 0,3 ton N/km<sup>2</sup>), og i den faldende gradient fra syd mod nord.

#### Fjorde

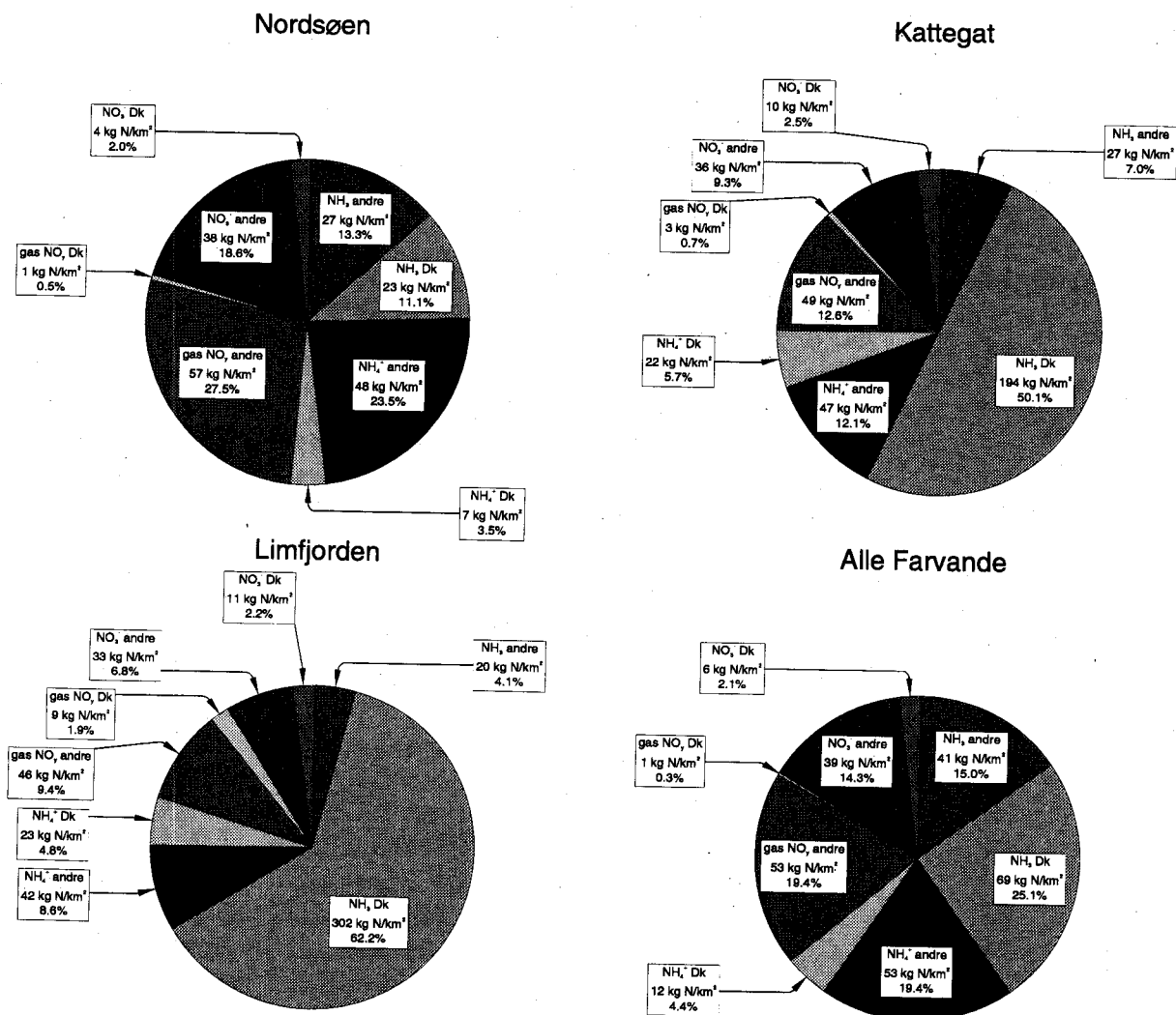
Primært som følge af de væsentligt højere ammoniakkoncentrationer over fjordene er tørdepositionen per arealenhed til vandoverflader i fjordområderne betydeligt højere end over det åbne hav. Eksempelvis er tørdepositionen af kvælstof til Limfjorden i 1997 beregnet til ca. 0,7 ton N/km<sup>2</sup>, og dermed mere end 70% højere end den tilsvarende tørdeposition til midten af det danske Nordsøområde. Over land giver depositionen af kvælstofdioxid et betydeligt ekstra bidrag til tørdepositionen, hvilket medvirker til, at tørdepositionen til land generelt er større end til hav. Kvælstofdioxid deponerer stort set ikke til vandoverflader.

#### Vandoverflader

Tørdepositionshastigheden afhænger i betragtelig grad af overfladetyper (se bl.a. Asman et al. 1993 og Ellermann et al. 1996). Derfor er det vigtigt at understrege, at de viste beregningsresultater i Figur 3.9 angiver tørdepositionen per arealenhed til *vandoverflader* i det pågældende gitterfelt, og tilsvarende viser resultaterne i Figur 3.10 tørdepositionen til *landoverflader*. Betragtes en af disse figurer særskilt, udtrykker de observerede forskelle mellem de enkelte gitterfelter således ikke forskelle i overfladetyper, men derimod forskelle i koncentrationer i luften af de deponerende komponenter, se i øvrigt Figurerne 3.3 til 3.8.

#### Komponentfordeling

Ammoniak fra landbruget bidrager væsentligt til tørdepositionen af kvælstof til danske havområder, se Figur 3.11. I gennemsnit for alle de danske farvande omfattet af beregningerne (208 i alt) udgør tørdepositionen af ammoniak lidt over 40% af den samlede tørdeposition af kvælstof. Bidraget fra ammoniak er, som tidligere nævnt, større for fjorde, vige, bugter og søer. I Figur 3.11 er dette illustreret med beregningsresultater for Limfjorden, hvor ammoniak bidrager med ca. 2/3 af den samlede tørdeposition af kvælstof. Langtransporteret ammonium bidrager yderligere med 13% af tørdepositionen til Limfjorden, hvilket samlet vil sige, at 80% af tørdepositionen af kvælstof stammer fra landbrugsemissioner (ammoniak+ammonium). For de åbne farvande, Nordsøen og Kattegat, udgør dette bidrag henholdsvis ca. 50% og ca. 70%.



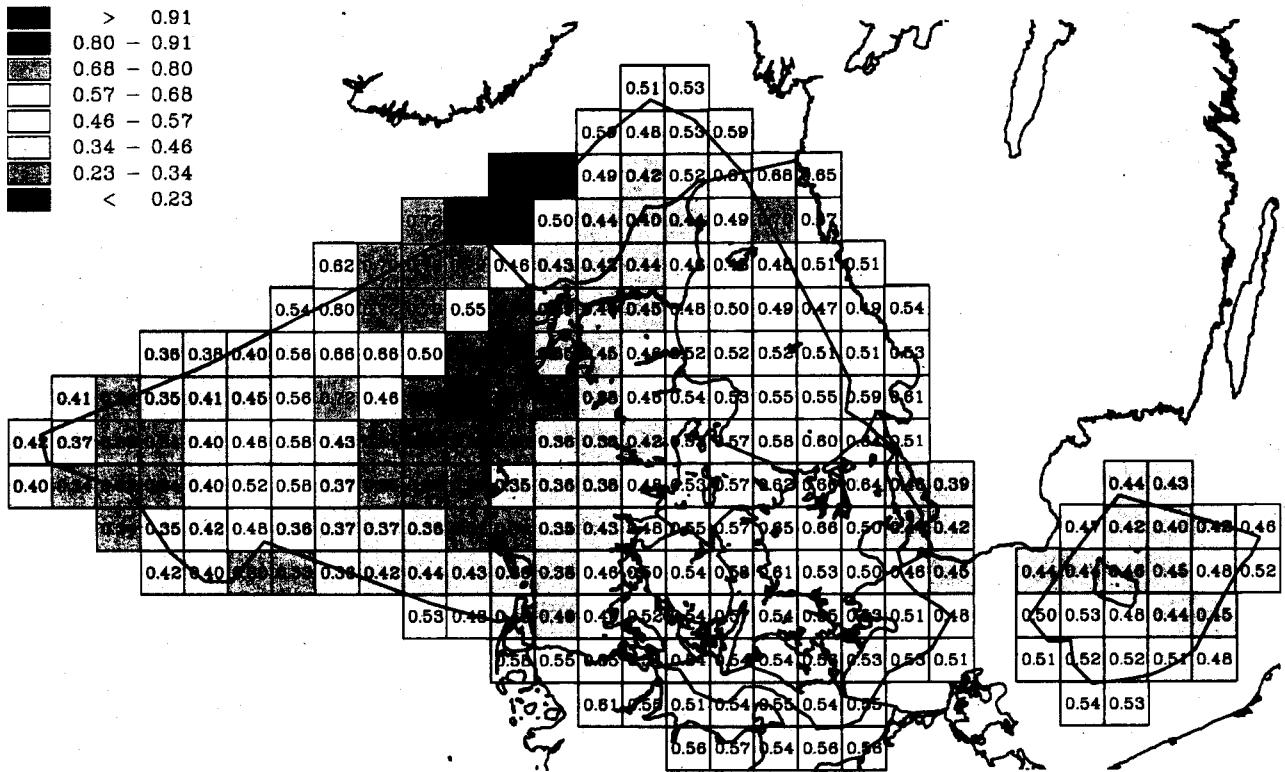
Figur 3.11 Beregnet tørdeposition for 1997 til Nordsøen, Kattegat, Limfjorden og de samlede danske farvande. Depositionen er fordelt på bidrag fra danske og udenlandske kilder samt på komponenterne ammoniak, partikulært ammonium, gasfase NO<sub>x</sub> og partikulært nitrat.

### Bidrag fra danske kilder

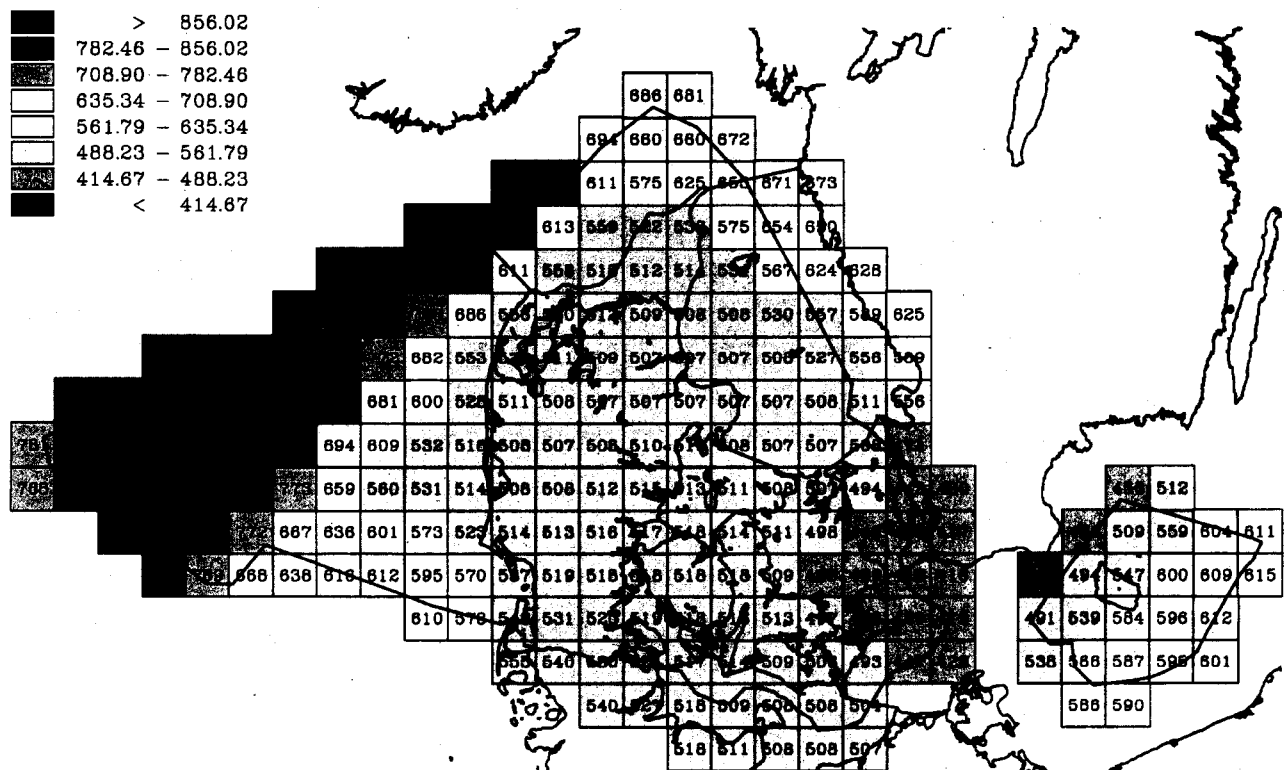
Figur 3.11 viser foruden fordelingen på komponenter også bidraget fra danske kilder. Proceduren for disse beregninger er kort beskrevet i afsnit 3.7. Resultaterne viser, at størstedelen af bidraget til tørdeposition af kvælstofforbindelser fra danske kilder stammer fra afsætning af ammoniak. Kvælstofoxiderne skal først omdannes til salpetersyre, før de tørdeponeres til vandoverflader. Bidrag fra danske kvælstofoxiddkilder er derfor for størstepartens vedkommende transporteret ud af det danske område, før det afsættes. Partikulært bundet ammonium og nitrat afsættes kun langsomt ved tørdeposition, og bidraget fra danske kilder til danske havoverflader er derfor minimalt.

## 3.5 Våddeposition af kvælstof

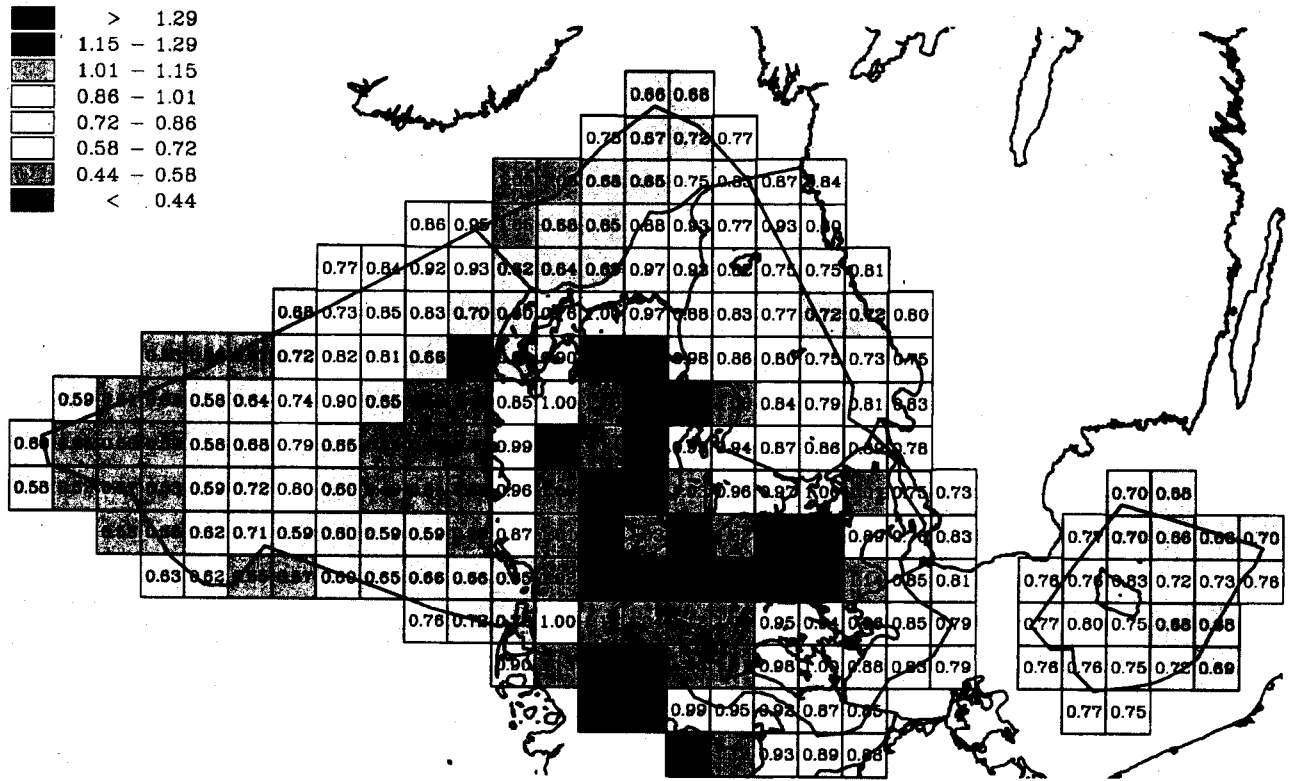
I dette afsnit præsenteres beregnede våddepositioner af kvælstofforbindelser for hele receptornettet for beregningsåret 1997 (se tilsvarende for de øvrige beregningsår i Skov et al. (1996); bilagsrapporten). Efterfølgende præsenteres våddepositionen fordelt på bidrag fra de forskellige kvælstofforbindelser.



Figur 3.12 Den totale våddeposition (ton N/km<sup>2</sup>) af kvælstofforbindelser til de danske land- og havområder beregnet for 1997.



Figur 3.13 Årsnedbør (mm) til hele receptornettet i 1997. Nedbørsmængderne er fra EMEP MSC-W, men nedbør målt på Anholt, ved Keldsnor og Pedersker er anvendt til justering af hhv. Kattegat, Det Sydfynske Øhav og Østersøen omkring Bornholm.



Figur 3.14 Den totale deposition (tør+våd) af kvælstofforbindelser til havområder beregnet for 1997. Depositionen i ton N/km<sup>2</sup> gælder kun for havområder.



Figur 3.15 Den totale deposition (tør+våd) af kvælstofforbindelser til landområder beregnet for 1997. Depositionen i ton N/km<sup>2</sup> gælder kun for landområder.

### *Fordeling af våddeposition af kvælstof i 1997*

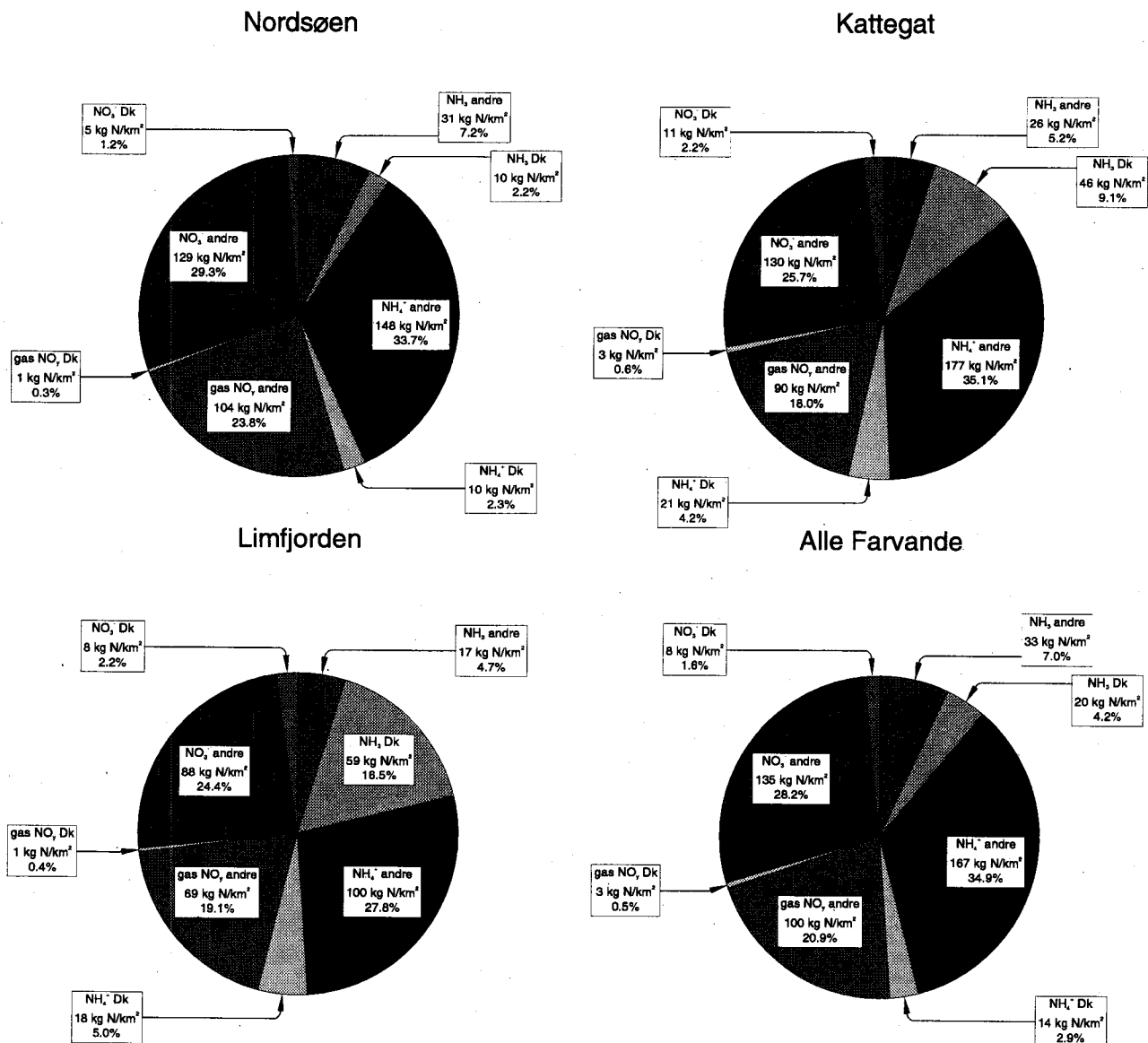
Figur 3.12 viser den samlede våddeposition af kvælstofforbindelser til hele receptornettet for 1997, angivet i ton N/km<sup>2</sup>. Den observerede variation fra gitterfelt til gitterfelt afspejler for en stor del forskellene i nedbørsmængderne. Dette ses ved at sammenholde Figur 3.12 med nedbørsmængderne vist i Figur 3.13. Der er ikke her lavet en separat figur for våddeposition til land, idet våddepositionsprocessen ikke afhænger af overfladetyper (ud over den påvirkning overfladen har på selve nedbøren). Derfor gælder våddepositionen for gitterfelter med såvel land som havoverflader for begge overfladetyper.

### *Sammenligning med resultaterne for 1996*

Sammenlignet med resultaterne for 1996, er våddepositionen til den vestlige del af det danske Nordsøområde op til 50% lavere end året før, hvorimod våddeposition til Kattegat og for de øvrige indre farvande er ca. 20% større. Ændringerne skyldes for en stor del forskelle mellem nedbørsmængder og fremherskende vindretninger for de to år.

### *Komponentfordeling*

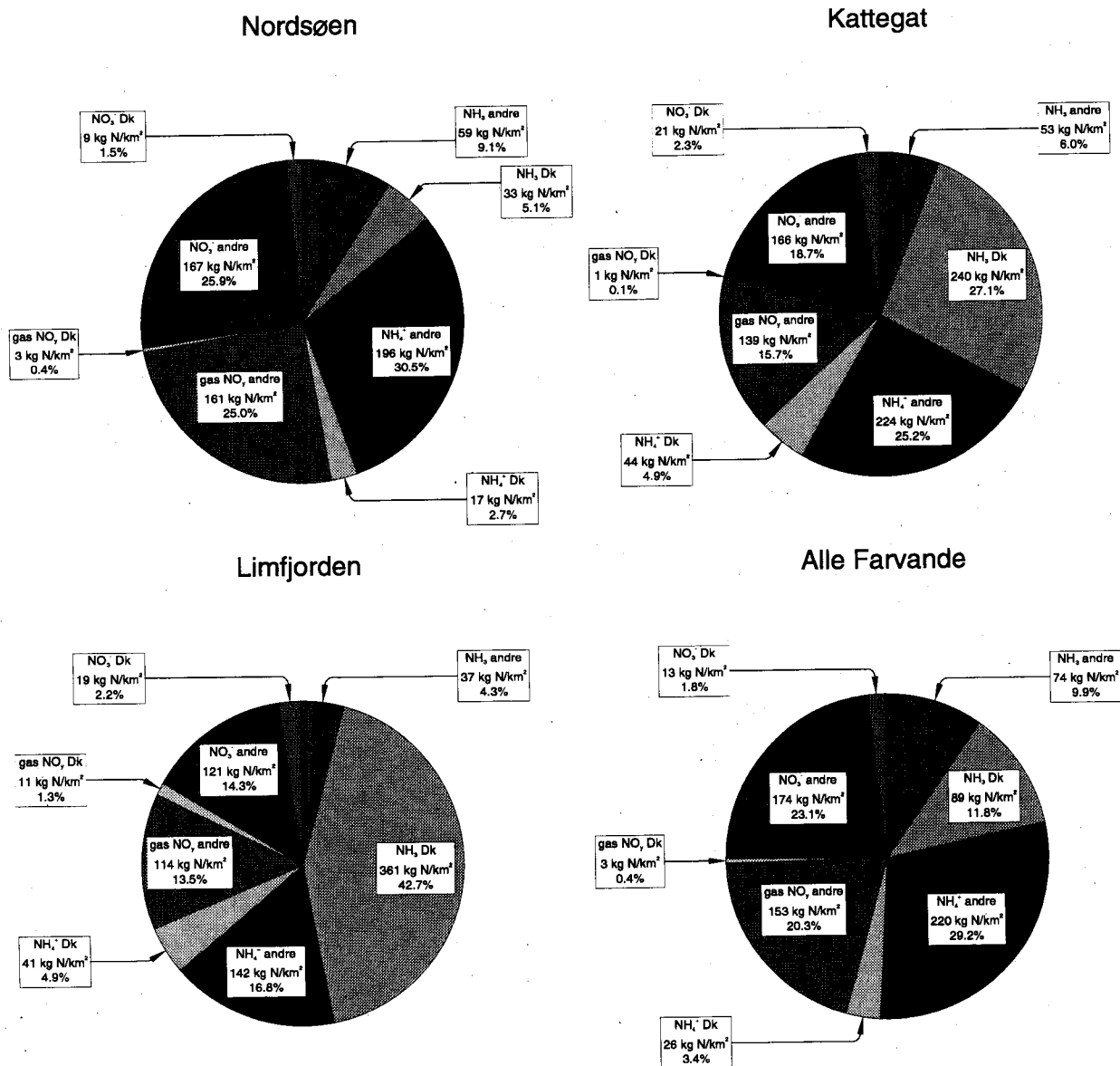
Udvaskning er den primære fjernelsesmekanisme for partikler i atmosfæren. På grund af den hurtige udvaskning under nedbørsepisoder bidrager partikulært bundet materiale væsentligt til våddepositionen af kvælstof. Effekten heraf kan ses i Figur 3.16, som viser våddepositionen af kvælstof fordelt på forskellige forbindelser (samt danske og udenlandske kilder). For våddepositionen er det generelle billede derfor, at partikelbundet kvælstof i form af nitrat og ammonium udgør det primære bidrag. I snit for alle de danske farvande viser beregningerne, at bidraget er 38% for ammonium og 30% for nitrat, eller samlet knap 70% af våddepositionen af kvælstof. Denne fordeling er stort set den samme for alle farvandene, selv om det relative bidrag fra partikulært bundet kvælstof er lidt mindre for de kystnære farvande.



Figur 3.16 Beregnet våddeposition for 1997 til Nordsøen, Kattegat, Limfjorden og de samlede danske farvande. Depositionen er fordelt på bidrag fra danske og udenlandske kilder samt på komponenterne ammoniak, partikulært ammonium, gasfase NO<sub>y</sub> samt partikulært nitrat.

### 3.6 Totaldeposition af kvælstof

I dette afsnit præsenteres de beregnede totale depositioner af kvælstof til hele receptornettet for 1997. Efterfølgende præsenteres den samlede våd-, tør- og totaldeposition til hovedfarvandene samt fjorde, vige og bugter i 1997. Bemærk, at der hersker nogen uoverensstemmelse mellem farvandsarealer angivet i tidligere rapporter. Overfladearealerne for de enkelte farvandsområder, som er anvendt i denne rapport, stammer fra GIS-baserede data fra GEUS og er i overensstemmelse med de anvendte data i andre rapporter under Vandmiljøplanen i 1998. Ændringerne i farvandsarealer i forhold til tidligere år ændrer dog ikke ved de overordnede konklusioner i forhold til tidligere opgørelser.



Figur 3.17 Samlet kvælstofdeposition beregnet til Nordsøen, Kattegat, Limfjorden og de samlede danske farvande i 1997. Depositionen er fordelt på bidrag fra danske og udenlandske kilder samt komponenterne ammoniak, partikulært ammonium, gasfase NO<sub>x</sub> samt partikulært nitrat.

*Fordeling af totaldepositionen af kvælstof i 1996*

Figur 3.14 (til hav) og 3.15 (til land), se side 54, viser den samlede kvælstofdeposition for hele receptornettet for 1997, mens tabel 3.1 viser tør-, våd- og totaldeposition fordelt på de forskellige hovedfarvandsområder (en tabel for samtlige farvande er givet i bilag). Sammenholdes Figur 3.14 med de tilsvarende figurer for tør- og våddeposition, ses det, at våddepositionen udgør ca. 75% af kvælstofdepositionen til havområderne. Derfor udviskes de syd-nord gradienter, som kan observeres i tørdepositionerne. Kun for landområder samt fjorde og kystnære områder udgør tørdepositionen en væsentlig del af den samlede deposition. Generelt varierer den totale kvælstofdeposition til havområder i 1997 mellem 0,5 og 1,3 ton N/km<sup>2</sup>. Størst deposition til vandoverflader ses for fjorde og kystnære områder samt til den nordlige del af Nordsøen og den nordvestlige del af Skagerrak. For de to sidstnævnte skyldes den høje deposition, at EMEP's nedbørsfelter ligesom for 1995 og 1996 angiver store nedbørsmæng-

der for disse områder. For fjorde, vige og bugter skyldes den højere deposition den kortere afstand til lokale ammoniak-kilder. Depositionen til landoverflader er generelt større (depositionen ligger mellem 0,8 og 1,5 Ton N/km<sup>2</sup>) end til hav. Dette skyldes større tørdeposition af ammoniak og et yderligere bidrag fra tørdeposition af kvælstofdi-oxid.

Tabel 3.1 Tør, våd og total atmosfærisk kvælstofdeposition til de danske hovedfarvandsområder (samt svenske del af Kattegat og Øresund).

ID	Navn	Tørdepo- sition	Våddepo- sition	Totalde- position	Totaldepo- sition/areal	Areal km <sup>2</sup>
		kton N	kton N	kton N	kg N/km <sup>2</sup>	
1	Nordsøen - samlet dansk del	10,082	21,460	31,541	645	48887,9
2	Skagerrak - samlet dansk del	2,150	5,284	7,434	732	10150,2
3	Kattegat - samlet dansk del	5,534	8,707	14,241	846	16841,4
3	Kattegat, svenske del	1,513	3,806	5,319	789	6741,6
4	Nordlige Bælthav - samlet dansk del	1,828	2,195	4,023	1023	3931,3
5	Lillebælt - samlet dansk del	1,330	1,195	2,526	1088	2321,3
6	Storebælt - samlet dansk del	2,233	2,549	4,783	1050	4556,6
7	Øresund - samlet dansk del	0,489	0,661	1,150	834	1379,4
79	Øresund - svenske del	0,301	0,454	0,755	787	959,3
8	Sydlig Bælthav - samlet dansk del	0,970	1,340	2,310	934	2473,1
9	Østersøen - samlet dansk del	4,240	7,083	11,323	764	14830,6
10	<i>Alle danske farvande</i>	<i>29,929</i>	<i>50,475</i>	<i>79,332</i>	<i>753</i>	<i>105371,7</i>

### Komponentfordeling

For gennemsnittet over alle danske farvande viser beregningerne, at bidraget fra landbrugssektoren (i form af ammonium og ammoniak) udgør 55%, og at bidraget fra diverse forbrændingsprocesser (i form af kvælstofoxider) udgør ca. 45% af den samlede kvælstofdeposition, se Figur 3.17. Igen er bidraget fra landbruget større for de kystnære farvande, som fx Limfjorden, hvor ammonium og ammoniak bidrager med 68%, primært pga. tørdepositionen af ammoniak.

## 3.7 Kilder til kvælstofdeposition

### Betydning af danske kilder

I forbindelse med et af delprojekterne under DMU's IMIS-program (Integrerede Miljøinformationssystemer) er der foretaget en vurdering af danske kilders bidrag til atmosfærisk kvælstofdeposition til danske marine farvande (Hertel, Frohn 1997). Dette arbejde blev udført som et led i udviklingen af et system til at vurdere effekten af diverse planlægnings- og lovgivningsmæssige indgreb til nedbringelse af miljøbelastningen. Vurderingen af betydningen af danske kilder blev foretaget med udgangspunkt i beregningerne af kvælstofdeposition til danske farvande under Vandmiljøplanens Overvågningsprogram for 1995, præsenteret i Skov et al. (1996). Der er herefter gennemført en tilsvarende beregning for perioden 1989 til



1997, hvor alle danske kilder er sat til nul. Bidraget fra danske kilder er herefter bestemt ved at sammenholde resultaterne med og uden danske kildebidrag. Det relative bidrag fra danske kilder blev eksempelvis beregnet ved:

$$R_{dk} = \frac{dep - dep_{udk}}{dep} \cdot 100\%$$

hvor  $R_{dk}$  er det relative bidrag fra danske kilder (i procent), og  $dep$  og  $dep_{udk}$  er depositionen beregnet hhv. med og uden bidrag fra danske kilder.

#### År til år variation

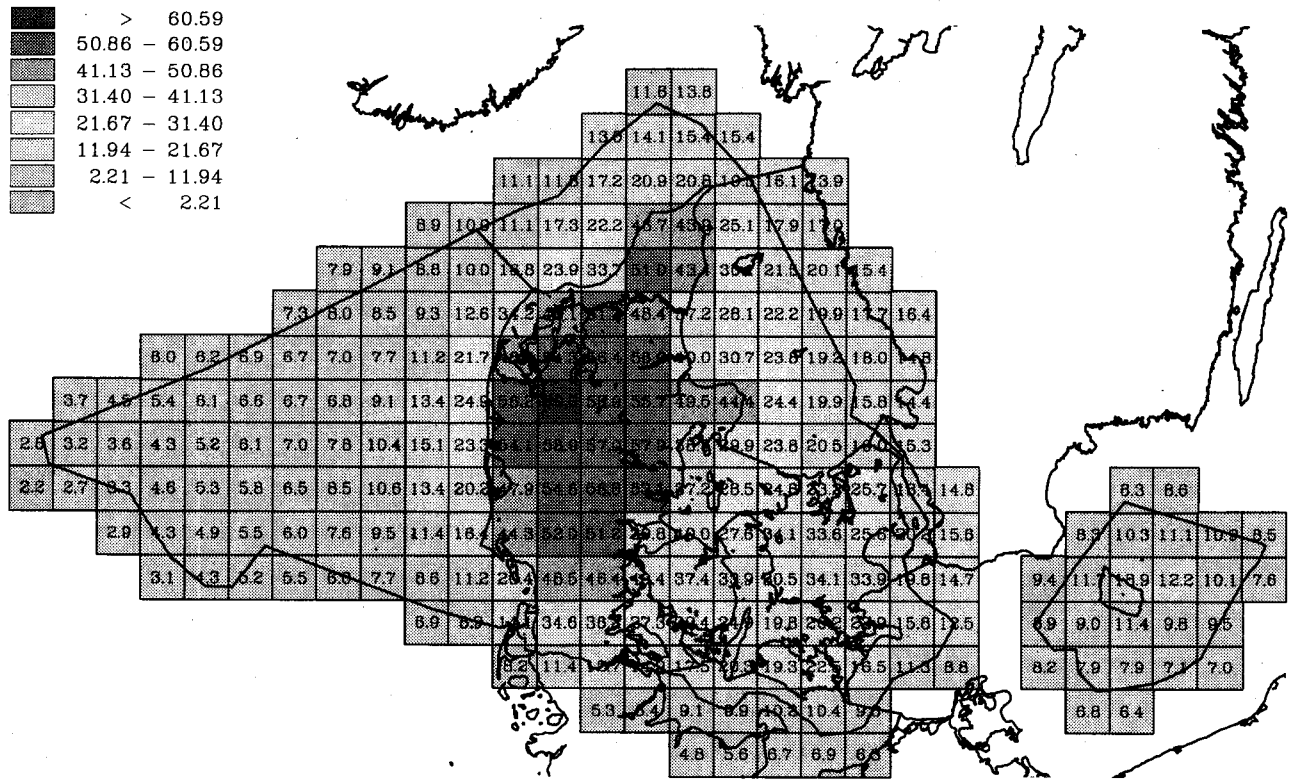
Resultaterne viste, at bidraget fra danske kilder kun varierede minimalt fra år til år i perioden 1989 til 1997. Det største bidrag fra danske kilder til kvælstofdepositionen blev fundet for fjorde, vige og bugter som ligger tæt ved de danske emissionsområder. Siden den fremherskende vindretning i Danmark er fra vest og nordvest, er bidraget fra danske kilder betydeligt mindre for den danske del af Nordsøen end for farvandene øst for Jylland. Fra den jyske kyst (18 til 20%) og ud til den vestligste del af det danske Nordsøområde (3 til 4%) ses en betydelig gradient i bidraget fra danske kilder, se Figur 3.18, som viser resultaterne for 1997.

#### Salpetersyre stiger

Koncentrationen og dermed også depositionen af salpetersyre stiger når de danske kilder sættes til nul (figuren er ikke vist her). Dette resultat kan betragtes som lidt af et kuriosum, men det illustrerer imidlertid ganske godt kompleksiteten af atmosfærens kvælstofkemi. Årsagen er, at luftens salpetersyre fjernes hurtigt, når luftmassen passerer ind over de danske landbrugsområder med høje ammoniakemissioner. De danske udslip af kvælstofoxider ( $\text{NO}_x$  summen af  $\text{NO}$  og  $\text{NO}_2$ ) bidrager meget lidt til kvælstofdepositionen, fordi omdannelsen af  $\text{NO}_2$  til salpetersyre (ved reaktion med  $\text{OH}$  radikal) kun forløber med ca. 5% i timen. Det betyder, at hovedparten af kvælstofoxiderne udsendt fra danske kilder allerede har passeret de danske farvande, før denne omdannelse har fundet sted.

Tabel 3.2 Det relative bidrag fra danske atmosfæriske kilder til tør, våd og total atmosfærisk kvælstofdeposition for de danske hovedfarvande.

ID	Navn	Andel fra danske kilder (%)		
		Tørdeposition	Våddeposition	Totaldeposition
1	Nordsøen	17,1	6,0	9,6
2	Skagerrak	34,7	13,7	19,8
3	Kattegat	52,2	14,30	29,0
4	Nordlige Bælthav	58,5	13,0	33,7
5	Lillebælt	44,8	11,8	29,2
6	Storebælt	43,0	9,6	25,2
7	Øresund	38,9	10,0	22,3
8	Sydlig Bælthav	21,5	7,0	13,1
9	Østersøen	19,4	7,6	12,0
10	Alle farvande	51,10	9,2	17,5



Figur 3.18 Det relative bidrag fra danske kilder til den samlede kvælstofdeposition til danske havoverflader.

**Kattegat**

I forbindelse med det danske havforskningsprogram Hav90, blev bidraget fra danske kilder til kvælstofdepositionen til Kattegat estimeret til ca. 20% for 1990 (Asman et al. 1994; 1995). Beregningerne præsenteret i Hertel og Frohn (1997) giver et noget højere bidrag på ca. 30%, hvilket ikke har forandret sig med de nye beregninger (se Tabel 3.2). I alle 3 tilfælde er resultaterne fremkommet ved beregninger med ACDEP-modellen. Forskellen i kvælstofdepositionen skyldes primært beskrivelsen af tørdepositioner af partikler, som siden Hav90 er blevet lettere modificeret (se beskrivelsen i Ellermann et al. 1996) samt i ændringen af beregningsproceduren i forbindelse med dette års beregninger. Beregningerne viser ingen klar tendens i udviklingen i total kvælstofdeposition og bidrag fra danske kilder.

## 4 Evaluering af modellen

### Baggrund

ACDEP-modellen blev udviklet i forbindelse med den atmosfæriske del af Miljøstyrelsens Havforskningsprogram Hav90 (Asman et al. 1994). Ved denne modeludvikling blev måledata fra overvågningsprogrammet samt måledata fra andre europæiske målestationer brugt til vurdering af modellens resultater (Hertel et al. 1995). Efter nogle mindre justeringer blev en ny sammenligning af modellens resultater med målinger foretaget i forbindelse med anvendelsen i overvågningsprogrammet (Skov et al. 1996). De ganske betydelige ændringer i beregningsproceduren, som blev foretaget i forbindelse med dette års beregninger (se Kapitel 3) har imidlertid gjort de tidligere sammenligninger uaktuelle. Dette er baggrunden for, at der i dette kapitel foretages en ny vurdering af modellens resultater mhp. at vurdere usikkerheden i bestemmelsen af kvælstofdepositionen til de danske havområder.

### 4.1 Ammoniak og partikulært bundet ammonium

#### Lokale ammoniakklender

Emissioner fra lokale landbrug dominerer niveauerne af ammoniak betydeligt, og koncentrationen af ammoniak i atmosfæren varierer derfor stærkt i tid og rum. Ammoniak deponerer og re-emitteres mange gange afhængig af overfladens beskaffenhed og de lokale meteorologiske forhold. En god modelbeskrivelse af ammoniakkoncentrationen kræver derfor meget detaljerede emissionsopgørelser samt nøjagtige informationer om de lokale meteorologiske forhold. Alternativet er et meget finmasket målnet med få kilometer mellem hver målestation.

#### Model- og måledata for ammoniak

På Anholt, ved Frederiksborg og Ulborg er modellens resultater op mod en faktor 2 højere end de målte koncentrationer om sommeren, og forskellen er tilmed større om vinteren (Figur 4.1). Ved Keldsnor og Tange er det beregnede niveau i sommerhalvåret i bedre overensstemmelse med målingerne, men niveauerne er igen højere end observationerne i vinterhalvåret. Bedst overensstemmelse ses helt generelt for Lindet, hvor både niveau og sæsonvariation er rimeligt godt reproduceret. Filterpackopsamlingerne til ammoniakmålingerne er tidligere verificeret ved sammenligninger med denudermålinger (Andersen, Hovmand 1994), og usikkerheden på filterpackmålingerne er her vurderet til 10-20%. Disse resultater tyder derfor på, at de beregnede ammoniakkoncentrationer på Anholt er overestimerede, og det samme gør sig gældende for Frederiksborg og Ulborg. Selvom de beregnede ammoniakkoncentrationer på Anholt afviger kraftigt fra måleresultaterne, viser både målinger og modelresultater, at der ikke er nogen væsentlige ændringer i niveauerne over perioden 1989-1997.

#### Partikulært bundet ammonium

Koncentrationen af partikulært bundet ammonium er i modsætning til ammoniak i langt højere grad påvirket af langtransport. I Figur 4.2 vises målte og beregnede koncentrationer af partikulært bundet ammonium for de 6 målestationer. Sammenlignes der med resultaterne præsenteret i Skov et al. (1996), så er beregningsresultaterne for am-

monium mindre end i de nye beregninger. Resultater viser en underestimering på 30- 40%, hvor der tidligere var tale om bedre overensstemmelse med de observerede niveauer. Denne underestimering vil naturligvis også slå igennem på den beregnede kvælstofdeposition til havområderne.

## 4.2 Kvælstofoxider

### *Kvælstofdioxid*

Både tør- og våddepositionen af kvælstofdioxid til havoverflader er forsvindende lille i sammenligning med depositionen af andre kvælstofforbindelser. For kvælstofdepositionen til land har tørdepositionen af kvælstofdioxid imidlertid betydning (se fx resultaterne i Kapitel 2 og 3). Endvidere er det vigtigt at forstå de processer, som danner og nedbryder kvælstofdioxid i atmosfæren, da disse processer er afgørende for beskrivelsen af depositionen til land såvel som til hav. Kvælstofdioxid omdannes i atmosfæren til salpetersyre og nitrat, som herefter deponeres (se fx Ellermann et al. 1996). De målte og beregnede kvælstofdioxidkoncentrationer for perioden 1989-97 er vist i Figur 4.3. Med undtagelse af Ulborg og Anholt er tidsserierne meget ufuldstændige. Overensstemmelsen mellem måle- og beregningsresultater for disse to stationer er lidt bedre end resultaterne i Ellermann et al. (1996). Modellens resultater passer relativt godt i vinterhalvåret, men underestimerer niveauerne i sommerhalvåret med op mod 40 - 50%. Denne underestimering var større i de tidligere resultater. Årsagerne til afvigelserne kan være en overestimering af omdannelsesraten fra kvælstofdioxid til salpetersyre i atmosfæren, men kan også skyldes beskrivelsen af vertikal opblanding samt emissionsopgørelserne.

### *Salpetersyre og partikulært bundet nitrat*

Salpetersyre og partikulært bundet nitrat kan måleteknisk ikke adskilles med filterpackmetoden (se fx Ellermann et al. 1996). Derfor kan modelresultaterne kun verificeres mod sum-nitrat og ikke enkeltvis mod de to komponenter. Sammenlignes resultaterne i Ellermann et al. (1996) med de nye beregninger (denne sammenligning er ikke vist), så giver de nye beregninger samme andel af sum-nitrat i form af salpetersyre (se Figur 4.4). Denne andel har væsentlig betydning for beskrivelsen af kvælstofdepositionen, idet salpetersyre tørdeponeres meget hurtigt sammenlignet med nitratholdige partikler. Beregningerne viser en salpetersyreandel af sum-nitrat på 20 - 25%, hvilket formentlig er lidt i overkanten (Andersen, Hilbert 1993). Modellen reproducerer niveauet af sum-nitrat godt (og bedre end i tidligere beregninger), men der er ikke den store overensstemmelse mellem beregningsresultater og målinger, når det drejer sig om variationen mellem månederne. Hverken måldata eller beregninger viser nogen udvikling i koncentrationsniveauet over perioden 1989-97.

## 4.3 Svovldioxid og sulfat

Svovlforbindelserne er vigtige for vurderingen af modellens resultater, idet størstedelen af den partikulære ammonium er bundet til svovlholdige partikler (som ammoniumsulfat eller ammoniumbisul-

fat). Derfor kan en sammenligning af målte og beregnede svovlkoncentrationer give information om, hvor godt modellen beskriver de vigtigste processer.

#### *Svovldioxid*

For Anholt og Keldsnor reproducerer modellen de observerede månedsmiddelværdier meget fint (Figur 4.5). Dette gælder såvel sæson som år til år variation. Både målinger og modelberegninger viser en faldende tendens på 10 - 20% over hele perioden 1989-97. For målinger er faldet i årsmiddelværdierne signifikant for Anholt, Frederiksborg, Keldsnor og Lindet. Modellen giver en generel overestimering af niveauerne i 1996 for alle stationer undtagen Anholt, hvilket kan hænge sammen med emissionsopgørelserne for dette år. Resultaterne for Frederiksborg viser en mere generel overestimering af svovldioxidkoncentrationer, men dette kan igen skyldes den specielle placering af målestationen i et skovområde.

#### *Sulfat*

Overensstemmelsen mellem målte og beregnede niveauer er rimeligt god for sulfat (Figur 4.6), om end afvigelserne er væsentligt større end for svovldioxid. Dette er dog naturligt, da sulfat er en sekundær forurening, og sammenlignet med svovldioxid er der derfor langt flere processer, som virker ind på koncentrationerne. Modellen underestimerer årsmiddelkoncentrationen med omkring 20%, men imidlertid viser såvel målinger som modelresultater en generelt faldende tendens over hele perioden 1989-97. På de beregnede årsmiddelværdier er faldet mellem 7 og 14% for de forskellige stationer, hvor måldata ikke viser signifikant fald for alle stationer. For Anholt, Frederiksborg og Ulborg er faldet signifikant på de målte årsmiddelværdier og ligger mellem 4 og 7%.

### **4.4 Våddeposition af ammonium, nitrat og sulfat**

#### *Vanskeligt af beskrive våddeposition*

Helt generelt er det vanskeligt med målinger såvel som med modelberegninger at beskrive våddepositionen til et givet område. Måling af våddeposition er behæftet med stor usikkerhed pga. tørdeposition i bulkopsamleren, turbulensfelter omkring opsamleren etc. Ellermann et al. (1996) estimerede denne usikkerhed til at være op mod 45%. Hertil kommer, at nedbør typisk er en meget lokal begivenhed, som gør det vanskeligt at sammenligne en punktmåling med modelberegninger, som repræsenterer et beregningsfelt på fx 30 km x 30 km. De grundliggende processer er komplekse, og en række forskningsprojekter er i gang for at forbedre forståelsen af våddepositionsprocesserne. Bl.a. derfor er beskrivelsen af våddepositionsprocesserne i ACDEP stærkt simplificeret.

#### *Målte nedbørsmængder anvendes i modellen*

Nedbørsfelterne, som anvendes i ACDEP, er ved beregningerne justeret ind efter de målte månedlige nedbørsmængder på Anholt, ved Keldsnor og ved Pedersker (se Kapitel 3). En god beskrivelse af de lokale nedbørsforhold er nødvendig for at kunne beregne realistiske våddepositioner af ammonium og nitrat. Efter justeringen af nedbørsfelterne er der naturligvis god overensstemmelse mellem målte nedbørsfelter og de i modellen anvendte nedbørsfelter på Anholt (se Figur 4.7). For de øvrige stationer er nedbørsmængderne 20 - 30% underestimerede i modellen.

### *Våddeposition af ammonium*

Våddeposition af ammonium sker dels ved, at ammoniak og partikulært ammonium fjernes ved "in-cloud scavenging", og dels ved "below-cloud scavenging" i forbindelse med regn. Disse to begreber dækker over optag hhv. i sky- og regndråber. For Anholt passer den beregnede våddeposition af ammonium rimeligt godt (om end lidt underestimeret), men for de øvrige stationer er våddepositionen ca. en faktor 2 underestimeret (Figur 4.8). Dette stemmer overens med den underestimering, som blev observeret for koncentrationen af partikulært ammonium. Resultatet tyder på en underestimering af den årlige kvælstofdeposition på op mod 300 kg N/km<sup>2</sup>. Sammenlignet med Skov et al. (1996) afviger de nye resultater mere fra måleresultaterne end tidligere, hvilket igen svarer til resultaterne for koncentrationerne af partikulært ammonium.

### *Våddeposition af nitrat*

Våddepositionsprocessen er den samme for nitrat som for ammonium, blot er der naturligvis tale om andre forbindelser med deraf følgende egenskaber. Sammenligningen af målt og beregnet våddeposition af nitrat (Figur 4.9) minder meget om billedet for ammonium. Der er igen tale om en underestimering på omkring en faktor 2. For den årlige kvælstofdeposition betyder dette en underestimering på op mod 200 kg N/km<sup>2</sup>. Sammenlignet med modelresultaterne inden ændringen af beregningsproceduren, er resultaterne ikke ændret væsentligt.

### *Våddeposition af sulfat*

Våddepositionen af sulfat er underestimeret mere end en faktor 2 (Figur 4.10), hvilket igen hænger sammen med underestimering af sulfatkoncentrationerne.

## **4.5 Usikkerhed på depositionsberegning**

I Skov et al. (1996) blev usikkerheden på den beregnede årlige kvælstofdeposition vurderet til 30 - 40% for de åbne farvande og 40 - 60% for de kystnære farvande (fjorde, vige og bugter). Det blev vurderet, at den største usikkerhed optræder for områder tæt ved kildeområderne over land. I år er beregningerne blevet udvidet med resultater for landområder. Disse ligger meget tæt på kildeområderne, og her kan usikkerheden af samme årsag være helt op mod en faktor 2. Resultaterne af dette års beregninger giver kvælstofdepositioner, som på årsbasis gennemgående er ca. 20% lavere end tidligere.

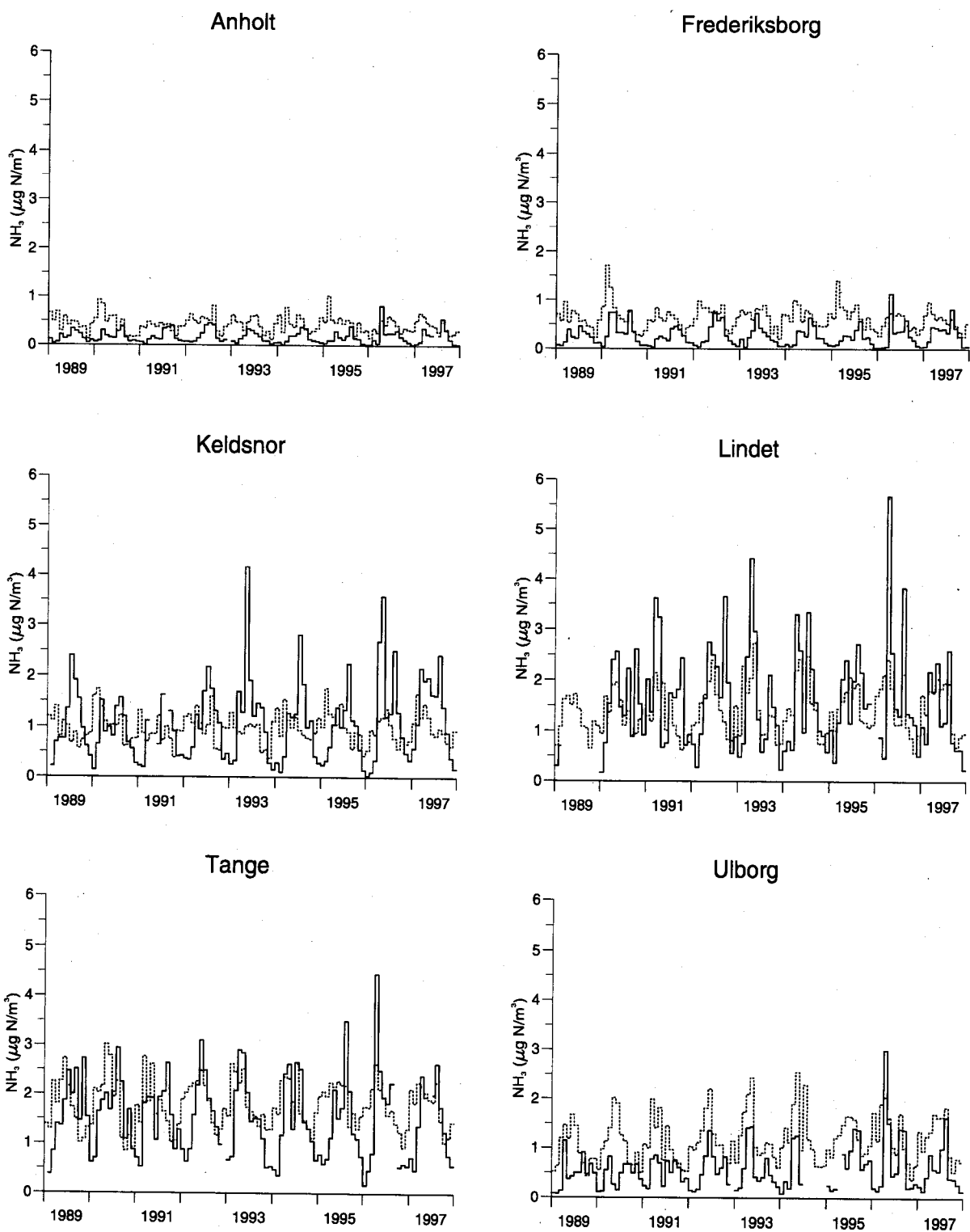
### *Underestimering på omkring 20% af årlig deposition*

Sammenligningerne mellem målte og beregnede våddepositioner viste, at modellen underestimerer våddepositionen af såvel ammonium som nitrat. Dette er resultatet dels af en underestimering af koncentrationerne af partikulært ammonium og nitrat og dels en underestimering af nedbørsmængderne. Denne underestimering af våddepositionen kan for den samlede årlige kvælstofdeposition betyde op mod 300 kg N/km<sup>2</sup> for ammonium og op mod 200 kg N/km<sup>2</sup> for nitrat. Det er imidlertid sandsynligt, at nedbørsmængderne passer bedre over hav pga. tilpasningen til måldata, og derfor er underestimeringen formentlig mindre end de 400 - 500 kg N/km<sup>2</sup>, som denne sammenligning tyder på. Samtidig er der sandsynligvis tale om en generel overestimering af tørdepositionen af ammoniak og salpetersyre. For førstnævnte tyder sammenligningerne for Anholt på en overestimering af koncentrationen på over en faktor 2, hvilket for

den årlige kvælstofdeposition kan betyde op mod 100 kg N/km<sup>2</sup>. Overvågningsprogrammet omfatter ikke salpetersyremålinger; men sammenligninger med tidligere målinger kunne tyde på en vis overestimering også for denne komponent. Alt i alt må det konkluderes, at de beregnede kvælstofdepositioner formentlig er underestimerede med omkring 20%.

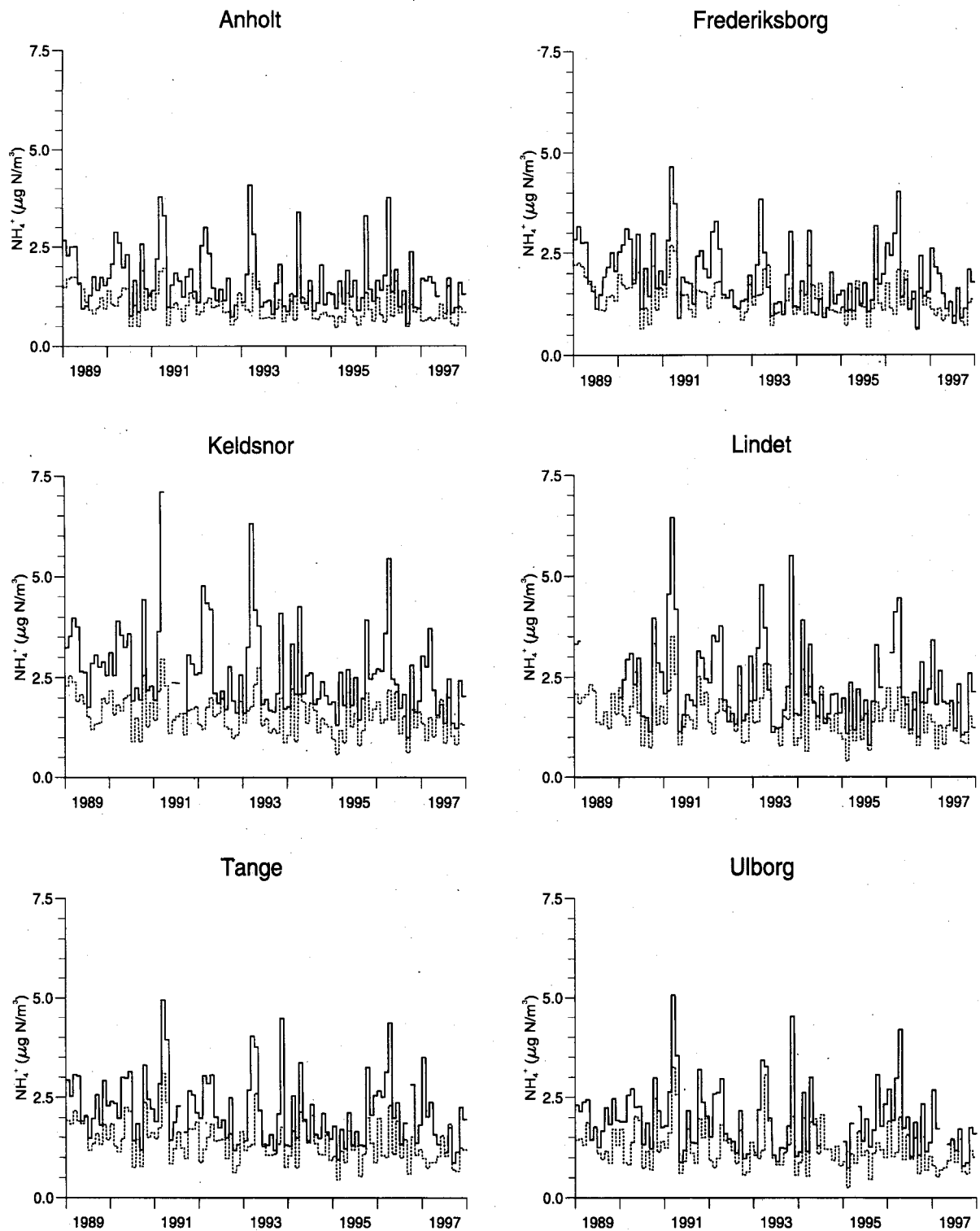
*Behov for yderligere justeringer*

De ændringer, som blev gennemført i forbindelse dette års beregninger, blev foretaget mhp. at forbedre beskrivelsen af de fysiske og kemiske processer i modellen. Resultatet af sammenligningerne mellem målte og beregnede koncentrationer og våddepositioner kunne tyde på, at yderligere justeringer bliver nødvendige fremover. Specielt er beskrivelsen af partikulært materiale dårligt beskrevet i modellen på nuværende tidspunkt, og der arbejdes da også på at forbedre netop denne del af modellen. Initialkoncentrationerne er tydeligvis for små i den valgte procedure, og dette bør ligeledes forbedres.

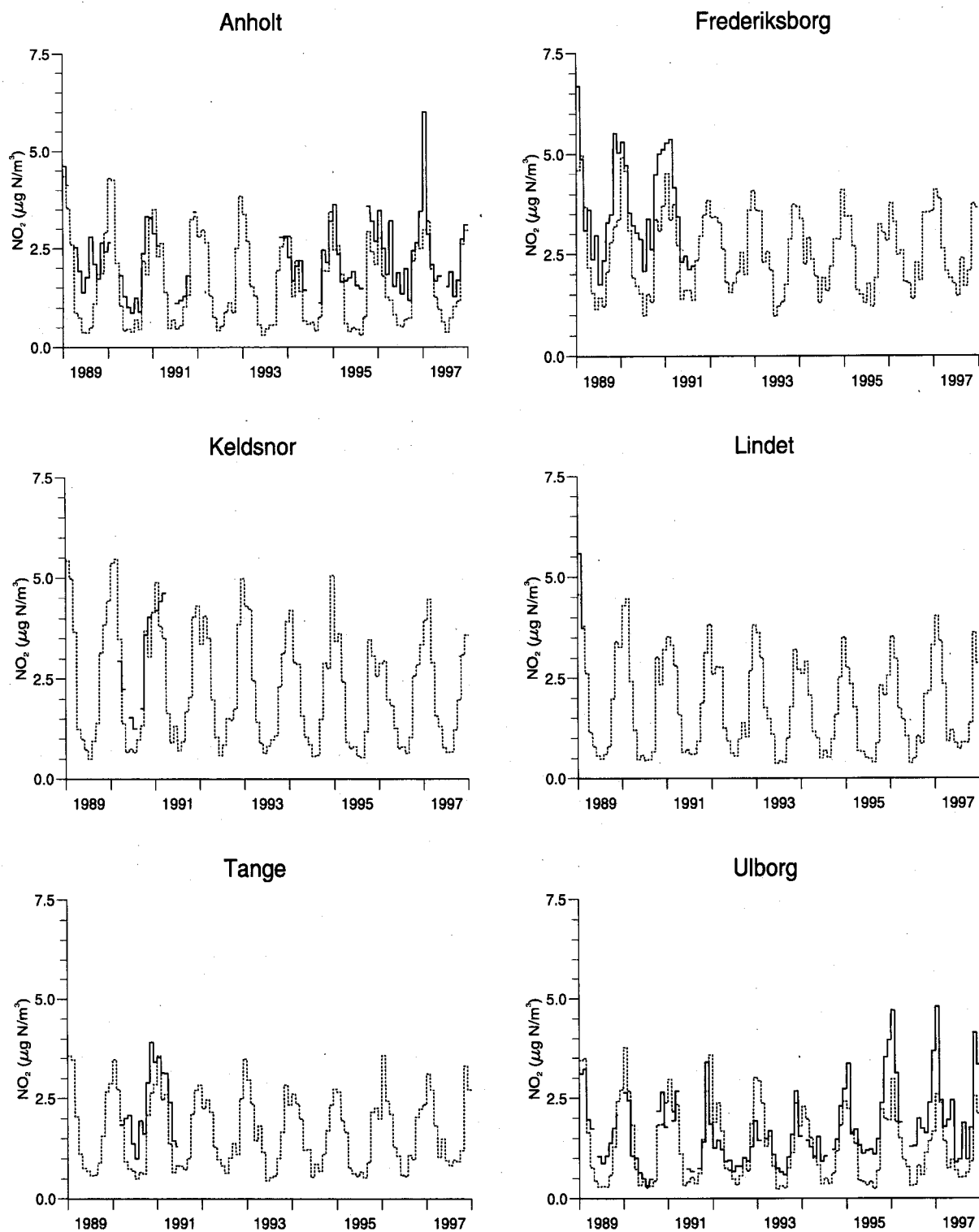


Figur 4.1 Sammenligning af beregnede (---) og målte (—) månedsmiddelværdier af koncentrationen af ammoniak i gasfase ( $\text{NH}_3$ ) for perioden 1989 til 1997.

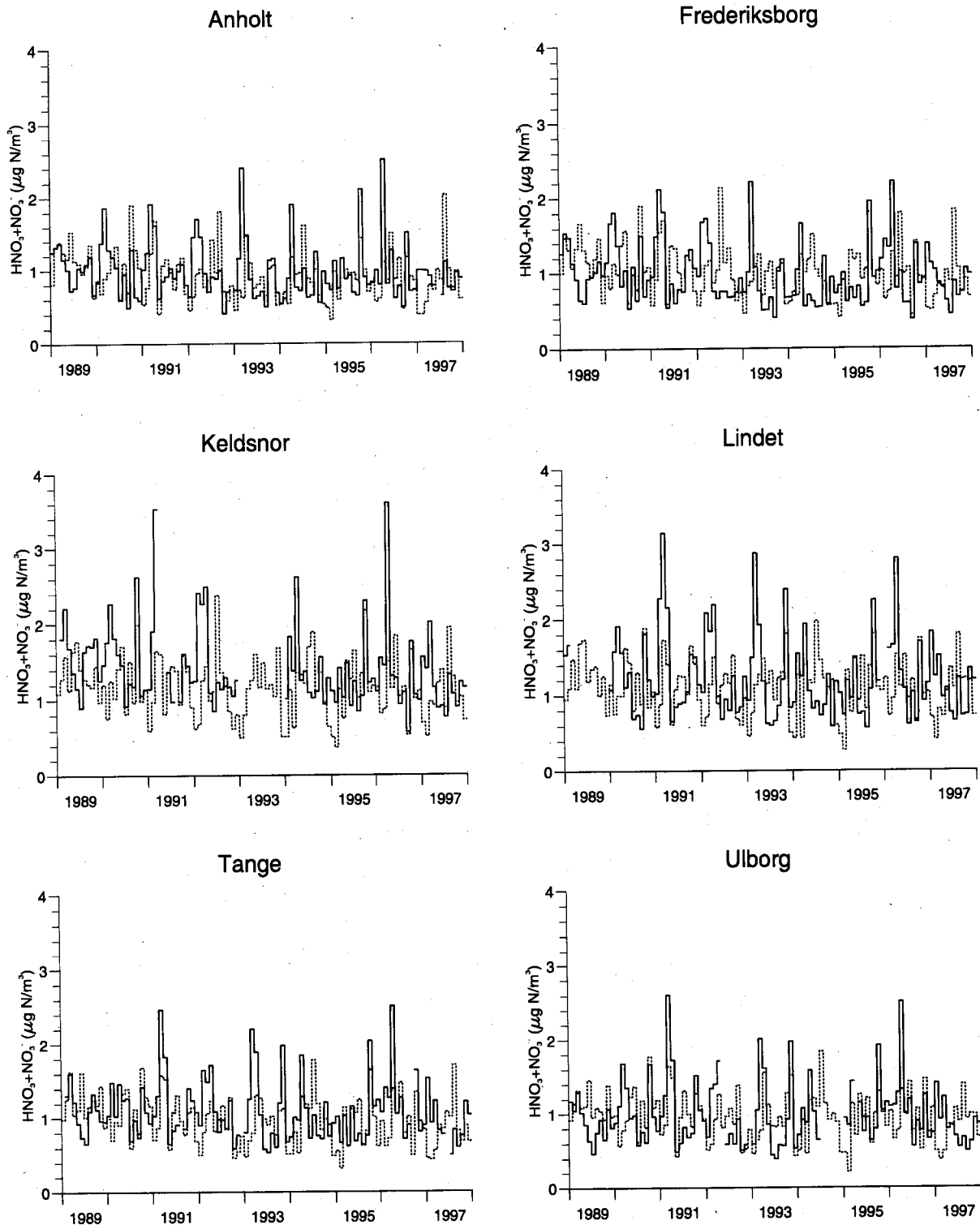




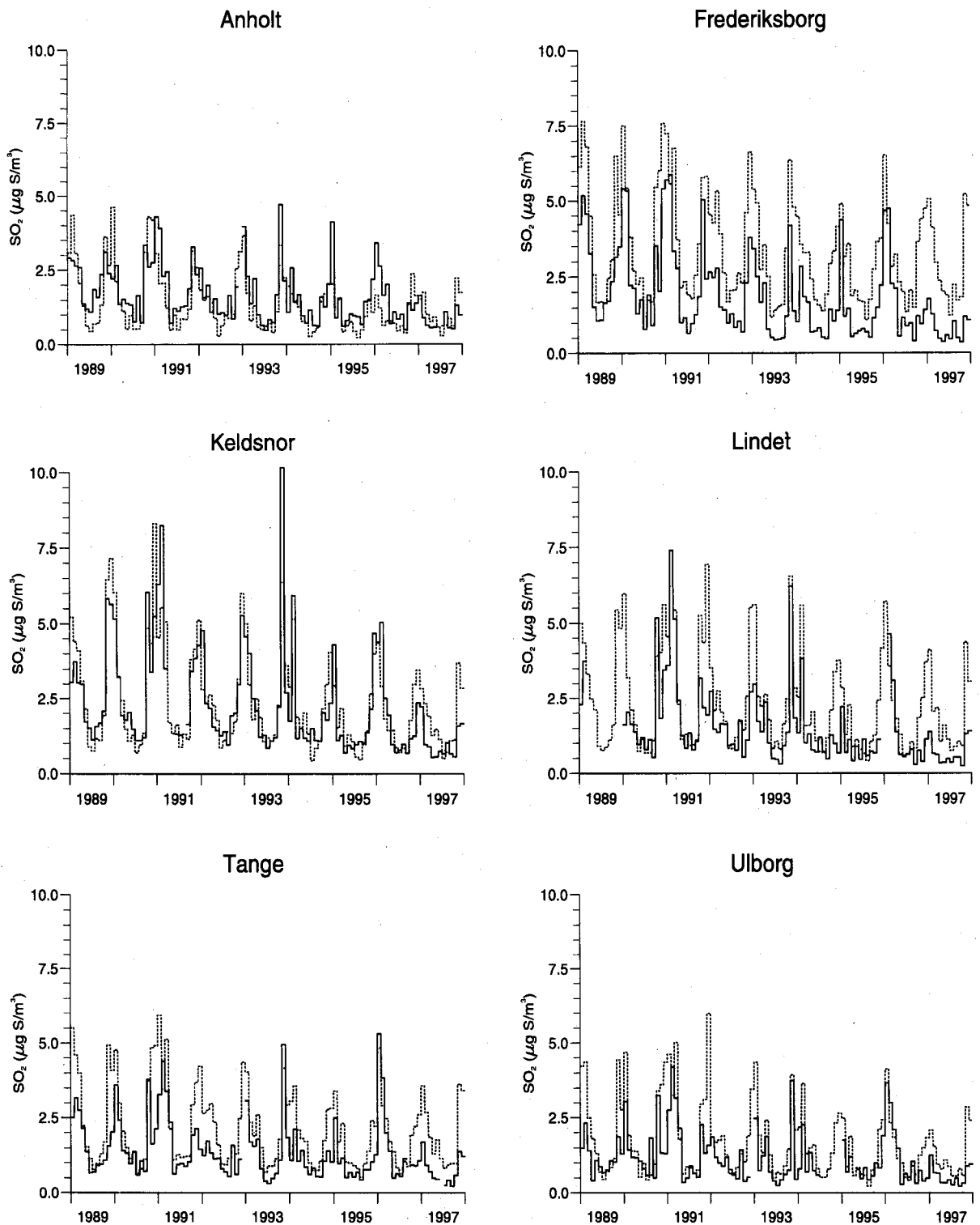
Figur 4.2 Sammenligning af beregnede (---) og målte (—) månedsmiddelværdier af koncentrationen af partikulært ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) for perioden 1989 til 1997.



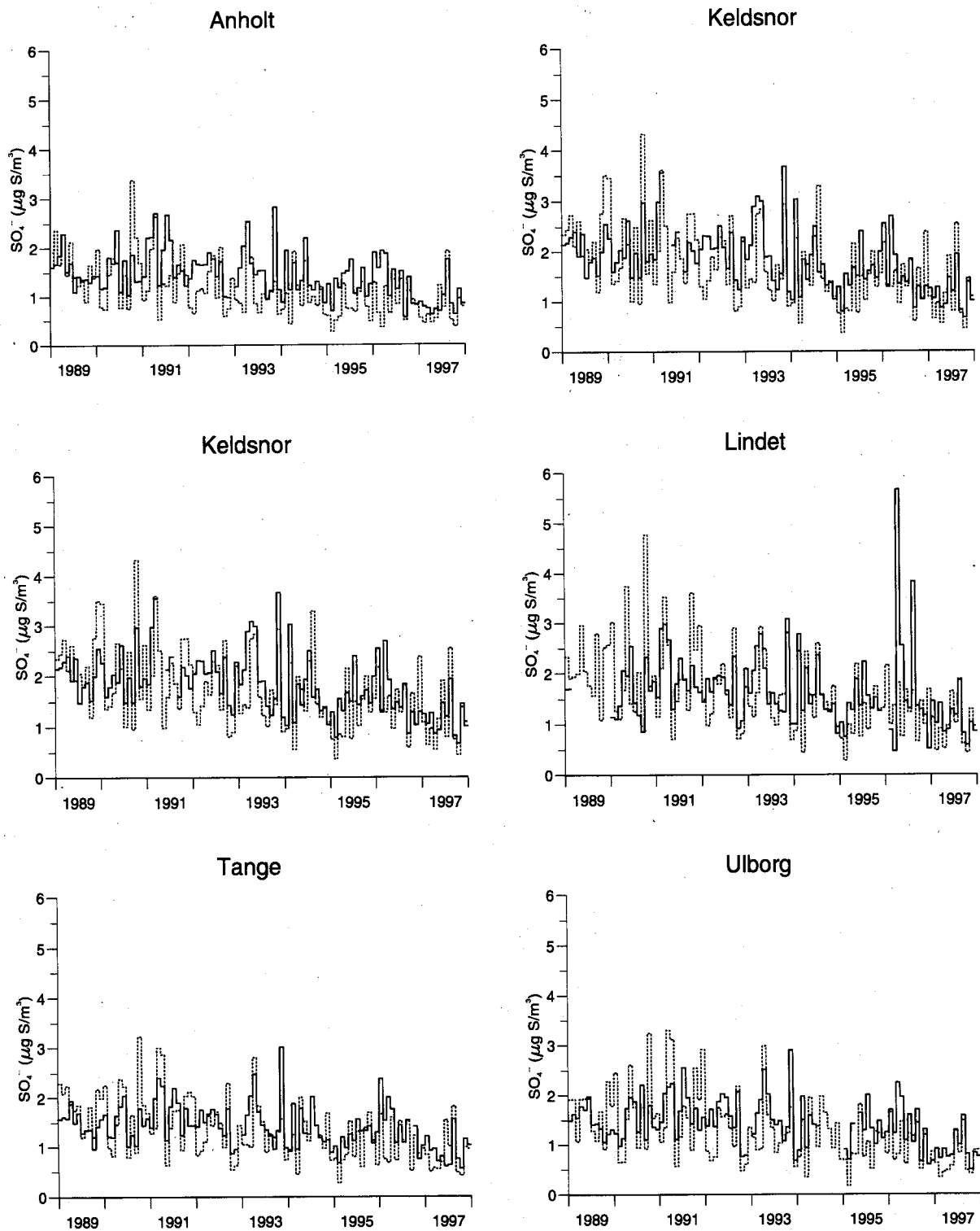
Figur 4.3 Sammenligning af beregnede (---) og målte (—) månedsmiddelværdier af koncentrationen af kvælstofdioxid i gasfase (NO<sub>2</sub>) for perioden 1989 til 1997.



Figur 4.4 Sammenligning af beregnede (---) og målte (—) månedsmiddelværdier af total nitrat defineret som summen af salpetersyre i gasfase + partikulært nitrat (HNO<sub>3</sub> + NO<sub>3</sub>) for perioden 1989 til 1997.

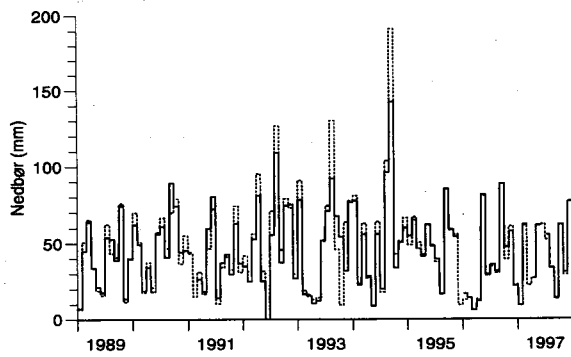


Figur 4.5 Sammenligning af beregnede (---) og målte (—) månedsmiddelværdier af koncentrationen af svovldioxid i gasfase ( $\text{SO}_2$ ) for perioden 1989 til 1997.

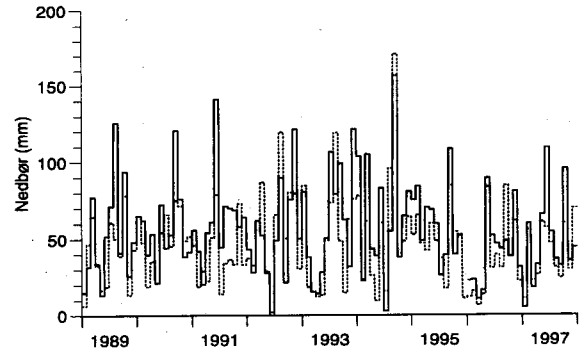


Figur 4.6 Sammenligning af beregnede (---) og målte (—) månedsmiddelværdier af koncentrationen af partikulært sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) for perioden 1989 til 1997.

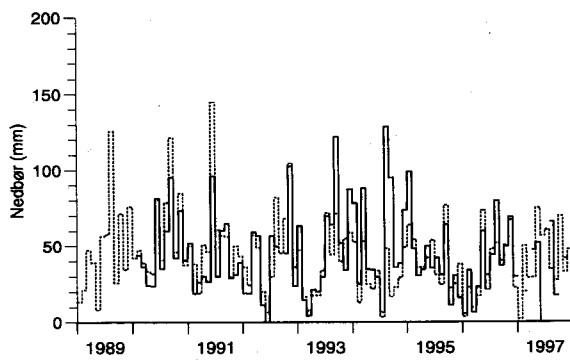
Anholt



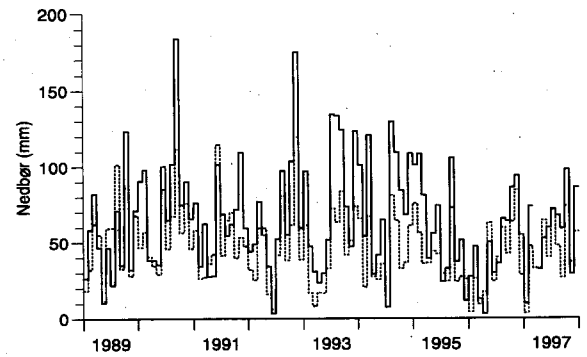
Frederiksborg



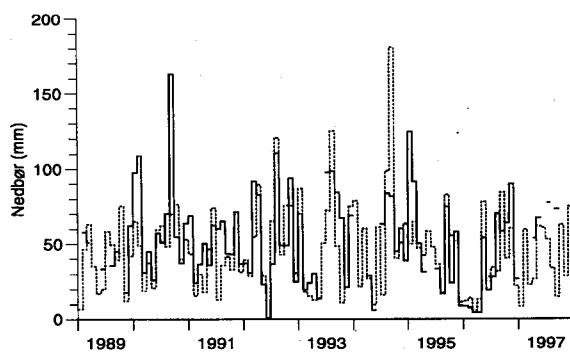
Keldsnor



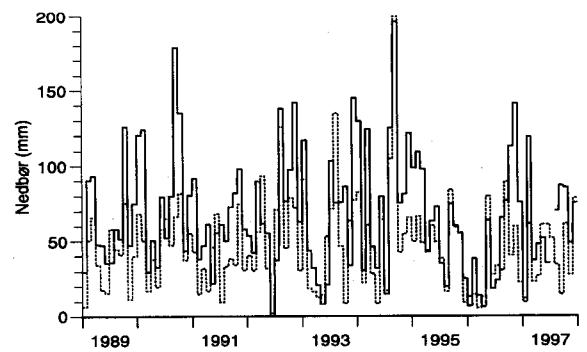
Lindet



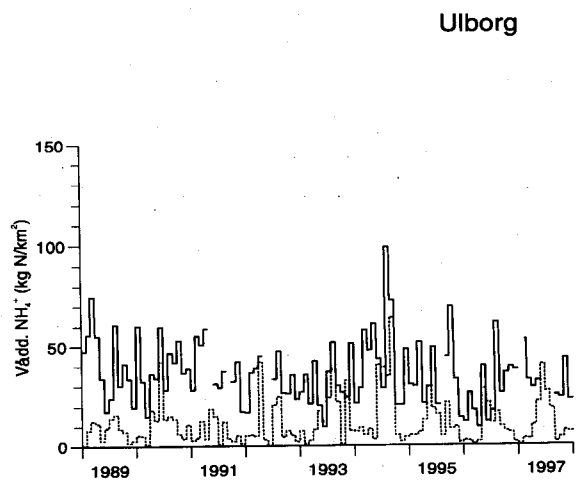
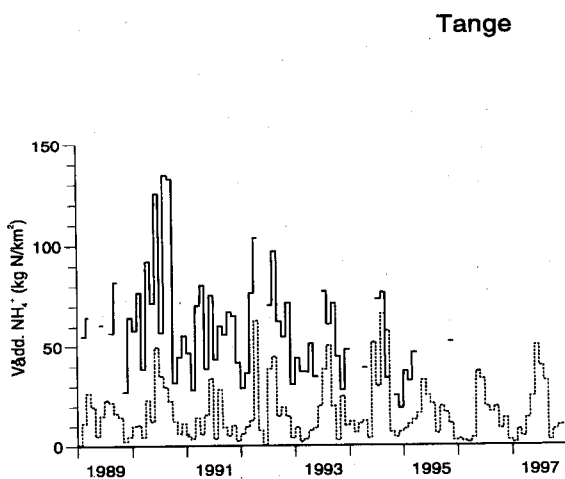
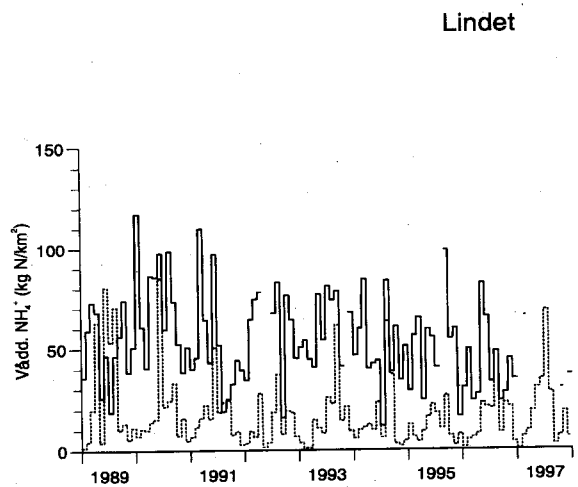
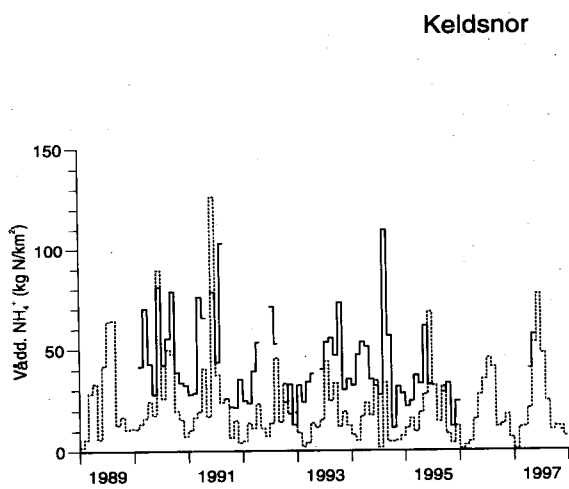
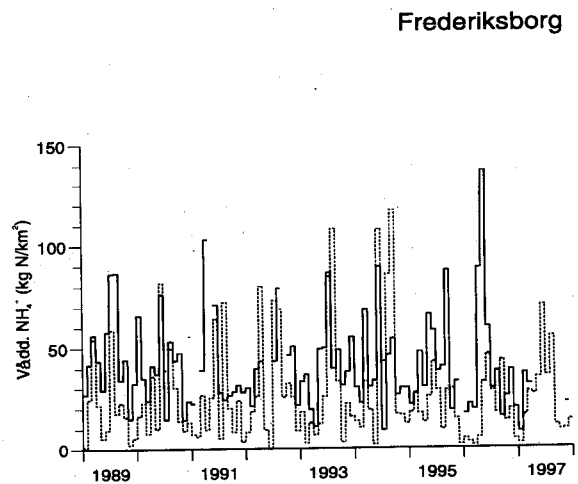
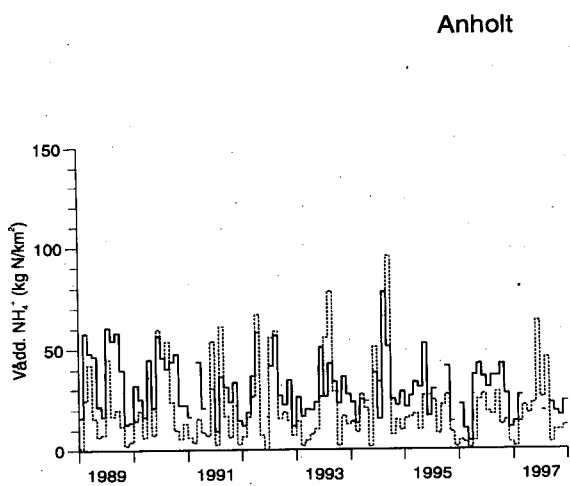
Tange



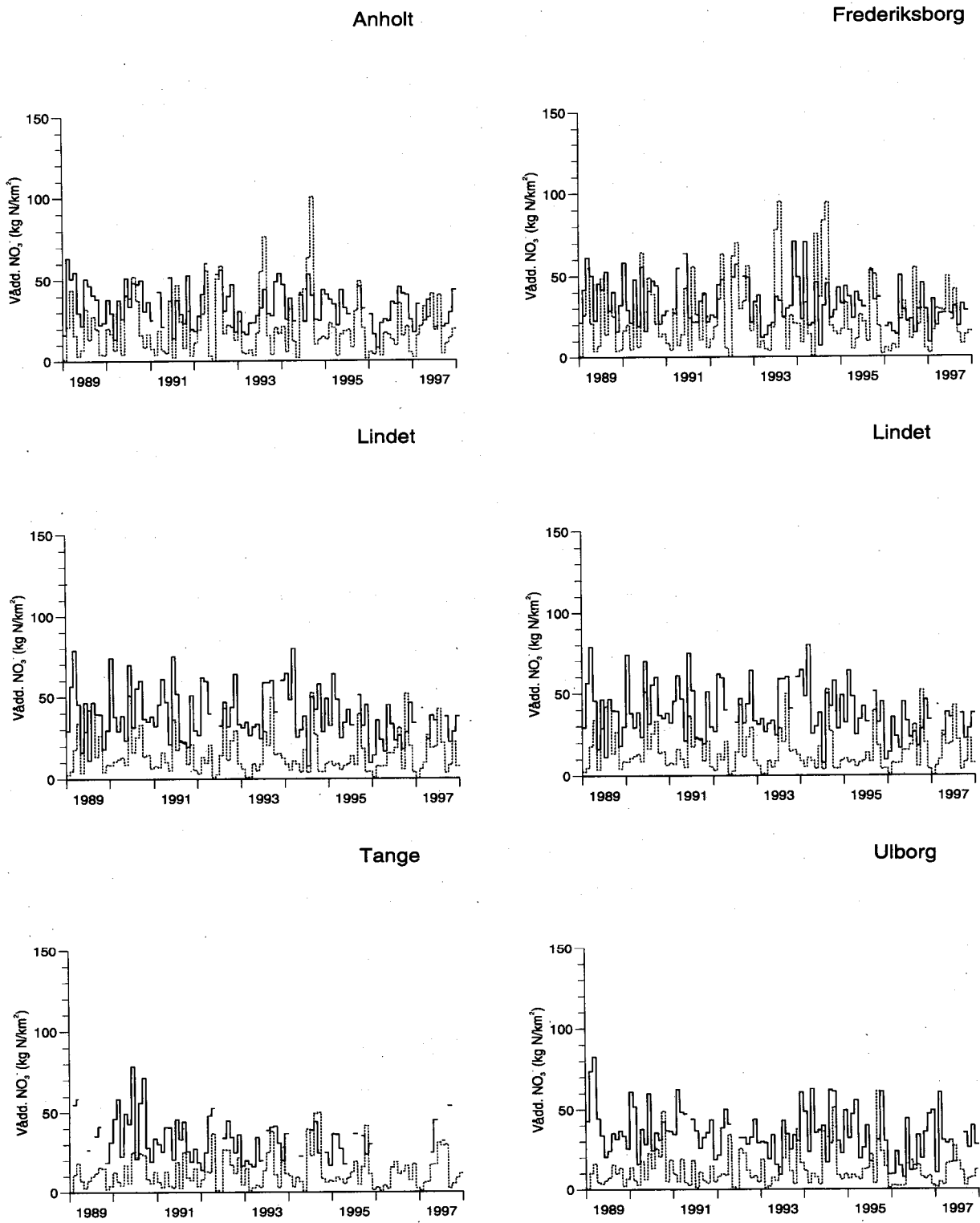
Ulborg



Figur 4.7 Sammenligning af beregnede (---) og målte (—) månedlig nedbør (mm) for perioden 1989 til 1997.

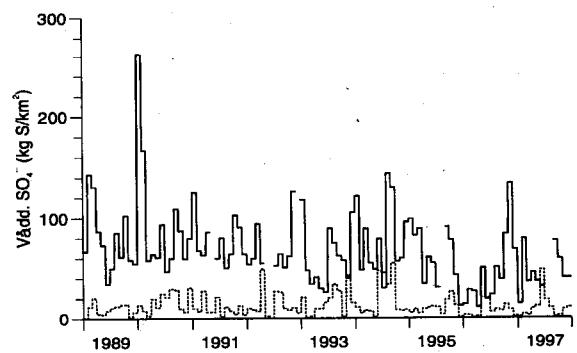
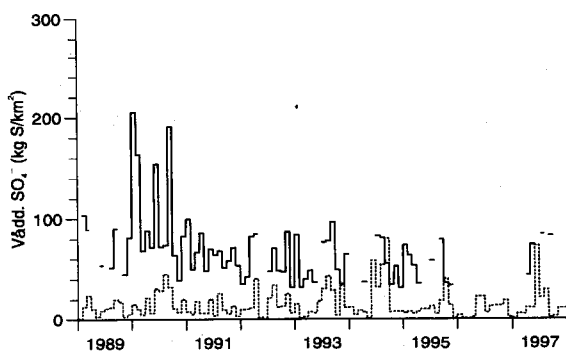
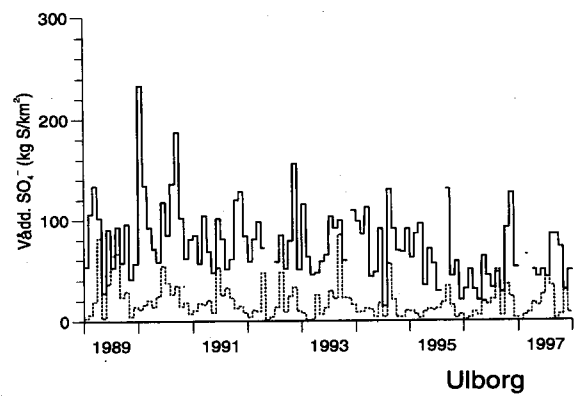
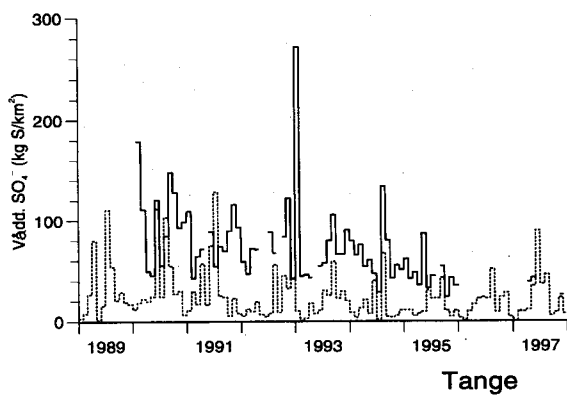
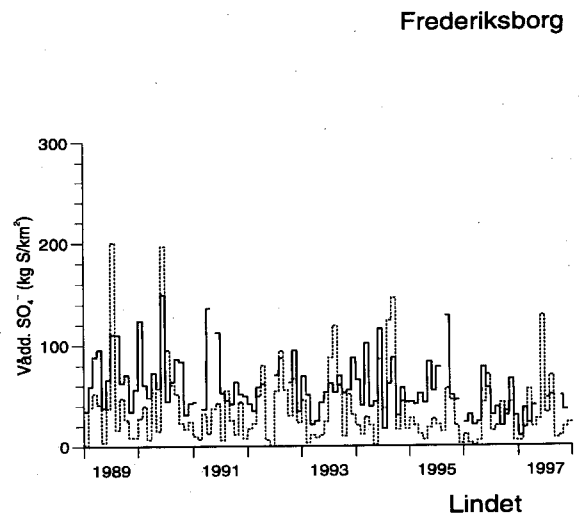
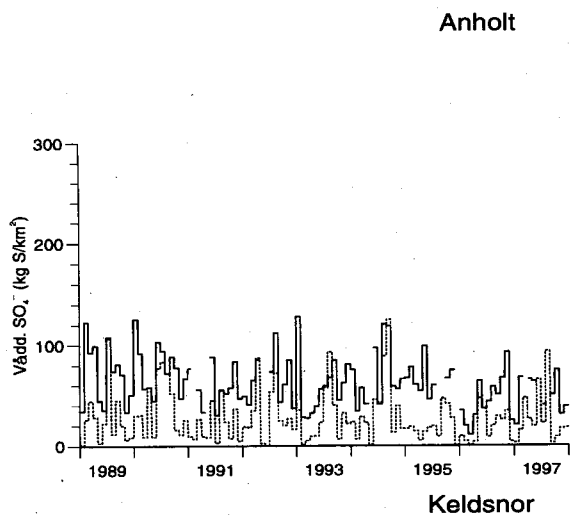


Figur 4.8 Sammenligning af beregnede (---) og målte (—) månedlige våddeposition af ammonium ( $\text{kg N/km}^2$ ) for perioden 1989 til 1997.



Figur 4.9 Sammenligning af beregnede (---) og målte (—) månedlige våddeposition af nitrat (kg N/km<sup>2</sup>) for perioden 1989 til 1997.





Figur 4.10 Sammenligning af beregnede (—) og målte (---) månedlige våddeposition af sulfat ( $\text{kg S/km}^2$ ) for perioden 1989 til 1997.



## 5 Konklusion

Dette kapitel sammenfatter de vigtigste konklusioner vedrørende den atmosfæriske fosfor- og kvælstofdeposition til danske farvande i rapportering til Vandmiljøplanens Overvågningsprogram for 1997.

### *Fosfordeposition*

Det blev vurderet, at der ikke er sket ændringer i fosfordepositionen fra atmosfæren til de Indre Danske Farvande (areal 34.600 km<sup>2</sup>) i forhold til sidste år, idet der ikke er grund til at tro, at der er sket ændringer i kilderne (jordstøv, pollen, insekter og fugleklatter). Da depositionen tilmed er lille, er der ikke foretaget yderligere tiltag for at estimere belastningen i 1997. Der henvises i øvrigt til vurderingerne af depositionen i 1996 (Ellermann et al. 1997).

### *Årstidsvariation af kvælstofforbindelser*

Udslippene af ammoniak afhænger af lokal landbrugspraksis og er især tæt knyttet til udbringning af gødning på markerne. Ammoniakkoncentrationen er således lavest om vinteren og højest i forår og efterår med lidt lavere værdier om sommeren. Koncentrationen af partikulært bundet ammonium har maksimum i det tidlige forår og et lokalt maksimum i oktober. Årsagen hertil er dels variationen i ammoniakudslippene i Centraleuropa, og dels afhængigheden af tilstedeværelsen af sure partikler. Desuden er transportprocesserne, hvor luftmasser transporteres fra Centraleuropa til Danmark, også vigtige. Koncentrationen af kvælstofdioxid er højest i vinterhalvåret. Dette er forårsaget af de høje emissioner på denne tid af året samt af sæsonforskelle i spredning og kemisk omdannelse. Sum-nitrat, der hovedsageligt består af partikulært bundet nitrat, følger ammoniums sæsonvariation. Koncentrationen af sum-nitrat i Danmark er bestemt af dannelsen af nitratpartikler og langtransport af partikler fra Centraleuropa.

### *År til år variation*

Der er ingen generel stigning eller fald i ammoniakkoncentrationen over perioden 1989 til 1997. Der er dog store forskelle fra målestation til målestation. Der observeres et fald i partikulært bundet ammonium over perioden 1989 til 1997. Ændringerne følger stort set udviklingen i EMEP's emissionsopgørelser for ammoniak i Centraleuropa. Det er med det nuværende datagrundlag ikke muligt at vurdere en tidlig udvikling for kvælstofdioxid. Sum-nitrat varierer meget fra år til år. Disse år til år variationer er større end udviklingen over perioden 1989 til 1997. Dog er der et lille fald i sum-nitratkoncentrationen over perioden.

### *Årstidsvariation i våddepositionen*

Den dominerende faktor for våddeposition af kvælstof er nedbørs-mængden, og da den ikke udviser nogen sæsonvariation, observeres heller ingen sæsonvariation for våddepositionen af ammonium og nitrat.

### *År til år variation i våddeposition*

Der er store variationer fra år til år i våddepositionen; dog ser det ud til, at der er et generelt fald i våddepositionen af såvel ammonium som nitrat. Dette fald kan forklares ved det generelle fald i emissionen af ammoniak og kvælstofoxider i Centraleuropa.

*Resultater beregnet med  
ACDEP-modellen*

Kvælstofdepositionen til danske havområder er bestemt med ACDEP-modellen. Den samlede deposition for alle havområder, fjorde, vige og bugter er angivet i tabel 3.1, som ligeledes angiver bidraget fra hhv. tør- og våddeposition. Depositionen er beregnet til at ligge på mellem 0,4 og 1,3 ton N/(km<sup>2</sup> år), se Figur 3.14. Depositionen er størst til fjorde, ved kystnære områder samt til den nordlige del af Nordsøen og den nordvestlige del af Skagerrak. Ca. 75% af kvælstofdepositionen stammer fra våddeposition og ca. 25% fra tørdeposition. Depositionen til åbne havområder er generelt mindre end 0,8 ton N/km<sup>2</sup>, og den samlede kvælstoftilførsel fra luften til de danske farvande udgør ca. 80 ktons/år.

*Kilder*

Kvælstofdepositionen til danske farvande er domineret af bidraget fra landbrug; således bidrager landbrugskilder med knapt 80% af depositionen til Limfjorden og godt 66% til de åbne farvande, mens diverse forbrændingsprocesser er kilde til resten. Danske kilder bidrager med ca. 30% af kvælstofbelastningen til Kattegat og 3-4% til Nordsøen. Derimod udgør det danske bidrag mere end 50% i nogle fjorde, vige og bugter. Det høje danske bidrag i fjorde, vige og bugter skyldes helt overvejende tørdeposition af lokalt emitteret ammoniak. I gennemsnit udgør det danske bidrag omkring 16% af den atmosfæriske kvælstoftilførsel.

*Usikkerheden på  
beregningerne*

En sammenligning mellem målte og beregnede koncentrationer og våddepositioner af kvælstofforbindelser tyder på, at de beregnede årlige depositioner er underestimerede med omkring 20%. Usikkerheden skønnes lige som for tidligere år at ligge på 30-40% for de åbne farvande og 40-60% for kystnære farvande. For depositionerne til land er usikkerhederne op mod en faktor 2.

## Referencer

- Andersen, H.V., Hovmand, M.F. 1994: Measurements of ammonia and ammonium by denuder and filter pack. *Atmospheric Environment* 28(21): 3495-3512.
- Andersen, H.V., Hilbert, G. 1993: Measurements of  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  and  $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$  by denuder and filterpack. Roskilde: National Environmental Research Institute, 67 pp. - NERI Technical Report No. 73.
- Asman, W.A.H., Janssen, A.J. 1987: A long range transport model for ammonia and ammonium for Europe. *Atmospheric Environment* 21(10): 2099-2119.
- Asman, W.A.H., Runge, E.R., Kilde, N.A. 1993: Emission af  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  og NMVOC til atmosfæren i Danmark. København: Miljøstyrelsen. 108 s. - Havforskning fra Miljøstyrelsen, nr. 19.
- Asman, W.A.H., Berkowicz, R., Christensen, J., Hertel, O., Runge, E. 1994: Atmosfærisk tilførsel af kvælstofforbindelser til Kattegat. København: Miljøstyrelsen. 115 s. - Havforskning fra Miljøstyrelsen, nr. 37.
- Asman, W.A.H., Hertel, O., Berkowicz, R., Christensen, J., Runge, E.H., Sørensen, L.L., Granby, K., Nielsen, H., Jensen, B., Gryning, S.E., Sempreviva, A.M., Larsen, S.E., Hummelshøj, P., Jensen, N.O., Allerup, P., Jørgensen, J., Madsen, H., Overgaard, S., Vejeb, F. 1995: Atmospheric Nitrogen input to the Kattegat Strait. *Ophelia*, 42: 5-28.
- Bastrup-Birk, A., Brandt, J., and Zlatev, Z. 1997: Studying cumulative ozone exposures in Europe during a 7-year period. *J. Geophys. Res.*, 102, D20, 23,917-23,935.
- Bendixen, I., Jeppesen, J.H. Krüger., A. 1997: Atmosfærisk nedfald 1996. VANDMILJØovervågning - Odense: Fyns Amt. 45s.
- Chen, L., Arimoto, R., Duce, R.A. 1985: The sources and forms of phosphorus in marine aerosol particles and rain from northern New Zealand. *Atmospheric Environment* 19: 779-787.
- Christensen, C., Gertx, F., Laima, M.J.C., Lund-Hansen, L.C., Vang, T., Jørgensen C. 1997: Nutrient (P,N) dynamics in the southwestern Kattegat, Scandinavia: sedimentation and resuspension effects. *Environmental Geology* 29 (1/2): 66-77.
- Cole, J.J., Caraco, N.F., Likens, G.E. 1990: Short-range atmospheric transport: A significant source of phosphorus to an oligotrophic lake. *Limnol. Oceanogr.* 35 (6): 1230-1237.
- Crossland, H. 1985: Hvordan man bruger statistik på kemiske bestemmelser, Kompendium til elementær kvantitativ analyse (2107). - 3. udg - Lyngby: Danmarks Tekniske Højskole, Kemisk Laboratorium A. 62 s.

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

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

Ellermann, T., Hertel, O., Kemp, K., Manscher, O., and Skov, H., 1997. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1996, Atmosfærisk deposition af kvælstof. Roskilde: Danmarks Miljøundersøgelser. 88s. - Faglig rapport fra DMU 212.

Gery, M.W., Whitten, G.Z., Killus, J.P. 1989: Development and testing of the CBM-IV for urban and regional computer modelling. Research Triangle Park, North Carolina: US. EPA - EPA-600/3-88-012.

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

Graedel, T.E., Crutzen, P.J. 1993: Atmospheric change: An earth system perspective. - New York: W.H. Freeman and Company. 446 pp.

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

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

Hanssen, J.E., Skjelmoen, J.E. 1997: The Sixteenth Intercomparison of Analytical Methods within EMEP. Kjeller: Chemical Co-ordination Centre of EMEP, Norwegian Institute of Air Research. 72 pp. - EMEP/CCC-Report 2/97.

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

Hertel, O., Christensen, J., Runge, E.H., Asman, W.A.H., Berkowicz, R., Hovmand, M.F., Hov, Ø. 1995: Development and Testing of a new Variable Scale Air Pollution Model - ACDEP. *Atmospheric Environment*, 29(11): 1267-1290.

Hertel O., Frohn L. 1997: Nitrogen deposition to Danish waters 1989 to 1995 - estimation of contribution from Danish sources. Roskilde: National Environmental Research Institute. NERI Technical Report, in preparation.

Hertel, O., Runge, E.H., Christensen, J., Berkowicz, R., Asman, W.A.H., Hov, Ø. 1996: Examination of the influence of vertical and horizontal resolution on model results using the lagrangian trans-

- port-chemistry model - ACDEP. Atmospheric Environment. Submitted.
- Hertel, O., Vignatti, E., Skov, H., Hovmand, M.F. 1996: Distribution of Ammonium on Sulphate and Nitrate containing Aerosols, Qualitative estimates based on measurements and model calculations. In: Hummelshøj, P. (eds.): Proceedings of the NOSA/NORSAC symposium 1996, Roskilde - Risø National Laboratory - Risø-R-934(EN): 105-107.
- Hovmand, M.F., Grundahl, L., Runge, E., Kemp, K., Aistrup, W.A. 1993: Atmosfærisk deposition af kvælstof og fosfor. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1992. Roskilde: Danmarks Miljøundersøgelser. 96s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 91.
- Iversen, T., Halvorson, N.E., Saltbones, J., Sandnes, H. 1990: Calculated budgets for airborne sulphur and nitrogen in Europe. Oslo: Meteorological Synthesizing Centre-West, Norwegian Meteorological Institute. - EMEP/MSC-W Report 2/90.
- Johansson, S.A.E., Campell, J.L. 1988: PIXE, a novel technique for elemental analysis. - Chishester: John Willey & sons.
- Kerminen, V.-M., Pakkanen, T.A., Hillamo, R.E. 1997: Interaction between inorganic trace gases and supermicrometer particles at a coastal site. *Atmospheric Environment*, 31(17): 2753-2765.
- KNMI/RIVM. 1990: Netherlands Precipitation Chemistry Network. Monitoring results 1988. - De Bilt, Holland: National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven and Royal Netherlands Meteorological Institute.
- Mylona, S. 1996: Emissions; the collation and nature of the emission data. In.: Barrett, K., Berge, E. (eds.): *Transboundary Air Pollution in Europe. Part 1: Estimated dispersion of acidifying agents and of near surface ozone.* Oslo: Meteorological Synthesizing Centre-West, Norwegian Meteorological Institute - EMEP/MSC-W Report 1/96: 23-56.
- Ottley, C.J., Harrison, R. 1992: The spatial distribution of particle size of some inorganic nitrogen, sulphur and chlorine species over the North Sea. *Atmospheric Environment*, 26A (9):1689-1699.
- Pareja, B.L., Artola, C.G., Vera, F.L. 1994: Contribution of nitrogen and phosphorus by precipitation in the drainage basin of the Santillana Reservoir (Madrid). *Environmental Geology*. 23: 99-104.
- Runge, E., Hertel, O., Frohn, L., Sørensen, J.H., Larsen, S. 1997: Modelling the atmospheric nitrogen deposition to Løgstør Bredning. Model Results for the periods April 17 to 30 and August 7 to 19 1995. Roskilde - Department of Atmospheric Environment. 49 pp. - NERI Technical Report, No.195.
- Slinn, S.A., Slinn, W.G.N. 1980: Predictions for particle deposition on natural waters. *Atmospheric Environment* 14: 1013-1016.

Skov, H., Ellermann, T., Hertel, O., Manscher, O. H., Frohn, L.M. 1996: Vandmiljøplanens Overvågningsprogram, 1995, Atmosfærisk deposition af kvælstof. Hovedrapport og Bilagsrapport, Danmarks Miljøundersøgelser. 57s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 174.

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

Vignati, E., Hertel, O. 1996: Modelling Atmospheric Nitrogen Deposition to Sea. A newly initiated study of the influence of aerosols and heterogeneous chemistry. In: Hummelshøj, P. (eds.): Proceedings of the NOSA/NORSAC symposium 1996, Roskilde - Risø National Laboratory - Risø-R-934(EN): 140-142.

Vignati, E. 1998: Modelling gas phase - particle phase interaction. In Hertel, O., Zlatev, Z., Larsen, S., and Mikkelsen, T. (Eds.) proceeding of the SNF workshop on modelling physical and chemical processes of the atmosphere, Svalholm, Risø, Feb. 1998.

Zlatev, Z., Christensen, J., and Hov, Ø. 1992: A Eulerian air pollution model for Europe with nonlinear chemistry. *J. Atmos. Chem.* 15, 1-37.



# Bilag I

## Beregnete kvælstofdepositioner til de danske farvande

Dette bilag indeholder tabeller for beregnede årlige tør-, våd- og totaldepositioner til de danske farvande for 1997. Hver tabel dækker et hovedfarvand, hvor den samlede deposition til hovedfarvandet er givet øverst i tabellen

ID	Navn	Tørdeposition kton N	Våddeposition kton N	Totaldeposition kton N	Totaldeposition/areal kg N/km <sup>2</sup>	Areal km <sup>2</sup>
10	<i>Alle farvande</i>	29,929	50,475	79,332	753	105371,7

ID	Navn	Tørdeposition kton N	Våddeposition kton N	Totaldeposition kton N	Totaldeposition/areal kg N/km <sup>2</sup>	Areal km <sup>2</sup>
1	<i>Nordsøen - samlet dansk del</i>	10,082	21,460	31,541	645	48887,9
1	Nordsøen	8,868	19,635	28,503	643	44328,1
110	Hanstholm-Thyborøn, åbne del	0,260	0,650	0,910	637	1428,0
111	Hanstholm-Thyborøn, kyst	0,048	0,056	0,104	606	172,0
121	Thyborøn-Nissum Fjord, kyst	0,028	0,029	0,057	467	121,6
124	Nissum Fjord	0,028	0,017	0,045	659	68,2
125	Nissum Fjord-Vedersø, kyst	0,010	0,009	0,018	510	35,7
131	Vedersø-Ringkøbing Fjord, kyst	0,026	0,023	0,049	553	88,0
132	Ringkøbing Fjord	0,154	0,093	0,248	852	290,5
133	Ringkøbing Fjord-Nymindegab kyst	0,017	0,017	0,034	563	59,7
141	Nymindegab-Blåvand, kyst	0,026	0,030	0,057	564	100,7
150	Blåvand-Landegrænse, åbne del	0,322	0,497	0,820	664	1234,5
151	Blåvand-Skallingen, kyst	0,015	0,017	0,033	620	52,5
152	Fanø Nordsø, kyst	0,010	0,012	0,022	652	34,3
153	Rørmø Nordsø, kyst	0,008	0,013	0,021	720	29,5
161	Grådyb tidevandsområde	0,051	0,047	0,098	738	132,4
162	Knudedyb tidevandsområde	0,047	0,059	0,107	652	163,7
163	Juvre Dyb tidevandsområde	0,037	0,051	0,088	684	128,1
165	Lister Dyb tidevandsområde	0,126	0,205	0,330	786	420,2

ID	Navn	Tørdeposition kton N	Våddeposition kton N	Totaldeposition kton N	Totaldeposition/areal kg N/km <sup>2</sup>	Areal km <sup>2</sup>
2	<i>Skagerrak - samlet dansk del</i>	2,150	5,284	7,434	732	10150,2
2	Skagerrak - øvrige farvand	1,003	3,163	4,166	757	5500,9
210	Skagerrak Tannis Bugt, åbne del	0,345	0,742	1,087	741	1466,6
211	Tannis Bugt	0,050	0,062	0,111	834	133,6
220	Skagerrak Jammerbugten, åbne del	0,393	0,663	1,056	688	1534,9
221	Jammerbugten	0,196	0,271	0,466	718	649,1
230	Skagerrak Vigsø Bugt, åbne del	0,151	0,360	0,511	631	808,9
231	Vigsø Bugt	0,012	0,024	0,036	649	56,2

ID	Navn	Tørdeposition kton N	Våddeposition kton N	Totaldeposition kton N	Totaldeposition/areal kg N/km <sup>2</sup>	Areal km <sup>2</sup>
3	<i>Kattegat - samlet dansk del</i>	5,534	8,707	14,241	846	16841,4
3	Kattegat, svenske del	1,513	3,806	5,319	789	6741,6
300	Kattegat åbne del excl. øer	2,401	4,582	6,983	807	8657,2
301	Læsø	0,236	0,365	0,601	797	754,9
302	Anholt	0,051	0,099	0,150	780	191,9
310	Hesselø Bugt øst, åbne del	0,226	0,545	0,771	866	889,8
311	Gilleleje-Hundested kyst	0,021	0,050	0,070	894	78,8
321	Isefjord Yderbredning	0,085	0,167	0,251	1000	251,2
322	Roskilde Fjord	0,049	0,077	0,126	1013	124,2
324	Isefjord Inderbredning	0,029	0,041	0,070	1131	61,7
330	Hesselø Bugt vest, åbne del	0,188	0,389	0,577	881	655,6
331	Nyrup Bugt-Sjællands Odde	0,032	0,059	0,091	981	93,2
341	Hjelm Dyb	0,106	0,144	0,250	976	256,2
342	Ålebugt Fornæs, Gjerrild Bugt	0,174	0,177	0,351	1062	330,1
350	Hevring Bugt, ydre del	0,180	0,223	0,403	935	431,2
351	Djursland Nordstrand	0,008	0,008	0,015	1082	14,3
352	Hevring Bugt, indre del	0,072	0,062	0,134	1147	116,8
353	Randers Fjord	0,017	0,015	0,032	1115	28,3
354	Kyst Randers Fjord-Mariager Fjord	0,006	0,007	0,013	980	13,5
360	Ålborg Bugt syd, åbne del	0,254	0,312	0,566	912	620,4
361	Mariager Fjord	0,028	0,022	0,050	1097	45,7
362	Ålborg Bugt syd, indre del	0,069	0,081	0,150	911	164,4
371	Langerak	0,015	0,015	0,030	932	32,6
372	Nibe-Gjøel Bredning	0,073	0,062	0,135	984	136,9
373	Løgstør Bredning	0,173	0,167	0,340	812	418,9
374	Limfjord midt-syd	0,156	0,099	0,255	1033	246,4
375	Limfjord syd for Mors	0,134	0,077	0,210	833	252,6
376	Limfjord nordvest for Mors	0,069	0,062	0,132	679	193,9
377	Nissum Bredning	0,089	0,060	0,150	631	237,2
380	Ålborg Bugt nord, åbne del	0,196	0,243	0,439	869	504,9
381	Ålborg Bugt nord, indre del	0,060	0,068	0,128	897	143,2
390	Ålbæk Bugt, åbne del	0,214	0,297	0,510	841	606,9
391	Sæby kystområde	0,034	0,033	0,067	927	72,2
392	Ålbæk Bugt, indre del	0,090	0,100	0,190	879	216,4

ID	Navn	Tørdeposition kton N	Våddeposition kton N	Totaldeposition kton N	Totaldeposition/areal kg N/km <sup>2</sup>	Areal km <sup>2</sup>
4	<i>Nordlige Bælthav - samlet dansk del</i>	1,828	2,195	4,023	1023	3931,3
401	Nordlige Bælthav, åbne del øst	0,473	0,693	1,166	958	1216,8
402	Nordlige Bælthav, åbne del vest	0,476	0,461	0,937	1098	853,3
411	Sejrø Bugten nord	0,119	0,212	0,332	969	342,4
412	Sejrø Bugten syd	0,155	0,250	0,405	971	417,2
420	Farvandet nord for Fyn, åbne del	0,054	0,046	0,100	1197	83,7
421	Fælles Strand	0,001	0,001	0,001	1020	1,4
422	Farvandet nord for Gabet	0,049	0,045	0,094	1154	81,5
423	Odense Fjord	0,041	0,035	0,076	1188	64,4
425	Kystområde, farvandet nord for Fyn	0,009	0,008	0,017	1199	14,5
426	Nærrå Strand	0,004	0,003	0,007	1199	6,2
427	Æbelø Øst	0,011	0,009	0,020	1199	16,6
430	Området ud for Horsens Fjord, åbne del	0,125	0,123	0,248	1053	235,9
431	Sandbjerg Vig	0,013	0,011	0,024	1031	22,9
432	Asvig	0,014	0,009	0,023	1252	18,1
433	Horsens Fjord	0,063	0,040	0,103	1239	83,1
434	Saksild Bugt	0,034	0,036	0,071	1032	68,5
436	Norsminde Fjord	0,001	0,001	0,002	1034	1,8
440	Århus Bugt, åbne del	0,057	0,062	0,119	987	120,8
441	Kalø Vig	0,040	0,044	0,084	987	84,7
442	Skødshoved Flak	0,011	0,012	0,023	987	22,9
443	Begtrup Vig	0,008	0,009	0,016	987	16,6
444	Slettehage Rende	0,007	0,008	0,015	987	15,7
445	Århus Bugt, sydlige del	0,007	0,008	0,016	987	15,9
446	Århus Bugt, nordlige del	0,020	0,022	0,041	987	42,0
451	Ebeltoft Vig	0,035	0,046	0,081	963	84,3

ID	Navn	Tørdeposition	Våddeposition	Totaldeposition	Totaldeposition/areal	Areal
		kton N	kton N	kton N	kg N/km <sup>2</sup>	km <sup>2</sup>
5	Lillebælt - samlet dansk del	1,330	1,195	2,526	1088	2321,3
510	Nordlige Lillebælt, åbne del	0,094	0,083	0,177	1034	170,6
511	Æbelø vest	0,033	0,028	0,061	1127	54,3
512	Båring Vig	0,026	0,023	0,049	1031	47,4
513	Vejle Fjord	0,061	0,052	0,113	1039	108,3
520	Lillebælt, Snævringen hovedløb	0,036	0,031	0,067	1056	63,3
524	Gamborg Fjord	0,006	0,005	0,012	1148	10,1
526	Kolding Fjord	0,010	0,006	0,017	1149	14,6
530	Lillebælt Bredning, åbne del nord	0,045	0,035	0,080	1148	69,7
531	Fønsskov sydvestkyst	0,002	0,001	0,003	1148	2,9
532	Føns Vig	0,004	0,003	0,008	1148	6,8
533	Tybrind Vig	0,007	0,005	0,012	1148	10,1
534	Hejlsminde Bugt	0,003	0,002	0,004	1159	3,9
535	Mosvig	0,008	0,005	0,013	1156	11,5
536	Unavngivet	0,003	0,002	0,005	1148	4,0
54	Lillebælt Bredningen syd	0,002	0,001	0,003	1148	2,7
540	Lillebælt Bredning syd, åbne del	0,094	0,073	0,167	1148	145,3
541	Bredning syd-Fynssiden, Lillebælt	0,014	0,011	0,025	1148	22,0
543	Årø sund	0,003	0,002	0,005	1148	4,7
544	Haderslev Fjord	0,004	0,003	0,006	1155	5,3
545	Ørby Strand	0,002	0,002	0,004	1148	3,7
546	Avnø Vig	0,000	0,000	0,000	1152	0,2
547	Sandersvig	0,003	0,002	0,005	1148	4,7
550	Mellemste Lillebælt øst, åbne del	0,129	0,125	0,254	1053	241,3
551	Åkrog Bugt	0,014	0,014	0,028	1052	26,8
552	Als nordøstkyst	0,008	0,008	0,016	1044	15,5
553	Flovt Strand	0,005	0,005	0,010	1072	9,1
560	Sydlig Lillebælt, åbne del	0,252	0,255	0,507	1061	477,5
561	Helnæs sydkyst	0,003	0,003	0,007	1044	6,2
562	Helnæs Bugt	0,035	0,034	0,070	1070	65,2
563	Lyø Krog	0,013	0,013	0,026	1118	23,1
564	Lyø sydkyst	0,006	0,006	0,012	1122	11,1
565	Ærø sydvestkyst	0,021	0,023	0,044	1037	42,7
566	Als Østkyst	0,030	0,028	0,058	1082	53,7
570	Flensborg Fjord, åbne del	0,070	0,062	0,132	1149	114,6
571	Inderfjorden, Flensborg Fjord	0,024	0,019	0,043	1258	34,1
572	Mellemfjorden, Flensborg Fjord	0,044	0,037	0,081	1181	69,0
573	Sønderborg Bugt	0,037	0,032	0,069	1149	60,0
574	Als Sydkyst	0,011	0,009	0,020	1149	17,4
575	Gelttinger Bugt	0,013	0,011	0,024	1149	21,1

Tabel fortsættes

ID	Navn	Tørdeposition kton N	Våddeposition kton N	Totaldeposition kton N	Totaldeposition/areal kg N/km <sup>2</sup>	Areal km <sup>2</sup>
5	Lillebælt - samlet dansk del	1,330	1,195	2,526	1088	2321,3
<i>Fortsat</i>						
580	Mellemste Lillebælt, åbne del vest	0,075	0,065	0,140	1081	129,1
581	Als Nordkyst	0,008	0,008	0,016	1045	15,3
582	Åbenrå Fjord	0,021	0,016	0,037	1115	33,0
583	Låddenhøj	0,003	0,002	0,005	1115	4,2
584	Genner Bugt	0,003	0,002	0,006	1115	5,1
585	Diernæs Bugt	0,005	0,004	0,010	1115	8,7
586	Sandvig	0,004	0,003	0,007	1111	6,7
587	Halk Strand	0,004	0,004	0,007	1051	6,9
591	Als Fjord	0,019	0,019	0,038	1052	36,0
592	Augustenborg Fjord	0,009	0,008	0,017	1070	15,8
593	Als Sund	0,003	0,003	0,006	1097	5,9

ID	Navn	Tørdepo- sition	Våddepo- sition	Totalde- position	Totaldepo- sition/areal	Areal
		kton N	kton N	kton N	kg N/km <sup>2</sup>	km <sup>2</sup>
6	<i>Storebælt - samlet dansk del</i>	<i>2,233</i>	<i>2,549</i>	<i>4,783</i>	<i>1050</i>	<i>4556,6</i>
610	Storebælt øst, åbne del	0,461	0,490	0,952	1123	847,1
611	Kalundborg Fjord	0,026	0,033	0,059	1035	56,8
612	Jammerland Bugt	0,058	0,066	0,124	1154	107,2
613	Musholm Bugt	0,074	0,074	0,147	1248	118,1
614	Agersø Sund nord	0,030	0,029	0,058	1243	47,1
620	Storstrømmen-Smålandsfarvandet	0,282	0,371	0,653	953	684,8
621	Agersø Sund syd	0,033	0,038	0,071	1050	67,4
622	Karrebæksminde Bugt	0,120	0,158	0,277	959	289,3
623	Smålandsfarvandet, østlige del	0,053	0,073	0,126	943	133,6
625	Guldborg Sund	0,036	0,046	0,082	998	82,3
626	Smålandsfarvandet, Lolland	0,068	0,086	0,154	981	157,3
631	Storstrømmen	0,024	0,033	0,058	945	61,1
632	Ulvsund	0,020	0,025	0,044	957	46,4
633	Grønsund	0,014	0,021	0,035	888	39,0
640	Langelandsbælt, åbne del	0,227	0,264	0,492	1016	484,0
642	Langelandsbælt, Lolland	0,051	0,059	0,110	997	110,0
643	Langelandsbælt, Langeland	0,050	0,055	0,105	1047	100,6
644	Langeland nordvestkyst	0,003	0,003	0,006	1078	5,5
651	Ringsgård Bassin	0,044	0,041	0,085	1122	75,4
652	Svendborg Sund	0,010	0,010	0,019	1095	17,8
653	Det Centrale Øhav	0,129	0,136	0,265	1054	251,6
654	Ærø Bassin	0,072	0,073	0,145	1080	134,6
660	Langelandssundet, åbne del	0,064	0,070	0,134	1083	123,9
661	Langeland vestkyst	0,017	0,019	0,037	1078	34,0
662	Vemmenæs	0,003	0,003	0,006	1078	5,4
663	Lunkebugten	0,006	0,006	0,012	1078	11,0
664	Thurø	0,005	0,005	0,010	1078	9,2
665	Fynskysten, Langelands-sundet	0,019	0,021	0,041	1086	37,5
670	Storebælt vest, åbne del	0,157	0,162	0,318	1131	281,4
671	Tårup Strand	0,006	0,006	0,012	1217	9,8
672	Nyborg Fjord	0,006	0,006	0,012	1217	9,6
674	Fynskysten, Storebælt	0,024	0,022	0,046	1217	38,1
675	Kertinge Nor/Kerteminde Fjord	0,020	0,017	0,037	1217	30,2
676	Hinsholm østkyst	0,023	0,028	0,051	1032	49,7

ID	Navn	Tørdeposition kton N	Våddeposition kton N	Totaldeposition kton N	Totaldeposition/areal kg N/km <sup>2</sup>	Areal km <sup>2</sup>
7	<i>Øresund - samlet dansk del</i>	0,489	0,661	1,150	834	1379,4
710	Sydlig Øresund, åbne del	0,123	0,147	0,270	837	321,9
711	Sydlig Øresund-Stevns	0,015	0,012	0,027	1103	24,5
712	Køge Bugt	0,157	0,184	0,341	913	373,2
713	Amager sydkyst	0,009	0,012	0,021	759	28,1
720	Nordlig Øresund, åbne del	0,109	0,161	0,270	754	358,3
721	Amager/Svanemølle Bugten	0,020	0,027	0,047	757	61,9
722	Farvandet ved Tårnbæk	0,008	0,012	0,019	749	25,7
723	Nivå Bugt	0,015	0,024	0,039	755	51,9
724	Helsingør red	0,002	0,004	0,006	782	8,1
730	Øresund-Tragten, åbne del	0,020	0,048	0,068	881	77,0
731	Hellebæk kyst	0,005	0,011	0,016	808	20,2
732	Hornbæk Bugt	0,005	0,012	0,016	894	18,0
733	Gilleleje grunde	0,003	0,007	0,009	894	10,5
79	Øresund svenske del	0,301	0,454	0,755	787	959,3

ID	Navn	Tørdeposition kton N	Våddeposition kton N	Totaldeposition kton N	Totaldeposition/areal kg N/km <sup>2</sup>	Areal km <sup>2</sup>
8	<i>Sydlig Bælthav - samlet dansk del</i>	0,970	1,340	2,310	934	2473,1
810	Sydlig Bælthav vest, åbne del	0,362	0,418	0,780	999	781,0
811	Vejsnæs Bugt	0,052	0,057	0,109	1021	106,9
82	Sydlig Bælthav Øst	0,430	0,669	1,099	896	1226,1
821	Farvandet syd for Lolland	0,033	0,042	0,075	967	77,6
822	Lambo farvand	0,094	0,153	0,247	878	281,4



ID	Navn	Tørdepo- sition	Våddepo- sition	Totalde- position	Totaldepo- sition/areal	Areal km <sup>2</sup>
		kton N	kton N	kton N	kg N/km <sup>2</sup>	
9	<i>Østersøen - samlet dansk del</i>	4,240	7,083	11,323	764	14830,6
90	Østersøen, åbne del	3,171	5,598	8,769	743	11805,4
910	Østersøen-Bornholm, åbne del	0,475	0,701	1,176	782	1504,3
911	Bornholm Rønne	0,006	0,010	0,017	775	21,6
912	Bornholm vest	0,008	0,012	0,020	762	26,4
913	Bornholm nord	0,027	0,034	0,061	807	76,2
914	Bornholm øst	0,024	0,037	0,062	785	78,5
915	Bornholm syd	0,013	0,025	0,038	763	50,2
92	Farvandet øst for Falster-Møn	0,134	0,209	0,344	874	393,1
921	Farvandet øst for Falster	0,035	0,056	0,091	874	104,7
922	Hjelm Bugt	0,038	0,051	0,088	919	96,3
930	Fakse Bugt, åbne del	0,206	0,237	0,442	966	458,1
931	Fakse Bugt-Møn	0,015	0,020	0,036	916	39,1
932	Stege Bugt	0,021	0,026	0,046	961	48,0
933	Bøgestrømmen	0,019	0,024	0,043	961	44,6
935	Præstø Fjord	0,010	0,012	0,022	961	22,8
936	Fakse Bugt-Stevns	0,036	0,031	0,067	1102	61,1



# Sammenfatning af Danmarks Miljøundersøgelsers nationale rapporter vedrørende resultaterne af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1997

## Kvælstof

1997 var i lighed med 1996 et 'tørt' år med ringe nedbør og ferskvandsafstrømningen i vandløbene var derfor kun ca. 2/3 af gennemsnittet for perioden 1989-96. Kvælstoftransporten i vandløb er meget afhængig af vandafstrømningen, og den samlede kvælstoftilførsel med vandløb til de marine områder i 1997 var derfor kun 45.400 tons N mod gennemsnitlig 84.200 tons i perioden 1989-96. De marine områder tilførtes derudover 4.400 tons N via direkte spildevandsudledninger. Størstedelen af kvælstoftilførslen til vandløb og dermed den landbaserede kvælstoftilførsel til de marine områder kan stadig tilskrives dyrkningsbetingede tab fra landbrugsjord.

Der er gennemført en række tiltag for at mindske den landbrugsrelaterede kvælstofforurening.

Således er den samlede tilførsel af handelsgødning faldet fra 392 mill. kg N i 1985 til 282 mill. kg N i 1997. Tilførsel af husdyrgødning er faldet fra 260 mill. kg N til 228 mill. kg N i samme periode. Faldet skyldes bedre udnyttelse af foderet. Nettotilførslen af kvælstof, dvs. forskellen mellem tilført og høstet kvælstof, udgjorde 134 kg N/ha i 1985 og 90 kg N/ha i 1997 og er over hele perioden faldet med 23%.

Detaljerede undersøgelser i 6 landovervågningsoplande viser, at der i perioden 1990-97 er sket forbedringer i landbrugspraksis. Overgødskningen er mindsket, og handelsgødningsforbruget er reduceret, således at udnyttelsen af husdyrgødning er forbedret med ca. 31%-point. I 1997 blev minimumskravet til udnyttelse af husdyrgødning dog ikke opfyldt på ca. 12% af ejendommene, som anvendte husdyrgødning, og der blev overgødet på ca. 20% af arealet. Overgødskningens størrelse er dog reduceret væsentligt. Kvælstofudvaskningen fra rodzonen er beregnet med en empirisk model. En beregning for alle markerne i oplandene for de 8 driftsår ved normaliseret klima viser en reduktion i udvaskningen på ca. 23-25% fra 1989/90 til 1996/97.

I vandløbene ses ikke en reduktion af tilsvarende omfang. Når der søges taget højde for den naturligt klimatisk betingede variation, vurderes kvælstoftransporten i vandløb, der afvander dyrkede områder uden spildevandsudledninger, kun at være faldet med i gennemsnit ca. 7% siden 1989. De gennemførte forbedringer på landbrugsområdet og den reducerede udvaskning fra rodzonen har dermed endnu ikke ført til en markant generel reduktion i den landbaserede tilførsel af kvælstof til de marine områder.

## Fosfor

Den samlede landbaserede tilførsel af fosfor med vandløb og via direkte spildevandsudledninger var i 1997 1820 t P og dermed den lavest målte siden midten af 1980'erne, hvor tilførslerne var ca. 10.000 tons P. Reduktionen kan tilskrives den forbedrede spildevandsrensning.

## De marine områder

### Åbne farvande

Omsætningen af næringsstoffer i store lukkede fjorde har stor betydning for, hvor stor en andel af den landbaserede næringsstofftilførsel der når frem til de åbne farvande. Tilbageholdelsen af kvælstof i Limfjorden, Ringkøbing, Nissum og Mariager fjorde var i gennemsnit for perioden 1990-96 af størrelsesordenen 40% af tilførslen fra land til fjordene, mens fjordene eksporterede omtrent dobbelt så meget fosfor til de åbne farvande, som de fik tilført fra land. Eksporten af fosfor fra fjordenes sedimenter medfører, at fosforbelastningen til Kattegat ikke, som i andre farvande, er reduceret signifikant.

Kvælstofdepositionen fra atmosfæren udgør i gennemsnit for perioden 1990-96 ca. 30% af den samlede kvælstofftilførsel til Kattegat og Bælthavet og 13% af den samlede kvælstofftilførsel til Øresund. Atmosfæredepositionen af kvælstof er i sommerperioden maj-september af samme størrelse eller større end tilførslen fra land i Kattegat og Bælthavet og får derved stor betydning for primærproduktionen.

Fosforkoncentrationerne i overfladen i de danske farvande er faldet signifikant i perioden 1989-97 i takt med udbygningen af spildevandsrensningen. I de indre farvande ses i samme periode et fald i kvælstofkoncentrationerne svarende til udviklingen i nedbør og afstrømning. Endelig er silikatkoncentrationerne faldet over en længere periode. I overensstemmelse med de faldende næringsstoffkoncentrationer viser udviklingen i alge- og dyreplanktonbiomassen og primærproduktionen en klar nedgang i de frie vandmassers biologiske aktivitet.

I 1997 var iltforholdene ligesom i 1996 relativt gode i de åbne farvande. Trend analyser af udviklingen i sensommer-efterår viser et fald i iltindholdet fra 1970erne til slutningen af 1980erne. Derefter er der observeret en signifikant stigning i perioden 1989-97 i efterårets iltkoncentration i det sydlige Kattegat og Øresund, mens dette ikke er tilfældet i det sydlige Bælthav. I forårsperioden er iltindholdet steget signifikant i Bælthavet i perioden 1989-97. Modelberegninger viser, at en vedvarende reduktion i den direkte kvælstofftilførsel til de indre farvande vil forbedre iltforholdene markant, men vil ikke forhindre, at der stadig kan optræde iltsvind i udsatte områder, især i ugunstige år. Vindblandingen i efteråret har stor indflydelse på, hvor lave iltkoncentrationerne når at blive i det enkelte år.

Udbredelsen af ålegræs er kraftigt reduceret siden 1900 som følge af øget næringsstofftilførsel. Ålegræssets dybdegrænse i de enkelte farvandsområder har ikke udvist generelle tendenser til stigning eller fald gennem perioden 1989-97. I 1997 steg ålegræssets maksimale dybdegrænse dog i mange kystområder, og det var ofte nyspirede planter, der udgjorde dybdegrænsen.

Det generelle mønster i udviklingen i bundfaunaens individtæthed og biomasse er to-toppet med høje værdier først i 1980'erne og først i 1990'erne. Det observerede mønster er en kombination af variation i primærproduktionen og begrænsninger som følge af arternes livshistorier, f.eks. levealder. Iltmangel kunne på de 4 analyserede stationer med lange tidsserier forklare reduktioner efter 1988 og 1992 i Arkona Havet og efter 1988 i det sydøstlige Kattegat.

### **De danske fjorde**

De danske fjordes miljøtilstand udviste i 1997 et positivt respons på den reducerede næringsstofftilførsel, forårsaget af udbygget spildevandsrensning i kombination med meget lav afstrømning og dermed lav diffus tilførsel i 1996 og 1997. Sammenfaldende med lave næringsstoffkoncentrationer blev der således frem til sensommeren 1997 i de fleste fjorde registreret mindre planteplankton, større sigtdybde, større dybdeudbredelse af bundvegetation og færre enårige alger end i årene før 1996.

Den usædvanligt varme og stille sensommer 1997 betød til gengæld udbredt iltsvind i mange fjorde. Dette medførte stor frigivelse af næringsstoffer fra bunden og i mange fjorde en kraftig opblomstring af planteplankton og enårige alger. De udbredte iltsvind medførte også, at bunddyrene gik tilbage i mange fjordområder.

Ingen af de danske fjordområder opfylder de målsætninger, der er fastsat i amternes planer for vandområdernes miljøtilstand. Målsætningerne kan først forventes opfyldt ved en vedvarende reduktion i de diffuse kilder, samtidig med at de interne næringsstoffpuljer i sedimenterne efterhånden reduceres.

### **Vandløbenes miljøtilstand**

Vandløbenes miljøtilstand i 1997 var, bedømt ud fra sammensætningen af smådyr, ikke signifikant forskellig fra tidligere år.

### **Søernes miljøtilstand**

I 19 af de 37 søer, der overvåges, er der siden 1989 konstateret et signifikant fald i fosforkoncentrationen. Denne forbedring kan forklares ved en mindre fosfortilførsel til søerne, specielt er fosfortilførslen fra spildevand reduceret markant til mange af søerne. Faldet i fosforkoncentrationer kan nu også i de fleste af disse søer registreres i et tilsvarende fald i mængden af planteplankton. Vandets klarhed er således også øget i 10 af de 37 søer. Sammensætningen af planteplanktonet er tilsvarende ændret mod typer, der er knapt så fosfor-

krævende i flere af søerne. Blågrønalgerne er således forsvundet fra en række søer. I andre søer er blågrønalgerne dog tiltaget i mængde. Dette er dog en naturlig følge af, at reduktionen i fosforkoncentrationen i disse søer endnu ikke er tilstrækkelig til, at blågrønalgerne ikke kan klare sig. I flere af søerne har ændringer i den biologiske struktur (bl.a. fiskesammensætningen) også haft afgørende indflydelse på stofomsætningen og vandkvaliteten.

# English Summary

## Atmospheric Deposition of Nitrogen

NERI, Technical Report No. 25. November 1998

*Lise Frohn, Henrik Skov and Ole Hertel (1998)*

### *Nation-wide Danish Monitoring Programme*

This report presents results from the Danish Nation-wide Background Monitoring programme for 1997. Within this programme, concentrations of nitrogen compounds in the atmosphere in gas phase as well as in particles are measured. Furthermore, the wet depositions of nitrogen species are measured. All the measurements are supplemented by model calculations of concentrations and depositions of nitrogen species. In addition to the results for 1997, data for the entire period 1989-97 are presented.

### *Open marine waters as theme*

This year the theme for the report is deposition of nitrogen compounds to open marine waters. The report therefore focus on the loads of these waters obtained by analysis of measurements and by model calculations.

### *Monitoring programme*

In 1997 the monitoring programme consists of 7 stations where wet-deposition of nitrogen is collected by bulk samplers and nitrogen compounds in gas and particulate phase are collected by filter pack samplers and nitrogendioxide samplers. All the resulting samples are analysed in the laboratory of ATMI. In addition, a new monitoring station at Lille Valby is established.

### *Model calculations*

Model calculations of the atmospheric deposition of nitrogen to Danish waters, estuaries, creeks, and bays were carried out as supplement the monitoring programme. In connection with this years report, also the nitrogen loads of Danish land areas were assessed. The calculations were performed by the ACDEP-model (Atmospheric Chemistry and *Deposition*). The model is based on simulation of physical and chemical processes in the atmosphere and uses meteorological data and emission inventories on European scale as input. The model is evaluated by comparison with measurements.

### *Phosphor*

In last years report the deposition of atmospheric phosphor to the inner Danish waters (surface area 34,600 km<sup>2</sup>) is estimated to 280 tons P/year or 8 kg P/(km<sup>2</sup> year). This corresponds to 4% of the total load of phosphor provided from streams (including point sources) and the atmosphere. This value is considered not to change much from year to year and therefore no attempts have been made to perform a new estimation for 1997. The value has to be considered as an upper limit because of the risk for contamination of samples by biological material. The deposition of atmospheric phosphor is therefore only of minor importance.

The emission of ammonia is highly related to the local agricultural practice and is closely related to spreading of manure on the fields. The concentration of ammonia in air is therefore lowest during the

### *Seasonal variations*

winter and highest during the spring and autumn with somewhat lower values during the summer. The concentrations of particulate ammonium has a maximum in the early spring and a local maximum in October. The reason is the dependency on sources of ammonia in central Europe and on the presence of acetic particles. Finally, meteorological parameters such as wind speed and wind direction are important for the transport of air masses containing high concentrations of particulate ammonium from central Europe to Denmark. Nitrogen dioxide has highest concentrations in the winter due to high emission rates, low dispersion and low chemical transformation during this time of the year. Sum-nitrate (equal to the sum of nitric acid and particulate nitrate) consists mainly of particulate nitrate. The seasonal variation of nitrogen in particles (ammonium as well as nitrate) is governed by long range transport of particles from Central Europe to Denmark.

### *Trends*

There is no general trend in the concentration of ammonia during the period 1989 to 1997, but large variations between stations are observed. Generally the concentration of particulate ammonium is decreasing during the period, however, from 1995 to 1996 the concentration increased. The development is in accordance with the tendencies in the ammonia emission inventories for Central Europe provided by EMEP. Due to the limited amount of data, trends cannot be determined for nitrogen dioxide. Sum-nitrate show variations from year to year larger than the general trend over the period 1989 to 1997. The time series obtained in the monitoring programme are still rather short, and at present no estimation of statistical significance for the trends can be given.

### *Geographical variation in nitrogen deposition*

The total nitrogen deposition to Danish waters, estuaries, creeks and bays was calculated to be in the range 0.4 and 1.3 ton N/km<sup>2</sup> in 1997. Comparisons to measurements revealed that the model probably underestimate the deposition by approximately 20%. The highest nitrogen deposition was found for coastal areas, the northern part of the North Sea, and the north-eastern part of Skagerrak. Large amount of precipitation in the two latter areas are partly responsible for the large depositions to these two areas. For coastal areas the large depositions are caused by the presence of local ammonia sources. Deposition to the open sea is typically below 800 kg N/km<sup>2</sup> and the total nitrogen deposition to Danish waters is about 80 kton N/year. However, due to the already mentioned underestimation in the model calculations, the figures may be somewhat larger (up to about 100 kton N/year).

### *Sources*

The deposition of atmospheric nitrogen to Inner Danish Waters is dominated by contributions from agricultural activities, e.g. about 70% to Limfjorden and about 60% to the Kattegat Strait. Combustion processes are the sources of the remaining part. Danish sources contribute with about 35% of atmospheric deposition to the Danish part of Kattegat and 10% to the Danish part of the North Sea. Whereas in some estuaries, creeks and bays Danish sources are responsible for more than 60% of the atmospheric deposition of nitrogen. The high contribution to these coastal regions is caused by the deposition of locally emitted ammonia. In the average Danish sources contribute with about 17% of the atmospheric nitrogen load to Danish waters.



# Danmarks Miljøundersøgelser

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

Henvendelser kan rettes til:

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

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

*Direktion og Sekretariat  
Forsknings- og Udviklingssektion  
Afd. for Atmosfærisk Miljø  
Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi  
Afd. for Miljøkemi  
Afd. for Systemanalyse*

Danmarks Miljøundersøgelser  
Vejlsovej 25  
Postboks 413  
8600 Silkeborg  
Tlf.: 89 20 14 00  
Fax: 89 20 14 14

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

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

*Afd. for Landskabsøkologi  
Afd. for Kystzoneøkologi*

Danmarks Miljøundersøgelser  
Tagensvej 135, 4  
2200 København N  
Tlf.: 35 82 14 15  
Fax: 35 82 14 20

*Afd. for Arktisk Miljø*

## **Publikationer:**

DMU udgiver faglige rapporter, tekniske anvisninger, temarapporter, samt årsberetninger. Et katalog over DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter er tilgængeligt via World Wide Web.

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer.

## Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

1997

Nr. 220: Interkalibrering af bundvegetationsundersøgelser. Af Middelboe, A.L., Krause-Jensen, D., Nielsen, K. & Sand-Jensen, K. 34 s., 100,00 kr.

1998

Nr. 221: Pollution of the Arctic Troposphere. Northeast Greenland 1990-1996. By Heidam, N.Z., Christensen, J., Wählin, P. & Skov, H. 58 pp., 80,00 DKK.

Nr. 222: Sustainable Agriculture and Nature Values - using Vejle County as a Study Area. By Hald, A.B. 93 pp., 100,00 DKK.

Nr. 223: Ændringer i bekæmpelsesmidlernes egenskaber fra 1981-1985 frem til 1996. Af Clausen, H. 61 s., 45,00 kr.

Nr. 224: Natur og Miljø 1997. Påvirkninger og tilstand. Red. Holten-Andersen, J., Christensen, N., Kristiansen, L.W., Kristensen, P. & Emborg, L. 288 s., 190,00 kr.

Nr. 225: Sources of Phthalates and Nonylphenoles in Municipal Waste Water. A Study in a Local Environment. By Vikelsøe, J., Thomsen, M. & Johansen, E. 50 pp., 45,00 kr.

Nr. 226: Miljøundersøgelser ved Maarmorilik 1997. Af Johansen, P., Riget, F. & Asmund, G. 35 s., 50,00 kr.

Nr. 227: Impact Assessment of an Off-Shore Wind Park on Sea Ducks. By Guillemette, M., Kyed Larsen, J. & Clausager, I. 61 pp., 60,00 kr.

Nr. 228: Trafikdræbte dyr i landskabsøkologisk planlægning og forskning. Af Madsen, A.B., Fyhn, H.W. & Prang, A. 40 s., 60,00 kr.

Nr. 229: Ynglefugle i Vadehavet 1996. Af Rasmussen, L.M. & Thorup, O. 101 s., 90,00 kr.

Nr. 230: On the Fetch Dependent Drag Coefficient over Coastal and Inland Seas. By Geernaert, G.L. & Smith, J.A. 20 pp., 35,00 DKK.

Nr. 231: Mere brændstofeffektive køretøjer. CO<sub>2</sub>-konsekvenser og samfundsøkonomi. Af Møller, F. & Winther, M. 74 s., 100,00 kr.

Nr. 232: Fragmentering og korridorer i landskabet - en litteraturudredning. Af Hammershøj, M & Madsen, A.B. 110 s., 100,00 kr.

Nr. 233: Anskydning af vildt. Status for undersøgelser 1997-1998. Af Noer, H., Madsen, J., Hartmann, J., Kanstrup, N. & Kjær, T. 61 s., 60,00 kr.

Nr. 234: Background Concentrations for Use in the Operational Street Pollution Model (OSPM). By Jensen, S.S. 107 pp., 125 DKK.

Nr. 235: Effekten på sangsvane ved etablering af en vindmøllepark ved Overgaard gods. Af Larsen, J.K. & Clausen, P. 25 s., 35,00 kr.

Nr. 236: The Marine Environment in Southwest Greenland. Biological Resources, Ressource Use and Sensitivity to Oil Spill. By Mosbech, A., Boertmann, D., Nymand, J., Riget, F. & Acquarone, M. 202 pp., 250,00 DKK (out of print).

Nr. 237: Råvildt og forstyrrelser. Af Olesen, C.R., Theil, P.K. & Coutant, A.E. 53 s., 60,00 kr.

Nr. 238: Indikatorer for naturkvalitet i søer. Af Jensen, J.P. & Søndergaard, M. 39 s., 50,00 kr.

Nr. 239: Aromater i spildevand. Præstationsprøvnig. Af Nyeland, B.A. & Hansen, A.B. 64 s., 60,00 kr.

Nr. 240: Beregning af rejsetider for rejser med bil og kollektiv trafik. ALTRANS. Af Thorlacius, P. 54 s., 74,00 kr.

Nr. 241: Control of Pesticides 1997. Chemical Substances and Chemical Preparations. By Krongaard, T., Køppen, B. & Petersen, K.K. 24 pp., 50,00 DKK.

Nr. 242: Vingeindsamling fra jagtsæsonen 1997/98 i Danmark. Af Clausager, I. 50 pp., 45,00 kr.

Nr. 243: The State of the Environment in Denmark 1997. By Holten-Andersen, J., Christensen, N., Kristensen, L.W., Kristensen, P. & Emborg, L. (eds.). 288 pp., 190,00 DKK.

Nr. 244: Miljøforholdene i Tange Sø og Gudenåen. Af Nielsen, K., Jensen, J.P. & Skriver, J. 63 s., 50,00 kr.

Nr. 245: The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual Report 1997. By Kemp, K., Palmgren, F. & Mancher, O.H. 57 pp., 80,00 DDK.

Nr. 247: The Ecology of Shallow Lakes - Trophic Interactions in the Pelagial. Doctor's dissertation (DSc). By Jeppesen, E. 358 pp., 200,00 DKK.

Nr. 248: Lavvandede søers økologi - Biologiske samspil i de frie vandmasser. Doktordisputats. Af Jeppesen, E. 59 s., 100,00 kr.

Nr. 250: Faunapassager i forbindelse med større vejanlæg, III. Feltundersøgelser og litteraturudredning. Af Jeppesen, J.L., Madsen, A.B., Mathiasen, R. & Gaardmand, B. 69 s., 60,00 kr.