

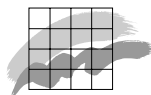


Miljø- og Energiministeriet  
Danmarks Miljøundersøgelser

# Tungmetalledfald i Danmark 1998

*Faglig rapport fra DMU, nr. 313*

*[Tom side]*



Miljø- og Energiministeriet  
Danmarks Miljøundersøgelser

---

# Tungmetalledfald i Danmark 1998

*Faglig rapport fra DMU, nr. 313  
2000*

*Mads Hovmand*

*Kåre Kemp*

Afdeling for Atmosfærisk Miljø

# Datablad

Titel:	Tungmetalledfald i Danmark 1998
Forfattere:	Mads F. Hovmand og Kåre Kemp
Afdeling:	Afdeling for Atmosfærisk Miljø
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 313
Udgiver:	Miljø- og Energiministeriet Danmarks Miljøundersøgelser©
URL:	<a href="http://www.dmu.dk">http://www.dmu.dk</a>
Udgivelsestidspunkt:	Juni 2000
Faglig kommentering:	Helle Vibeke Andersen og Thomas Ellermann
Feltundersøgelser:	Tom Rasmussen og Mads F. Hovmand
Teknisk assistance:	Lone Grundahl og Torunn Berg, NILU, Norge
Laboratorie assistance:	Jonna Riedel, Lizzi Stausgaard og Jens Tscherning Møller
Layout:	Helle Fomsgaard
Bedes citeret:	Hovmand, F. M., Kemp, K. (2000): Tungmetalledfald i Danmark 1998. Danmarks Miljøundersøgelser, s. 26. Faglig rapport fra DMU, nr. 313.

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.

**Abstract:** Tungmetaller i luft og nedbør måles i de danske netværk af målestationer. Resultater af målingerne for Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd og Pb i 1998 var som gennemsnittet for alle målestationer for våddeposition hhv. Cr 0,15; Ni 0,3; Cu 0,9; Zn 9,3; As 0,2; Cd 0,04 og Pb 1,3 mg/m<sup>2</sup> og for de atmosfæriske koncentrationer hhv. Cr 0,4; Ni 1,2; Cu 1,6; Zn 14; As 0,6; Cd 0,3 og Pb 7 ng/m<sup>3</sup>. Siden 1989 er både deposition og koncentrationer faldet med mellem en faktor 2 og 5.

**Frie emneord:** Atmosfærisk deposition, atmosfæriske koncentrationer, våddeposition, tungmetaller, tungmetaltilførsel til hav.

**Redaktionen afsluttet:** December 1999

**ISBN:** 87-7772-537-9  
**ISSN (trykt):** 0905-815X  
**ISSN (elektronisk):** 1600-0048

**Papirkvalitet og tryk:** Cyclus Office, 100 % genbrugspapir. Grønager'a Grafisk Produktion AS. Denne tryksag er mærket med det nordiske miljømærke Svanen.



**Sideantal:** 23  
**Oplag:** 250  
**Pris:** kr.50,- (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  
DK-1201 København K  
Tlf.: 33 95 40 00  
Fax: 33 92 76 90  
butik@mem.dk  
[www.mem.dk/butik](http://www.mem.dk/butik)

# Indhold

	<b>Sammenfatning</b>	<b>5</b>
<b>1</b>	<b>Indledning</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Måleprogram</b>	<b>9</b>
	2.1 Målenettet	9
	2.2 Indsamlingsudstyr	10
	2.2.1 Nedbørsopsamling	10
	2.2.2 Aerosol opsamling	11
	2.3 Forbehandling og analyse	11
	2.3.1 Nedbørsanalyser	11
	2.3.2 Aerosolanalyser	11
<b>3</b>	<b>Deposition</b>	<b>13</b>
<b>4</b>	<b>Aerosolkoncentrationer</b>	<b>15</b>
<b>5</b>	<b>Tidsudvikling</b>	<b>17</b>
	5.1 Udviklingen i den atmosfæriske deposition	17
	5.2 Udviklingen i atmosfærens tungmetalkoncentrationer	18
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>21</b>
	<b>Referencer</b>	<b>23</b>
	<b>English summary</b>	<b>25</b>

*[Tom side]*

# Sammenfatning

Denne rapport præsenterer resultater for det gennemsnitlige tungmetalledfald i Danmark. Målingerne er baseret på syv målestationer placeret i landdistrikterne forskellige steder i landet. På en del af disse stationer måles også atmosfærens indhold af tungmetaltholdige partikler (aerosoler). Målingerne udgør en del af måleprogrammet "Den landsdækkende baggrundsovervågning af atmosfæren", der leverer måleresultater til forskellige integrerede miljøprogrammer blandt andet til det Nationale program for Overvågning af Vandmiljøet, NOVA.

Rapporteringen omfatter måling af grundstofferne: Arsen (As), bly (Pb), cadmium (Cd), chrom (Cr), kobber (Cu), nikkel (Ni) og zink (Zn), målingerne omfatter **ikke** kviksølv (Hg) eller kviksølvforbindelser.

Den atmosfæriske deposition er bestemt ved opsamling af nedbør i et tragt-flaskesystem. Den opsamlede fraktion benævnes "bulk deposition" eller "bulk precipitation", foruden nedbør omfatter prøverne også en vis mængde partikler især større partikler, der er afsat i tragten under tørre perioder. Den del af prøvernes tungmetallindhold, der stammer fra partikeldepositionen, er estimeret til mindre end 20% af den metalmængde, der er tilført prøveopsamleren via nedbøren.

I 1998 var den gennemsnitlige deposition for det danske baggrundsområde for stofferne As = 0,17; Pb = 1,3; Cd = 0,04; Cr = 0,15; Cu = 0,9; Ni = 0,3 og Zn = 9 (enhed mg/(m<sup>2</sup> \* år)). Den gennemsnitlige aerosol koncentration (enhed ng/m<sup>3</sup>) var for 1998 tilsvarende: As = 0,6; Pb = 6,6; Cd = 0,3; Cr = 0,4; Cu = 1,6; Ni = 1,2; og Zn = 13,7.

Udviklingen i depositionen og i det atmosfæriske koncentrationsniveau af tungmetaller har for perioden 1989 til 1998 været stadig faldende. Nedgangen i tungmetal niveauerne har været mellem en faktor to og en faktor fire, størst nedgang er målt for stofferne Pb, Cd og Cr.

For 1998 er tungmetal-depositionen på de indre danske farvande med et samlet areal på 38.000 km<sup>2</sup> estimeret til : As = 7 tons, Pb = 45 tons, Cd = 1,5 tons , Cr = 5 tons, Cu = 33 tons, Ni = 12 tons og Zn = 352 tons. Estimatene er baseret på målinger fra tre kystnære stationer.





# 1 Indledning

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

Tungmetal-depositionen på havet er estimeret ved 10 års målinger på kyststationer. Dette arbejde er i et vist omfang blevet koordineret af de internationale havrets konventioner OSPAR (Oslo-Paris Commission) og HELCOM (Helsinki Commission). I forbindelse med den danske "Vandmiljøplan" og denne plans overvågningsprogram har der ikke tidligere været rapporteret atmosfærisk tungmetal-deposition. Denne rapport bliver dermed den første, der supplerer det reviderede overvågningsprogram NOVA med oplysninger om tungmetal tilførslen via atmosfæren.



## 2 Måleprogram

Til bestemmelse af den atmosfæriske deposition af tungmetaller foretages der opsamling af nedbør (bulk precipitation) og af aerosoler på flere danske målestationer. Prøverne forbehandles og analyseres for tungmetaller med forskellige analysemetoder beskrevet i de efterfølgende afsnit.

### 2.1 Målenettet

Indsamlingsstationernes navne og geografiske placering er gengivet i Tabel 2.1 og i Figur 2.1.

#### *Strategi for placering af målestationer*

Stationerne er så vidt muligt placeret på arealer, hvor der ikke er 'støvende' aktiviteter såsom grusgravning eller landbrugsmæssig jordbehandling. Stationerne er også placeret fjernt fra større veje, byer og industrianlæg. Indsamlingslokaliteterne er især skove, plantager eller overdrev, hvor jorden er dækket med vedvarende bevoksning. Hvor tragten ikke er frit vindeksporeret opnås en optimal nedbørsopsamling (Allerup og Madsen, 1972) og en begrænsning af lokal ophvirvling af støv. Ved opstillingen af opsamlere er det forsøgt at undgået dryp (og vindtransporteret dryp) fra træer, master, luftkabler og andre højt placerede emner.

Tabel 2.1 Indsamlingsstationernes geografiske placering, samt afstand til vej og større by.

Lokalitet/ Amt	Bevoksning	Afstand i km/kompasretning til			Nordlig bredde	Østlig længde
		vej	by	kyst		
Tange/Viborg	Plantage nær sø	1,0 / W	15 / NW	80 / W	56° 21'	09° 21'
Gunderslevh./Vestsjælland	Skov	0,6 / S	14 / SE	20 / S	55° 20'	11° 36'
Anholt/Århus	Hede plantage kystnær	50,0 / SW	50 / W	0,5 / W	56° 42'	11° 34'
Pedersker/Bornholm	Plantage kystnær	2,0 / N	20 / W	0,5 / SW	55° 01'	12° 23'
Frederiksborg skovd./ Frederiksborg	Skov	0,4 / S	4 / SW	20 / SW	55° 58'	12° 17'
Ulborg Skovd./ Ringkøbing	Skov	4,0 / NW	15 / NE	15 / W	56° 17'	08° 26'
Husby/ Ringkøbing	Hede kystnær	3,0 / E	25 / E	0,5 / W	56° 18'	08° 09'



Figur 2.1 Placeringen af målestationer for bulkopsamling. På stationerne Ulborg, Tange, Anholt og Frederiksborg måles der også tungmetaller i aerosoler.

## 2.2 Indsamlingsudstyr

### 2.2.1 Nedbørsopsamling

*Opsamling af nedbør*

Opsamling af nedbør (bulk precipitation) foretages med et tragtflaske system af polyætylen (Hovmand, 1980). Opsamlingsudstyret er næsten identisk med det, der bruges til opsamling af kvælstofforbindelser i nedbørprøver (Ellermann et al., 1996). Ved opsamling af tungmetaller er det nødvendigt at tilsætte syre (salpetersyre,  $\text{HNO}_3$ ) til opsamlingsflasken for at modvirke, at tungmetallerne absorberer til flaskeoverfladen eller til de partiklerne, der findes i nedbørprøven. Derfor kan man ikke bruge de samme prøver til alle forbindelser og elementer, for eksempel til opsamling af nitrat eller protoner. Opsamlingsflaskerne til tungmetalprøverne er på 5 eller 10 liter. Da opsamlingsperioden er en måned, svarer det til at opsamlingsflaskerne har en kapacitet på henholdsvis 165 og 330 mm nedbør per opsamlingsperiode.

*Opsamlingstragte*

Tragten er en NILU tragte (Norsk Institut for Luft Undersøgelser), med et indsamlingsareal på  $314 \text{ cm}^2$ . Tragten er udformet med en lodret cylindrisk krave med en højde på 20 cm, herved kan tragten opbevare store mængder sne. I tøperioder sker en nedsmeltning, hvor smeltevandet kan løbe til opsamlingsflasken. I tragstens hals er der placeret et plastnet med en maskevidde på mellem 700 og 1000  $\mu\text{m}$ . Herved begrænses tilførslen af insekter og andet biogent materiale.

Opsamlingsflasken er placeret i et plastrør, således at den er beskyttet mod sollys. For at undgå kontaminering af nedbørprøverne er der ved udformningen af stativ og holder så vidt muligt ikke brugt metalgenstande. Tragstens overkant er placeret 200 cm over terræn.

### 2.2.2 Aerosol opsamling

*Partikelprøvetager*

Til bestemmelse af tungmetallerne i atmosfæren benyttes de samme prøver, som opsamles med den såkaldte "filterpack" prøvetager, i forbindelse med bestemmelse af kvælstofholdige forbindelser i NO-VA (Ellermann et al., 1996). De tungmetalholdige aerosoler opsamles på det forreste filter i filterpacken. Filtrene er membranfiltre af cellulosenitrat typen RA fremstillet af firmaet "Millipore". På alle stationer indsamles prøverne kontinuert med kumulerede indsamlingsperioder på 24 timer, værdierne er døgn gennemsnit. Prøverne analyseres for deres indhold af forskellige grundstoffer med Proton Induceret Röntgen Emissionsspektroskopi (PIXE).

## 2.3 Forbehandling og analyse

### 2.3.1 Nedbørsanalyser

*Nedbørprøvebehandling*

Nedbørprøverne forsendes i opsamlingsflasken fra opsamlingsstationen til laboratoriet. Nedbørsmængden bestemmes ved vejning i opsamlingsflasken. Prøven overføres direkte fra opsamlingsflasken til et PYREX bægerglas. Bundfald og adsorberet materiale i opsamlingsflasken opløses med 10 ml koncentreret  $\text{HNO}_3$ , der også overføres til bægerglasset og det hele inddampes. Inddampningsresten opløses i 50 ml 1N  $\text{HNO}_3$  og overføres til en 50 ml prøveflaske af plast. Den indsamlede nedbør kommer ved denne procedure kun i kontakt med et minimum af laboratorieudstyr (2 plastflasker og et bægerglas), hvorved kontamineringsrisikoen nedsættes til et minimum.

Ved inddampningen i bægerglasset syrenedbrydes organisk stof og metal bundet til partikler i væsken går i opløsning. Denne procedure medfører, at hele prøvens metalindhold overføres til ionform i væsken hvorved metallerne kan analyseres. Metaller, der er tungtopløselige i nedbør, så som jern og krom, går helt eller delvis i opløsning ved denne forbehandling.

*Nedbør analyse*

De opkoncentrerede og syrenedbrydte nedbørprøver fra 1998 blev sendt til NILU i Norge, hvor de er analyseret ved den såkaldte ICP-MS metode.

NILU er akkrediteret iht EN45001 til at foretage denne slags analyser.

De gennemsnitlige detektionsgrænser for tungmetaller i nedbør og i luft er vist i Tabel 2.3.

### 2.3.2 Aerosolanalyser

*Multi-element analyser*

PIXE analysen foretages direkte på det eksponerede filter. Der kræves ingen forbehandling i form af overførsel af støvet til et andet me-

die eller kemisk oplukning. Herved reduceres risikoen for kontaminering af prøverne væsentligt. Ved analysen bombarderes prøven med protoner med energier på 2 og 3 MeV og mængden af de enkelte grundstoffer bestemmes ud fra intensiteten af den for de enkelte stoffer karakteristiske Röntgenstråling (Johansson and Campbell, 1988). Hele Röntgenspektret opsamles i en enkelt måling, som typisk varer ca. 15 minutter. Analysegangen er automatiseret inklusiv prøveskift.

Ved PIXE analysen bestemmes alle grundstoffer med atomnummer større end 13 (Al), som findes i mængder over detektionsgrænsen, heriblandt alle tungmetaller. Da prøven opvarmes svagt under analysen vil flygtige forbindelse (bl.a. de fleste kviksølvforbindelser) dog fordampe før og under analysen. Detektionsgrænsen for de enkelte stoffer afhænger både af stoffets atomnummer og forekomsten af andre stoffer, som kan interferere. Detektionsgrænserne vil derfor variere lidt fra prøve til prøve.

#### *Akkreditering EN 45001*

Analyserne udføres af DMU, som siden juni 1999 er akkrediteret iht EN45001 til at udføre PIXE analyser af partikler indsamlet på filtre.

#### *Beregning af gennemsnit og detektionsgrænser*

De gennemsnitlige detektionsgrænser for de her omhandlede tungmetaller findes i Tabel 2.3. For flere af stofferne er de atmosfæriske koncentrationer ofte lavere end detektionsgrænsen. Hyppigheden af forskellige koncentrationer af en forureningskomponent i atmosfæren vil i de fleste tilfælde tilnærmelsesvis kunne beskrives med en logaritmisk normal fordeling. Selv når kun 10% af resultaterne er over detektionsgrænsen er gennemsnitsværdien kun op til 20% fra den værdi, man ville have fået, hvis alle resultater var medregnet. For at få en realistisk vurdering af årsgennemsnittet, i de tilfælde, hvor mere end 10% af målingerne ligger under detektionsgrænsen, beregnes gennemsnitsværdien ud fra dette fit til en logaritmisk normalfordeling.

Tabel 2.3 Gennemsnitlige detektionsgrænser for analyse af tungmetaller i nedbør og aerosoler.

Stof	Vandprøver ( $\mu\text{g/l}$ )	Aerosoler ( $\text{ng/m}^3$ )
Cr	0,2	0,5
Ni	0,2	0,5
Cu	0,1	0,2
Zn	0,1	0,2
As	0,1	0,3
Cd	0,005	1-5
Pb	0,01	0,5

### 3 Deposition

#### *Bulk- og tørdeposition*

Den del af den atmosfæriske deposition, der måles i denne undersøgelse kaldes bulkdeposition eller "bulk precipitation". Bulkdeposition er defineret som den fraktion af det atmosfæriske nedfald, der fås ved opsamling i et tragt-flaske system, hvor tragten er eksponeret for nedfald hele tiden, altså også i perioder hvor der ikke er nedbør. Bulkdeposition består hovedsagelig af nedbør (og sne) samt kvantitativt mindre betydende også af partikulært materiale. Det er i overvejende grad store partikler af især ikke industriel oprindelse, så som partikler fra havsprøjt, jordstøv samt biogene partikler, der ved tyngdekraftens påvirkning "falder" ned i tragten. Tungmetal i denne partikelfraktion udgør skønsmæssigt mindre end 20 % (gælder ikke jern og aluminium) af bulkdepositionens samlede tungmetalinhold. Afsætning af aerosoler (partikler mindre end 10 µm) udgør i nævnte prøver kun en mindre del af den opsamlede partikel-fraktionen. En kvantificering af tørdepositionen af aerosoler til måletragten er ikke gennemført i denne rapport.

#### *Beregning af deposition*

De beregningsmoduler der skal beregne tørdepositionen ud fra aerosolmålinger og mikrometeorologiske målinger er endnu ikke så vel udviklede, at vi har ønsket at anvende dem. Inputtet til beregningsmodulerne i form af aerosol målinger er også utilstrækkeligt. Det er især korttidsvariationen i aerosolernes koncentration samt aerosolernes størrelsesfordelingen, der er delvis ukendt. Yderligere målinger bør gennemføres før datagrundlaget kan retfærdiggøre en estimering af aerosol-depositionen til havoverflader. Foreløbige estimater peger på at aerosol-depositionen udgør en flux svarende til mellem 5 og 20 % af "bulk depositionen". Denne deposition er ikke medregnet i nærværende rapport.

Tabel 3.1 Bulkdeposition, gennemsnitsværdier for alle 7 målestationer vist som månedsværdier og som årssum.

Måned og år	As µg/m <sup>2</sup>	Pb mg/m <sup>2</sup>	Cd µg/m <sup>2</sup>	Cr mg/m <sup>2</sup>	Cu mg/m <sup>2</sup>	Ni mg/m <sup>2</sup>	Zn mg/m <sup>2</sup>
0198	8	0,09	2,1	0,020	0,05	0,025	0,98
0298	11	0,11	2,9	0,019	0,06	0,037	0,69
0398	9	0,08	2,1	0,016	0,05	0,026	0,60
0498	24	0,16	6,0	0,021	0,11	0,036	1,06
0598	11	0,14	3,6	0,024	0,11	0,031	0,89
0698	18	0,14	3,8	0,010	0,08	0,028	0,79
0798	19	0,12	3,5	0,011	0,12	0,024	0,74
0898	11	0,09	4,1	0,002	0,07	0,020	0,78
0998	12	0,07	3,2	0,005	0,06	0,017	0,60
1098	18	0,14	3,7	0,009	0,06	0,021	0,70
1198	16	0,09	3,4	0,003	0,06	0,031	0,72
1298	11	0,08	2,8	0,006	0,05	0,026	0,75
ÅRS-SUM	171	1,30	41	0,15	0,90	0,32	9,3

#### *Estimering af deposition*

Til estimering af depositionen på Kattegat og indre danske farvande, med et samlet areal på 38.000 km<sup>2</sup>, er der for perioden 1998 medtaget målinger fra følgende 3 stationer vist på Figur 2.1: Tange, Anholt og Frederiksborg. Da der på enkelt prøver kan forekomme "out lier" værdier, der ikke er medregnet, er depositionen per måned baseret på gennemsnit af data fra de tre stationer. Ud fra månedsgennemsnit er årsværdien udregnet og vist i Tabel 3.2. Den samlede usikkerhed på depositions-estimatet er skønnet til at være ± 30%

Miljøstyrelsen (1998) har foretaget beregninger af de landbaserede udledninger til de indre danske farvande, sammenligninger med disse viser, at depositionen er af samme størrelsesorden som udledningerne. I nogle tilfælde for eksempel for Pb er depositionen endog væsentlig større end udledningerne.

Tabel 3.2 Depositionen estimeret fra målinger af bulk precipitation på tre stationer i og ved Kattegat. Depositionen på 38.000 km<sup>2</sup> vandoverflade af Kattegat og de indre farvande angivet i tons metal og estimeret fra målingerne i 1998.

		As	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
"Kattegat" gennemsnit	mg/(m <sup>2</sup> * år)	0,19	1,19	0,039	0,14	0,87	0,33	9,26
Estimeret deposition på 38.000 km <sup>2</sup>	Tons/år	7,3	45	1,5	5,3	33	12	352



## 4 Aerosolkoncentrationer

Årsgennemsnit for koncentrationerne i 1998 for 7 tungmetaller findes i Tabel 4.1. Det ses ved at betragte data fra alle stationer, at der for de fleste stoffer er en gradient fra sydvest mod nordøst; men koncentrationerne er i øvrigt af samme størrelsesorden på de fire stationer.

### Kilder til tungmetaller

Stofferne stammer hovedsageligt fra antropogene kilder. Kun for Cr og Ni kan der være et betydende bidrag af mineralsk oprindelse, så som jordstøv og flyveaske fra kulfyrede anlæg. Hvis silicium (Si) og titanium (Ti) tages som indikator stoffer for mineralsk støv kan det beregnes, at ca. 50% af Cr indholdet og ca. 20% af Ni indholdet stammer fra denne fraktion (Kaye and Laby, 1959).

Tabel 4.1 Årsgennemsnit for aerosolernes tungmetal-koncentration for 1998. No er antal bestemmelser over detektionsgrænsen.  $N_{\text{tot}}$  angiver antal målinger i 1998.

Enhed: ng/m <sup>2</sup> Stof	Ulborg		Tange		Anholt		Frederiksborg	
	No	Middel	No	Middel	No	Middel	No	Middel
Cr	84	0,4*	93	0,4*	73	0,3*	152	0,6*
Ni	267	1,1*	308	1,1*	327	1,5	313	1,6
Cu	263	1,3*	332	1,7	288	1,1*	324	2,3
Zn	319	14,1	358	14,8	335	10,4	326	15,6
As	279	0,4*	344	0,7	297	0,4*	315	0,8
Cd	54	0,3*	43	0,3*	39	0,3*	51	0,3*
Pb	330	7,3	359	6,5	354	5,0	329	7,8
$N_{\text{tot}}$	354		363		359		330	

\* Beregnet på grundlag af et fit til log-normal fordeling.

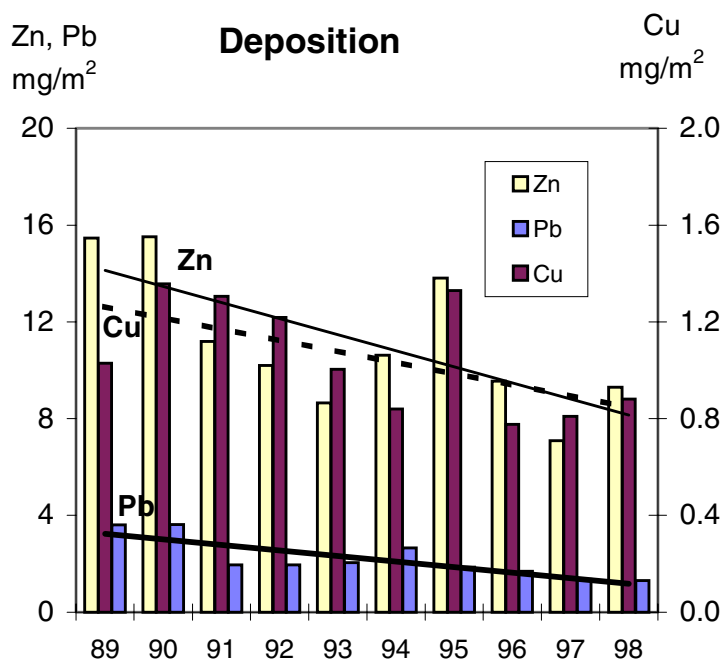


## 5 Tidsudvikling

### 5.1 Udviklingen i den atmosfæriske deposition

#### Emissioner og variabilitet

Variationen i depositionen fra år til år af et givent tungmetal afhænger af flere faktorer. For det første de aktuelle emissioner fra de kildeområder, der via den atmosfæriske transport, bidrager med tungmetalledfald over Danmark. Denne emission har givetvis været for nedadgående de sidste 10 år. Oplysningerne om tungmetalemission i Europa er imidlertid meget upræcise, en undtagelse er bly, hvor man ret nøje kender den største kilde, der er forbruget af bly i benzin. En anden faktor til variationerne mellem årene er spredningsmønstret over Europa, der varierer med den aktuelle meteorologi. Selv om Danmark ligger i vestenvinds bæltet, er variationen i vindmønstrene ret stor fra måned til måned og fra år til år. De nævnte to faktorer for tidsvariationen i den atmosfæriske tungmetaltransport og spredning har både indflydelse på variationen i aerosol koncentrationerne og for depositionen. Men for våddepositionen er der yderligere faktorer, der påvirker variationen. Disse er mængden af nedbør, antallet af byger, bygernes intensitet samt i hvilket omfang fjerntransport-episoder af aerosoler falder sammen med regnhændelser. Af disse grunde ser man ofte en større år til år variation i våddepositionen end i variationen af den årlige aerosol koncentration. Dette fremgår af de "trends", der er vist på figurerne 5.1-5.4

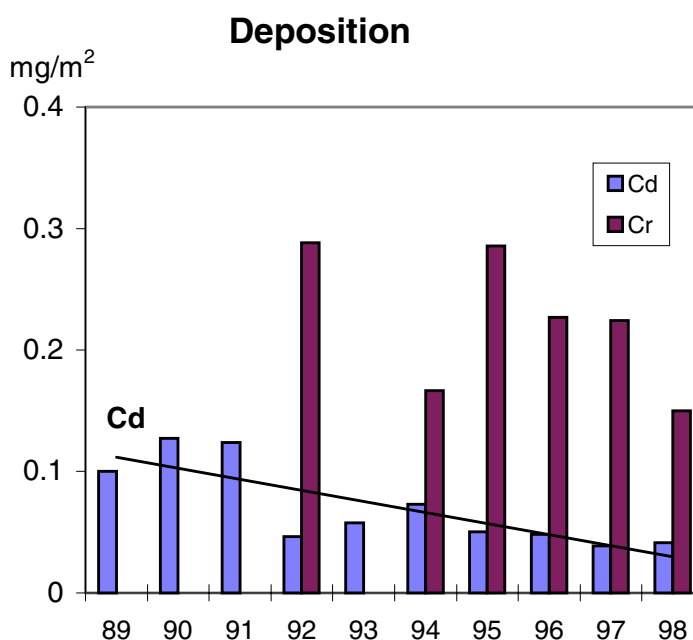


Figur 5.1 Depositionen af Zn, Cu og Pb for årene 1989 til 1998. Depositionsværdierne er beregnet som gennemsnit af 5-7 målestationer fordelt over Danmark.

#### Udvikling for nedbør

Alle de her rapporterede tungmetaller viser en nedgang i depositionen fra 1989 til 1998. Tydeligst er det for Pb (Figur 5.1) hvor det gennemsnitlige fald er en faktor 3 fra 3 mg/m<sup>2</sup> til 1 mg/m<sup>2</sup> (faldet er sig-

nifikant). For metallerne Cd, Zn og Cu er det gennemsnitlige fald omkring en faktor 2 (Figur 5.1 og 5.2), lidt større fald registreres for Cd og et lidt mindre fald for Cu. De i figurerne 5.1 og 5.2 viste linjer er "tendens linjer" udregnet som lineære regressioner, kun for Pb og Cd er regressionerne signifikante. Nedgangen i Cr depositionen er noget mindre end for de andre metaller (Figur 5.2), nedgangen er ca. en faktor 1,5, men vurderingen bygger på noget færre måleperioder end for de øvrige metaller. Der er ikke tilstrækkelige data til at vise eventuelle ændringer i As depositionen.



Figur 5.2 Depositionen af Cr og Cd for årene 1989 til 1998. Depositionsværdierne er beregnet som gennemsnit af 5-7 målestationer fordelt over Danmark.

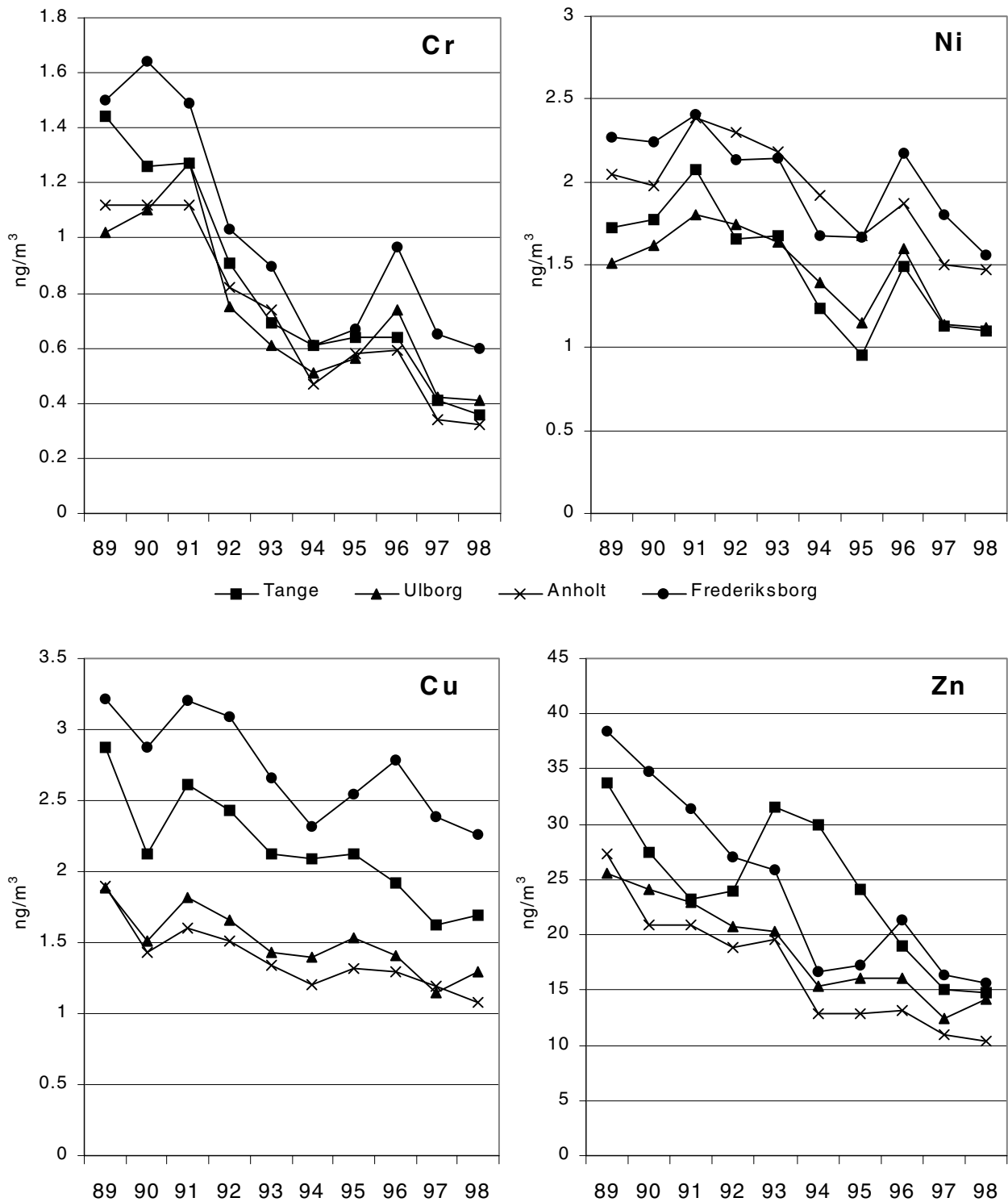
## 5.2 Udviklingen i atmosfærens tungmetalkoncentrationer

### *Udvikling for aerosoler*

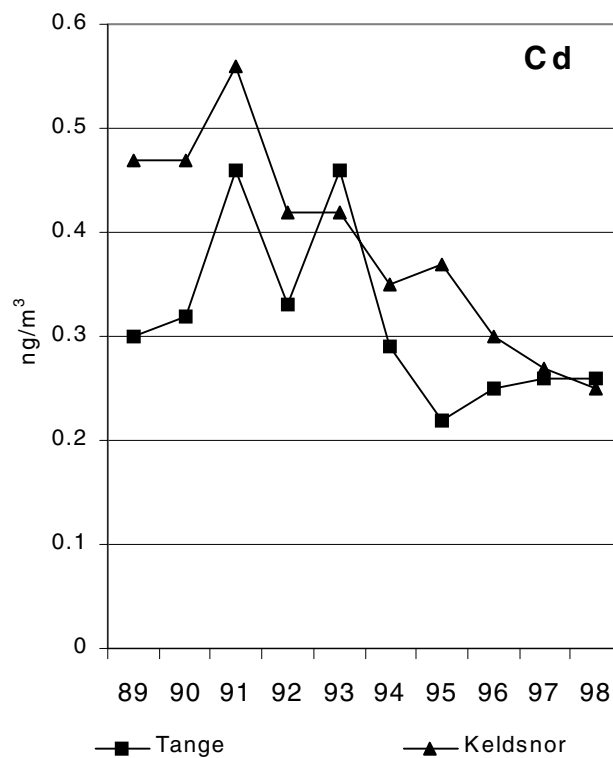
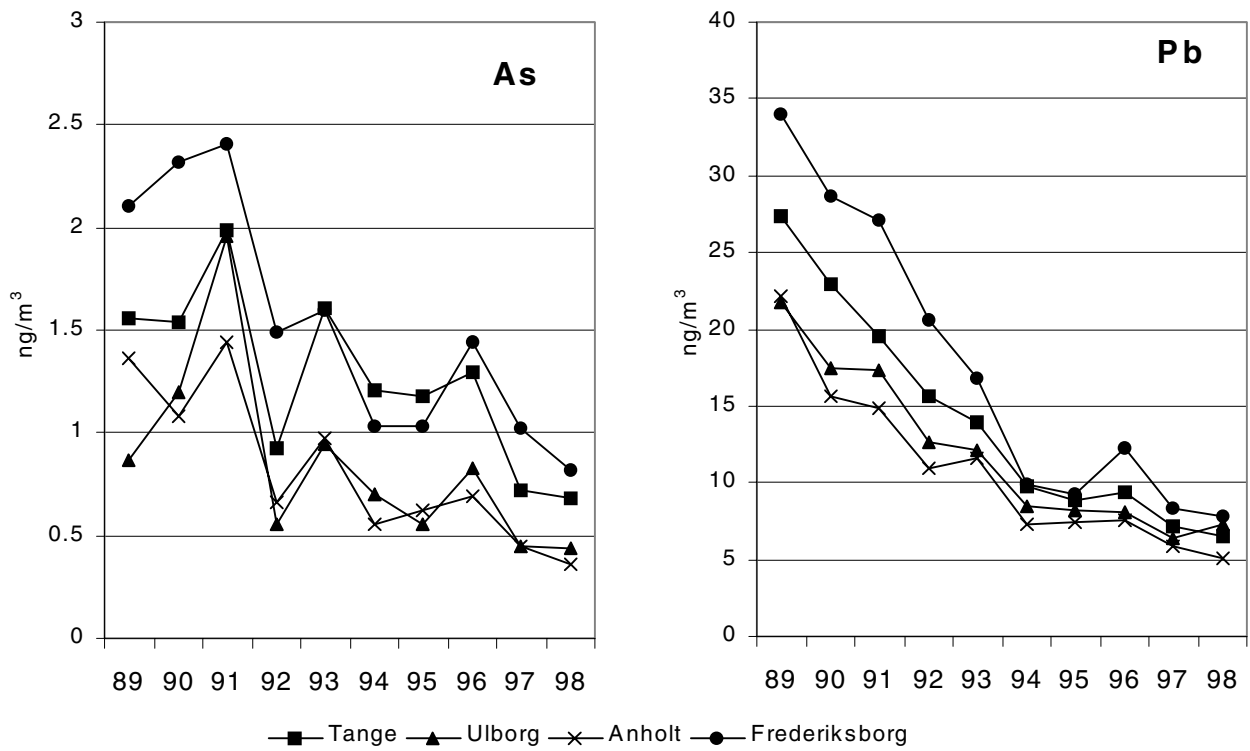
Der har i de seneste 10 år gennemgående været en nedadgående udvikling for tungmetal koncentrationer i atmosfæren (Figur 5.3 og 5.4). Udviklingen har været meget markant for Pb, hvor faldet har været omkring en faktor 4. Det skyldes primært, at der ikke mere tilsættes Pb til benzin i Danmark og i de omkringliggende lande. Også for Cr og As har nedgangen været stor som følge af bedre røgrænsning på kulfyrede anlæg, nedlæggelse af mindre og ineffektive anlæg samt overgang til naturgasfyring.

### *Bybidrag*

Det skal bemærkes, at for de stoffer, hvor der er stor forskel mellem stationerne ligger Frederiksborg gennemgående højest. Det skyldes sandsynligvis bidraget fra Københavnsområdet. Det gælder også for disse stoffer, at de målte koncentrationer i byområder er væsentlig højere (Kemp og Palmgren 1999).



Figur 5.3 Årsgennemsnit af koncentrationer af Cr, Ni, Cu og Zn på forskellige baggrundsstationer for perioden 1989-1998



Figur 5.4 Årsgennemsnit af koncentrationer af As, Pb og Cd målt på forskellige baggrundsstationer for perioden 1989-1998. Der er kun gengivet værdier for Cd på Tange og Keldsnor, da der for prøver fra disse stationer i hele perioden er benyttet et sæt analyseparametre, som gav en detektionsgrænse på  $1 \text{ ng/m}^3$ .

## 6 Diskussion

Den atmosfæriske tungmetal-depositionen (målt som bulk deposition) og den atmosfæriske koncentration af tungmetalholdige aerosoler har været målt gennem flere år på danske baggrundsstationer. Resultater fra 1998 viser mængder og koncentrationer, der ikke adskiller sig væsentlig for de sidste par år. Over en 10 årig periode er der sket en reduktion, både i atmosfærens indhold af tungmetaller og i depositionen. Den største reduktion er sket for bly, men også for andre tungmetaller er der sket væsentlige reduktioner.

Den atmosfæriske tungmetal-depositionen over de indre danske farvande (havoverfladen afgrænset til 38.000 km<sup>2</sup>) er estimeret ud fra målinger på 3 målestationer, usikkerhederne på depositionsverdierne for de enkelte tungmetaller er omkring 30 %. Sammenlignes med verdier for landbaserede udledninger af tungmetaller, er det atmosfæriske bidrag af samme størrelsesorden som disse og i nogle tilfælde større.





## Referencer

Allerup, P., Madsen, H. 1979: Accuracy of point precipitation measurements. Danish Meteorological Institute. Climatological Papers No. 5.

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

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

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

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

Johansson, S.A.E., Campbell, J.L. 1988: PIXE A Novel Technique for Elemental Analysis, John Wiley & Sons. Chichester. pp 347.

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

Kemp, K., Palmgren, F. 1999: Danish Air Quality Monitoring Program. Annual Data Report 1998. National Environmental Research Institute, Roskilde Denmark, NERI Technical Report No. 296.

Matschullat, J. 1997: Trace Element Fluxes to the Baltic Sea: Problems of Input Budgets. *Ambio* 26, 363-368.

Miljøstyrelsen 1998: Vandmiljø-98. Redegørelse fra Miljøstyrelsen nr. 2/1998. Miljøstyrelsen.



# English summary

**Atmospheric deposition of heavy metals in Denmark 1998.**

**NERI, Technical Report No. 313. February 2000**

*Mads F. Hovmand and Kåre Kemp*

*Nation-wide Danish  
Monitoring Program*

This report presents results from the "Nation-wide atmospheric background monitoring program of Denmark" for 1998. The program mainly reports atmospheric concentrations and depositions of nitrogen compounds in order to elucidate the impact of different sources of nitrogen input to the aquatic environment. This report however deals with the atmospheric input of heavy metals to the environment, mainly to the sea around Denmark. In the "Nation-wide monitoring program on the aquatic environment", the quantity of yearly atmospheric heavy metal input to the sea is compared to yearly heavy metal out lets from land based sources and from rivers to the sea.

*Monitoring stations*

Seven monitoring stations were equipped with plastic funnels and bottles for sampling of rain water, the stations are distributed over Denmark as seen at Figure 2.1. At four of these stations aerosols are sampled for determination of heavy metals in the atmosphere. Five sampling stations are situated relatively close to the sea, two within 20 km and three within 0.5 km from the coast. Results from these stations are expected to give a reasonably good estimate of the deposition to the inner Danish waters.

*Heavy metals*

The specific heavy metals included in the measurement program are: arsenic (As), lead (Pb), cadmium (Cd), copper (Cu), nickel (Ni) and zinc (Zn). *Mercury (Hg) was not measured.*

*Atmospheric heavy metal  
deposition and  
concentration*

The deposition sampled with the funnel-flask systems are defined as "bulk precipitation". The deposition consists of heavy metals in rain and including some dry deposited particles mainly larger particles. The heavy metal deposition in Danish background areas, measured as bulk deposition is estimated to be at most 20 % larger than wet deposition.

In 1998 the average heavy metal deposition measured at seven Danish stations were: As = 0.17 , Pb = 1.3 , Cd = 0.04 , Cr = 0.15 , Cu=0.9, Ni = 0.3 and Zn = 9 the unit is mg/(m<sup>2</sup> \* y). Yearly atmospheric heavy metal concentrations in aerosols at the different stations are seen in Table 4.1. The dry deposition of aerosols is so far not included in the deposition estimates. Preliminary calculations indicate that the aerosol dry deposition has a magnitude between 5 and 20 % of the measured bulk deposition.

*Trends*

During a 10-year period from 1989 to 1998 a downward trend in aerosol concentrations and depositions was observed for all reported elements. The downward trend was most pronounced for Pb, Cd and Cr.

*Heavy deposition to the sea*

Based on measured bulk deposition in 1998 at three coastal stations, the atmospheric input to the inner Danish waters in units of tons per year were calculated to be: As = 7, Pb = 45, Cd = 1.5, Cr = 5, Cu = 33, Ni = 12, Zn = 352. The surface area applied to these deposition estimates assumes a total sea surface area of 38.000 km<sup>2</sup>. These inputs to the marine environment are comparable to riverine loading and coastal effluents and in some cases even higher.

# Danmarks Miljøundersøgelser

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

Henvendelser kan rettes til:

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

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

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

Danmarks Miljøundersøgelser  
Vejsøvej 25  
Postboks 314  
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

### 1999

- Nr. 290: Marine områder - Status over miljøtilstanden i 1998. NOVA 2003. Af Markager, S. et al. 161 s., 150,00 kr.
- Nr. 291: Søer 1998. NOVA 2003. Af Jensen, J.P., Søndergaard, M., Jeppesen, E., Lauridsen, T.L. & Sortkjær, L. 106 s., 125,00 kr.
- Nr. 292: Vandløb og kilder 1998. NOVA 2003. Af Bøgestrand, J. (red.) 130 s., 150,00 kr.
- Nr. 293: Landovervågningsoplande 1998. NOVA 2003. Af Grant, R. et al. 152 s., 150,00 kr.
- Nr. 294: Bilparkmodel. Beregning af udvikling og emissioner. ALTRANS. Af Kveiborg, O. 84 s., 75,00 kr.
- Nr. 295: Kvalitetsparametre for haglammunition. En undersøgelse af spredning og indtrængningsevne som funktion af haglenes størrelse og form. Af Hartmann, P., Kanstrup, N., Asferg, T. & Fredshavn, J. 34 s., 40,00 kr.
- Nr. 296: The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual Report for 1998. By Kemp, K. & Palmgren, F. 64 pp., 80,00 DKK.
- Nr. 297: Preservatives in Skin Creams. Analytical Chemical Control of Chemical Substances and Chemical Preparations. By Rastogi, S.C., Jensen, G.H., Petersen, M.R. & Worsøe, I.M. 70 pp., 50,00 DKK.
- Nr. 298: Methyl t-Butylether (MTBE) i drikkevand. Metodeafprøvning. Af Nyeland, B., Kvamm, B.L. 51 s., 50,00 kr.
- Nr. 299: Blykontaminering af grønlandske fugle - en undersøgelse af polarlomvie til belysning af human eksponering med bly som følge af anvendelse af blyhagl. Af Johansen, P., Asmund, G. & Riget, F.F. 27 s., 60,00 kr.
- Nr. 300: Kragefugle i et dansk kulturlandskab. Feltundersøgelser 1997-99. Af Hammershøj, M., Prang, A. & Asferg, T. 31 s., 40,00 kr.
- Nr. 301: Emissionsfaktorer for tungmetaller 1990-1996. Af Illerup, J.B., Geertinger, A., Hoffmann, L. & Christiansen, K. 66 s., 75,00 kr.
- Nr. 302: Pesticider 1 i overfladevand. Metodeafprøvning. Af Nyeland, B. & Kvamm, B.L. 322 s., 150,00 kr.
- Nr. 303: Ecological Risk Assessment of Genetically Modified Higher Plants (GMHP). Identification of Data Needs. By Kjær, C., Damgaard, C., Kjellsson, G., Strandberg, B. & Strandberg, M. 32 pp., 50,00 DKK.
- Nr. 304: Overvågning af fugle, sæler og planter 1998-99, med resultater fra feltstationerne. Af Laurisen, K. (red.). 81 s., 70,00 kr.
- Nr. 305: Interkalibrering omkring bestemmelse af imposex- og intersexstadier i marine snegle. Resultat af workshop afholdt den 30.-31. marts 1999 af Det Marine Fagdatacenter. Af Strand, J. & Dahl, K. (i trykken).
- Nr. 306: Mercury in Soap in Tanzania. By Glahder, C.M., Appel, P.W.U. & Asmund, G. 19 pp., 60,00 DKK.

### 2000

- Nr. 307: Cadmium Toxicity to Ringed Seals (*Phoca hispida*). An Epidemiological Study of possible Cadmium Induced Nephropathy and Osteodystrophy in Ringed Seals from Qaanaaq in Northwest Greenland. By Sonne-Hansen, C., Dietz, R., Leifsson, P.S., Hyldstrup, L. & Riget, F.F. (in press)
- Nr. 308: Økonomiske og miljømæssige konsekvenser af merkedsordningerne i EU's landbrugsreform. Agenda 2000. Af Andersen, J.M., Bruun et al. 63 s., 75,00 kr.
- Nr. 309: Benzene from Traffic. Fuel Content and Air Concentrations. By Palmgren, F., Hansen, A.B., Berkowicz, R. & Skov, H. (in press)
- Nr. 310: Hovedtræk af Danmarks Miljøforskning 1999. Nøgleindtryk fra Danmarks Miljøundersøgelers jubilæumskonference Dansk Miljøforskning. Af Secher, K. & Bjørnsen, P.K. (i trykken)
- Nr. 311: Miljø- og naturmæssige konsekvenser af en ændret svineproduktion. Af Andersen, J.M., Asman, W.A.H., Hald, A.B., Münier, B. & Bruun, H.G. (i trykken)
- Nr. 312: Effekt af døgnregulering af jagt på gæs. Af Madsen, J., Jørgensen, H.E. & Hansen, F. (i trykken)

*[Tom side]*

Tungmetaller i luft og nedbør måles i de danske netværk af målestationer. Resultater af målingerne for Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd og Pb i 1998 var som gennemsnittet for alle målestationer for våddepositionen hhv Cr 0,15; Ni 0,3; Cu 0,9; Zn 9; As 0,2; Cd 0,4 og Pb 1,3 mg/m<sup>2</sup> og for de atmosfæriske koncentrationer hhv Cr 0,4; Ni 1,2; Cu 1,6; Zn 14; As 0,6; Cd 0,3; og Pb 7 ng/m<sup>3</sup>. Siden 1989 er både deposition og koncentrationer faldet med mellem en faktor 2 og 5.

Miljø- og Energiministeriet  
Danmarks Miljøundersøgelser

ISBN 87-7772-529-8  
ISSN 1600-0048