



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

NOVANA

Atmosfærisk deposition, driftsrapport for luft- forurening i 2004

Faglig rapport fra DMU, nr. 556

[Tom side]



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

NOVANA

Atmosfærisk deposition, driftsrapport for luft- forurening i 2004

Faglig rapport fra DMU, nr. 556
2006

Thomas Ellermann
Helle Vibeke Andersen
Jesper Christensen
Lise Marie Frohn
Kåre Kemp
Christian Monies

Datablad

Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 556
Titel:	Atmosfærisk deposition, driftsrapport for luftforurening i 2004
Undertitel	NOVANA
Forfattere:	Thomas Ellermann, Helle Vibeke Andersen, Jesper Christensen, Lise Marie Frohn, Kåre Kemp og Christian Monies
Afdeling:	Afdeling for Atmosfærisk Miljø
Udgiver:	Danmarks Miljøundersøgelser© Miljøministeriet
URL:	http://www.dmu.dk
Udgivelsesår:	November 2006
Faglig kommentering:	Carsten Ambelas Skjøth
Finansiel støtte:	Ingen ekstern finansiering
Bedes citeret:	Ellermann, T., Andersen, H. V., Christensen, J., Frohn, L. M., Kemp, K. & Monies, C. 2005: Atmosfærisk deposition, driftsrapport for luftovervågning i 2004. NOVANA. Danmarks Miljøundersøgelser. 87 s.- Faglig rapport fra DMU, nr. 556. http://faglige-rapporter.dmu.dk
Sammenfatning:	<p>Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse</p> <p>Kvælstofdepositionen til danske havområder, fjorde, vige og bugter er for 2004 beregnet til 107 ktøns N. Tilsvarende er depositionen til landområderne beregnet til 68 ktøns N. Beregningerne er foretaget med en ny og bedre model (DEHM). Den samlede kvælstofdeposition til vand- og landområderne er vurderet til at være faldet med henholdsvis ca. 20 og 23% i perioden 1989-2004. Årsagen til faldet er reduktion i emissionerne på europæisk plan. Depositionen af svovlforbindelserne til danske landområder er for år 2004 beregnet til 26 ktøns S. På basis af store og signifikante fald i koncentrationer og i våddeposition vurderes det at svovldepositionen er faldet med ca. 75% siden 1989. For fosfor vurderes, at der ikke er sket betydelige ændringer i koncentrationer og depositioner. Depositioner og koncentrationer af tungmetaller (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, og Pb) i 2004 adskiller sig ikke væsentligt fra de seneste år. Over de sidste 15 år er der sket et fald i tungmetalniveauerne på mellem en faktor to og tre; størst for Pb og Cd.</p>
Emneord:	Atmosfærisk deposition og luftkvalitet, kvælstofforbindelser, svovl, fosfor, tungmetal, tilførsel til hav og land, emissionskilder, udviklingstendenser
Layout:	Majbritt Ulrich
ISBN:	978-87-7772-949-2
ISSN (elektronisk):	1600-0048
Sideantal:	87
Internetversion:	Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) på DMU's hjemmeside http://www.dmu.dk/Pub/FR595.pdf
Supplerende oplysninger:	NOVANA er et program for en samlet og systematisk overvågning af både vandig og terrestrisk natur og miljø. NOVANA erstattede 1. januar 2004 det tidligere overvågningsprogram NOVA-2003, som alene omfattede vandmiljøet.
Kan købes hos:	Miljøministeriet Frontlinien Rentemestervej 8 2400 København NV Tlf.: 70120211 frontlinien@frontlinien.dk www.frontlinien

Indhold

Sammenfatning	5
Forord	7
Summary	9
1 Indledning	15
2 Atmosfærisk deposition af kvælstof	23
2.1 Våddepositions målinger på målestationerne	24
2.2 Bestemmelse af tørdeposition ved målestationerne	27
2.3 Samlet deposition ved målestationerne	34
2.4 Model beregninger og sammenligning med måleresultaterne	37
2.5 Deposition til havområderne	39
2.6 Deposition til landområder	42
2.7 Denudermålinger af kvælstof	44
2.8 Diskussion	47
3 Atmosfærisk deposition af fosfor	55
4 Atmosfærisk deposition af svovl	59
4.1 Våddeposition af sulfat	60
4.2 Bestemmelse af tørdepositionen ved målestationerne	62
4.3 Samlet deposition ved målestationerne	68
4.4 Modelberegninger og sammenligning med måleresultater	69
4.5 Deposition til landområder	70
4.6 Diskussion og konklusion	72
5 Tungmetaldeposition	75
5.1 Våddeposition	75
5.2 Partikelkoncentrationer og tørdeposition	77
5.3 Udviklingen i den atmosfæriske deposition	79
5.4 Diskussion	80
Referencer	83

Sammenfatning

Denne rapport er en driftsrapport, som sammenfatter de vigtigste konklusioner fra dele af Baggrundsovervågning af luftkvalitet og atmosfærisk deposition fra år 2004. Overvågningen indgår som en del af det Nationale Program for Overvågning af Vandmiljøet og Naturen (NOVANA), der er efterfølger til det Nationale Program for Overvågning af Vandmiljøet (NOVA- 2003). Driftsrapporten præsenterer en del af de mange resultater, som i år 2004 er indsamlet af DMU i forbindelse med programmet og den er således et supplement til den Driftsrapporten omhandler måling og beregning af atmosfæriske koncentrationer af kvælstof-, fosfor- og svovlforbindelser, samt udvalgte tungmetaller.

Målinger ved DMU's luftmålestationer viser, at kvælstofafsætningen i 2004 var på samme niveau som i 2003.

Kvælstofdepositionen beregnes med modeller, og DMU har i 2004 taget en ny og bedre model i brug (DEHM). Kvælstofdepositionen til danske farvandsområder (103.000 km²) er for 2004 blevet beregnet til 107 ktons N (10 kg N/ha) og til landområderne (areal 43.000 km²) til 68 ktons N (16 kg N/ha). Beregningerne af deposition til land- og vandområder er foretaget med en ny og bedre luftforureningsmodel kaldet DEHM, som har en bedre fysisk og kemisk beskrivelse af processerne i atmosfæren. Udskiftning af modellen har den konsekvens, at den beregnede afsætning af kvælstof er blevet nedsat med 13 og 29% for deposition til henholdsvis danske vand- og landområder (udskiftningen af modellen er beskrevet i detaljer i den indikatoragtige årsrapportering "Atmosfærisk deposition 2004"; *Ellermann et al., 2005*).

Den samlede kvælstofdeposition til vand- og landområderne er vurderet til at være faldet med henholdsvis ca. 20 og 23% i perioden 1989-2004. Årsagen til faldet er reduktion i emissionerne på europæisk plan herunder Danmark.

Depositionen af fosfor i 2004 til de indre danske farvande (areal 31.500 km²) og landområder estimeres til hhv. ca. 130 tons P og ca. 170 tons P. Det vurderes, at der ikke er sket betydelige ændringer i koncentrationer og depositioner af fosfor.

Depositionen af svovlforbindelserne til danske landområder er for år 2004 beregnet med DEHM til ca. 26 ktons S. Baseret på store og signifikante fald i koncentrationer og våddeposition vurderes, at svovldepositionen er faldet med ca. 80% siden 1990.

Depositioner og koncentrationer af tungmetaller (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, og Pb) i 2004 adskiller sig ikke væsentligt fra de seneste år. Over de sidste 16 år er der sket et fald i tungmetalniveauerne på mellem en faktor to og tre; størst for Pb og Cd.

Forord

Denne rapport er udarbejdet af Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) som et led i rapportering af atmosfæredelen af det nationale program for overvågning af vandmiljøet og naturen (NOVANA), som fra 2004 afløste det nationale program for overvågning af vandmiljøet (NOVA 2003; 1998-2003), der igen var efterfølger til Vandmiljøplanens Overvågningsprogram (1988-1997). Rapporten er en driftsrapport, der præsenterer en del af de mange resultater, som i år 2004 er indsamlet af DMU i forbindelse med programmet. Rapporten er således et supplement til den indikatoragtige årsrapportering "Atmosfærisk deposition 2004" (*Ellermann et al., 2005*).

Summary

This report presents measurements and calculations from the atmospheric part of NOVANA and covers results for 2004. It summarises the main results concerning concentrations and depositions of nitrogen, phosphorus and sulphur compounds related to eutrofication and acidification and selected heavy metals. Depositions of atmospheric compounds to Danish marine waters as well as land surface are presented.

Measurements

In 2004 the monitoring program consisted of nine stations. Wet deposition of ammonium, nitrate, phosphate (semi quantitatively) and sulphate were measured using bulk precipitation samplers at eight of the stations. At six stations additional measurements of atmospheric content of nitrogen, phosphorus, and sulphur compounds in gas and particulate phase were carried out using filter pack samplers. Filters were analysed at the National Environmental Research Institute. Finally, nitrogen dioxide was measured using nitrogen dioxide filter samplers and monitors at two monitoring stations and wet deposition and air concentrations of nine heavy metals were measured.

Model calculations

The measurements in the monitoring programme were supplemented with model calculations of concentrations and depositions of nitrogen and sulphur compounds to Danish land surfaces as well as marine waters, fjords and bays using DEHM (Danish Eulerian Hemispheric Model). The model is a three dimensional Eulerian model and simulates the physical and chemical processes in the atmosphere using meteorological and emission data as input.

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

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

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

Conclusions concerning

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

are mainly based on the model calculations.

Acidifying and eutrofying nitrogen compounds

New model

Model calculations of the nitrogen deposition to the Danish waters and land surface were carried out with a new and improved air pollution model, the Danish Eulerian Hemispheric Model (DEHM). This model has a more advanced description of the physical and chemical processes in the atmosphere and gives results in better agreement with the measurements. Model calculations for 2004 with both the new model (DEHM) and the old model (ACDEP) showed, that the new model gives nitrogen depositions to the Danish waters and land surface, which are 13 and 29% lower than the results from the old model, respectively (*Ellermann et al., 2005*).

Nitrogen deposition to Danish waters

Measurements at the stations showed, that the nitrogen deposition to Danish waters and land surface in 2004 was comparable to 2003.

2003 compared to 2002

The model calculations for 2004 showed, that the total nitrogen deposition to the Danish waters, fjords and bays varied between 0.9 and 1.7 tonnes N/km² with an average of about 1.0 tonnes N/km² (Figure 2.13). This gives a total nitrogen deposition to the Danish waters of 107 ktonnes N. The calculated total depositions of nitrogen are given in Table 2.9 for the Danish main waters. Depositions to fjords and bays are available on the Internet (www.DMU.DK). The depositions are highest to the fjords and coastal waters. 60% and 40% of the nitrogen deposition to the Danish waters are wet and dry deposited, respectively.

Nitrogen deposition to land surface

The annual nitrogen deposition to Danish land surfaces was between 1.0 and 2.0 tonnes/N km² in 2004. The highest deposition is in Jutland and the lowest in the eastern part of Denmark. For the entire country the annual nitrogen deposition is calculated to 68 ktonnes. The geographical variation in the deposition is due to the geographical variation in the precipitation, differences in the distance to high emission areas in the countries south of Denmark and intensity of animal husbandry (and thereby ammonia emissions on a more local scale). The deposition per area is in general higher to land surfaces compared to the deposition to water surfaces, mainly due to higher depositions of ammonia emitted from local farms, higher deposition velocity of nitrogen dioxide to land surfaces compared to water surfaces and higher precipitation. In addition the turbulent transport of air pollutants to the surface is generally higher over land compared with the conditions over sea.

Land + water

The total deposition of nitrogen to the Danish land and water surfaces amounts in 2004 to 175 ktonnes N, which is some-what larger than the total Danish emissions of nitrogen. In 2003 the total emission was estimated to 144 ktonnes N (*Illerup et al., 2005*), and there is therefore a significant net import of nitrogen to Denmark.

Seasonal variation in 2004

In 2004 there are large monthly variations in the nitrogen deposition as well as large variations between the different monitoring stations. In general the deposition is highest during spring and lowest during winter. The general picture of the seasonal variations averaged over the monitoring period (1989-2004) has not changed since the previous annual report (*Ellermann et al. 2005*).

Sources of nitrogen deposition

Model calculation shows that the nitrogen deposition to the Danish waters in 2004 originate from farming (about 44%) and combustion processes (about 56%). For areas located close to agricultural areas a somewhat higher contribution from farming is calculated. Some examples are Limfjorden where farming is responsible for about 59% of the deposition and Kattegat where farming is responsible for about 48% of the deposition. Moreover, the model calculations show that about 46% of the nitrogen deposition to land surfaces originates from farming. These results from the model calculations are in good agreement with the results from the monitoring stations, where the measurements show that farming accounts for 45-52% of the deposition to the coastal waters and 39-64% of the deposition to an average land surface (low vegetation).

Danish sources

The model calculations show that Danish sources contribute with 28% and 14% of the total nitrogen deposition to Kattegat and the Danish part of the North Sea, respectively. However, for some fjords and bays this contribution may be as high as 45%. The high Danish contribution to these areas is mainly due to deposition of locally emitted ammonia. On average the Danish contribution is calculated to 19% of the total nitrogen deposition to the Danish waters in 2004. On average the Danish sources contribute with 46% of the nitrogen depositions to land surfaces. The highest contribution from Danish sources is seen in Viborg County (54%) and the lowest is seen on Bornholm (24%). Moreover, there are large geographical variations on a local scale due to emissions of ammonia from individual farms.

Long range transport

The majority of the nitrogen deposited to Danish waters (81%) and land surface (54%) originates from foreign countries; this can be explained by the fact that nitrogen compounds can be transported over large distances in the atmosphere. Considering Denmark it is known from analyses of measurements and model calculations that the main part of the nitrogen compounds comes from the countries south and west of Denmark where there are high emissions of nitrogen compounds from farming as well as combustion processes.

Long term trends for the total nitrogen deposition

It is estimated that there has been a small decrease (about 20%) in the general total deposition of nitrogen to water surfaces for the period 1989-2004. This estimate is based on the fact that the average total deposition of nitrogen to the water surface at the coastal monitoring stations has decreased significantly with 20% in the period 1989-2004.

Similarly, it is estimated that the total deposition to average Danish land surfaces (low vegetation) has decreased with about 23% in the period 1989-2004. This estimate is also based on the results from the monitoring stations where there has been a significant decrease on 23% since 1989.

Local changes

On local scale the nitrogen deposition may of course be significantly different from the general trends due to local changes mainly in farming activities.

Long term trends of concentrations

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

- For NH_x (sum of gas phase ammonia and particulate ammonium) statistically significant reductions of 30-48% have been observed over the period 1989-2004. The reductions are mainly due to decreases in concentrations of particulate ammonium, which has been reduced with 36-53% during the period. For ammonia there are large variations between the monitoring stations. At Tange there has been a statistically significant decrease of 41%, while the trends at the other stations are insignificant.
- For sum-nitrate (sum of nitric acid and particulate nitrate) statistically significant decreases have been observed at all monitoring stations. The reductions were between 19 and 29% over the period 1989-2003.
- For nitrogen dioxide no long-term trends can be observed on the basis of the present time series. The large variations between the years conceal possible trends.

The long-term trends in particulate ammonia and sum-nitrate are at the same level for all monitoring stations. It is therefore estimated that these reductions are representative for Denmark as a whole. The decreases are mainly due to reductions in the emissions of ammonia and nitrogen dioxide in Denmark as well as most other European Countries.

Ammonia

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

Uncertainties

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

Deposition of phosphorous

It is estimated that the deposition of inorganic phosphorous to the inner Danish waters (area 31,500 km²) is about 130 tonnes P in 2004. This estimate is based on optimised methods for sampling and analysis. This figure is regarded as an upper limit. It is estimated that the phosphorus deposition has not changed significantly during the period 1989-2004. The given estimate is supported by measurements of the atmospheric content of particulate phosphorous and measurements carried out by Fyns Amt (2005).

Deposition of acidifying sulphur

Deposition of sulphur

In 2004 the sulphur deposition to Danish land surfaces is calculated to 0.5-0.8 tonnes S/km². This leads to a total deposition of 26,000 tonnes S to Danish land surface. This is of the same magnitude as the annual Danish emissions of sulphur; 15,500 tonnes S (*Illerup et al., 2005*). The model calculations show a fairly even geographical distribution of the sulphur deposition. The lack of significant gradients in the deposition pattern is probably because sulphate originating from sea salt is not included in the model (DEHM).

Sulphur from sea salt

The main part of the deposited sulphur arises from wet deposition (77% in average) of which 17-47% originates from sea salt. The largest contribution from sea salt is measured in the western part of Jutland due to the short distance to the North Sea. In the eastern part of Denmark only a minor part of the wet deposition is due to sea salt

Sources

The main part of the sulphur deposition originates from long range transport of sulphur from the European countries south and west of Denmark. The DEHM-calculations show that only about 19% of the sulphur deposition is due to emissions from Danish sources.

Long term trends

The long term trends for the sulphur depositions are more pronounced than the trends observed for the nitrogen deposition. For the period 1989-2004 significant and high decreases in the atmospheric content of sulphur dioxide and particulate sulphate as well as in the wet depositions of sulphur were measured at all the monitoring stations. The decrease in the total sulphur depositions is calculated to about 75% during the period 1989-2004. The background for the decrease is the large reductions in the emissions of sulphur dioxide in Denmark and the majority of the European countries which has been carried out during the same period.

Uncertainty

As for the nitrogen deposition a considerable uncertainty is estimated for the model calculations. Based on comparison of model calculations and measurements it is estimated that the uncertainty of the model calculations of the annual sulphur deposition is 30%.

Deposition of heavy metals

In 2004 the annual average deposition of heavy metals to Danish background land areas were Cr = 0.1, Ni = 0.3, Cu = 0.8, Zn = 7.0, As = 0.1, Cd = 0.05 and Pb = 1.0 (all in units of mg/m²). Deposition to Danish waters are 5-20% lower than the deposition to land.

The average concentration of particulate heavy metal (units of ng/m³) were for 2004: Cr = 0.5, Mn = 3.0, Fe = 82, Ni = 1.7, Cu = 1.6, Zn = 15, As = 0.5, Cd = 0.2 and Pb = 5.4. The concentrations are at the same level as in 2003.

During the period 1990 to 20004 there have been clear decreases in the concentrations and depositions of heavy metals. The levels of the heavy metals have decreased by a factor of two to three with the highest decreases for Pb and Cd. The decreases are due to the reductions in the emissions of heavy metals in Denmark and many of the European countries.

For the year 2004 the deposition of heavy metals to the inner Danish waters with a total area of 31,500 km² has been estimated to Cr = 3 tonnes, Ni = 8 tonnes, Cu = 25 tonnes, Zn = 210 tonnes, As = 3 tonnes, Cd = 1 tonnes and Pb = 28 tonnes.

For year 2004 the deposition of heavy metals to Danish land surface (area of 43,000 km²) has been estimated to Cr = 5 tonnes, Ni = 13 tonnes, Cu = 36 tonnes, Zn = 300 tonnes, As = 5 tonnes, Cd = 2 tonnes and Pb = 43 tonnes

These estimates are based on measurements performed at all the monitoring stations. The uncertainty of the estimated depositions is about 30%. When the atmospheric depositions are compared with land based runoff of heavy metals it is seen that the contributions from the atmosphere are of the same order of magnitude. For some of the compounds the atmospheric contributions are even larger than the runoff.

1 Indledning

NOVANA - BOP

Denne rapport er et supplement til den indikatoragtige årsrapportering af atmosfæredelen af Det nationale program for overvågning af vandmiljøet og naturen (NOVANA) for 2004. Rapporten præsenterer en lang række af resultater fra atmosfæredelen af NOVANA, og fungerer dermed som driftsrapport for programmet.

Rapporten præsenterer resultater fra bestemmelse af luftkoncentrationer og depositions-mængder af de kvælstof-, fosfor-, og svovlforbindelser, som er vigtigst i relation til eutrofiering og forsurening samt en række miljøfarlige tungmetaller. For at sætte målingerne i relief diskuteres sæsonvariationer og mulige udviklingstendenser for niveauerne af luftforureningskomponenterne i perioden 1989-2004, hvor Vandmiljøplanens Overvågningsprogram, NOVA 2003, og NOVANA har været i funktion. Endvidere fremlægges resultater fra modelberegninger af depositions-mængder af kvælstof og svovl for 2004. Arbejdet udføres af Danmarks Miljøundersøgelser (DMU), Afdeling for Atmosfærisk Miljø (ATMI), som en del af Det Atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram (BOP).

En række nye overvågningsaktiviteter blev påbegyndt ved overgang fra NOVA 2003 til NOVANA. Det er imidlertid kun en enkelt af disse nye aktiviteter, som vil blive omfattet af nærværende rapport. Det drejer sig om måling af ammoniak og salpetersyre med den såkaldte denudermetode, hvor der kan laves en god adskillelse mellem luftens kvælstofgasser og -partikler. De øvrige nye aktiviteter vil blive inddragt efterhånden, som der foreligger flere målinger. Indtil da henvises til den indikatoragtige rapport, hvor alle aktiviteterne er beskrevet.

Som udgangspunkt for præsentationen af resultaterne gives i dette kapitel en kort introduktion til BOP. En detaljeret gennemgang af måle- og analysemetoder samt modelopbygning og beregningsprocedure er givet i *Ellermann et al. (1996)* og *Ellermann et al. (2005)*.

Formål og strategi

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

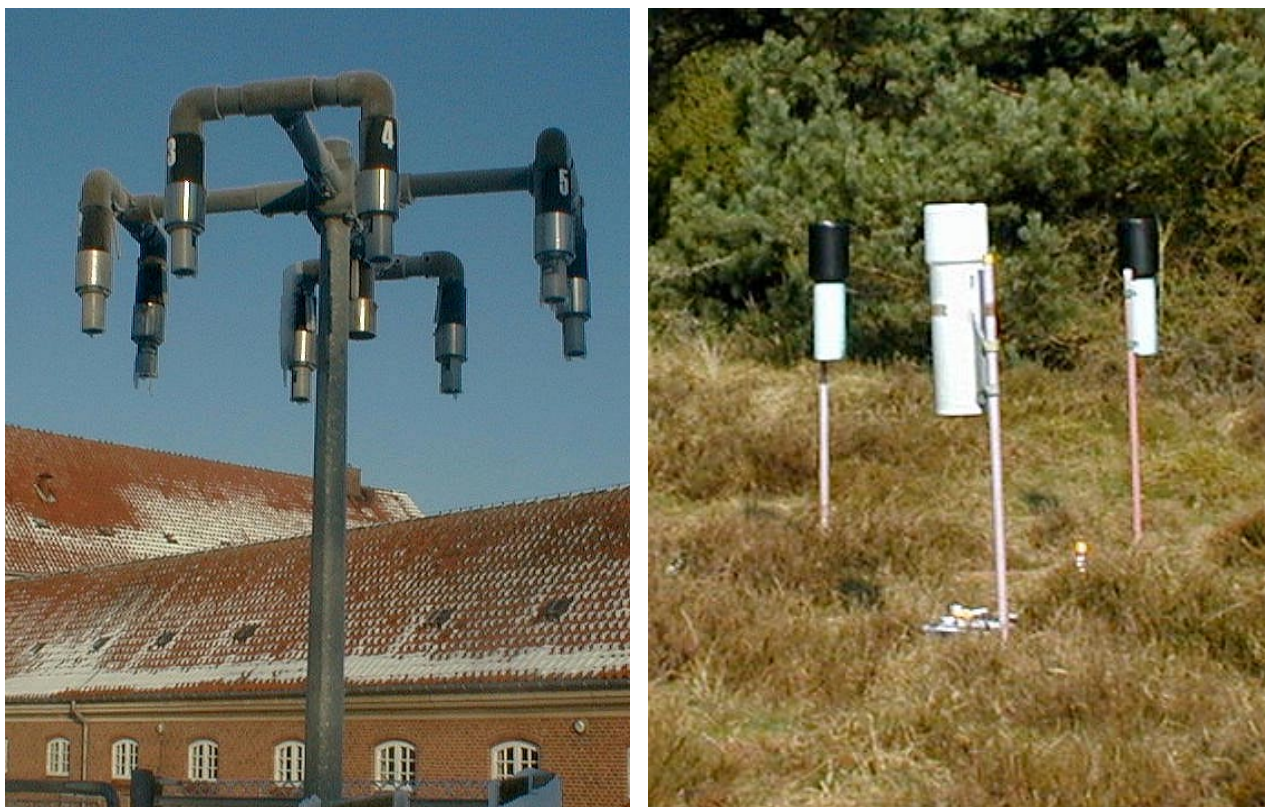
Målinger og modeller

Siden 1994 har beregninger med luftforureningsmodeller været en vigtig del af overvågningsprogrammet. Kombinationen af målinger og modelberegninger giver mulighed for at beskrive koncentrationer og depositioner for områder, som er svære at dække vha. målestatio-

ner; det gælder især havområderne. Modellerne giver en større geografisk opløsning samt mulighed for at vurdere årsager til de observerede niveauer og betydningen af bidrag fra de forskellige kilder til forureningen i Danmark.

Optimering af målenettet

I 2004 omfattede målenettet i BOP 12 målestationer (se Figur 1.2), fordelt over det danske baggrundsområde. Disse er opdelt på seks hovedstationer (Tange og Sepstrup Sande regnes for én samlet hovedstation), tre nedbørsstationer og to naturstationer..



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

Måleprogrammet

Placeringen samt en beskrivelse af lokaliteten ved målestationerne fremgår af Figur 1.2 og Tabel 1.1 (yderligere beskrivelser af målestationerne kan findes på DMUs hjemmeside, www.DMU.DK). På hovedstationerne måles:

- Våddeposition af kvælstofforbindelser (ammonium og nitrat), sulfat, fosfat og en række udvalgte tungmetaller. På to af stationerne (Anholt og Sepstrup Sande) måles endvidere våddeposition af miljøfremmede organiske stoffer.
- Døgnmiddelkoncentration af kvælstofforbindelser i gas- og partikelfase (ammoniak, partikelbundet ammonium og sum af parti-

kulært bundet nitrat og salpetersyre) samt svovldioxid og partikulært bundet sulfat.

- 14-dages middelværdier af ammoniak og partikulært ammonium samt salpetersyre og partikulært nitrat med denudermetode
- Indholdet af partikulært bundet fosfor og en række udvalgte tungmetaller.
- På udvalgte af målestationerne måles endvidere kvælstofdioxid (Anholt og Ulborg) samt ozon (Ulborg).

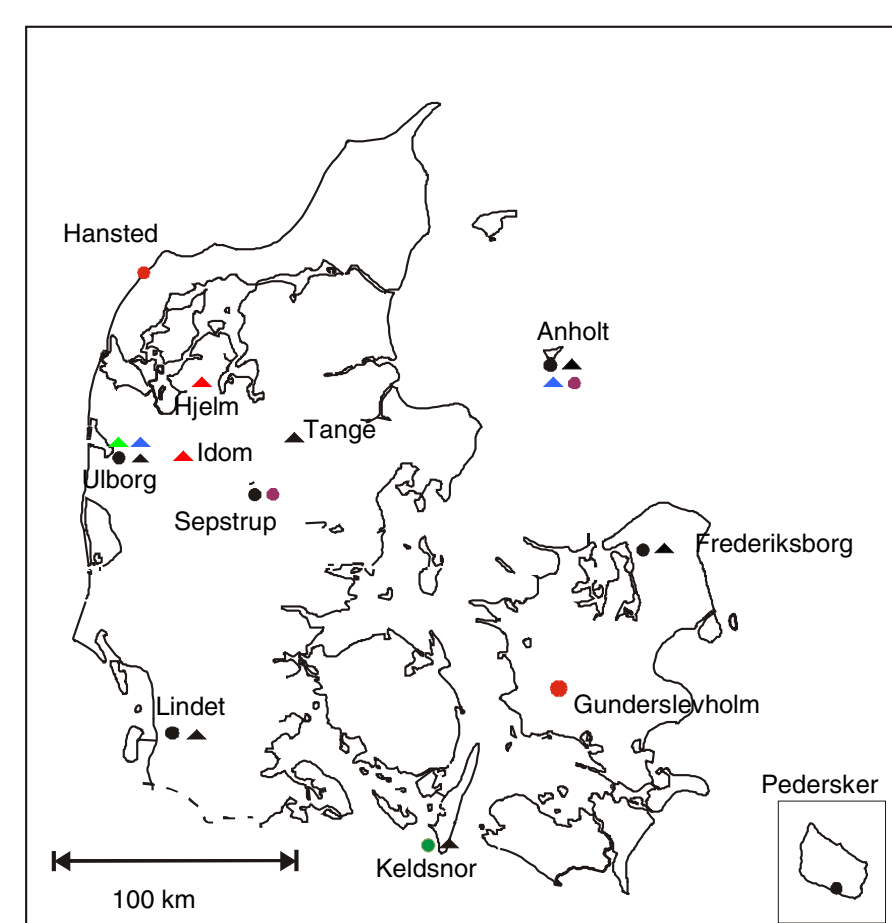
Våddeposition

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

Naturstationer

På naturstationerne på Idom - og Hjelm Hede måles ammoniak og partikulært ammonium samt salpetersyre og partikulært nitrat med denudermetode med 14 dages opsamlingsperiode. Endvidere måles tørdeposition af ammoniak i feltkampagner på Idom Hede.

Figur 1.2 Målestationer i BOP. (●) Station hvor der måles våddeposition af kvælstof, fosfor, sulfat og tungmetaller. (●) Målestationer, hvor der kun indgår våddeposition af tungmetaller. (●) Målestation, hvor der kun indgår kvælstof, fosfor og sulfat. (●) Målestation for våddeposition af miljøfarlige organiske stoffer. (▲) Station med måling af koncentrationer af de vigtigste kvælstof-, fosfor- og svovlforbindelser på partikel- og gasform, samt udvalgte partikel-bundene tungmetaller. (▲) NO₂. (▲) Ozon. (▲) Natur-stationer med fokus på deposition af ammoniak. I forbindelse med LMP IV måles NO₂ og ozon ved Keldsnor og Lille Valby, Roskilde.



Våddeposition af kvælstof, fosfor og svovl

Målingerne af våddeposition af kvælstof, sulfat og fosfor foretages på halvmånedsbasis vha. bulkopsamlere (se Figur 1.1). En bulkopsamler har en åben nedbørstragt, hvilket betyder at bulkopsamlerne opsamler våddeposition plus et mindre bidrag fra tørdeposition af luftens indhold af luftforureningskomponenter. Nedbørsprøverne analyseres efterfølgende i laboratoriet på DMU, ATMI for bl.a. indhold af ammonium, nitrat, fosfat, sulfat og en række tungmetaller. Analysen for

fosfat er dog kun semikvantitativ pga. store vanskeligheder med kontaminering af prøverne med fosfatholdigt biologisk materiale f.eks. fugleklatter (se Kapitel 3).

Våddeposition af tungmetaller

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

Gasser og partikelbundne komponenter

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

Tabel 1.1 Målestationer i BOP i 2004. Den geografiske placering er angivet i UTM-32-koordinater (Universal Transverse Mercator Grid). Endvidere angives landskabstype, lokale kilder, hvilke prøveopsamlere, der er på lokaliteten, samt tidspunktet for oprettelse af målestationen. Bemærk, at målestationerne ved Tange og Sepstrup Sande opfattes som en samlet målestation.

Stationsnavn	UTM-koordinater (km Ø, km N)	Landskabstype	“Lokale” kilder	Prøvetagere ^A			Oprettelsestidspunkt	
Ulborg	465, 6239	skov	Få	nedb	metal	luftp. ^D	denuder	85.05.23
Tange	537, 6246	skov, sø	landbrug			luftp.		78.10.01
Sepstrup Sande	526, 6215	hede	Få	nedb	metal			89.06.01
Lindet	493, 6111	skov	landbrug	nedb	metal	luftp.	denuder	88.06.01
Anholt	654, 6289	kyst	Få	nedb	metal,	luftp. ^B		88.09.15
Keldsnor ^C	611, 6066	kyst, skov	landbrug	nedb		luftp. ^D	denuder	78.10.01
Frederiksborg	709, 6206	skov	Hillerød by	nedb	metal	luftp.	denuder	85.05.23
Hansted	473, 6322	skov	Få		metal			01.11.01
Pedersker	880, 6113	kyst	Få	nedb	metal			89.06.06
Gunderslevholm	665, 6135	skov	Få		metal			75.01.01
Idom Hede	468,6241	hede	Få				denuder	04.01.01
Hjelm Hede	495,6260	hede	Få				denuder	04..01.01

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

B. Suppleret med NO₂-opsamler.

C. Består af tætplacerede målestationer ved sydspidsen af Langeland.

D. Suppleret med monitor til måling af kvælstofdioxid og på Ulborg målinger af ozon.

Denuder målinger

For at forbedre kvaliteten af målinger af kvælstofgasser og – partikler anvendes denudere efterfulgt af partikelfiltre til måling af ammoniak og partikulært ammonium samt salpetersyre og partikulært nitrat. En denuder er et 50 cm langt tyndt glas rør (indre diameter på 0,4 cm), hvor igennem der suges atmosfærisk luft med en hastighed på 1 l. pr.

minut. Kvælstofgasserne diffunderer ud til indersiden af glasrørene, hvor de absorberes på overfladen. Partiklerne "suser" direkte gennem røret p.g.a. deres større masse og langsommere diffusion og opsamles for enden af glas røret på et partikelfilter. Glasrør og partikelfiltre er imprægneret med oxalsyre og natriumchlorid/natriumfluorid for opsamling af henholdsvis ammoniak/partikulært ammonium og salpetersyre/partikulært nitrat. Målingerne foretages som middelværdi over 14 dage (metoden er nærmere beskrevet i bilag 1).

NO₂-målingerne

Kvælstofdioxid (NO₂) målingerne foretages på døgnbasis vha. NO₂-opsamlere eller NO_x-monitører. På Anholt anvendes en NO₂-opsamler, som opkoncentrerer luftens kvælstofdioxid på et imprægneret glasfilter, og ved den efterfølgende analyse i laboratoriet bestemmes koncentrationen ud fra analyseresultat og luftvolumen. Ved Ulborg, Lille Valby og Keldsnor måles kvælstofdioxid med kemiluminescensmonitor. Målingerne ved Lille Valby og Keldsnor foretages i forbindelse med Det Landsdækkende Lufkvalitetsmåleprogram (LMP IV). Monitormålingerne vil i denne sammenhæng blive præsenteret i form af beregnede døgnmiddelværdier.

Internationale forpligtelser og programmer

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

- Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe (EMEP), som fokuserer på den grænseoverskridende luftforurening i Europa.
- Monitoring under Oslo-Paris-Kommissionen (OSPAR) til overvågning af luftforureningens belastning af Nordsøen.
- Monitoring under Helsinki-Kommissionen (HELCOM) til overvågning af luftforureningens belastning af Østersøen.

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

Andre projekter

Måledata fra BOP anvendes desuden i mange forskningsprojekter på DMU, blandt andet i forbindelse med udvikling og verifikation af luftforureningsmodeller.

Akkreditering

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

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

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

§ Måles både med denuder og filterpack. Kun filterpack er akkrediteret. # Sum-nitrat er summen af luftkoncentrationen af salpetersyre og partikulært bundet nitrat bestemt med filterpack. ## Målinger med denuder. * Semikvantitativt. ** As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn.

Modelberegninger, DEHM

Modelberegninger af luftkoncentrationer og depositioner for år 2004 foretages med DMU's luftforureningsmodel kaldet DEHM (Dansk Eulersk Hemisfærisk Model), som anvendes i NOVANA for første gang. DEHM er en eulersk model, hvor emission, transport, kemisk omsætning og afsætning af luftforurening beregnes i et tredimensionelt net af gitterceller.

Transporten er bestemt af de meteorologiske forhold og foregår ud og ind af de enkelte gitterceller i såvel lodret – som vandret plan. Emissioner tilføres til modellen i de nederste lag af gitterceller. Våd-depositionen af luftforurening beregnes på basis af de meteorologiske input-data (se nedenfor) samt optaget af luftforurening i nedbøren. Tørdepositionen af luftforurening beregnes på basis af koncentrationen i modellens nederste lag og overfladens egenskaber. Den afsatte luftforurening fjernes fra modellens gitterceller. Beregningerne af deposition til danske land- og vandområder foretages med en geografisk opløsning på 17 km x 17 km i det horisontale plan og med en vertikal inddeling af de nederste 15 km af atmosfæren i 20 lag af gitterceller, hvor de nederste lag er tynde (60 m) mens de øverste er tykke (2000 m).

Da modellen anvendes for første gang ved dette års rapporteringen af NOVANA er der i forbindelse med den indikatoragtige rapportering udarbejdet et Fokuspunkt, hvor modellen beskrives nærmere og hvor konsekvenserne af modelskiftet diskuteres (*Ellermann et al., 2005*).

*Meteorologiske data,
emissionsdata*

Beregningerne for 2004 er udført med meteorologiske data fra den meteorologiske model kaldet MM5, som indgår i DMU-ATMI's THOR system (*Brandt et al., 2000; Grell et al., 1995; www.Thor-DMU.dk*). Til modelberegningerne anvendes emissionsopgørelser på 16,67 km x 16,67 km for hele Europa (*Hertel et al., 2002*). Disse er baseret på EMEP's emissionsopgørelser på 50 km x 50 km, en detaljeret opgørelse på 16,67 km x 16,67 km for EU's landområde og en detaljeret opgørelse for Danmark som bl.a. indeholder placering af ca. 70 større punktkilder.

Emissionsopgørelserne omfatter udslip fra skibstrafik (udarbejdet af EMEP), som første gang blev medtaget i modelberegningerne i år 2000.

Beregninger for år 2004 er udført på basis af de nyeste tilgængelige emissionsdata, som er sammenstillet ud fra nationale emissionsopgørelser for år 2003 udarbejdet af DMU-SYS (*Illerup et al., 2005*) samt internationale opgørelser for år 2002 samlet og distribueret af EMEP (*EMEP 2005*).

2 Atmosfærisk deposition af kvælstof

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

- *Ammoniak* (NH_3), der er en gasart emitteret primært fra landbrugsproduktion, hvor navnlig husdyrgødning er en meget stor kilde. Derudover emitteres en mindre del fra benzindrevne biler med katalysator (omkring 2-3%).
- *Ammonium* (NH_4^+), der enten er bundet til små partikler (størrelsen fra 0,1-1 μm i diameter) eller opløst i regndråber, skydråber eller sne. Partikulært bundet ammonium dannes i atmosfæren ved reaktion mellem ammoniak og sure gasser eller partikler. Herved dannes partikulært bundne ammoniumsalte (f.eks. ammoniumsulfat og ammoniumnitrat). Ammonium i nedbøren dannes ved, at ammoniak eller den partikulært bundne ammonium opløses i regndråberne, skydråberne eller sneen. Da ammonium dannes i atmosfæren udfra ammoniak stammer over 95% af ammonium fra landbrugskilder.
- *Kvælstofdioxid* (NO_2), der er en gasart, som næsten udelukkende stammer fra emission af kvælstofilter (NO og NO_2) fra forbrændingsprocesser (biler, kraftværker, oliefyr m.m.)
- *Salpetersyre* (HNO_3), der er en gasart dannet i atmosfæren ved omdannelse af kvælstofdioxid.
- *Nitrat* (NO_3^-), der enten er bundet til små partikler (0,1-10 μm i diameter) eller opløst i regndråber, skydråber eller sne. Partikulært bundet nitrat dannes i atmosfæren ved salpetersyres reaktion med eller optag i atmosfæriske partikler. Nitrat i nedbøren dannes ved, at salpetersyre eller den partikulært bundne nitrat opløses i regndråber, skydråber eller sne. I BOP måles salpetersyre og partikulært bundet nitrat kun som en sum (kaldet sum-nitrat), hvoraf omkring 10-20% udgøres af salpetersyre (andel af salpetersyre er baseret på data fra *Hovmand et al. 1993*). Da både salpetersyre og partikulært bundet nitrat dannes i atmosfæren ud fra kvælstofdioxid, stammer over 90% af sum-nitrat fra diverse forbrændingsprocesser. Tilsvarende gælder for nitrat i nedbøren.

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

2.1 Våddepositionsmålinger på målestationerne

Sammenligning med DMI

For at vurdere kvaliteten af nedbørsopsamlingerne i 2004 er DMU-ATMI's nedbørsmålinger sammenlignet med griddet nedbør fra DMI. Den griddede nedbør er et estimat af daglig middelnedbør for gridceller på 10 km X 10 km. Disse værdier er beregnet ved interpolation mellem DMI's nærmeste nedbørsstationer (*Scharling, 1999*). DMU-ATMI's målte årlige nedbør afviger mellem -10 til -2% i forhold til DMI's årlige nedbørsmængder for de felter, hvor målestationerne er placeret. Undtaget er dog målestationen Pedersker, hvor forskellen var -25%.

Overensstemmelsen mellem DMU-ATMI's nedbørsmålinger og DMI's griddede værdier er rimelig, når det tages i betragtning, at DMI's værdier er interpolerede værdier bestemt for gitterfelterne på 10 km x 10 km. Den store forskel for målestationen Pedersker, skyldes formentlig de store lokale forskelle i nedbørsmængder på Bornholm, hvilket tidligere har været dokumenteret via sammenligning mellem nedbørsmålinger ved Pedersker (sydkysten) og i Almindingen (midt på Bornholm).

Repræsentativitet, manglende værdier og estimater

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

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

Hvor det vurderes fagligt forsvarligt estimeres de manglende værdier for, at den årlige våddeposition kan bestemmes. Estimererne baseres på den griddede nedbør fra DMI og koncentrationer målt på nærliggende stationer eller ud fra gennemsnit af øvrige målinger på målestationen. I 2004 var der fire tilfælde af mangelfulde prøveopsamlinger, hvoraf de tre skyldtes manglende nedbørsprøve. Disse mangelfulde ½-måneder er således estimeret på basis af data fra DMI og middelværdi af kvælstofkoncentration for resten af året. I et tilfælde på Sepstrup Sande manglede prøverne fra bulkopsamlerne og værdierne er derfor estimeret på basis af resultater fra wet-only opsamlingen. Det vurderes, at de estimerede halvmånedsværdier kun har lille indflydelse på usikkerheden i de samlede årsopgørelser. Årsmiddelværdier med estimerede værdier er fremhævet med * i Tabel 2.1.

I 2004 var der endvidere forurening af opsamlinger fra fugleklatte i en række tilfælde: Anholt (1 tilfælde), Keldsnor (2 tilfælde), Pedersker (3 tilfælde) og Sepstrup Sande (4 tilfælde). For Anholt, Keldsnor og Sepstrup Sande er resultater for våddeposition af ammonium baseret på resultaterne fra wet-only opsamlingerne. For Pedersker, hvor der ikke foretages målinger med wet-only opsamler, er de manglende værdier estimeret på basis af middelkoncentrationen for resten af

året. Det vurderes, at usikkerheden på bestemmelsen af den årlige vådposition af ammonium er forhøjet for Sepstrup Sande og Pedersker.

Niveauer

I år 2004 varierede den årlige våddeposition af kvælstof mellem 540 og 984 kgN/km² svarende til 5,4-9,8 kg N/ha (Tabel 2.1). Våddepositionen var i 2004 på stort set samme niveau som i 2003 selv om nedbørsmængden var ca. 25% højere i 2004 end i 2003. Som i de foregående år måles den største våddeposition ved målestationer med stor nedbør og kort afstand til områderne med høje emissioner i bl.a. Tyskland, Holland og Belgien. Mest markant er dette for Lindet, hvor den maksimale våddeposition er målt. Lokale kilder spiller dog også en vis rolle. Våddepositionen fordeler sig i store træk ligeligt mellem ammonium (275-541 kgN/km²) og nitrat (366-443 kgN/km²).

Tabel 2.1 Årlig våddeposition i 2004 af ammonium, og nitrat på målestationerne. Endvidere angives den totale mængde våddeponeret kvælstof og den årlige nedbørsmængde. Årsværdier baseret på estimerede halvmåneder er mærket med *. Der er forhøjet usikkerhed for våddeposition af ammonium på Sepstrup Sande og Pedersker.

	Ammonium kg N/km ²	Nitrat kg N/km ²	Totalmængde kvælstof kg N/km ²	Nedbør mm
Anholt	287*	346*	633*	609
Frederiksborg	285	319	604	730
Hansted	320	347	667	897
Keldsnor	475*	329	803*	582
Lindet	541*	443*	984*	946*
Pedersker	275*	266*	540*	464*
Sepstrup Sande	500*	438*	938*	990
Ulborg	335	359	694	992

Tidslig udvikling i våddepositionen

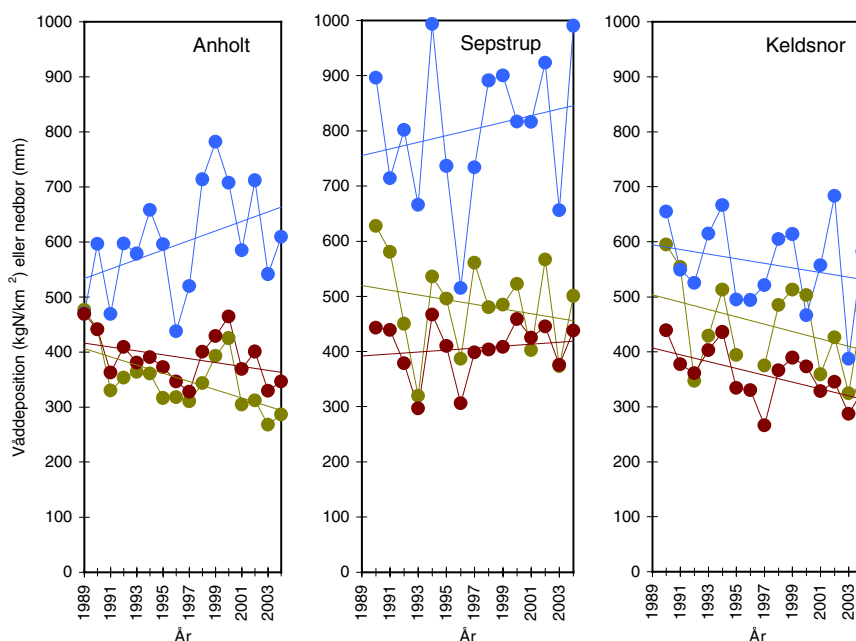
Den tidslige udvikling i våddepositionen over perioden 1989-2004 er vist for udvalgte målestationer i Figur 2.2. Der er en tendens til en svagt faldende våddeposition af ammonium. Ændringerne i våddepositionen af nitrat er mindre end for ammonium, og en af stationerne ses til med en svag stigning. Det skal bemærkes, at variationerne fra år til år er store set i forhold til faldet over hele perioden.

Tabel 2.2 viser ændringerne i våddepositionen af ammonium og nitrat for de syv målestationer. For alle syv målestationer ses et fald i våddepositionen af ammonium, og ved Frederiksborg, Anholt og Ulborg er faldet statistisk signifikant. Ved at betragte de gennemsnitlige ændringer for de syv målestationer udjævnes en del af variationen fra år til år. Det gennemsnitlige fald på 29% for våddeposition af ammonium over perioden 1989-2004 bliver derfor statistisk signifikant.

For våddepositionen af nitrat ses generelt mindre ændringer end for ammonium (Tabel 2.2). Kun for fem af de syv stationer ses fald større end 10% og kun ved Frederiksborg og Keldsnor er faldet statistisk signifikant. Det gennemsnitlige fald (12% i perioden fra 1989-2004) for de syv målestationer er ikke signifikant.

Årsagen til den manglende signifikans er bl.a. de store variationer, som observeres i nedbørsmængderne fra år til år. På hovedparten af målestationerne har der endvidere været en stigende nedbørmængde over perioden 1989-2004; på Anholt måles en stigning på hele 25%, mens den ved Pedersker kun er steget svagt (3%). Kun på Keldsnor målttes en faldende nedbørmængde over perioden (-11%). Da våddepositionen i høj grad afhænger af nedbørsmængderne så har tendensen til en stigende nedbørmængde været medvirkende til, at ændringerne i våddepositionerne er små. Ved analyse af langtidsudviklingen i nedbørskoncentrationerne ses større fald i koncentrationerne for de stationer, hvor der er sket en markant ændring i nedbørmængden. For målestationerne Anholt, Frederiksborg og Ulborg måles statistisk signifikant fald i koncentrationen af ammonium og nitrat i nedbør.

Figur 2.1 Den årlige våddeposition af ammonium (●) og nitrat (●) og den årlige nedbørsmængde (●) på målestationerne på Anholt, ved Sepstrup Sande og ved Keldsnor i perioden 1989-2004. Målingerne ved Keldsnor er middel af målingerne ved Bagenkop og Føllesbjerg.

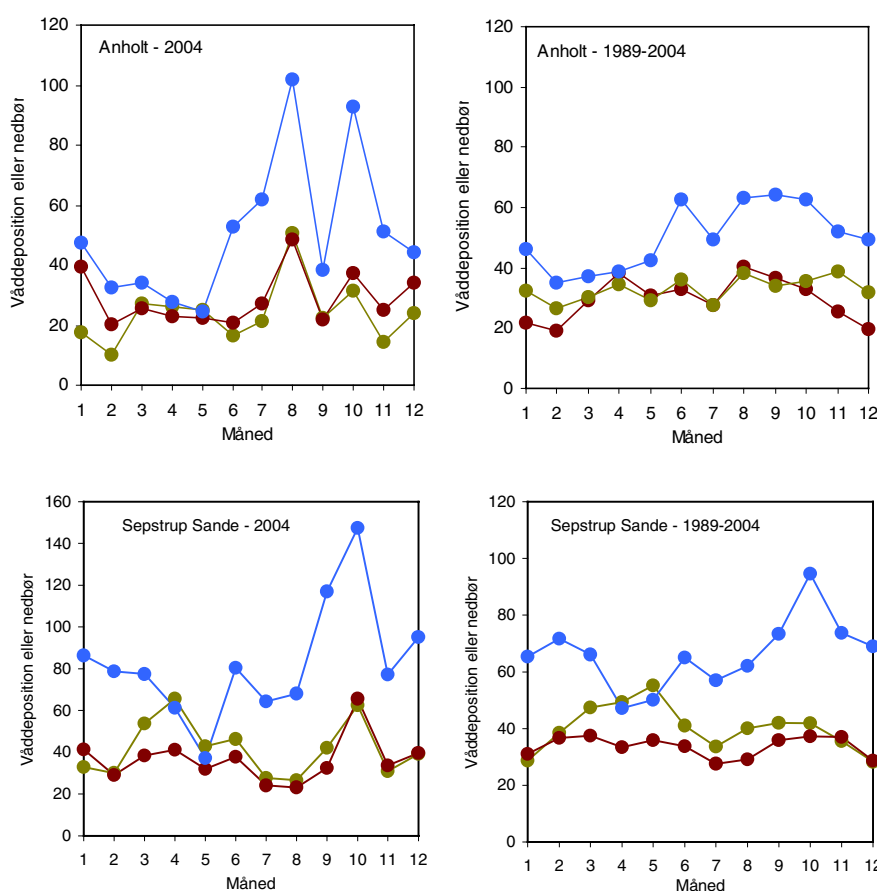


Tabel 2.2 Ændringer i våddepositions mængden af ammonium og nitrat i perioden 1989-2004. Værdierne angiver relativt fald i % over måleperioden (16 år) beregnet ved lineær regression og med udgangspunkt i beregnet deposition for 1989. Signifikansniveauer for test af hældning forskellig fra nul er beregnet på basis af T-test. (Woodward et al. 1993). ** indikerer signifikansniveau på 1% og * angiver signifikansniveau på 5%.

	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Nedbør
Anholt	-28*	-13	25
Frederiksborg	-42**	-21*	12
Keldsnor	-20	-23*	-11
Lindet	-19	-3	9
Pedersker	-17	-15	3
Sepstrup Sande	-12	7	12
Ulborg	-30*	-16	17

Mængden af nedbør på en given lokalitet varierer meget fra år til år og det varierer også meget, hvornår på året nedbøren falder. Da nedbørsmængden har stor indflydelse på våddepositionen er sæsonvariationerne ligeledes varierende fra år til år. For år 2004 ses, at den samlede våddepositionen af kvælstof på Anholt er højest i august og oktober, hvilket korrelerer med høje nedbørsmængder. Ved Sepstrup Sande ses stor våddeposition i forårs månederne, hvilket skyldes en høj ammoniakemission i disse måneder (Figur 2.2). Ved Sepstrup Sande ses også en høj våddeposition i oktober forårsaget af en stor nedbørsmængde. Når våddepositionen midles for perioden 1989-2004 ses, at variation mellem månederne næsten er forsvundet ved midlingen. For ammonium observeres dog en tendens til højere våddeposition i forårs månederne ved Sepstrup Sande. Dette skyldes formodentlig optag og udvaskning af luftens ammoniak, som netop findes i langt højere koncentrationer i denne periode (Figur 2.5).

Figur 2.2 Sæsonvariation for våddepositionen af ammonium og nitrat på Anholt og ved Sepstrup Sande. Dels vises resultaterne for 2004 og dels gennemsnit for perioden 1989-2004 (●) nedbør, mm. (●) ammonium, kgN/km², (●) nitrat, kgN/km².



2.2 Bestemmelse af tørdeposition ved målestationerne

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

Tekniske vanskeligheder med ugemiddelprøver

Med henblik på at optimere overvågningsprogrammet blev der i 2004 opsamlet ugemiddelprøver med filterpack-opsamleren på målestationer Frederiksborg, Keldsnor og Lindet. På Anholt, Tange og Ulborg blev der forsat med den gamle metode, hvor prøverne opsamles som døgnmiddelprøver. På trods af en omfattende test af denne nye metode med ugemiddelprøver viste der sig tekniske vanskeligheder, hvilket har den konsekvens, at resultaterne fra filterpack-opsamleren på Frederiksborg, Keldsnor og Lindet mangler for 2004.

Koncentrationsmålingerne

Døgnmålingerne

Eksempler på døgnmålingerne af koncentrationerne af kvælstofforbindelserne på Anholt og ved Tange vises i Figur 2.3.

Ammoniak og ammonium

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

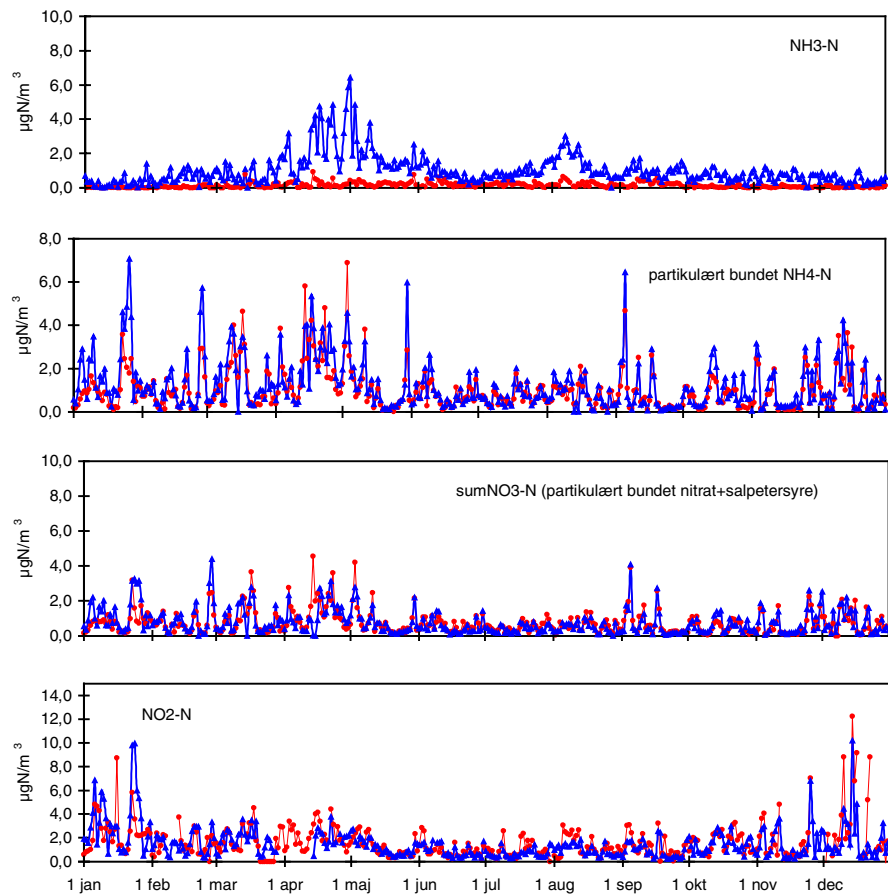
Sum-nitrat

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

Kvælstofdioxid

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

Figur 2.3 Koncentrationer af kvælstofforbindelser i atmosfæren målt på Anholt (rød) og ved Tange (blå) i år 2004. Da der ikke måles NO_2 ved Tange vises i stedet NO_2 -koncentrationer fra målestationen ved Ulborg (målt over trækroneerne i 36 m højde).



Koncentrationsniveauerne

Årsmiddelværdierne og 98%-fraktillerne for de danske hovedstationer gives i Tabel 2.3 sammen med værdier for kvælstofdioxid målt ved Lille Valby. Årsmiddelværdierne ligger 5-50% under niveauet for 2004, hvilket formentligt delvis kan forklares af mere nedbør i 2004 i forhold til 2003. For de enkelte stoffer ses følgende:

- For ammoniak målt årsmiddelværdier fra 0,13-1,01 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$. Den laveste koncentration målt på målestationerne på Anholt, som er placeret langt fra landbrugsområder og den højeste koncentration målt på målestationen Tange, som er placeret i et landbrugsområde.
- For partikulært bundet ammonium målt ikke nær så stor forskel mellem årsmiddelværdierne for de seks hovedstationer som for ammoniak; årsmiddelværdier varierer kun fra 0,93-1,23 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$. Den højeste koncentrationer måles ved Tange, hvilket formentligt skyldes indflydelse fra emissionerne fra dansk landbrugsproduktion. Den relativt lille geografiske variation hænger sammen med, at den største del af den partikulært bundne ammonium stammer fra langtransport.
- For sum-nitrat, ses et tilsvarende billede, som for partikulært bundet ammonium. Årsmiddelkoncentrationerne varierer mellem 0,62-0,77 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$. Den relativt lille forskel mellem de tre målestationer skyldes igen, at store dele af den partikulært bundne nitrat er langtransporteret til Danmark fra områder i den nordlige del af det europæiske kontinent med store emissioner af kvælstofoxider fra forbrændingsprocesser.

- Årsmiddelværdierne for kvælstofdioxid varierer mellem 1,47 og 3,45 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ med de højeste koncentrationer på målestationerne ved Lille Valby og Keldsnor. Da levetiden af kvælstofdioxid er relativt kort (typisk 20 timer) er koncentrationsniveauerne primært præget af emissionerne fra lokale og regionale kilder. De høje koncentrationer ved Lille Valby skyldes de store emissioner fra biler, industri, kraftværker mm. i København og Roskilde, mens de høje koncentrationer ved Keldsnor skyldes transport af luftforurening fra bl.a. den nordlige del af Tyskland.

Tabel 2.3 98%-fraktil og årsmiddelværdi for døgnmålinger af ammoniak, partikulært ammonium, sum-nitrat og kvælstofdioxid på de seks hovedstationer og Lille Valby i 2004. Enhederne i tabellen er $\mu\text{g N}/\text{m}^3$. De manglende resultater for Frederiksberg, Keldsnor og Lindet skyldes tekniske vanskeligheder med anvendelse af filterpack-opsamleren til opsamling af ugemiddlprøver. Resultater fra målinger med denuder gives i Tabel 2.11 og 2.12.

	Ammoniak		Ammonium		Sum-nitrat		Kvælstofdioxid	
	98%	Middel	98%	Middel	98%	Middel	98%	Middel
Anholt	0,56	0,13	3,84	0,99	2,58	0,75	6,17	1,67
Frederiksberg								
Keldsnor							7,29#	2,49#
Lindet								
Tange	4,03	1,01	4,60	1,23	2,93	0,77		
Ulborg	1,69	0,34	3,54	0,93	2,26	0,62	5,37*	1,47*
Lille Valby							8,88#	3,45#

*Målinger er foretaget i 36 m højde. #Målingerne er foretaget under LMP (se Kemp et al., 2005).

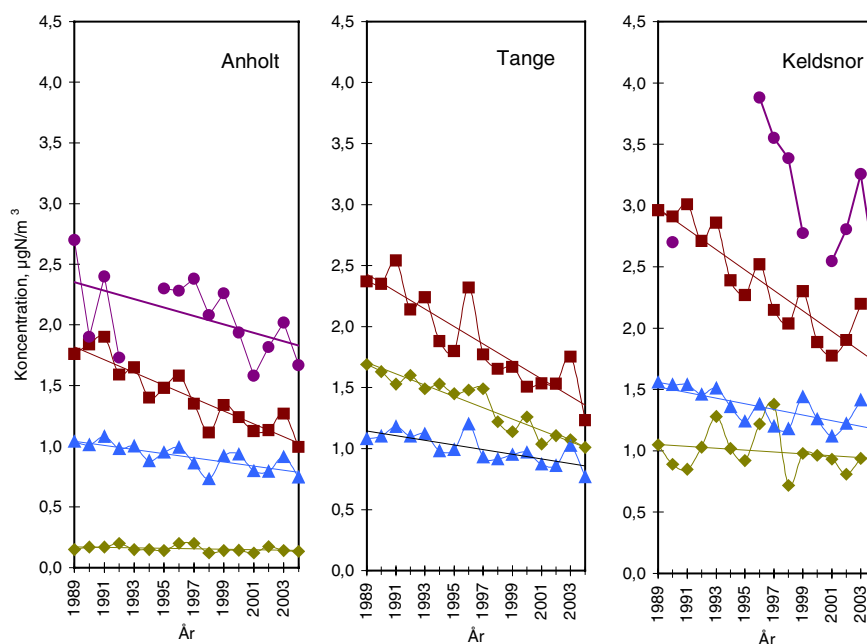
Udviklingstendenser

Af Figur 2.4 og Tabel 2.4 ses, at der på alle seks målestationer er målt et statistisk signifikant fald i NH_x (summen af gasformigt ammoniak og partikelbundet ammonium) på 30-48% i løbet af perioden 1989-2004. Af dette fald udgøres hovedparten af partikulært bundet ammonium, der i samme periode er faldet med 36-53% på alle målestationerne. For ammoniak varierer billedet fra målestation til målestation. Ved Tange observeres et statistisk signifikant fald på 41% i løbet af perioden, mens faldet på de øvrige målestationer er mindre og ikke statistisk signifikante. Vurderingerne af ændringen af de to forbindelser, hver for sig, skal tages med forbehold for, at opsamlingsmetoden ikke kan adskille de to forbindelser fuldstændigt (se Ellermann et al. 1996).

For sum-nitrat måles signifikante fald på alle målestationerne undtagen Lindet; 19-29% i perioden fra 1989-2003. Der er en vis korrelation mellem variationerne fra år til år for partikulært bundet ammonium og sum-nitrat. Dette er i overensstemmelse med den høje grad af korrelation som observeres på døgnmålingerne.

For kvælstofdioxid er tidsserierne ikke nær så komplette, som for de øvrige kvælstofforbindelser, og der er derfor ikke lavet statistiske test. På Anholt, Keldsnor og Ulborg ses en tendens til et fald i koncentrationen gennem den senere årrække, men der er store variationer fra år til år (Figur 2.4).

Figur 2.4 Årsmiddelniveauerne af koncentrationerne af ammoniak (◆), partikelbundet ammonium (■), sum-nitrat (▲) og kvælstofdioxid (●) på målestationerne på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor. Tendenslinier er beregnet ved simpel lineær regression. Målingerne af kvælstofdioxid på Keldsnor i perioden fra 1996-2004 er fortaget i forbindelse med LMP (se Kemp *et al.*, 2005).



Tabel 2.4 Ændringer i luftens indhold af NH_x, ammoniak, ammonium og sum-nitrat i perioden 1989-2004. Værdierne angiver relativt fald i % over måleperioden (15 år) beregnet ved lineær regression og med udgangspunkt i beregnede værdier for 1989. Signifikansniveauer er beregnet på basis af T-test (Woodward *et al.* 1993). ** indikerer signifikansniveau på 1% og * angiver signifikansniveau på 5%.

	NH _x	NH ₃	NH ₄ ⁺	Sum-nitrat
Anholt	-42**	-19	-44**	-25**
Frederiksborg	-48**	-21	-52**	-31**
Keldsnor	-34**	-11	-36**	-23**
Lindet	-30*		-47**	-22
Tange	-43**	-41**	-44**	-25**
Ulborg	-48**	-29	-53**	-33**

Sæsonvariation

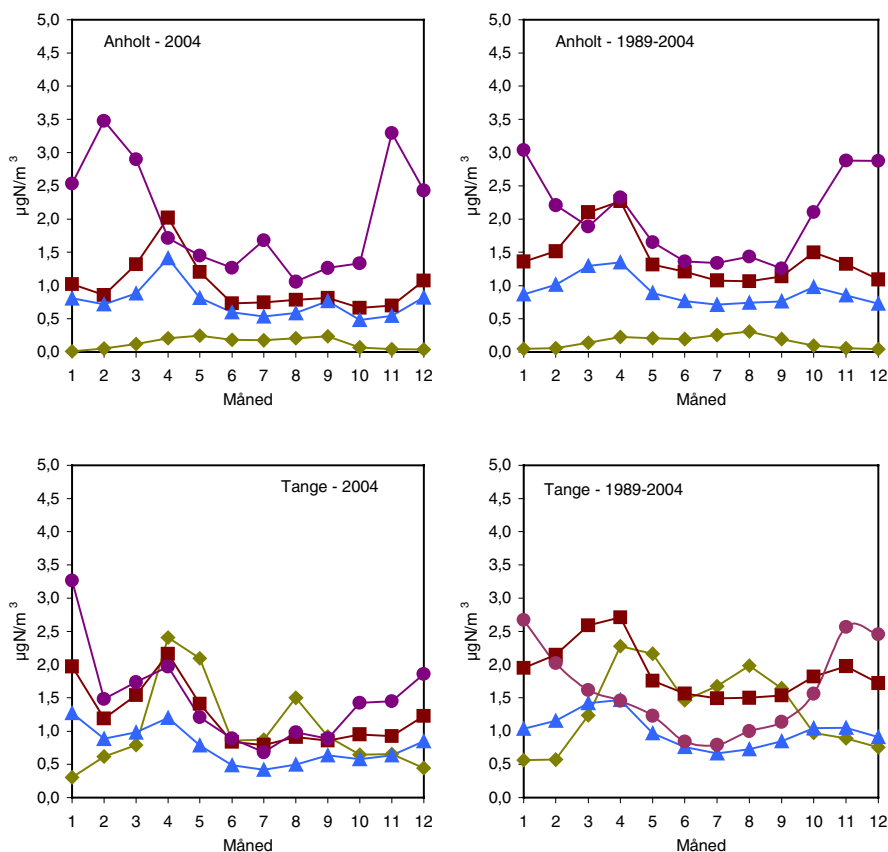
Variationen over året for kvælstofforbindelserne er i Figur 2.5 illustreret ved måleresultaterne fra Anholt og Tange. Generelt gælder det, at sæsonvariationen skyldes variation i emissionerne, den kemiske omsætning af forbindelserne i atmosfæren, depositionen, og de meteorologiske forhold, hvor navnlig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

Ved Anholt og Tange ses for middel af perioden 1989-2004, at ammoniakkoncentrationen er højest i sommerhalvåret med lidt lavere koncentration midt på sommeren sammenlignet med forår og efterår (Figur 2.5). For år 2004 ses i store træk samme mønster som for gennemsnit af perioden 1989-2004. På Tange ses dog tydeligt, at ammoniakkoncentrationerne er højst i forårsmånederne april og maj. Dette skyldes udbringning af husdyrgødning og dermed høj emission af ammoniak, samt at udbringning af husdyrgødning i dag hovedsageligt sker om foråret. I begyndelsen af 1990'erne var udbringningen mere jævnt fordelt mellem forår og efterår. Denne ændring af landbrugspraksis er en følge af reguleringen af landbrugets emissioner af ammoniak.

I middel for perioden 1989-2004 observeres et tydeligt fælles mønster for sæsonvariationen af partikulært ammonium og sum-nitrat med højeste koncentrationer i det tidlige forår og et mindre lokalt maksimum i oktober-november. Det fælles mønster skyldes, at begge kvælstofforbindelser i stor udstrækning transporteres til Danmark med luft fra den nordlige del af det europæiske kontinent. Sæsonvariationen er derfor i høj grad præget af de meteorologiske forhold. Dette forstærkes endvidere af, at koncentrationer af luftforurening generelt er højere i vinterhalvåret end i sommerhalvåret, som følge af den naturlige variation i grænselagshøjden; om vinteren er grænselaget generelt lavt (100-500m), hvilket medfører høje koncentrationer (da der kun er et lille luftvolumen, som en given emission kan blive opblandet i) og om sommeren er grænselaget generelt højt (1-1,5 km), hvilket medfører lave koncentrationer. Sæsonvariationen for emissionerne spiller dog også en vigtig rolle. Sæsonvariationen i år 2004 følger i store træk det generelle mønster for sæsonvariation af partikulært bundet ammonium og sum-nitrat.

For kvælstofdioxid ses en tydelig sæsonvariation når der midles over månedsmiddelkoncentrationerne for perioden 1989-2004; koncentrationen er højest i vintermånederne, hvilket hænger sammen med sæsonvariation i emissionerne. Endvidere er kvælstofdioxids levetid betydeligt kortere end for de partikulært bundne forbindelser og levetiden er afhængig af årstiden. Om vinteren er levetiden af kvælstofdioxid betydeligt længere end om sommeren, hvilket er medvirkende årsag til den observerede sæsonvariation. Sæsonvariationen for kvælstofdioxid i år 2004 følger i store træk det generelle mønster med de højeste koncentrationer i vintermånederne.

Figur 2.5 Sæsonvariation for koncentrationerne af ammoniak, partikulært bundet ammonium, sum-nitrat og kvælstofdioxid på Anholt og ved Tange. I graf for Tange vises kvælstofdioxid målt ved Ulborg. Der måles ikke kvælstofdioxid ved Tange. Dels vises resultaterne for 2004 og dels gennemsnit for perioden 1989-2004. (◆) ammoniak, (■) partikulært bundet ammonium, (▲) sum-nitrat og (●) kvælstofdioxid.



Bestemmelse af tørdeposition

For år 2004 er tørdepositionen estimeret på basis af de målte koncentrationer og tørdepositions-hastigheder beregnet ud fra aktuelle meteorologiske data samt viden om kvælstofforbindelsernes fysiske og kemiske egenskaber. Tørdepositionen beregnes som døgnmiddelværdier ved hjælp af et tørdepositionsmodul fra ACDEP-modellen (se Ellermann *et al.*, 1996), men er her aggregeret til måneds- og årsmiddelværdier. Da den maksimale tidsopløsning er et døgn er det vurderet, at meteorologiske data fra Ulborg (målinger foretaget af Forskningscenter Risø) er repræsentative for forholdene ved alle målestationerne.

Grundet problemerne med måling af kvælstofforbindelserne med filterpack-opsamler på Frederiksborg, Keldsnor og Lindet baseres bestemmelserne af tørdeposition af kvælstof på disse stationer ud fra opsamlingerne foretaget med denuder med 14-dages opsamlingsperiode. Da usikkerheden på bestemmelse af tørdeposition i forvejen er stor, giver skiftet i opsamlingsmetode ikke væsentlige ændringer i den beregnede tørdeposition.

Tørdepositionen afhænger af karakteren af overfladen, f.eks. deponerer kvælstofdioxid til planter, mens det grundet sin ringe vandopløselighed stort set ikke deponerer til vandoverflader. For målestationerne ved kysterne (Anholt og Keldsnor) og ved sø (Tange) er tørdepositionen beregnet svarende til deposition på en vandoverflade. For målestationerne inde i landet (Ulborg, Lindet, Tange og Frederiksborg) og ved kysterne (Anholt og Keldsnor) beregnes også tørdepositionen svarende til lav plantevækst, hvilket svarer til en gennemsnitlig overflade for danske forhold (Asman *et al.* 1994).

Niveauer af tørdepositionen

Årsmiddelværdier for tørdepositionen til vandoverflader ligger i år 2004 på 77-299 kgN/km², hvilket er betydeligt mindre end tørdepositionerne til en gennemsnitlig landoverflade, der ligger på 336-993 kgN/km² (Tabel 2.5 og 2.6). Ammoniak bidrager med en stor del af den samlede tørdeposition af kvælstof og variationerne mellem målestationerne skyldes primært forskelle i ammoniakkoncentrationer. Den højeste tørdeposition beregnes således for målestationerne i landbrugsområderne, hvor koncentrationen er høj, mens den laveste tørdeposition beregnes til Anholt, som ligger fjernt fra landbrugskilder.

Tabel 2.5 Tørdeposition af kvælstofforbindelser i 2004 beregnet til vandoverflader ved kysterne på Anholt og ved Keldsnor og ved sø ved Tange.

	NO ₂ kgN/km ²	NH ₃ kgN/km ²	NH ₄ kgN/km ²	sum NO ₃ kgN/km ²	Samlet N kgN/km ²
Anholt	0	37	15	26	77
Keldsnor	0	200	17	27	245
Tange	0	256	18	26	299

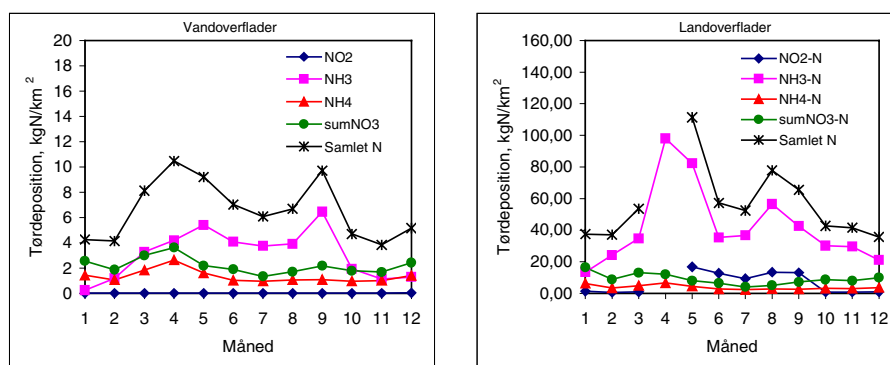
Table 2.6 Tørdeposition af kvælstofforbindelser beregnet til gennemsnitlig landoverflade (lav plantevækst) ved de seks hovedstationer. Ved Frederiksborg, Tange og Lindet måles ikke kvælstofdioxid. Ved Frederiksborg er tørdeposition af kvælstofdioxid estimeret ud fra målinger på Lille Valby (Kemp et al., 2005). Ved Tange og Lindet er tørdepositionen af kvælstofdioxid estimeret ud fra middelværdien af tørdepositionen til Keldsnor og Ulborg.

	NO ₂ kgN/km ²	NH ₃ kgN/km ²	NH ₄ kgN/km ²	sumNO ₃ kgN/km ²	samlet N kgN/km ²
Anholt	124	69	37	106	336
Frederiksborg	253	105	31	87	476
Keldsnor	193	394	41	109	736
Lindet	140	666	50	138	993
Tange	88	504	47	110	748
Ulborg	88	161	37	88	372

Sæsonvariationen

Variationen i tørdepositionen gennem året afbildes i Figur 2.6, hvor månedsmiddelværdier for år 2004 for tørdeposition, til respektiv en vand- og en landoverflade, er vist. Resultaterne viser, at tørdepositionen er størst, når ammoniakkoncentrationen er høj.

Figur 2.6 Månedsmiddelværdier for tørdepositionen af kvælstof til vandoverflader ved Anholt og en gennemsnitlig landoverflade (lav plantevækst) ved Tange i år 2004. Bemærk forskel på faktor 8 i y-aksen. Tørdeposition af NO₂ på Tange er estimeret ud fra målingerne på Ulborg.



2.3 Samlet deposition ved målestationerne

Vandoverfladerne

Den samlede kvælstofdeposition til vandoverflader er for år 2004 beregnet for målestationerne ved Keldsnor og Anholt, der er placeret ved kyster og for Tange, der ligger umiddelbart ved Tange Sø (bemærk dog, at våddepositionen er baseret på målingerne ved Sepstrup Sande). De samlede depositioner af kvælstof ligger på 710-1238 kgN/km², hvilket er omkring 14% under værdierne for 2003. Af den samlede deposition af kvælstof udgøres 45-52% af bidrag fra ammoniumforbindelser og 76-89% stammer fra våddepositionen (se Tabel 2.7).

Tabel 2.7 Tørdeposition, våddeposition og samlet deposition af kvælstof til vandoverflader ved målestationerne ved Anholt, Keldsnor og Tange i 2004. Endvidere vises andelen af NHx i forhold til den samlede deposition og våddepositionens andel af den samlede deposition.

	Tør- deposition kgN/km ²	Våd- deposition kgN/km ²	Samlet de- position kgN/km ²	NHx-andel %	Våd- depositi- onsandel %
Anholt	77	633	710	45	89
Keldsnor	245	803	1048	52	77
Tange	299	938	1238	51	76

Landoverfladerne

Den samlede deposition til landoverflader ligger på 969-2005 kgN/km² (se Tabel 2.8), hvilket er 10% lavere end depositionen i 2003. Depositionen er væsentligt højere til landoverflader end til vandoverflader og der er stor geografisk spredning over land. Størst er depositionerne til Lindet og Tange, der er præget af lokale landbrug. Ved Anholt og Frederiksborg ses lave depositioner, hvilket skyldes, at målestationerne ligger langt fra landbrugsområder. I 2004 ses den næst laveste deposition ved Ulborg, hvilket skyldes at målestationen er placeret i et større skovområde med relativt stor afstand til de nærmeste husdyrbrug og større byområder.

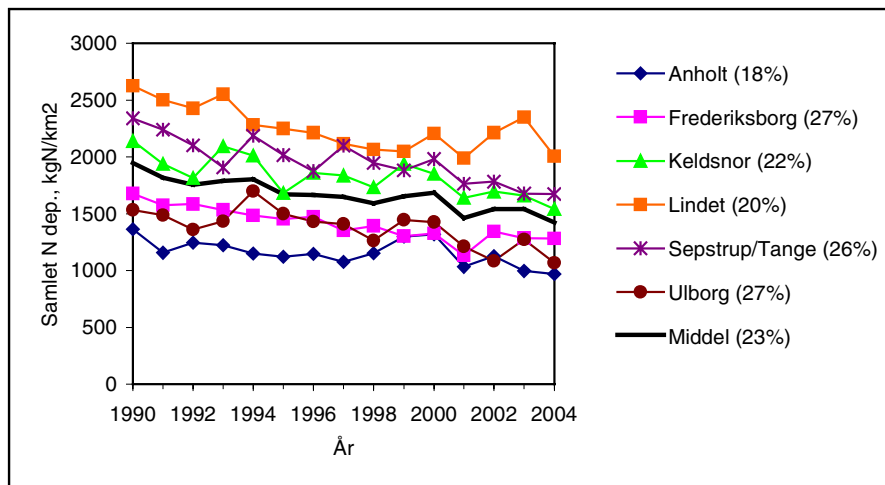
Det er ikke alene landbrugspåvirkningerne, der er skyld i de høje depositioner til Lindet og Tange. Disse to målestationer ligger i områder med store nedbørsmængder og der er derfor også en høj våddeposition. Af tabellen ses endvidere, at NHx-andelen udgør 39-64%, hvilket ikke er væsentligt forskelligt fra NHx-andelen af den samlede deposition til vandoverflader. Derimod udgør våddepositionen en betydeligt mindre andel af kvælstofdepositionen til landoverflader (50-65%) end det er tilfældet for vandoverflader. Årsagen er, at kvælstof-forbindelserne tørdeponeres langsommere til vandoverflader end til landoverflader (planter, jord m.m.), samt at ammoniakkoncentrationen generelt er højere over land end over vand.

Tabel 2.8 Tør-, våd- og samlet deposition af kvælstof til landoverflader ved de seks hovedstationer i 2004. Endvidere vises andelen af NHx i forhold til den samlede deposition og våddepositionens andel af den samlede deposition. For Tange er våddepositions-mængderne baseret på målingerne fra Sepstrup Sande.

	Tør- deposition kgN/km ²	Våd- deposition kgN/km ²	Samlet deposition kgN/km ²	NHx – andel %	Våd- deposition – andel %
Anholt	336	633	969	39	65
Frederiksborg	476	604	1080	48	56
Keldsnor	736	803	1539	49	52
Lindet	993	1012	2005	64	50
Tange	748	938	1687	55	56
Ulborg	372	694	1066	53	65

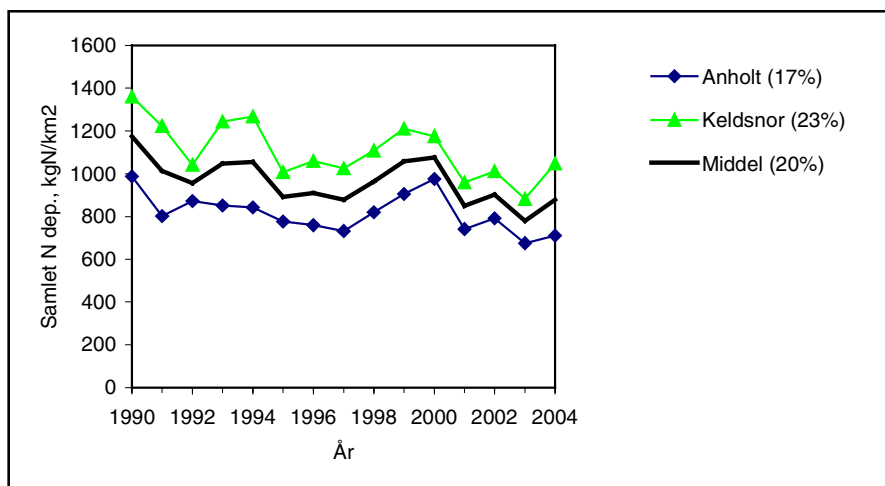
Udviklingstendenserne for den samlede kvælstofdeposition til landområderne ved målestationerne vises i Figur 2.7, og som det fremgår ses et fald i den samlede deposition ved alle målestationerne. Ved anvendelse af lineær regression ses, at faldet er statistisk signifikant på alle målestationer bortset fra Anholt, hvor også det mindste fald er observeret. Gennemsnitligt er kvælstofdepositionen faldet med ca. 23% i perioden 1990-2004.

Figur 2.7 Udviklingstendenser for den samlede kvælstofdeposition til landområder ved de 6 hovedstationer. Parenteser i figurforklaringen angiver det procentvise fald i perioden 1989-2004 beregnet ved lineær regression og med udgangspunkt i beregnede værdier for 1989. Signifikansniveauer er beregnet på basis af T-test (Woodward et al. 1993). Alle beregnede fald er signifikante med signifikansniveau på 1% undtagen Anholt, som er signifikant med signifikansniveau på 5%. Enkelte manglende delresultater er skønnet f.eks. på basis af sammenligning med andre målestationer.



Udviklingstendenserne for den samlede kvælstofdeposition til vandområderne ved Anholt og Keldsnor vises i Figur 2.8, og som det fremgår er der set et fald i den samlede deposition ved begge målestationerne, men det er kun ved Keldsnor, at faldet er statistisk signifikant. Gennemsnitligt er kvælstofdepositionen faldet signifikant med ca. 20% i perioden 1989-2004.

Figur 2.8 Udviklingstendenser for den samlede kvælstofdeposition til vandområder ved Anholt og Keldsnor. Parenteser i figurforklaringen angiver det procentvise fald i perioden 1989-2004 beregnet ved lineær regression og med udgangspunkt i beregnede værdier for 1989. Signifikansniveauer er beregnet på basis af T-test (Woodward et al. 1993). Alle beregnede fald er signifikante med signifikansniveau på 1% undtagen Anholt, som ikke er signifikant. Enkelte manglende delresultater er skønnet f.eks. på basis af sammenligning med andre målestationer.

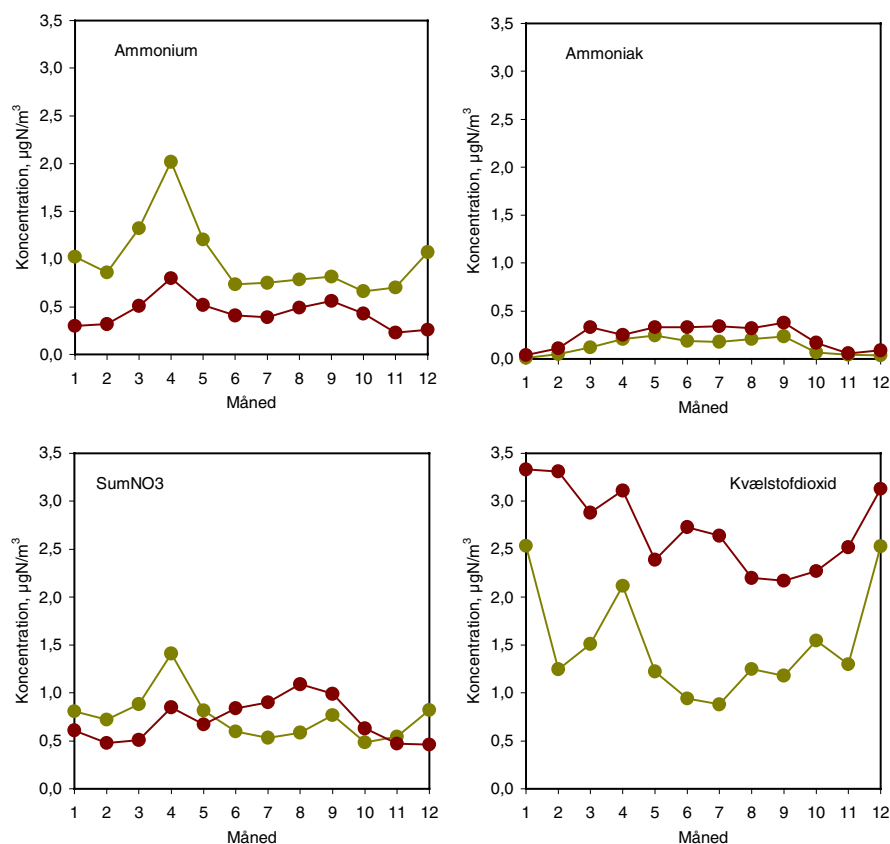


2.4 Model beregninger og sammenligning med måleresultaterne

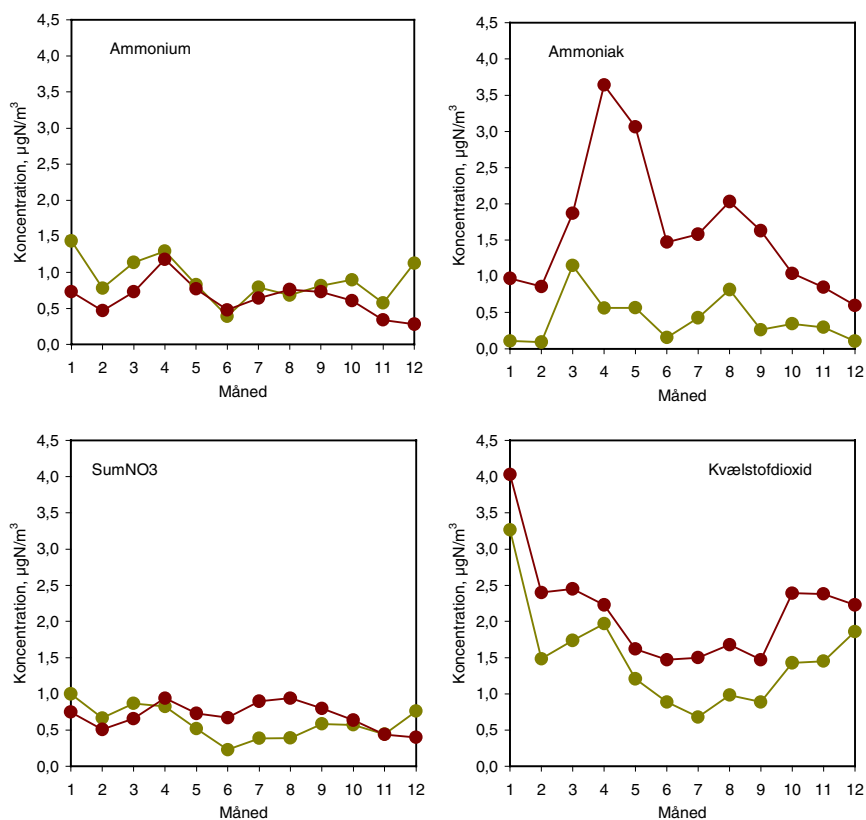
Ny model og input-data

Beregningerne for år 2004 er foretaget med en ny og forbedret regional skalamodel kaldet DEHM (se diskussionen). Ved beregningerne for år 2004 er der anvendt emissionsdata for 2003 for danske emissioner og 2002 for emissioner fra øvrige europæiske lande (hvilket er de nyeste tilgængelige data). De meteorologiske input data for år 2004 er beregnet med MM5, der er en af de meteorologiske modeller, som indgår i DMU-ATMI's THOR system (Brandt et al., 2000; Grell et al., 1995; www.Thor.DMU.dk).

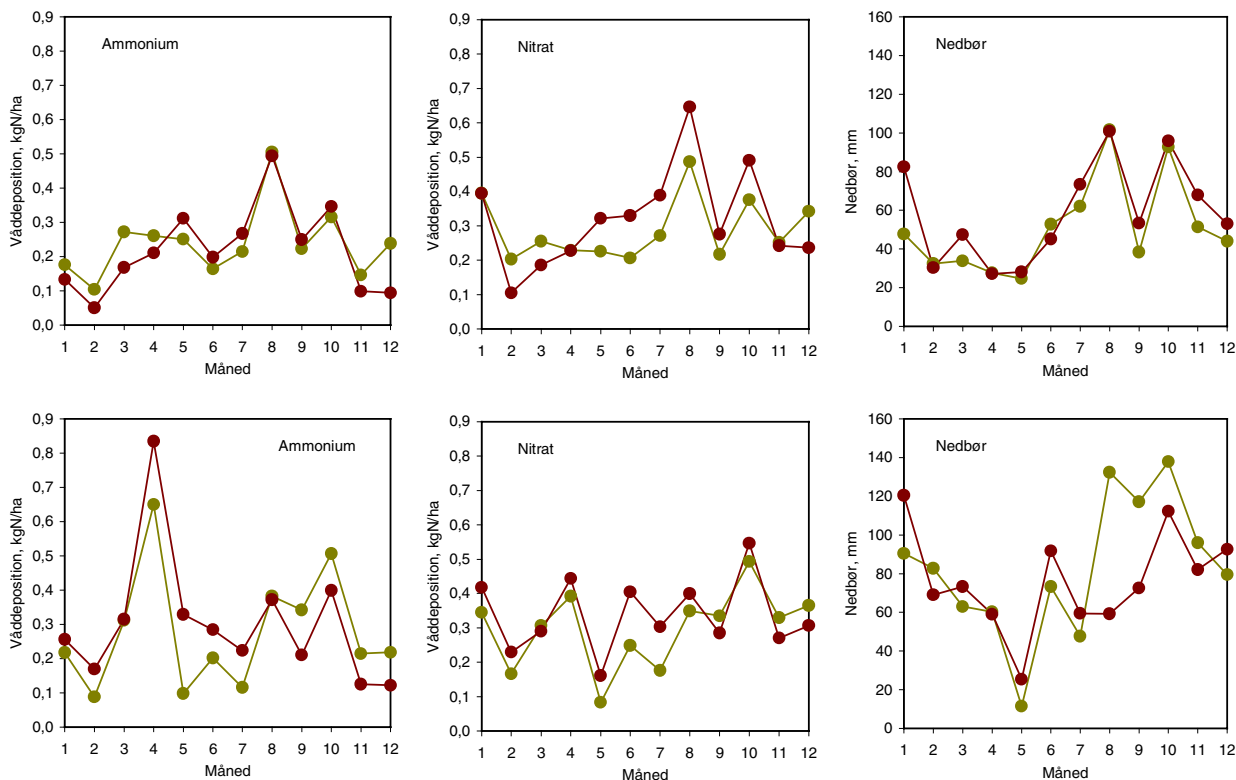
Figur 2.9 Sammenligning mellem målte (●) og beregnede (●) månedsmiddelmålinger af ammonium, ammoniak, sumNO₃ (HNO₃ + NO₃) og kvælstofdioxid på målestationen Anholt i 2004.



Figur 2.10 Sammenligning mellem målte (●) og beregnede (●) månedsmiddelværdier af ammonium, ammoniak, sumNO₃ (HNO₃ + NO₃) og kvælstofdioxid på målestationen Ulborg i 2004.



Sammenligningen med måledata viser, at modellen beskriver niveauerne af ammoniak, og sum-nitrat rimeligt godt for Anholt, mens niveauerne for ammonium og kvælstofdioxid er henholdsvis for lave og for høje (Figur 2.9). For målestationen Ulborg reproducerer modellen rimeligt godt niveauerne for ammonium, sum-nitrat og kvælstofdioxid, mens modellen beregner en væsentlig højere ammoniak-koncentration end målingerne angiver (Figur 2.10). Når det gælder våddeposition (Figur 2.11), så er der generelt en god overensstemmelse mellem målinger og modelresultater. Nedbørsmængderne anvendt i modellen er ligeledes i rimelig overensstemmelse med målingerne. Årsagerne til forskel mellem målinger og modelresultater er diskuteret i Fokuspunkt 2 i årsrapporten for år 2004 (se *Ellermann et al., 2005*).



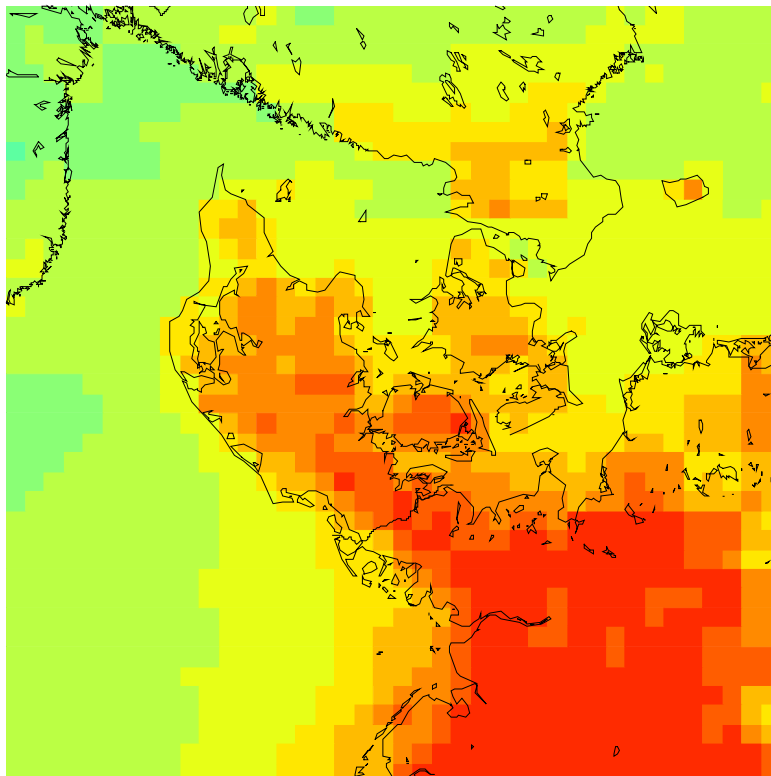
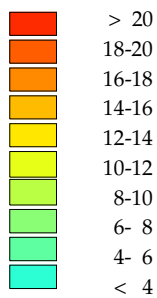
Figur 2.11 Sammenligning af målt (●) og beregnet (●) våddeposition af ammoniak og nitrat, samt nedbør for målestationen på Anholt (øverst) og Ulborg (nederst) i 2004.

2.5 Deposition til havområderne

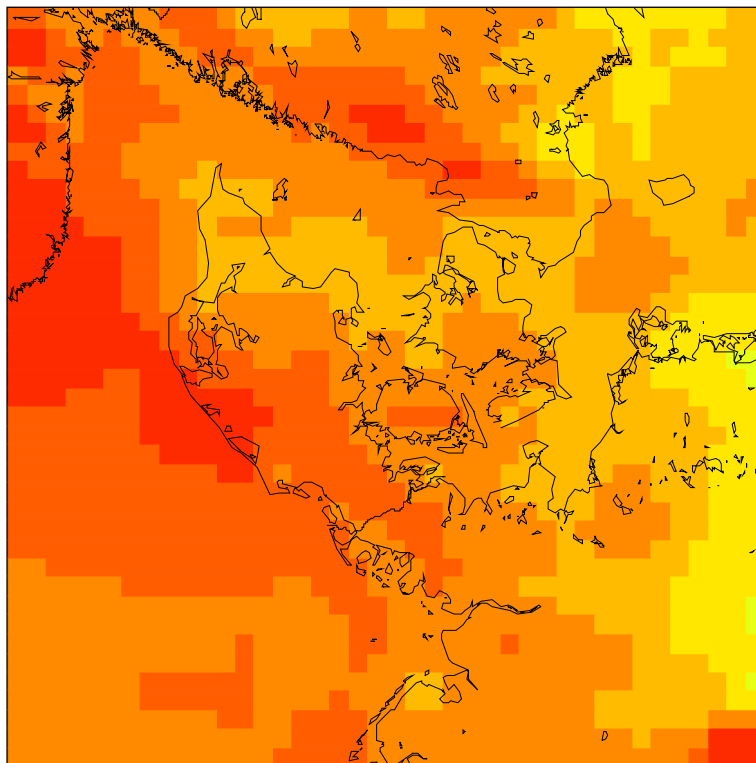
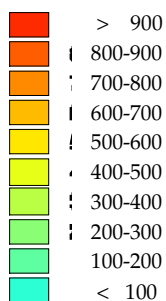
Kvælstofdeposition uændret fra 2003 til 2004

Beregningerne viser en typisk kvælstofdeposition til danske havområder som varierer mellem ca. 0,9 og 1,7 tons N/km² (Figur 2.12). Den beregnede totale kvælstofdeposition til danske havområder på 107.000 tons N i 2003 (Tabel 2.9) er ca. 13% lavere end rapporteret for 2003 (Ellermann *et al.*, 2004). Denne forskel er dog udelukkende en konsekvens af udskiftningen af modellen (Ellermann *et al.*, 2005) og det konkluderes derfor at depositionen ikke har ændret sig fra 2003 til 2004.

De meteorologiske data til beregningerne er, som tidligere nævnt, genereret med MM5-modellen under DMU's THOR-system. Meteorologiske data for 2004 fra MM5 (Figur 2.13) viser det generelle mønster med store nedbørsmængder over de vestlige egne sammenlignet med de østlige egne. Årsagen til den mindre nedbørsmængde over de østlige dele af landet er, at den fremherskende vindretning er vest, og at en stor del af nedbøren afsættes over Jylland inden luften når frem til de mere østlige egne af landet. Denne nedbørsfordeling har naturligvis betydning for fordelingen af våddepositionen.



Figur 2.12 Den totale deposition (tør+våd) af kvælstofforbindelser til danske hav- og landområder beregnet med DEHM for 2004. Depositionen er givet i kg N/ha. Den viste deposition svarer til middelloverfladen i de enkelte gitterfelter. For felter med både vand og land angives altså en arealvægtet middelværdi af depositionen til land- og vanddelen af de enkelte felter. Gitterfelterne er på 16,67 km x 16,67 km.



Figur 2.13 Nedbørsmængder (mm) over Danmark i 2004 beregnet med MM5-modellen og anvendt som input til beregningerne med DEHM.

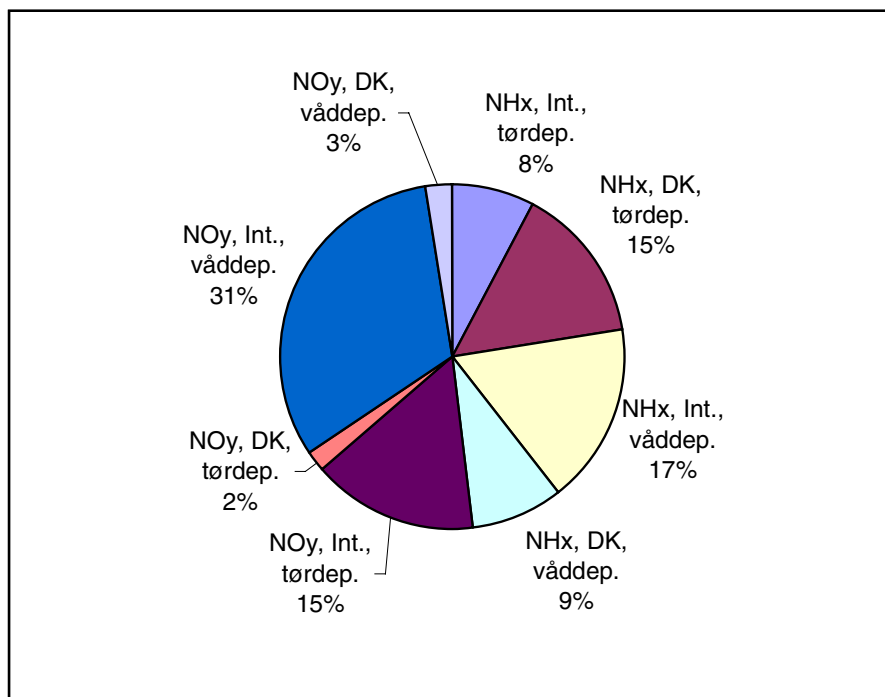
Fordeling på tør, våd og total kvælstofdeposition til danske hovedfarvande samt bidrag fra danske kilder er vist i Tabel 2.9. Depositionen afspejler fordelingen i nedbørsmængde, men også afstand til lokale kildeområder. Den beregnede kvælstofdeposition til de danske underfarvande omfattet af beregningerne er givet på www.dmu.dk. For havområderne er bidraget fra landbrugskilder (i form af ammoniak) bestemt til ca. 44% og bidraget fra forbrændingskilder (kvælstofoxider) til ca. 56%.

Tabel 2.9 Kvælstofdeposition til de danske hovedfarvande (+ svensk del af Øresund og Kattegat) i 2004.

ID	Navn	Tørdeposition kton N	Våddeposition kton N	Total deposition kton N	Total deposition/areal kg N/ha	Areal km ²	Andel fra danske kilder %
1	Nordsøen – Alle danske områder	16,7	29,5	46,2	9,5	48747	14
2	Skagerrak – Alle danske områder	3,2	6,2	9,4	9,1	10342	22
3	Kattegat – Svenske områder	1,8	4,6	6,4	9,5	6743	17
3	Kattegat – Alle danske områder	7,3	11,0	18,3	10,8	16825	28
4	Nordlige Bælthav – Alle danske områder	2,3	2,8	5,2	12,7	4094	34
5	Lillebælt – Alle danske områder	1,4	1,6	3,0	15,0	1995	33
6	Storebælt – Alle danske områder	2,7	3,5	6,3	13,9	4515	25
7	Øresund – Alle danske områder	0,6	0,9	1,5	10,4	1404	21
79	Øresund – Svenske områder	0,3	0,6	0,9	9,2	950	17
8	Sydlig Bælthav – Alle danske områder	1,6	2,0	3,6	14,1	2546	14
9	Østersøen – Alle danske områder	5,8	7,6	13,4	10,6	12567	13
	Alle danske farvandsområder	42	65	107	10,4	103035	19

Resultaterne kan naturligvis illustreres på en række forskellige måder. Figur 2.14 viser de forskellige bidrag til kvælstofdepositionen til Kattegat. Det ses, at for Kattegat bidrager landbrugskilder og forbrændingsprocesser ligeligt til depositionen. Danske kilder bidrager med ca. 28%, hvoraf over 80% stammer fra dansk landbrug.

Figur 2.14 Internationale (Int.) og danske (DK) bidrag til kvælstofdepositionen til Kattegat i år 2004. NOy repræsenterer de oxiderede kvælstof forbindelser, hvoraf kvælstofoxider og salpetersyre er de vigtigste. NHx repræsenterer de reducerede kvælstofforbindelser, hvoraf ammoniak og ammonium er de vigtigste.



2.6 Deposition til landområder

Den samlede kvælstofdeposition til danske landområder er beregnet til ca. 68.000 tons N i 2004 (Tabel 2.10), hvilket er ca. 20% lavere end rapporteret for 2003. Denne ændring skyldes hovedsageligt udskiftning af modellen. Beregninger for år 2004 med den nye model, DEHM, og den gamle model, ACDEP, viser, at udskiftning af modellen giver anledning til i fald i den samlede kvælstofdeposition til danske landområder på ca. 29%.

Beregninger for 2003 og 2004 med DEHM viser en ca. 10% stigning i depositionen fra 2003 til 2004. Denne ændring skyldes hovedsageligt variationer i de meteorologiske forhold mellem årene.

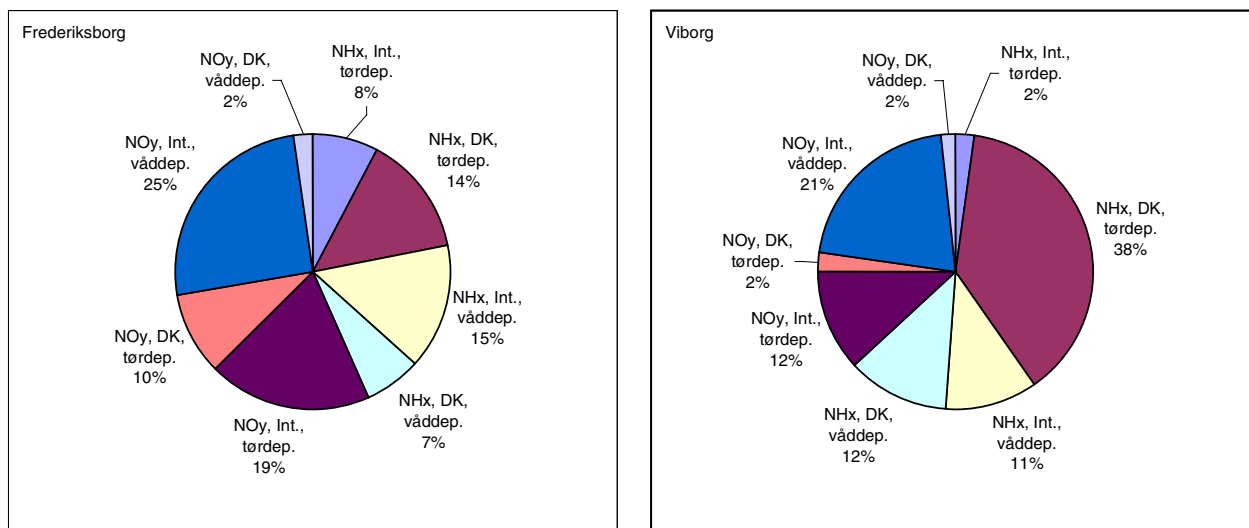
Den samlede deposition i Danmark er større til landoverflader (typisk omkring 16 kg N/ha) sammenlignet med havområderne (typisk omkring 10 kg N/ha). Årsagerne til forskellene er følgende:

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

Tabel 2.10 Kvælstofdeposition i 2004 til danske landområder opdelt efter amter.

	Tør- deposition [kton N]	Våd- deposition [kton N]	Total deposition [kton N]	Deposition per areal [kgN/ha]	Areal [km ²]	Andel fra Danske kilder [%]
Københavns Kommune	0,07	0,05	0,13	14	89	30
Frederiksberg Kommune	0,01	0,01	0,01	16	9	34
Københavns Amt	0,4	0,3	0,7	14	529	32
Frederiksborg Amt	0,9	0,9	1,8	13	1346	33
Roskilde Amt	0,7	0,6	1,3	15	893	38
Vestsjællands Amt	2,2	2,2	4,5	15	2963	38
Storstrøms Amt	2,5	2,5	5,0	15	3397	29
Bornholms Regionskom- mune	0,5	0,4	0,8	14	589	24
Fyns Amt	3,2	3,0	6,1	18	3482	41
Sønderjyllands Amt	3,6	3,3	7,0	18	3858	44
Ribe Amt	2,6	2,5	5,1	16	3130	46
Vejle Amt	3,0	2,4	5,4	18	3086	53
Ringkøbing Amt	4,2	3,6	7,8	16	4755	52
Århus Amt	4,1	3,2	7,3	16	4547	53
Viborg Amt	3,5	2,9	6,4	15	4102	54
Nordjyllands Amt	4,8	3,9	8,7	14	6150	51
Alle danske landområder	36	32	68	16	42924	46

Figur 2.13 viser den beregnede samlede kvælstofdeposition til danske landområder i 2004. Depositionen er størst i områderne med stor landbrugsaktivitet, hvor tørdepositionen af lokalt emitteret ammoniak er stor. Den typiske deposition ligger mellem 9 og 20 kg N/ha. Depositionerne er størst over Jylland og falder når man bevæger sig til de mere østlige dele af landet. Årsagerne til denne fordeling er dels de større ammoniakemissioner og dels lidt større nedbørsmængder over Jylland (se Figur 2.14) sammenlignet med de mere østlige dele af landet. Indflydelsen af de store danske ammoniakemissioner illustreres også i Figur 2.15, hvor kilderne til depositionen til Frederiksborg - og Viborg Amt vises. Den mest markante forskel på de to amter er det store bidrag fra tørdeposition af dansk emitteret ammoniak (38%) til Viborg Amt. I Frederiksborg udgør denne del af depositionen kun 14%.



Figur 2.15 De forskellige bidrag til kvælstofdepositionen til en gennemsnitlig landoverflade (lav plantevækst) i Frederiksborg Amt (venstre) og Viborg Amt (højre) i 2004. NOy repræsenterer de oxiderede kvælstofforbindelser, hvoraf kvælstofoxider og salpetersyre er de vigtigste.

2.7 Denudermålinger af kvælstof

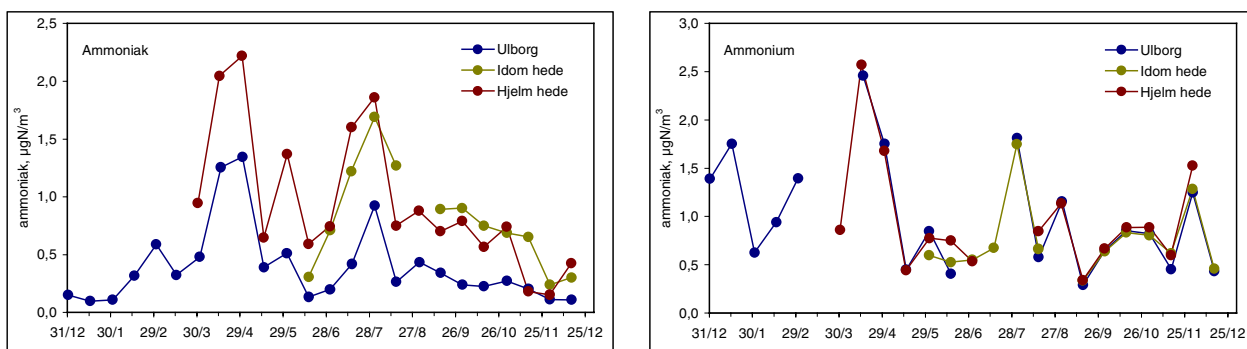
I 2004 er der i regi af NOVANA-programmet startet målinger af kvælstofforbindelser med særligt henblik på terrestriske naturområder. Der er etableret to såkaldte "naturmålestationer", begge hedelokaliteter i Jylland: Idom Hede vest for Holstebro samt Hjelm Hede nordøst for Holstebro (se Figur 1.2). Begge lokaliteter har været og er genstand for undersøgelser m.h.t. vegetation, jordbund og påvirkning af kvælstoftilførsel. På begge heder er der etableret langtidsmålinger af gasformigt ammoniak og partikulært ammonium. Målingerne kører som halvmånedsmiddelværdier og er startet i maj/juni 2004. På Idom Hede er der ydermere gennemført målinger til bestemmelse af tørdepositionen af ammoniak i september 2004 (disse er kort beskrevet i *Ellermann et al., 2005*).

Denudermetode

Som led i den generelle bestemmelse af kvælstofbelastningen er der yderligere etableret langtidsmålinger af gasformigt ammoniak og salpetersyre samt partikulært ammonium og nitrat på en del af de faste stationer. Langtidsmålingerne foretages med den såkaldte denudermetode, som er en specifik metode m.h.t. separation af gas og partikelform ved koncentrationsmålinger af bl.a. ammoniak/ammonium og salpetersyre/nitrat (metoden er beskrevet yderligere i Bilag 1).

Ammoniak

Figur 2.16 viser halvmånedsmidler af ammoniakkoncentrationen på Hjelm hede, Idom Hede og over skoven i Ulborg. Der ses et meget ensartet forløb, men niveauerne er lidt højere på hederne end på skovstationen, der ligger med større afstand til lokale kilder end hederne. Koncentrationerne toppe i foråret og forsommeren i forbindelse med sæsonen for udbringning af gødning på markerne. De høje koncentrationer i august er formentlig en kombination af landbrugsaktiviteter og varme vejrforhold, idet øget temperatur alt andet lige øger emissionen. Koncentrationerne er lavest i vintermånederne.



Figur 2.17 Ammoniak- og ammoniumkoncentrationer målt på Hjelm hede, Idom hede og over skov i Ulborg i 2004. Målingerne er halvmånedsmiddelværdier med denuder.

Generelt viser målingerne, at de laveste ammoniakkoncentrationer måles på Frederiksborg i Nordsjælland, mens de højeste koncentrationer måles på Lindet i Sønderjylland. Hjelm Hede, Idom Hede og Keldsnor ligger nogenlunde på niveau og over koncentrationsniveauerne målt i Ulborg. Middelværdier m.v. er angivet i Tabel 2.11. Forskellene i koncentrationsniveauer afspejler områdernes emissionsdensitet. Alle stationer udviser forårs/forsommers maksimum og der ses forhøjede værdier igen i august. Det forholdsvise ens sæsonmønster skyldes en vis ensartethed i landbrugsaktiviteter i de forskellige dele af Danmark samt, at de meteorologiske forhold på det generelle plan er forholdsvist ens i Danmark.

Ammonium

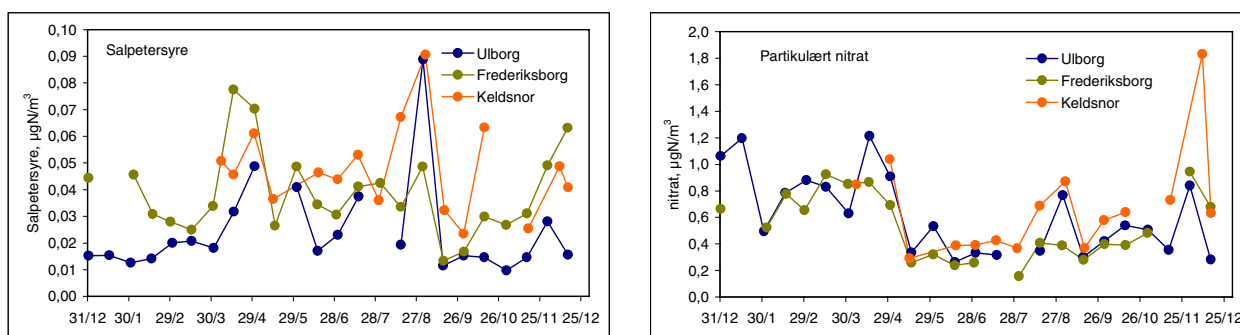
Betragtes de partikulære koncentrationer af ammonium på alle stationer (Figur 2.16, Tabel 2.11), ligger de meget ensartet, med nogenlunde samme sæsonvariation som ammoniak, dog ikke med lave vinterværdier. Koncentrationen af partikulært ammonium har meget mindre variation stationerne imellem end ammoniak, men der ses dog en regional forskel, idet Lindet i Sønderjylland har de højeste koncentrationer og Frederiksborg i Nordsjælland de laveste.

Tabel 2.11 Middeldkoncentration af gasformigt ammoniak og partikulært ammonium i 2004. Tabellen angiver endvidere variationen i koncentrationen (beregnet som standardafvigelse, std) og antallet af observationer. Bortset fra Lindet er målingerne foretaget som halvmånedsmiddel, d.v.s. 100% dækning over året modsvarer 26 observationer. På Lindet er der målt ugemiddelværdier og 100% dækning svarer til 48 observationer (enkelte måleperioder har været forlænget). Idom Hede startede d.15.6.2004. Hjelm Hede startede d.30.3.2004. Keldsnor startede d.15.4.2004, men mangler mange perioder.

Målestation	Ammoniak			Ammonium		
	Middel µgN/m ³	Std. µgN/m ³	Antal obser- vationer	Middel µgN/m ³	Std. µgN/m ³	Antal obser- vationer
Frederiksborg	0,20	0,12	22	0,82	0,47	22
Hjelm Hede	0,96	0,61	18	0,96	0,58	15
Idom	0,80	0,43	12	0,75	0,38	13
Keldsnor	0,74	0,29	11	1,07	0,54	11
Lindet	1,25	0,83	47	1,31	0,99	45
Ulborg	0,39	0,59	24	1,02	0,34	21

Måling af salpetersyre og partikulært nitrat

I det hidtidige program er filterpack-opsamleren blevet brugt til bestemmelse af sum-nitrat d.v.s. summen af gasformigt salpetersyre og partikulært nitrat. Denudermålingerne kan derimod adskille disse to komponenter. En separat koncentrationsbestemmelse har bl.a. interesse ved bestemmelsen af tørdepositionsbidraget. Dette skyldes, at de to faser har meget forskellige depositionsegenskaber, idet gasformigt salpetersyre deponerer med meget større hastighed end partikelformigt nitrat. Figur 2.17 viser koncentration af salpetersyre og partikulært nitrat målt som halvmånedsmiddelværdier på Ulborg, Frederiksborg og Keldsnor. Koncentrationsniveauerne af salpetersyre er generelt meget lave og udgør under 10% af sum-nitrat. Koncentrationsmønstret for salpetersyre og partikulært nitrat er nogenlunde ensartet for de tre stationer. For salpetersyre er der tendens til at koncentrationerne er højest i sommerhalvåret. For partikulært nitrat ses til gengæld de laveste koncentrationer om sommeren.



Figur 2.16 Koncentration af salpetersyre og partikulært nitrat i 2004. Målingerne er halvmånedsmiddelværdier med denuder.

Tabel 2.12 viser gennemsnitsværdier af salpetersyre og partikulært nitrat på de forskellige målestationer. Målingerne på Keldsnor har ikke kørt lige så længe som de andre målestationer og vurdering af Keldsnor skal derfor tages med forbehold for dette. De laveste koncentrationer måles på de sydlige målestationer Keldsnor og Lindet, hvilket skyldes kort afstand til områder med høje emissioner af kvælstofilter i landene syd for Danmark. I lighed med partikulært ammonium ses meget ensartet koncentrationsniveau for partikulært nitrat på målestationer. Dette hænger sammen med, at en stor del af den partikulære nitrat og ammonium er langtransporteret til Danmark. Tilsvarende observationer ses ud fra målingerne med filterpack-opsamlere (se afsnit 2.2).

Tabel 2.12 Middelkoncentration af gasformigt salpetersyre og partikulært nitrat i 2004. Tabellen angiver endvidere variationen i koncentrationen (beregnet som standardafvigelse, std) og antallet af observationer. Bortset fra Lindet er målingerne foretaget som halvmånedsmiddel, d.v.s. 100% dækning over året modsvarer 26 observationer. På Lindet er der målt ugemiddelværdier og 100% dækning svarer til 48 observationer (enkelte måleperioder har været forlænget). Keldsnor startede d.15.04.2004.

Målestation	Salpetersyre			Partikulært nitrat		
	Middel µgN/m ³	Std. µgN/m ³	Antal obser- vationer	Middel µgN/m ³	Std. µgN/m ³	Antal obser- vationer
Frederiksborg	0,04	0,02	23	0,53	0,25	21
Keldsnor	0,05	0,02	16	0,67	0,39	15
Lindet	0,05	0,03	46	0,86	0,51	45
Ulborg	0,02	0,02	22	0,62	0,30	23

Sammenligning mellem filterpack og denuder

Et af målene med denudermålingerne er at skaffe data til validering af målinger af gasformig ammoniak og partikulært ammonium med filterpack-opsamler. Filterpack-opsamleren kan, i modsætning til denudermålingerne, ikke give en fuldstændig adskillelse mellem luftens gasformige ammoniak og den partikulære ammonium. Årsagen er, at partikelfiltret sidder foran filtret, der er imprægneret med oxalsyre, og som opsamler ammoniak. Derved kan ammoniak i visse tilfælde binde sig til sure partikler på partikelfiltret. I andre tilfælde kan partikulært ammoniumnitrat fordampe fra partikelfiltret og blive opsamlet, som ammoniak på oxalsyrefiltret. Samtidig opsamles den fordampede nitrat som salpetersyre på filtret imprægneret med kaliumhydroxid. I begge tilfælde fås forkert adskillelse mellem luftens indhold af ammoniak og partikulært ammonium.

Ved at sammenligne måleresultater fra målinger med filterpack og denuder kan det konkluderes, at der på de fleste af målestationerne ses fin overensstemmelse mellem de to målemetoder. Selve resultaterne fra sammenligning mellem filterpack-opsamler og denudermålinger kan ses i bilag 1.

2.8 Diskussion

Usikkerheder på målingerne

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

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

ammonium, men at der stort set ikke tørafsættes nitrat til opsamlerne.

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

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

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

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

Ændringer i våddeposition

Våddepositionen af ammonium og nitrat varierer meget fra år til år. Den væsentligste årsag til dette er de store naturlige variationer i nedbørsmængderne; således ses typisk stor våddeposition i år med stor nedbørsmængde (1990, 1994, 1998, 1999 og 2000) og den laveste våddeposition er målt i 1996, som var et meget tørt år. De store variationer mellem årene bevirker, at der i perioden 1989-2004 kun ved Frederiksborg er målt et statistisk signifikant fald i våddepositionen. Midles over alle målestationer ses dog et statistisk signifikant fald på ca. 18% for den samlede våddeposition af kvælstof.

For våddeposition af ammonium ses en tendens til et fald på alle målestationer, hvoraf det kun er ved Frederiksborg, Anholt og Ulborg, at faldet er signifikant. Midles over alle målestationerne ses et signifikant fald på ca. 29%.

For våddeposition af nitrat ses mindre ændringer end for ammonium. Kun på 5 ud af 7 målestationer ses tendens til et fald og det er

kun signifikant ved Frederiksborg og Keldsnor. Den gennemsnitlige ændring i våddepositionen er kun på 12% og ændringen er ikke statistisk signifikant.

Medvirkende til, at der ikke er sket større ændringer i våddepositionerne er ændringen i nedbørsmængderne. Ved anvendelse af simpel lineær regression ses en stigning i nedbørsmængderne i perioden 1989-2004 på hovedparten af målestationerne; mest markant på Anholt, hvor der måles en stigning på ca. 25%.

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

Ændringer i tørdepositionen

Ændringerne i tørdepositionen er ikke vurderet direkte, idet tørdepositionen beregnes ud fra tørdepositions-hastigheder og målte koncentrationer af luftens kvælstofforbindelser. I perioden 1989-2003 ses følgende ændringer i koncentrationerne:

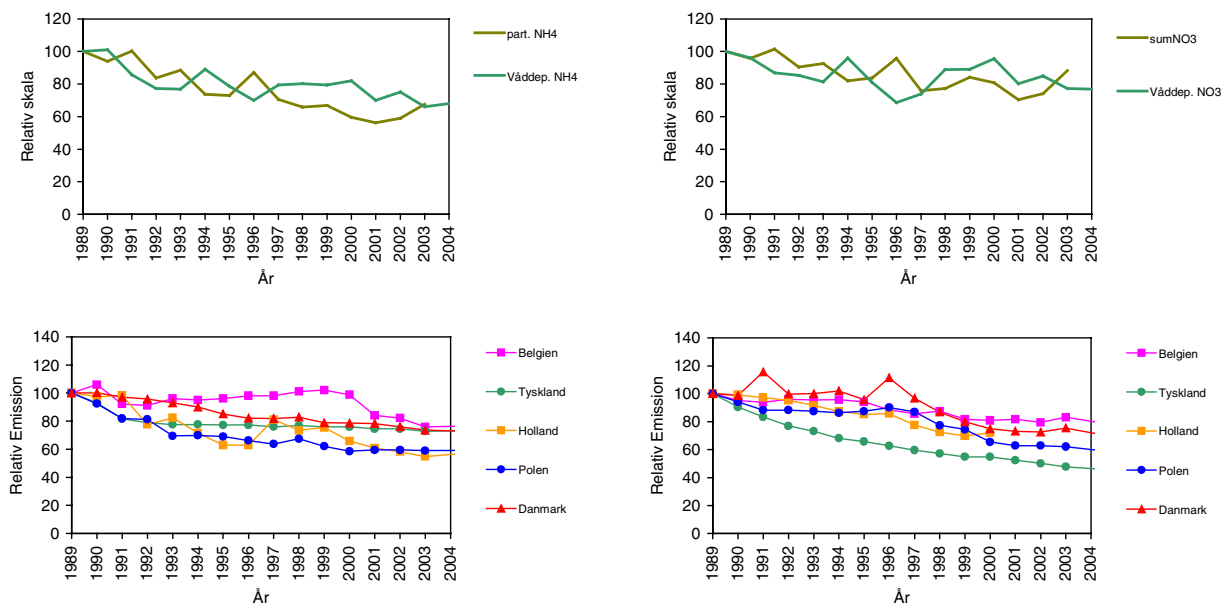
- Signifikante ændringer på 30-48% i luftens indhold af NH_x . Af dette fald udgøres hovedparten af et fald i mængden af partikulært bundet ammonium, mens koncentrationen af ammoniak, dels varierer mellem målestationerne og dels viser mindre markante og ikke signifikante ændringer. Kun på Tange observeres et tydeligt og signifikant fald. Det markante fald i NH_x skyldes reduktionen i emissionerne af ammoniak, som er blevet gennemført på landbrug i den nordlige del af det europæiske kontinent og i Danmark (EMEP 2005; Illerup, 2005; Figur 2.18). At faldet kun observeres på den partikulært bundne ammonium skal formentlig forklares med ændrede kemiske forhold i atmosfæren. Samtidigt med faldet i emissionerne af ammoniak er der sket en stor reduktion i indholdet af svovlholdige forbindelser i atmosfæren (se Kapitel 4). En væsentlig del af ammoniakken fjernes fra atmosfæren via reaktionen:



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

- Signifikante ændringer i indholdet af sum-nitrat på 19-29% i perioden 1989-2004. Sum-nitrat stammer primært fra langtransport og årsagen til ændringerne er faldet i emissionerne af kvælstofoxider i den nordlige del af det europæiske kontinent (se Figur 2.18).
- For kvælstofdioxid er tidsserierne ikke nær så komplette, som for de øvrige kvælstofforbindelser, og derfor er der ikke udført statistisk analyse af ændringerne. Det generelle billede er imidlertid, at der ikke er sket væsentlige ændringer i niveauerne af kvælstofdioxid.

På basis af de observerede ændringer i koncentrationerne er det vanskeligt at vurdere, om der er sket ændringer i tørdepositionen af kvælstof. Et forsigtigt skøn er, at der på det generelle plan ikke er sket ændringer i tørdepositionen af kvælstof i perioden 1989-2004. Det er kun for de partikulært bundne kvælstofforbindelser, der er sket en markant ændring i luftens koncentrationer og tørdepositionen af disse udgør kun en lille del af den samlede deposition. Lokalt vil der formentligt kunne være sket betydelige ændringer grundet ændringer i de lokale ammoniakemissioner.



Figur 2.18 Relative ændringer i våddepositioner samt koncentrationer (øverst) og relative ændringer i udvalgte landes totalemissioner af ammoniak (venstre) og kvælstofoxider (højre) (EMEP 2005; Illerup 2005). Våddepositioner og koncentrationer er gennemsnit for alle målestationer undtagen for kvælstofdioxid, hvor det grundet manglende data kun er gennemsnit for Anholt og Ulborg. Bemærk at gennemsnit for målingerne ikke er statistisk repræsentative, idet der for nogle år mangler data fra en eller flere målestationer. Data for partikulært ammoniak og sum-nitrat er ikke medtaget for år 2004 grundet problemerne med ugeopsamling vha. filterpack-opsamler på Frederiksborg, Keldsnor og Lindet.

Ændringer i samlet deposition tilfarvande, fjorde, vige og bugter

For den samlede deposition af kvælstof – summen af våddeposition og tørdeposition – vurderes det, at der er sket et fald på ca. 20% i perioden 1989-2004 når man vurderer depositionen til vandoverflader og midler over resultaterne for målestationerne. To forskellige faktorer har modvirket effekten af ændringerne i emissionerne og betydet at ændringerne i depositionen ikke er blevet større. Den vigtigste

faktor er ændringerne i nedbørsmængderne, som medfører store variationer i våddepositionen fra år til år. Variationerne mellem årene er større end ændringerne igennem hele perioden 1989-2004, hvilket gør det vanskeligt at observere en trend. Dernæst har de tre våde år i 1998-2000 på flere af målestationerne givet anledning til en stigning i nedbørsmængderne i perioden 1989-2004, hvilket har modvirket et muligt fald i våddepositionen. Den anden faktor er, at faldet i luftens indhold af svovlforbindelser formentligt har medført, at ammoniak omdannes langsommere i atmosfæren, og at koncentrationen af ammoniak derfor er faldet mindre end forventet på basis af reduktionen i emissionerne.

Deposition til land og lokale ændringer

Depositionerne til landoverflader i Danmark afhænger meget af tørdeponering af ammoniak. På målestationerne observeres et varieret billede mht. udviklingstendenser for ammoniak. Til eksempel er der ved Tange målt et signifikant fald i ammoniakkoncentrationen på 41% i perioden 1989-2004, mens der på andre stationer kun er sket meget små ændringer. Denne betydelige reduktion i ammoniakkoncentrationen ved Tange medfører et fald i tørdepositionen af ammoniak, der for Tange beregnes at udgøre lidt over en tredjedel af den samlede deposition. Udviklingstendenserne for den samlede kvælstofdeposition vil, som følge af forskellene i udviklingstendenserne for ammoniak, variere meget fra lokalområde til lokalområde alt afhængigt af ændringer i den lokale landbrugsproduktion.

På trods af de store lokale forskelle ses et statistisk signifikant fald på ca. 23% i den samlede kvælstofdeposition, når gennemsnittet for de seks målestationer beregnes. Det vurderes derfor, at den gennemsnitlige ændring i kvælstofdepositionen til danske landområder kan estimeres til ca. 23% for perioden 1989-2004.

Udskiftning af ACDEP med DEHM

Beregningerne for år 2004 er foretaget med en ny og forbedret regionalskalamodel kaldet DEHM. Den nye model er blevet kvalitetsvurderet på basis af sammenligning mellem beregningsresultater og målinger på danske og europæiske målestationer. DEHM er også blevet sammenlignet med den tidligere anvendte ACDEP og bl.a. EMEPs model. Baseret på kvalitetsvurderingen af den nye model, DEHM, har vi konkluderet følgende:

- DEHM giver en bedre beskrivelse af de generelle fysiske og kemiske processer i atmosfæren end ACDEP-modellen.
- DEHM lever op til den internationale standard på området.
- DEHM giver betydeligt bedre resultater for beregning af våddepositionen end ACDEP-modellen og resultaterne fra DEHM er i god overensstemmelse med målingerne af våddeposition ved de danske målestationer.
- DEHM giver bedre overensstemmelse med målingerne end ACDEP når det drejer sig om den samlede deposition af såvel kvælstof som svovl.
- DEHM giver en samlet deposition af kvælstof til de danske farvande, som i gennemsnit for 2004 er 13% lavere end resultaterne fra ACDEP. Denne forskel ligger indenfor modelusikkerheden.

- DEHM giver en samlet deposition af kvælstof til danske amter og kommuner, som i gennemsnit for 2004 ligger 29% lavere end ACDEP. Denne forskel skyldes først og fremmest, at ACDEP beregner en for høj våddeposition sammenlignet med målingerne. Det kan derfor konkluderes, at det er DEHM, som giver de mest pålidelige resultater. På trods af at forskellen mellem de to modeller er på 29% vurderes det, at forskellen ligger inden for modelusikkerheden på ACDEP.

Den nye model og konsekvenser af udskiftning af modellen er yderligere beskrevet i Fokuspunkt 2 i årsrapporteringen for 2004 (*Ellermann et al., 2005*).

Samlet deposition til danske land- og havområder

Beregningerne viser, at den samlede kvælstofdeposition til Danmark i år 2004 var på ca. 68.000 tons N til landområderne og 107.000 tons N til vandområderne. Dvs. en samlet deposition til danske områder på 175.000 tons N, hvilket kan sammenlignes med de danske atmosfæriske kvælstofemissioner på 144.000 tons N (80.500 tons NH₃-N og 63.500 tons NO₂-N; *Illerup, 2005*). Samlet er der derfor tale om en netto import af kvælstof på ca. 30 tons N.

Sammenligning af måle- og beregningsresultater, herunder usikkerhederne på modelberegningerne

For år 2004 stemmer modellens totale kvælstofdeposition rimeligt overens med den samlede "målte" deposition (målt våddeposition plus estimeret tørdeposition; Tabel 2.11). Den største afvigelse observeres for skovstationen ved Ulborg (43%). Afvigelsen ved Ulborg kan i et vist omfang tilskrives, at stationen repræsenterer lokale forhold i skoven, hvorimod modellens resultat repræsenterer en middeldeposition for et felt på 17 km x 17 km. Den store forskel skyldes primært at modellen overestimerer koncentrationen af ammoniak (se Figur 2.10) og netop ammoniakdepositionen har stor geografisk variation, som følge af variationerne i landbrugspraksis samt at ammoniak har kort levetid i atmosfæren. Med udgangspunkt i denne sammenligning kan den samlede usikkerhed i beregningerne af kvælstofdepositionen til land sættes til 50% (gennemsnit for 17 km x 17 km gitterfelterne).

Anholt og Keldsnor antages at repræsentere forholdene over hav. For begge målestationer ses lige over 30% forskel mellem målinger og modelresultater. Forskellen skyldes, at modellen giver højere tørdeposition end tørdeposition bestemt ud fra de målte koncentrationer. På trods af den store forskel mellem målinger og modelresultater vurderes det forsat, at usikkerheden i beregningerne for Kattegat er ca. 30%. Usikkerheden vil dog blive genvurderet når der foreligger flere år, hvor der kan laves sammenligning mellem målinger og model. For den danske del af Nordsøen har vi ikke måledata for nedbørmængderne, som er meget vigtige for resultatet. Usikkerheden kan derfor være større for Nordsøområdet (op mod 50%).

Table 2.11 Sammenligning af modelberegnete og "målte" depositioner for de 6 hovedstationer. Angivet er tør-, våd- og total depositionen samt andelen fra hhv. NH_x og våddeposition. Depositionerne angives i kgN/km^2 .

	Tørdeposition		Våddeposition		Total deposition			NH_x andel		Våddep. andel	
	Målte	Model	Målte	Model	Målte	Model	Afv. %	Målte %	Model %	Målte %	Model %
Vand											
Anholt	77	360	633	647	710	1006	35	45	45	89	64
Keldsnor	245	626	803	837	1048	1463	33	52	59	77	57
Land											
Anholt	336	538	633	647	969	1184	20	39	35	65	55
Frederiksborg	476	824	604	671	1080	1495	32	48	42	56	45
Keldsnor	736	906	803	837	1539	1743	12	49	50	52	48
Lindet	993	955	1012	887	2005	1842	-8	64	61	50	48
Tange	748	1034	938	694	1687	1727	2	55	66	56	40
Ulborg	372	886	694	770	1066	1656	43	53	60	65	47

Kildefordeling

Kvælstofforbindelserne kan alle relateres til to væsentlige kilder:

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

Både målingerne og modelberegningerne viser, at 35-65% af kvælstofdepositionerne stammer fra ammoniumforbindelser og dermed helt overvejende fra landbrug. Den højeste andel af ammoniumforbindelser ses i områderne i Jylland med høj påvirkning fra landbrug og den laveste andel ses i områderne fjernt fra landbrug f.eks. Anholt og Frederiksborg.

Ved modelberegningerne har det endvidere været muligt at estimere bidraget fra danske kilder. Beregningerne viser, at de danske kilder udgør ca. 46% og 19% af depositionerne til hhv. landoverfladerne og vandoverfladerne. Det er noget højere end tidligere rapporteret for år 2003, hvor de danske kilder udgjorde ca. 34% og 12% af depositionerne til hhv. landoverfladerne og vandoverfladerne. Årsagen til dette skift skyldes udskiftning af modellen, som giver en lidt anden sammensætning af kilderne til depositionen og dermed også andel fra de danske kilder.

3 Atmosfærisk deposition af fosfor

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

Partikler

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

Kilder

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

Litteraturdata

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

Tabel 3.1 Måling af fosfordeposition.

Reference	År	Opsamler	Lokalitet	kg P/(km ² år)
Grundahl & Grønbech 1990 DMU	1989	bulk	Rabis Bæk (Midtjylland)	8
Hovmand et al 1993, DMU	1992	bulk	Anholt & Ulborg	6 ^A
Fyns Amt 2005	2004	bulk	Fyn	12-21 ^B
KNMI/RIVM 1990	1983-1987	bulk	Nordlige Holland	7,7
	1988	wet only ^C		4,6
Draaijers 1993		bulk	Holland	4
Graham & Duce 1982	1974-1975	bulk	Bermuda	6
Chen et al. 1985	1983	^D	New Zealand	15
Pareja et al. 1994	1987	bulk	Spanien	54,6
Gibson et al. 1995	1993	bulk	Nordlige Irland	22

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

B. Uorganisk fosfor udgør 5-12 kg P/(km² år).

C. Opsamler der kun er åben, når det regner.

D. Estimat af samlet tør- og våddeposition.

Deposition til sø - et eksempel

I et studie er variationen i deposition af fosfor til en sø blevet undersøgt. *Cole et al. (1990)* målte summen af organisk og uorganisk fosfordeposition til vandoverfladen af en skovsø som funktion af afstanden til bredden. Indenfor de første 100 m fra bredden faldt fosfordeposi-

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

Partikelmålinger og tørdeposition af fosfor

I forbindelse med NOVANA er fosfor i 2004 målt i partikler på de seks hovedstationer (se Figur 1.2 og Tabel 1.1). Partikelmålingerne foretages ved opsamling af partikler med filterpack-opsamlerne og direkte analyse af partikelfiltret vha. PIXE-analyse (Proton Induced X-ray Emission; se *Ellermann et al. 1996* for yderligere detaljer). Med analysemetoden måles den samlede mængde fosfor og der skelnes ikke mellem uorganiske og organiske fosforforbindelser. Mængden af partikulært fosfor opsamlet med filterpack-opsamlerne er imidlertid lille i forhold til detektionsgrænsen, som er 20-50 ng P/m³; grundet interferensproblemer afhænger detektionsgrænsen af prøvens indhold af andre stoffer. I år 2004 var kun ca. 20-30% af målingerne over detektionsgrænsen. Et forsigtigt skøn på niveauet af partikelbundet fosfor kan gives ud fra årsmiddelværdierne for målingerne. Denne lå i år 2004 på 10 ng/m³, hvilket er det samme niveau, som estimeret tidligere.

Semikvantitativ

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

Våddeposition – nye tiltag

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

Resultater fra pilotundersøgelser

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

Samlet deposition

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

Sammenligning med målinger på Fyn

Våddepositionen af uorganisk opløseligt fosfor bestemt på DMU's stationer på Anholt og ved Ulborg ligger under våddeposition målt på fire målestationer i Fyns Amt. Fyns Amt har målt våddepositionen til 5-12 kgP/km² på de fire målestationer (Fyns Amt 2005). Forskellen i depositionen vurderes primært til at bero på de forskellige opsamlingsmetoder, hvor DMU's estimat er baseret på wet-only-nedbørsopsamling og Fyns Amt har anvendt bulk-nedbørsopsamling. DMU's bestemmelse af våddeposition med bulkopsamlere er i overensstemmelse med resultaterne fra Fyns Amt, når man tager de lave koncentrationer og den høje risiko for kontaminering i betragtning.

Deposition til Indre Danske Farvande

Ellermann *et al.* (1996) estimerede den samlede uorganiske fosfatdeposition til de indre danske farvande til ca. 8 kg P/km², hvilket på basis af undersøgelser med de mere nøjagtigt metoder vurderes til at være ca. en faktor 2 for stort. Med et areal af de indre danske farvande på 31.500 km² og en deposition på 4 kgP/km² fås en samlet atmosfærisk deposition af uorganisk opløseligt fosfat på ca. 130 tons P. Usikkerheden på estimatet er stor, men grundet den store risiko for kontaminering af prøverne anses estimatet som en øvre grænse for den atmosfæriske deposition af uorganisk fosfat. Den organiske fosfordeposition er hidtil blevet vurderet til at være af samme størrelse som den uorganiske fosfordeposition (Hovmand *et al.* 1993). På basis af målingerne fra Fyns Amt (Fyns Amt 2005) og de tidligere estimater vurderes depositionen af organisk fosfor at være af samme størrelse som depositionen af uorganisk opløseligt fosfor.

Tidsudvikling

Baseret på DMU's målinger og resultaterne fra Fyns Amt (Fyns Amt 2005) vurderes, at der ikke er sket målelige ændringer i den atmosfæriske deposition af fosfor i perioden 1989-2004.

4 Atmosfærisk deposition af svovl

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

- *Svovldioxid* (SO_2 -S), der er en gasart, som primært emitteres fra forbrænding af svovlholdige brændsler (biler, kraftværker, oliefyr m.m.). Der findes dog også naturlige kilder til atmosfærisk svovldioxid. Ved nedbrydning af visse alger emitteres dimethylsulfid, der i atmosfæren omdannes til bl.a. svovldioxid. For svovldioxid er det ikke muligt at adskille de antropogene og naturlige kilder, men fra en række forskningsprojekter vides, at de naturlige kilder til svovldioxid kun udgør en mindre del i Danmark (*Hertel 1995*).
- *Sulfat* (SO_4^{2-}), der enten er bundet til små partikler (størrelsen fra 0,1-1,0 μm i diameter) eller opløst i regndråber, skydråber eller sne. Sulfat dannes i atmosfæren ved kemisk omdannelse af svovldioxid. Den primære kilde til atmosfærisk sulfat er derfor forbrændingsprocesserne. Udover de antropogene kilder er der også en række naturlige kilder til atmosfærisk sulfat. Den væsentligste er sulfat fra havet, der via "havsprøjt" kan bringes op i luften og transporteres hundrede af kilometer ind over land. Våddepositionen af sulfat er for år 2004 angivet både som den totale sulfat (forbrænding, havsalt m.m.) og i "non sea salt sulfate" (NSS-S), der i praksis angiver den antropogene sulfat. Opsplitningen foretages på basis af målinger af natriumindholdet i våddepositionen, idet natrium udelukkende stammer fra havet og forholdet mellem natrium og sulfat i havvand er kendt. Ligeledes angives atmosfærens indhold af partikulært sulfat i den samlede sulfat og NSS-S.

Udover ovenstående svovlforbindelser findes er række andre atmosfæriske svovlforbindelser. En af de vigtigste er methansulfonsyre, der er et produkt fra nedbrydning af dimethylsulfid i atmosfæren og som er bundet til partiklerne i atmosfæren. På basis af undersøgelser foretaget af *Granby et al. (1994)* vurderes imidlertid, at methansulfonsyre i Danmark kun udgør omkring 5-10% af den partikulært bundne svovl. Grundet faldet i den antropogene partikulære svovl udgør denne andel formentligt 10-15% i 2004. Før februar 2000 blev methansulfonsyre bestemt med som en del af den partikulært bundne svovl, men herefter bestemmes kun mængden af partikulært bundet sulfat. Da partikulært sulfat udgør langt hovedparten af den partikulært bundne svovl skelnes der i det følgende ikke mellem resultaterne med og uden methansulfonsyre; dvs. fra før og efter februar 2000.

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

4.1 Våddeposition af sulfat

Målestationer, kvalitet, repræsentativitet

Våddepositionen af sulfat er i år 2004 målt på de seks hovedstationer og på nedbørsstationerne ved Pedersker og Hansted (se Figur 1.1 og Tabel 1.1). Kvaliteten og repræsentativitet af opsamlingerne sulfat i år 2004 var tilfredsstillende (for flere detaljer se Afsnit 2.1).

Niveauer

I år 2004 varierede den årlige våddeposition af sulfat mellem 272 og 627 kg S/km² (Tabel 4.1), hvilket er over niveauet for 2003 (Figur 4.1). Størst våddeposition måles ved målestationerne i Jylland og mindst ved Frederiksborg og Pedersker. Årsagen til denne geografiske fordeling er navnlig bidragene af sulfat fra Nordsøen, som i Danmark er den væsentligste kilde til sulfat fra havet. Korrigeres våddepositionen for bidrag af sulfat fra havet (non sea salt sulfat, NSS-S) måles en våddeposition på 218-372 kg S/km². Sulfat fra havet udgør i 2004 44-50% af våddepositionen ved Ulborg, Lindet og Hansted, men kun 18-20% ved Frederiksborg og Pedersker. De geografiske forskelle for NSS-S er mindre end for sulfat, men viser stort set samme geografiske tendens. Dette hænger sammen med nedbørsmængderne, som også er påvirket af Nordsøen. Således ses mest nedbør på målestationerne i den vestlige del af Jylland og mindre nedbør i den østlige del af landet.

Tabel 4.1 Årlig våddeposition i 2004 af sulfat på de syv stationer, hvor der måles nedbør. Endvidere angives den årlige nedbørsmængde. Manglende halvmåneder er estimeret og årsmiddelværdier er mærket med *.

	Sulfat kg S/km ²	NSS-S kg S/km ²	Nedbør mm
Anholt	468	262	609
Frederiksborg	323	265	730
Hansted	606	301	897
Keldsnor	379	276	582
Lindet	627*	350*	946*
Pedersker	272*	218*	464*
Sepstrup Sande	556*	372*	990
Ulborg	558	292	992

Tidslig udvikling i våddepositionen

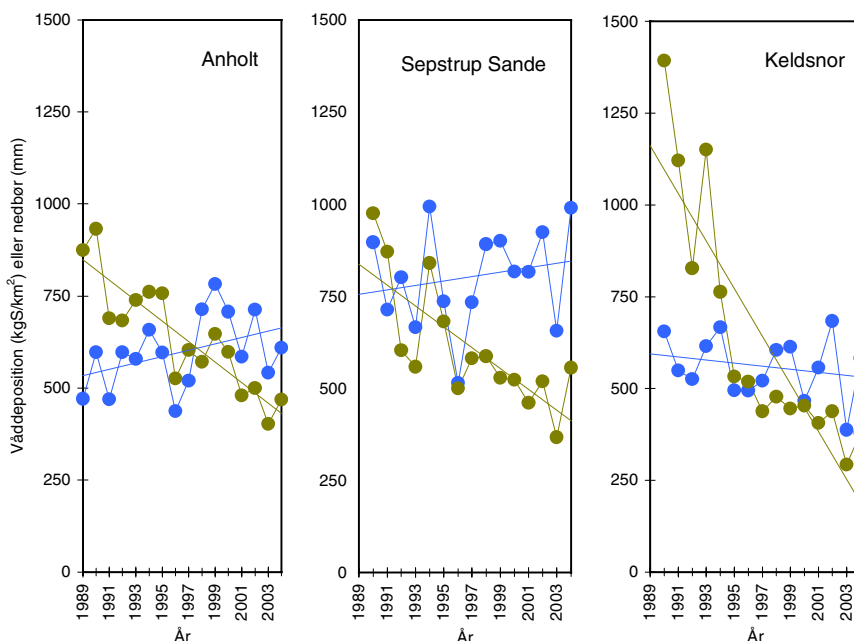
Den tidslige udvikling i våddepositionen i perioden 1989-2004 viser et tydeligt fald i våddepositionen af sulfat på målestationerne (Figur 4.1). En simpel statistisk analyse af resultaterne viser, at faldet er statistisk signifikant for alle målestationer. Baseret på simpel lineær regression beregnes faldet over perioden 1989-2004 til 50-85% i forhold til niveauet i 1989. Dette fald er i god overensstemmelse med reduktionerne i svovlemissionerne i Danmark og resten af Europa (EMEP 2005). Størst fald observeres på målestationen ved Keldsnor i perioden fra 1989-1997, hvorefter faldet i våddepositionen har været mindre. Udviklingstenden på Keldsnor skyldes formentligt ændringerne i emissionen af svovlforbindelser i Tyskland (se diskussionen).

Sæsonvariationen

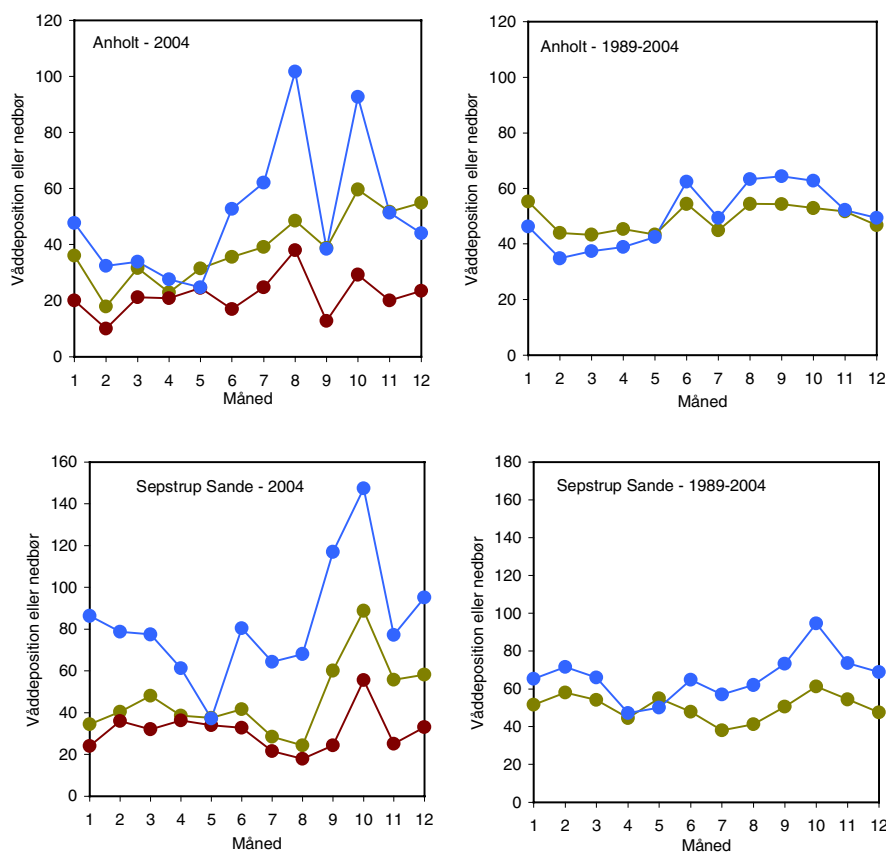
Ofte ses store variationer i nedbørsmængderne over året, hvilket fører til store variationer i våddepositionen fra måned til måned. Figur 4.2 viser eksempler på sæsonvariationen af sulfat og NSS-S fra Anholt og Sepstrup Sande. I 2004 varierer våddepositionen meget mellem de enkelte måneder med stor deposition i månederne med stor ned-

børsmængde. Når våddepositionen og nedbørsmængderne midles over perioden 1989-2004 ses, at sæsonvariationen jævnes ud, så våddepositionen kun varierer lidt mellem de enkelte måneder.

Figur 4.1 Den årlige våddeposition af sulfat (●) og den årlige nedbørsmængde (●) på målestationerne Anholt, Sepstrup Sande og Keldsnor i perioden 1989-2004. Målingerne på Keldsnor er middel af målinger på Bagenkop og Føllesbjerg.



Figur 4.2 Sæsonvariation for våddepositionen af sulfat og NSS-S på Anholt og ved Sepstrup Sande. Dels vises resultaterne for 2004 og dels gennemsnit for perioden 1989-2004 (dog ikke NSS-S). (●) nedbør, mm. (●) sulfat, kgS/km². (●) NSS-S, kgS/km².



4.2 Bestemmelse af tørdepositionen ved målestationerne

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

Koncentrationsmålingerne

Døgnmålingerne

Eksempler på døgnmålingerne af koncentrationerne af svovlforbindelser i år 2004 vises i Figur 4.3.

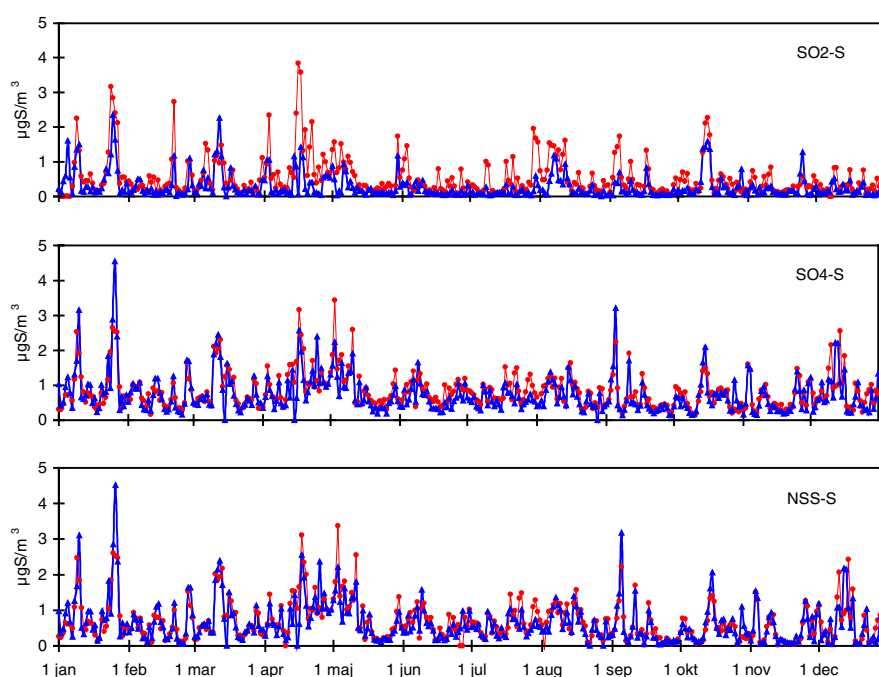
Svovldioxid

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

Sulfat

For partikulært bundet sulfat ses meget høj grad af korrelation mellem de to målestationer. Ligesom for de partikulært bundne kvælstofforbindelser har partiklerne lang levetid i atmosfæren og transporteres derfor til Danmark fra områder med høj emission af svovlforbindelser i den nordlige del af det europæiske kontinent. Grundet den lange transporttid udjævnes eventuelle koncentrationsforskelle. Da sulfat fra havet kun udgør en lille del af den partikulære sulfat (ca. 10%) afviger NSS-S kun lidt fra partikulært sulfat. Af Figur 4.3 ses endvidere, at der er en vis tidsmæssig korrelation mellem koncentrationerne af svovldioxid og partikulært bundet sulfat, hvilket afspejler at partikulært bundet sulfat er et produkt fra omdannelse af svovldioxid i atmosfæren, og at de derfor hovedsageligt kommer fra samme kilder.

Figur 4.3 Koncentrationer af svovforbindelser i atmosfæren målt på Anholt (rød) og ved Tange (blå) i år 2004.



Koncentrationsniveauerne

Årsmiddelværdierne og 98%-fraktilerne for alle de seks danske hovedstationer gives i Tabel 4.2. Koncentrationsniveauerne for svovldioxid ligger i år 2004 for alle målestationer under niveauet fra 2003 (30% højere). Ved Keldsnor og Lindet, de to sydligste målestationer, måles den højeste - og tredje højeste koncentration, hvilket hænger sammen med transport af luftforurening fra emissionsområderne i bl.a. Tyskland og Holland. I år 2004 måltes den næst højeste koncentration på Anholt, hvilket formentligt måske kan forklares med indflydelsen fra emissioner fra skibstrafik.

For partikulært bundet sulfat måles i år 2004 stort set samme årsmiddelværdi for alle de danske hovedstationer; årsmiddelværdierne ligger alle indenfor intervallet 0,65-0,94 $\mu\text{g S}/\text{m}^3$. Der ses, som for svovldioxid, en tendens til faldende koncentrationer fra syd mod nord, men forskellene mellem målestationerne er ikke stor. Årsmiddelværdierne for NSS-S ligger kun 10-19% under værdierne for sulfat, hvilket viser, at sulfat fra havsalt kun spiller en mindre rolle for den partikulært bundne sulfat.

Udviklingstendenserne

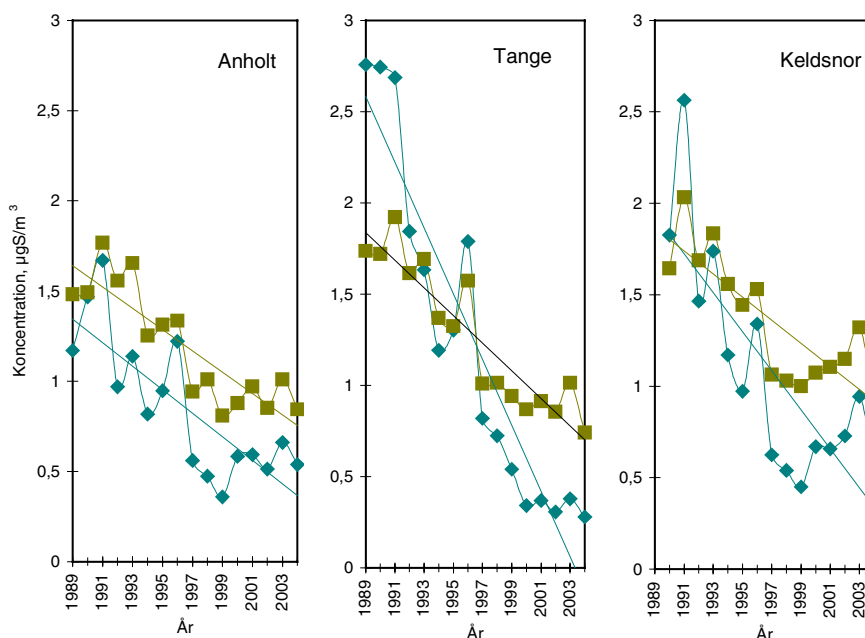
Udviklingen i koncentrationerne af svovldioxid og partikulært bundet sulfat er afbildet i Figur 4.4 for målestationerne Anholt, Tange og Keldsnor. I Tabel 4.3 angives ændringerne i koncentrationerne fra 1989 til 2004 beregnet som et lineært fald gennem perioden og med udgangspunkt i beregnet koncentration for 1989. Som det fremgår af Figur 4.4 og 4.3 er der sket betydelige fald i koncentrationerne af svovlforbindelser i atmosfæren. I perioden 1989-2004 ses på alle målestationerne signifikante fald af svovldioxid på 73-104% og af partikulært bundet sulfat på 50-66%. De betydelige fald i koncentrationerne er dog stagneret inden for de seneste seks år, hvilket navnlig ses ved Keldsnor. Derfor er der i Tabel 4.3 også angivet en beregning af reduktion af SO_2 på basis af ændring i middelværdier for 1989-1991 til middelværdi for 2002-2004. De meget betydelige fald i koncentrationerne hænger sammen med reduktionerne i svovlemissionerne i pe-

rioden (EMEP 2004) og det ensartede billede på målestationerne indikerer, at der navnlig er tale om reduktioner på europæisk skala.

Tabel 4.2 98%-fraktil og årsmiddelværdi for døgnmålinger af svovldioxid, partikulært bundet sulfat og NSS-S på de seks hovedstationer i 2003. Enhederne i tabellen er $\mu\text{gS}/\text{m}^3$. Grundet opsamling med ugemiddling er der for Frederiksborg, Lindet og Keldsnor ikke beregnet 98% fraktil.

	SO ₂ -S 98%-fraktil gS/m ³	Middel gS/m ³	SO ₄ -S 98%-fraktil gS/m ³	Middel gS/m ³	NSS-S 98%-fraktil gS/m ³	Middel gS/m ³
Anholt	2,32	0,54	2,50	0,84	2,41	0,69
Frederiksborg		0,32		0,78		0,71
Kelsnor		0,57		0,94		0,79
Lindet		0,39		0,89		0,77
Tange	1,41	0,28	2,36	0,74	2,32	0,65
Ulborg	0,92	0,20	2,18	0,65	2,12	0,55

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



Tabel 4.3 Ændringer i luftens indhold af svovldioxid og partikulært bundet sulfat i perioden 1989-2004. Værdierne angiver relativt fald i % over måleperioden (16 år) beregnet på basis af lineær regression og med udgangspunkt i beregnede værdier for 1989. Signifikansniveauer er beregnet på basis af T-test (Woodward et al. 1993). Alle fald er signifikante med signifikansniveau på 1%. Tallene i parentes angiver beregnet fald i SO₂ på basis af middelværdier af koncentrationer i 1989-1991 og 2002-2004.

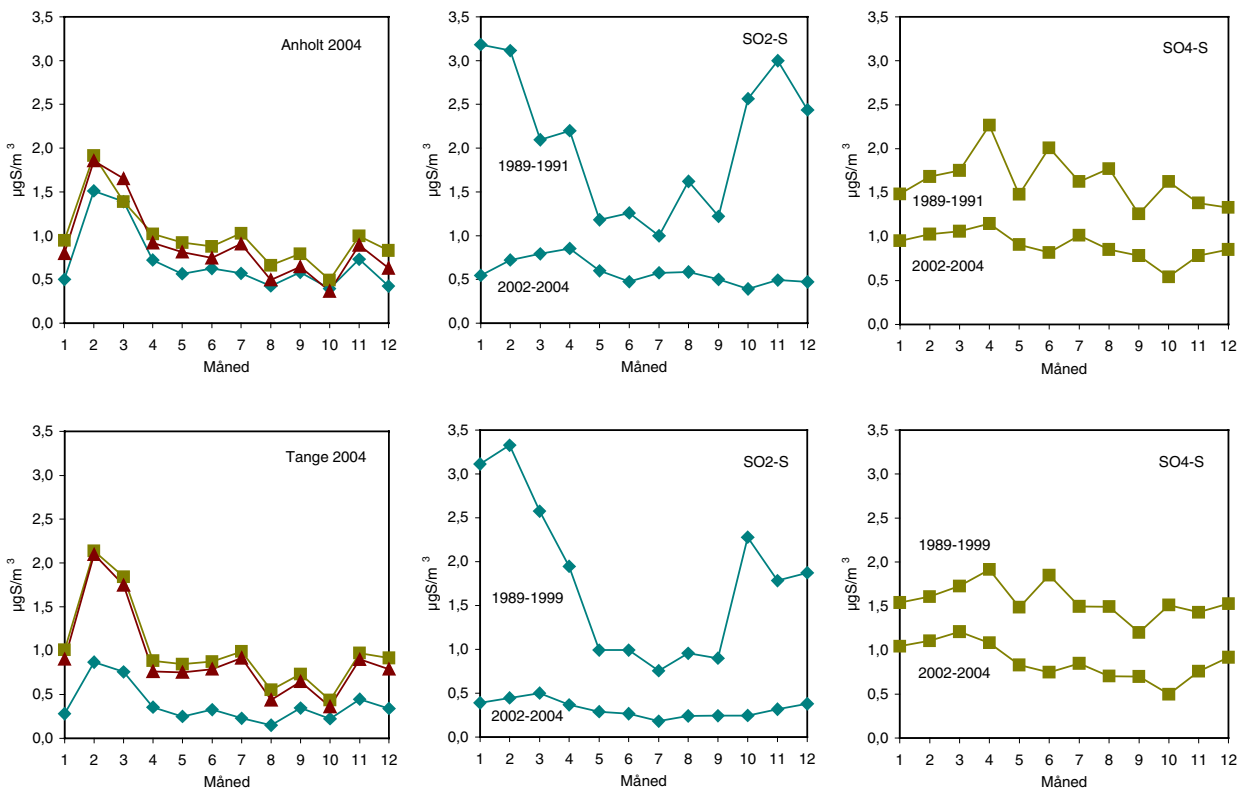
	SO ₂	SO ₄ ²⁻
Anholt	-73 (-60)	-54
Frederiksborg	-91 (-78)	-54
Keldsnor	-83 (-66)	-50
Lindet	-101 (-85)	-65
Tange	-105 (-88)	-62
Ulborg	-101 (-89)	-66

Svovlforbindelsernes variationen over året er i Figur 4.5 illustreret med resultaterne fra Anholt og Tange. Generelt gælder, at sæsonvariationen er et resultat af variation i emissionerne, kemisk omsætning af forbindelserne i atmosfæren, deposition, og meteorologiske forhold, hvor navnlig sæsonvariation i grænselagshøjde og transport af luft fra områder med høj luftforurening spiller en vigtig rolle.

For begge målestationer ses for år 2004 en del variation mellem månedsmiddelværdierne med høje koncentrationer både forår og efterår, samt en korrelation mellem koncentrationerne af svovldioxid og partikulært bundet sulfat.

For kvælstofforbindelserne blev målingerne for år 2004 sammenlignet med gennemsnitlige månedsmiddelkoncentrationer for perioden 1989-2004 (Figur 2.5). Imidlertid er der sket en meget betydelig reduktion af svovlkoncentrationerne i denne periode. Derfor er månedsmiddelkoncentrationer beregnet for en treårig periode fra 1989-1991 og fra 2002-2004 (Figur 4.5). For svovldioxid er der en tydelig sæsonvariation for gennemsnitlig månedsmiddel over perioden 1989-1991 med de højeste koncentrationer i vinterhalvåret. Dette hænger sammen med, at svovldioxid primært emitteres i forbindelse med forbrændingsprocesser, og at behovet for energi og opvarmning er størst om vinteren.

Sæsonvariationerne i emissionerne forstærkes af kortere levetid af svovldioxid i sommerhalvåret end i vinterhalvåret, samt lavere grænselagshøjder i vinterhalvåret, som fører til højere koncentrationer sammenlignet med sommerhalvåret med højere grænselagshøjder. De gennemsnitlige månedsmiddelkoncentrationer for perioden 2002-2004 ligger betydeligt under værdierne for 1989-1991. Det er navnlig koncentrationerne i vinterhalvåret, som er faldet kraftigt, så der ikke længere ses en markant sæsonvariation for svovldioxid. For partikulært bundet sulfat ses ingen markant sæsonvariation.



Figur 4.5 Månedsmiddelkoncentrationer af svovldioxid (◆), partikulært bundet sulfat (■) og NSS-S (▲) målt på målestationerne Anholt (øverst) og Tange (nederst) i 2004 og som gennemsnit af perioden 1989-1991 og 2002-2004. NSS-S vises kun for 2004.

Bestemmelse af tørdeposition

For år 2004 er tørdepositionen estimeret ud fra de målte koncentrationer og tørdepositionshastigheder beregnet ud fra aktuelle meteorologiske forhold, viden om de forskellige svovlforbindelsers evne til at tørdeponere (d.v.s. fysiske og kemiske egenskaber) og forholdene ved målestationen (d.v.s. karakter af overfladen). Tørdepositionen beregnes som døgnmiddelværdier ved hjælp af et tørdepositionsmodul (se *Ellermann et al., 1996*), men præsenteres i det følgende udelukkende som måneds- og årsmiddelværdier. Da den maksimale tidsopløsning er et døgn er det vurderet, at meteorologiske data fra Ulborg (målinger foretaget af Forskningscenter Risø) er repræsentative for alle målestationerne.

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

Niveauer af tørdepositionen

Årsmiddelværdier for tørdepositionen til en gennemsnitlig landoverflade ligger på 80-197 kgS/km^2 (Tabel 4.4). Tørdepositionen af partikulært bundet sulfat udgør under en tredjedel af den årlige tørdeposition og er praktisk taget ens på de seks målestationer. For svovldioxid varierer tørdepositionen svarende til den geografiske variation i koncentrationen. Endvidere ses, at tørdepositionen til vandoverfla-

den ved Tange er ca. en tredjedel lavere end til den gennemsnitlige landoverflade.

Sæsonvariationen

Månedsmiddelværdier for tørdepositionen af svovlforbindelserne er for Anholt, Keldsnor og Tange angivet i Tabel 4.5. For svovlforbindelserne ses for år 2004 samme variation i månedsmiddelværdierne af tørdepositionen, som for månedsmiddelkoncentrationerne.

Tabel 4.4 Tørdeposition af svovlforbindelser i år 2004 beregnet til gennemsnitlig landoverflade (lav plantevækst) ved de seks hovedstationer og til vandoverflade ved sø ved Tange.

	SO ₂ kgS/km ²	SO ₄ kgS/km ²	Samlet S kgS/km ²
Landoverflade			
Anholt	146	33	179
Frederiksborg	92	30	122
Keldsnor	162	36	197
Lindet	110	34	144
Tange	77	29	106
Ulborg	55	26	80
Vandoverflade			
Tange	66	11	77

Tabel 4.5 Månedsmiddelværdier for år 2004 for tørdeposition til gennemsnitlig landoverflade (lav plantevækst) ved målestationerne Anholt, Tange og Ulborg. Den årlige deposition er beregnet på basis af døgnmiddelværdier (dette er årsag til de små forskelle mellem sum af månedsmiddelværdierne og den årlige deposition).

	Anholt		Tange		Ulborg	
	SO ₂ -S kgS/km ²	SO ₄ -S kgS/km ²	SO ₂ -S kgS/km ²	SO ₄ -S kgS/km ²	SO ₂ -S kgS/km ²	SO ₄ -S kgS/km ²
Januar	18	3	14	4	5	2
Februar	9	2	5	2	3	2
Marts	13	3	10	3	8	2
April	23	4	9	3	5	2
Maj	13	3	6	3	4	2
Juni	9	3	4	2	3	1
Juli	10	3	3	2		
August	13	3	6	2	4	2
September	10	2	4	2	5	2
Oktober	13	2	9	2	7	2
November	7	2	5	2		
December	8	3	4	2	3	3
Årligt	146	33	77	29	55	26

4.3 Samlet deposition ved målestationerne

Samlet deposition

Den samlede deposition af svovlforbindelser til landoverflader ved de seks målestationer lå i år 2004 på 445-771 kgS/km², hvilket ligger ca. 10% højere end i 2003. Våddepositionen udgør 66-87% og den største deposition af svovlforbindelser ses ved Lindet med en tydelig påvirkning af sulfat fra Nordsøen. Af den samlede svovldeposition udgøres 74-90% af svovl af primært antropogen oprindelse, mens resten kan relateres til sulfat fra havet. Når der korrigeres for bidraget af sulfat fra havsalt ses mindre forskel mellem deposition af svovlforbindelser på målestationerne (373-494 kgS/km²). Endvidere er der kun meget lille forskel på depositionen til en land- og en vandoverflade (sø) ved målestationen ved Tange, grundet det store bidrag fra våddepositionen. Tilsvarende vil formentligt gælde for andre dele af landet.

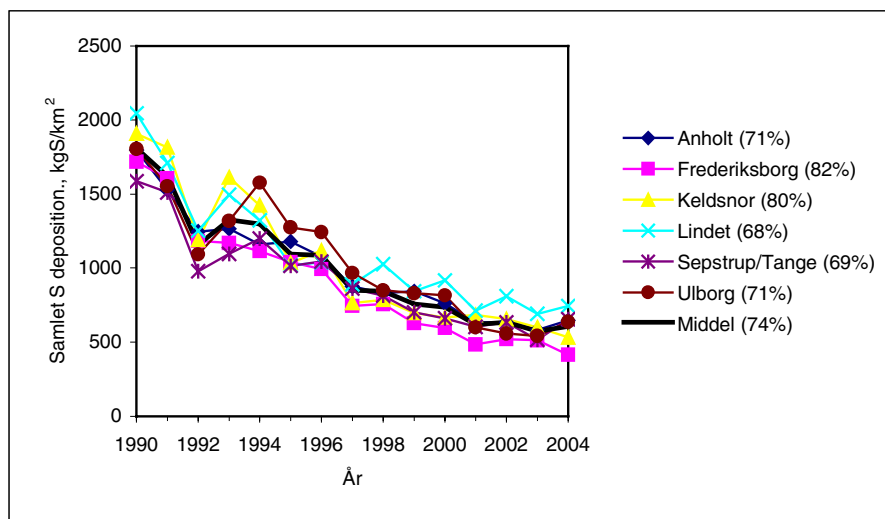
Tabel 4.6 Tørdeposition, våddeposition og samlet deposition af svovlforbindelser til gennemsnitlig landoverflade ved målestationerne ved de seks hovedstationer. Endvidere vises den samlede deposition af NSS-S og våddepositionens andel af den samlede deposition. For Tange er våddepositionen baseret på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

	Tør- deposition kgS/km ²	Våd- deposition kgS/km ²	Samlet deposition kgS/km ²	Samlet NSS-S kgS/km ²	Våd- dep.-andel %
Landoverflade					
Anholt	179	468	647	441	72
Frederiksborg	122	323	445	387	73
Keldsnor	197	379	576	474	66
Lindet	144	627	771	494	81
Tange	106	556	662	478	84
Ulborg	80	558	638	373	87
Vandoverflade					
Tange	77	556	633	449	88

Udviklingstendenser - land

Udviklingenstendenserne for den samlede svovldeposition til landområderne vises i Figur 4.6, og som det fremgår er der set et betydeligt fald i den samlede deposition ved alle målestationer. Faldet i svovldepositionen er statistisksignifikant ved alle hovedstationerne med signifikans niveau på 1%. Gennemsnitligt er svovldepositionen faldet signifikant med ca. 74% i perioden 1990-2004.

Figur 4.6 Udviklingstendenser for den samlede svovldeposition til landområder. Parenteser i figurforklaringen angiver det procentvise fald i perioden 1990-2004 beregnet ved lineær regression og med udgangspunkt i beregnede værdier for 1990. Signifikansniveauer er beregnet på basis af T-test (Woodward *et al.* 1993). Alle værdier er signifikante med signifikansniveau på 1%. Enkelte manglende delresultater er skønnet f.eks. på basis af sammenligning med andre målestationer.



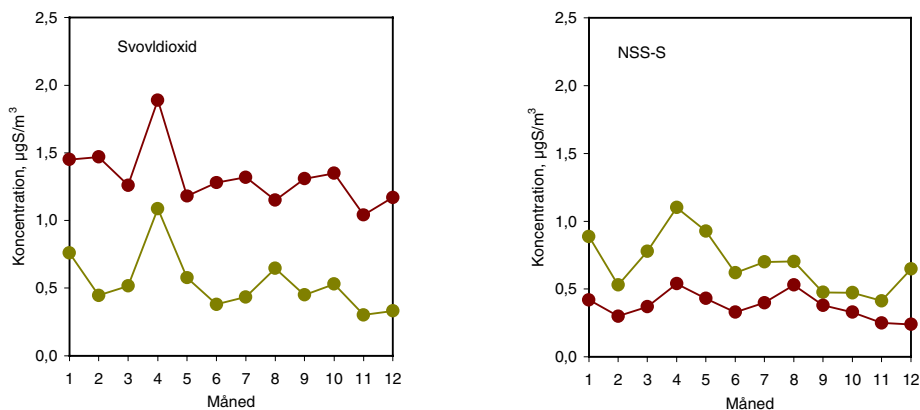
4.4 Modelberegninger og sammenligning med måleresultater

Sammenligning med målinger

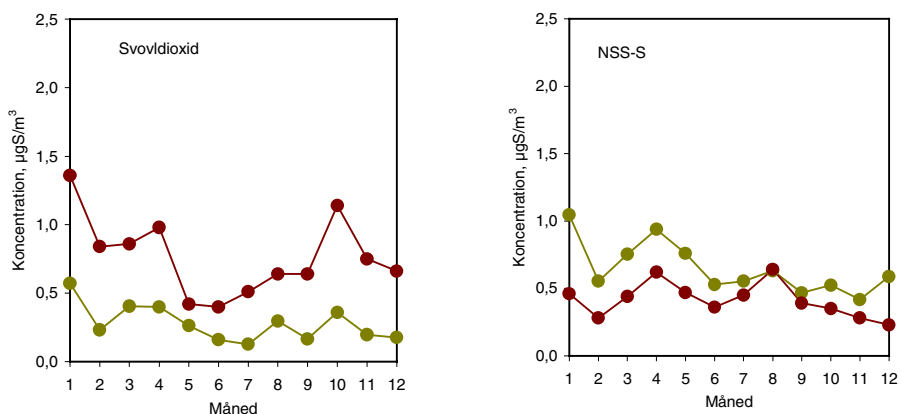
Beregningerne for år 2004 er foretaget med en ny og forbedret regionalskalamodel kaldet DEHM (se diskussionen). Ved beregningerne for år 2004 er der anvendt emissionsdata for 2003 for danske emissioner og for 2002 for emissioner fra øvrige europæiske lande (hvilket er de nyeste tilgængelige data). De meteorologiske input data for år 2004 er beregnet med MM5, der er en af de meteorologiske modeller, som indgår i DMU-ATMI's THOR system (Brandt *et al.*, 2000; Grell *et al.*, 1995; www.Thor.DMU.dk).

Koncentrationerne af sulfat (non sea salt sulfat) er generelt underestimeret af modellen set i forhold til målingerne. Tilgængæld kan der ses en overestimering af koncentrationen af svovldioxid, hvor modellen i middel overestimerer koncentrationerne med ca. en faktor to i forhold til målingerne. Den beregnede våddeposition af sulfat (Figur 4.9) ligger generelt over resultatet fra målingerne; i middel ligger modelberegningerne ca. 33% over målingerne.

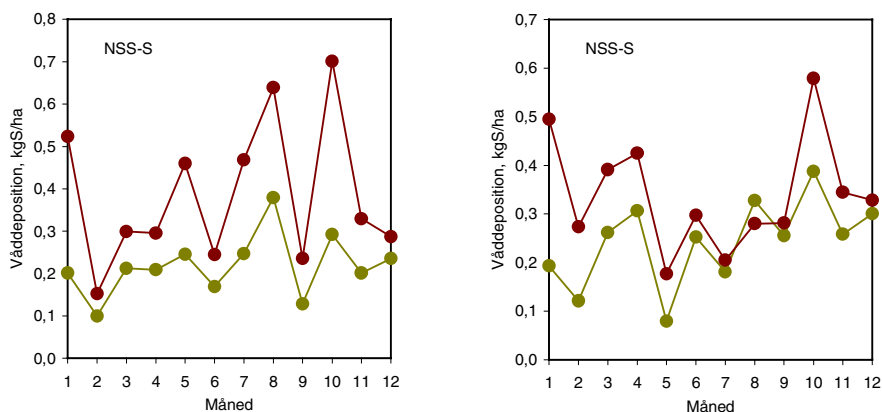
Figur 4.7 Sammenligning af målte (●) og beregnede (●) månedsmiddelkoncentrationer af SO₂ og non sea salt sulfat (NSS-S) ved målestationen på Anholt i 2004.



Figur 4.8 Sammenligning af målte (●) og beregnede (●) månedsmiddelkoncentrationer af SO₂ og non sea salt sulfat (NSS-S) ved målestationen på Tange i 2004.



Figur 4.9 Sammenligning af målt (●) og beregnet (●) månedsmiddelvåddeposition af SO₄²⁻ for målestationerne på Anholt (til venstre) og Ulborg (til højre) i 2004.



4.5 Deposition til landområder

Landområder

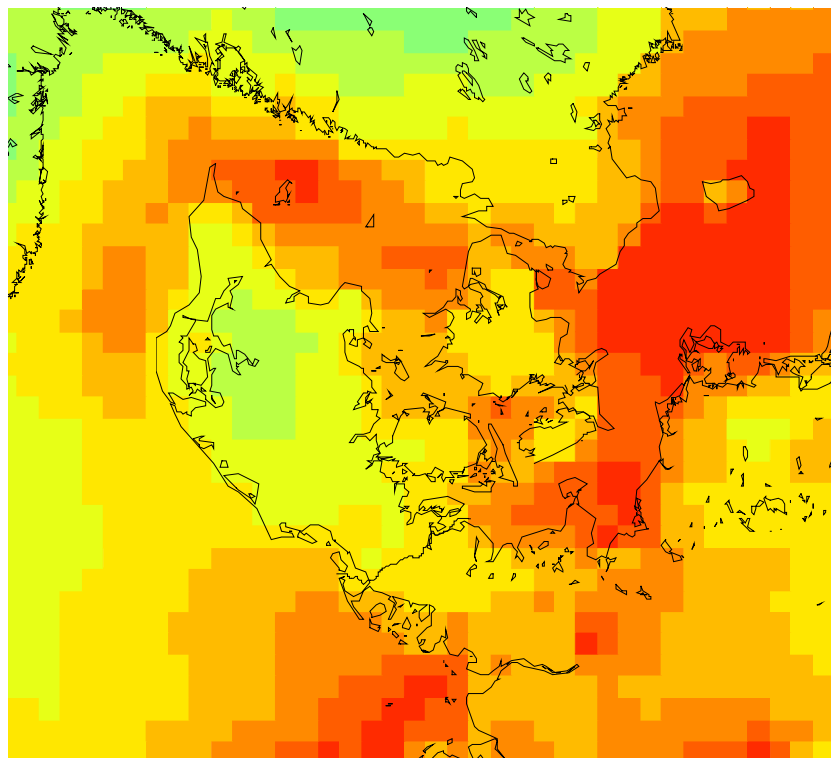
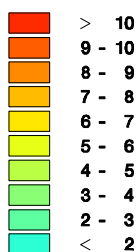
Den samlede antropogene svovldeposition til danske landområder er beregnet til ca. 26.000 tons S (Tabel 4.8). Depositionen domineres af våddeposition af sulfat og det er baggrunden for den meget jævne fordeling over landet (mellem 5 og 8 kgS/ha). Bidraget fra danske kilder er i dag ca. 18% af den samlede deposition til danske landområder.

Tabel 4.8 Svovldeposition i 2004 til danske landområder opdelt efter amter.

	Tør- deposition [kton S]	Våd- deposition [kton S]	Total deposition [kton S]	Deposition per areal [kgS/ha]	Areal [km ²]	Andel fra Danske kilder [%]
Københavns Kommune	0,03	0,04	0,08	8	89	40
Frederiksberg Kommune	0,00	0,00	0,01	7	9	34
Københavns Amt	0,1	0,3	0,4	7	529	35
Frederiksborg Amt	0,4	0,6	1,0	7	1346	31
Roskilde Amt	0,2	0,4	0,6	7	893	26
Vestsjællands Amt	0,6	1,4	2,0	7	2963	25
Storstrøms Amt	0,9	1,6	2,4	7	3397	16
Bornholms Regionskommune	0,2	0,3	0,5	8	589	13
Fyns Amt	0,7	1,7	2,3	7	3482	16
Sønderjyllands Amt	0,5	1,8	2,3	6	3858	10
Ribe Amt	0,4	1,4	1,7	6	3130	10
Vejle Amt	0,4	1,3	1,7	5	3086	15
Ringkøbing Amt	0,6	1,9	2,5	5	4755	12
Århus Amt	0,7	1,9	2,6	6	4547	19
Viborg Amt	0,5	1,6	2,1	5	4102	14
Nordjyllands Amt	1,1	2,4	3,6	6	6150	23
Alle danske landområder	7	19	26	6	42924	18

Geografisk fordeling

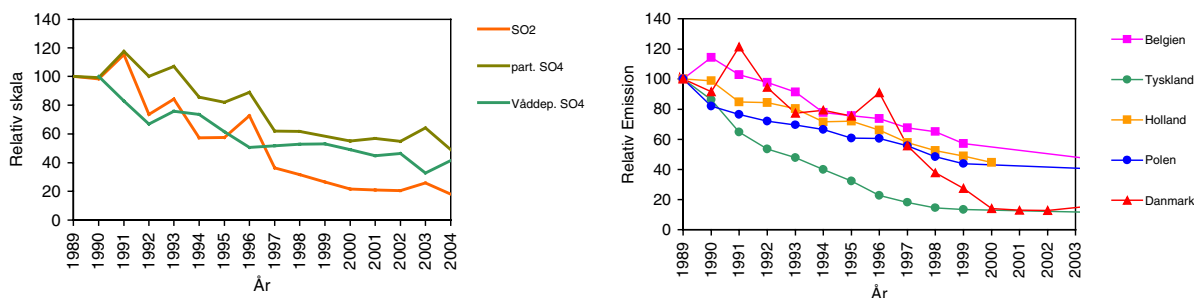
Figur 4.10 viser fordelingen af den beregnede samlede svovldeposition til danske landområder i 2004. Generelt ses ikke særlig stor forskel mellem depositionen til de forskellige dele af landet. Mest markant er den store deposition til de danske farvandsområder, hvilket bl.a. skyldes indflydelse fra skibstrafikkens emissioner.



Figur 4.10 Den samlede deposition af svovlforbindelser beregnet med DEHM for 2004. Depositionen angiver en middelværdi for felterne; for felter med både vand- og landoverflade vises altså en middeldeposition for de to typer af overflade. Depositionen er givet i kg S/ha. Gitterfelterne er på 16,67 km x 16,67 km. Den høje deposition på visse farvandsområder, fx Kattegat, skyldes bl.a. skibstrafik.

4.6 Diskussion og konklusion

<i>Svovl deposition til danske landområder</i>	Beregningerne med den nye model viser, at den samlede antropogene svovldeposition til Danske landområder i år 2004 var ca. 26.000 tons S. Resultatet fra beregningerne med den nye model er derfor i god overensstemmelse med den tidligere skønnede deposition på 20.000 tons S for år 2003. Grundet de store usikkerheder, som der hidtil har været på modelberegning af svovldepositionen er det ikke muligt at vurdere ændringer i deposition fra 2003 til 2004, men baseret på målingerne ved målestationerne vurderes, at depositionen i 2004 var lidt større end i 2003. Tallet for den samlede deposition kan sammenlignes med de danske atmosfæriske svovlemissioner på 15.500 tons S (<i>Illerup, 2005</i>).
<i>Anthropogene kilder</i>	Kilderne til svovldepositionen er primært forbrændingsprocesser (kraftværker, biler, industri oliefyr m.m).
<i>Naturlige kilder</i>	Af de naturlige kilder til depositionen er sulfat fra havsprøjt langt den vigtigste. For den vestlige del af Danmark udgør bidraget fra havsalt ca. 27-41%, mens den for den østlige del af Danmark kun udgør omkring 10%. Denne geografiske fordeling afspejler afstanden til Nordsøen. Derudover forventes dimethylsulfid at bidrage med omkring 5-10% af depositionen, hvilket er baseret på målinger af methansulfonsyre i partikler i Danmark (<i>Granby et al. 1994</i>).
<i>Langtransport</i>	Størstedelen af depositionen udgøres af våddeposition af svovl, som bliver langtransporteret til Danmark fra industriområderne i bl.a. Tyskland, Holland og Belgien, hvor svovlemissionerne er betydelige. Af DEHM-beregningerne fremgår således, at de danske kilder kun bidrager med ca. 18% af den samlede deposition. Den nye model giver en større andel fra danske kilder end den gamle model (ca. 5%). Da den nye model giver bedre resultater (se <i>Ellermann et al., 2005</i>) vurderes at et bidrag på 18% bedst afspejler de reelle forhold.
<i>Udviklingstendenser</i>	På alle målestationerne målt der i perioden 1989-2004 en stor og statistisk signifikant reduktion af våddeposition og koncentrationer af svovlforbindelser. Reduktionerne er af samme størrelsesorden på alle målestationerne, og det vurderes derfor, at reduktionerne gælder generelt for hele Danmark. Da både koncentrationerne, og dermed tørdepositionen, og våddepositionen er faldet markant vurderes, at den samlede deposition af svovlforbindelser ligeledes er reduceret markant. Beregninger af den samlede deposition ved hovedstationerne viser da også et statistisk signifikant fald på ca. 74% i perioden 1990-2004.
<i>Reduktioner i emissionerne</i>	Årsagen til de store reduktioner er uden tvivl de store fald i emissionerne af svovldioxid i Danmark og den nordlige del af det europæiske kontinent. Figur 4.11 viser dels relativt fald i målt våddeposition og koncentration af svovlforbindelserne og dels relativt fald i emissionerne. Faldet i målingerne svarer til reduktionerne i emissionerne. Endvidere har faldet i navnlig de tyske emissioner, der er de absolut største, været meget stort. Dette kan forklare, at det største fald i målingerne af svovlforbindelserne ses ved Keldsnor.



Figur 4.11 Relative ændringer i våddeposition eller koncentration (venstre) og relative ændringer i udvalgte landes samlede emissioner af svovldioxid (højre) (EMEP 2005, Illerup et al., 2005). Våddepositioner og koncentrationer er gennemsnit for alle målestationer. Bemærk at gennemsnit for målingerne ikke er statistisk repræsentative, idet der for nogle år mangler data fra en eller flere målestationer.

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

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

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

Usikkerheden på den samlede svovldeposition er estimeret under den antagelse, at usikkerhederne på tør- og våddepositionen kan opfattes, som tilfældige usikkerheder og at varianserne derfor kan adderes. Usikkerheden på de samlede depositioner til landoverflader er estimeret til $14\text{-}28\%$; størst for de målestationer, hvor tørdepositionen spiller en stor rolle. Bemærk, at disse vurderinger af usikkerhederne er foreløbige; en grundigere gennemgang vil blive foretaget snarligt i forbindelse med akkrediteringsarbejdet, hvor DANAK har igangsat implementering af usikkerhedsbudgetter i forbindelse med alle akkrediterede målinger.

Sammenligning mellem måleresultaterne og modelberegninger

Ligesom for kvælstof er der foretaget en sammenligning mellem målt og modelberegnet deposition til landoverflader (Tabel 4.8). Resultaterne viser, at modellens resultater ligger fint i overensstemmelse med tørdeposition bestemt ud fra målte koncentrationer. Tilgængelig ses en generel overestimering af våddepositionen; i middel med 35% .

Table 4.8 Sammenligning mellem målt og modelberegnet svovldeposition til målestationerne (landoverflader) i 2004. Endvidere angives våddepositionsandelen bestemt ud fra målinger og modelberegninger. Enhed for depositionerne er kgS/km². For målingerne angives våddeposition af NSS-S, da modelberegningerne ikke omfatter sulfat fra havsalt.

	Tørdeposition		Våddeposition		Total deposition		Afv. for total dep.	Våddep. andel	
	målt	model	målt	model	målt	model	%	målt	model
Anholt	179	182	262	463	441	646	-38	59	56
Frederiksborg	122	221	265	485	387	706	-58	69	63
Keldsnor	197	187	276	474	474	661	-33	58	47
Lindet	144	117	350	493	494	610	-21	71	58
Tange	106	105	372	376	478	482	-1	78	55
Ulborg	80	109	292	408	373	517	-32	78	58

Usikkerheder på modelberegningerne.

Overensstemmelsen mellem målinger og modelberegninger med DEHM er betydeligt bedre end for ACDEP. I gennemsnit er forskellen mellem DEHM og målingerne på 30% mens den tilsvarende værdi for ACDEP lå på 50%. Usikkerheden på modelberegningerne vurderes på basis af tallene i tabel 4.8 til 30%. Dette skøn skal imidlertid opfattes som en foreløbigt skøn, idet det kun baseres ud fra resultaterne fra et enkelt år. Ved rapportering i 2006 forventes det derfor, at der kan laves et bedre skøn over usikkerheden på den beregnede svovldeposition.

5 Tungmetaldeposition

Atmosfærisk deposition af tungmetaller bidrager væsentligt til belastningen af såvel det terrestriske som det akvatiske miljø. Tungmetaller er naturligt forekommende i f.eks. jord og sedimenter, mens koncentrationen af tungmetaller i uforurenede vand er meget lav. Atmosfærisk deposition af tungmetaller kan forøge tungmetalindholdet i de øverste jordlag (0-20 cm). Det gælder ikke blot arealer i byer eller i nærheden af industri, men også arealer i baggrundsområder (*Hovmand, 1980*). På lignende måde er den atmosfæriske tungmetaldeposition til vandmiljøet i mange tilfælde betydelig i forhold til bidraget fra andre kilder (*Hovmand 1979; Van den Hout 1994*).

På grund af tungmetallernes evne til at binde sig til organiske partikler og andet suspenderet stof bliver tungmetaller i floder og søer bundfældet ved aflejringen af partikler som søsediment, eller ved partikelsedimentation i havet ud for store flodmundinger og langs kysterne. På det åbne hav bliver den atmosfæriske tilførsel af tungmetaller derfor ofte helt dominerende i forhold til udledninger fra land (*Matschullat 1997*).

5.1 Våddeposition

Bulkdeposition

Den atmosfæriske deposition af tungmetaller måles med bulkopsamlere (tilsvarende som for kvælstof, sulfat m.m. Figur 1.1), hvor tragten er eksponeret for nedfald hele tiden; altså også i perioder, hvor der ikke er nedbør. Der er ikke foretaget målinger til kvantificering af tørdepositionens andel af bulkprøverne.

Tungmetaller af antropogen oprindelse må forventes at være knyttet til partikler på 1 µm eller mindre. For disse partikler vil depositionen til bulk-tragterne være sammenlignelig med den tilsvarende deposition af partikulært svovl, som bidrager med under 10% af våddepositionen (sml. Kapitel 4.6).

Store partikler af især ikke-industriell oprindelse, så som partikler fra havsprøjt, jordstøv samt biogene partikler (pollen o.l.), kan ved tyngdekraftens påvirkning "falde" ned i tragten. Heller ikke denne størrelsesfraktion vil dog bidrage væsentligt til den samlede deposition til tragten. Tungmetalindholdet i disse materialer er lavt og en del af de sværtopløselige stoffer i mineraler vil ikke blive tilgængelige ved opløsning i svag syre.

Månedlig og årlig våddeposition for 8 tungmetaller i 2004 er vist i Tabel 5.1.

Table 5.1 Månedlig og årlig våddeposition af tungmetaller for år 2004. Værdierne er angivet som gennemsnit af målinger fra otte stationer.

Måned	Nedbør mm	Cr µg/m ²	Ni µg/m ²	Cu µg/m ²	Zn µg/m ²	As µg/m ²	Cd µg/m ²	Pb µg/m ²	Fe µg/m ²
1	71	7,9	18	85	450	7,8	2,4	85	1900
2	54*	5,3*	19*	57*	380*	2,7*	1,2*	62*	1000*
3	54	9,5	25	56*	430	7,5	2,4	92	3300
4	46	11,4	19	93	570	10,3	7,4	19	4400
5	25	9,0	16	56	450	8,3	2,2	73	4400
6	72	7,9	20	63	550*	9,5	2,4	58	3800
7	68	7,1	19	84	550	6,9	7,6	53	3100
8	84	9,9	20	75	610	8,8	2,7	67	3600
9	89	6,8	25	50	440	5,8	1,8	44	2600
10	113	6,4	23	50	700	8,7	3,8	94	1900
11	66	5,3	17	36	610	7,6	2,5	55	1100
12	70	8,0	22	61	704	7,9	2,8	85	1500
Årsv.	812	94	243	766	6430	92	39	788	32500

*: Beregnet på grundlag af målinger fra syv stationer.

Estimering af deposition

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

Antallet af målestationer (Tabel 1.1) er for lille til at vurdere forskellen mellem nedfaldet på kystplacerede stationer og stationer placeret længere inde i landet, p.g.a. den tilfældige variation ved opsamling og analyse. Den samlede deposition af tungmetaller (summen af tør- og våddeposition) til de indre danske farvande og landområder kan estimeres ud fra målingerne af våddeposition, og beregning af tørdeposition ud fra målingerne af atmosfærens indhold af partikel-bundet tungmetal. Disse estimater fremgår af tabel 5.2.

Usikkerheden på estimaterne af den samlede deposition vurderes til ± 30-50%. Årsagen til den betydelige usikkerhed er først og fremmest, at de målte tungmetalkoncentrationer, såvel i luft som i nedbør, er lave. Der er derfor en betydelig risiko for kontaminering. En anden årsag til usikkerheden er, at estimaterne baseres på beregning af tørdeposition ud fra målingerne af atmosfærens indhold af partikelbundet tungmetal. Usikkerheden på estimering af tørdepositionen er derfor betydelig (op til ± 80%). Tørdepositionen udgør imidlertid kun en lille del af den samlede deposition (ca. 10% og 20-30% af depositionen til henholdsvis vand og land), således at den store usikkerhed på tørdepositionsbestemmelsen ikke slår fuldt igennem. Endelig "ekstrapoleres" resultaterne fra målestationerne til at dække de danske landområder samt de indre danske farvande, hvilket bidrager til usikkerheden på estimaterne.

Table 5.2 Årlig deposition estimeret fra målinger af bulk-opsamlet våddeposition på otte stationer i Danmark. Endvidere deposition til landområder i Danmark og til de indre danske farvande estimeret på basis af målingerne i 2004. Sidste kolonne viser den antropogene emission af tungmetaller til atmosfæren fra danske kilder i 2003 (DMU, 2005).

Våddeposition	Gennemsnit for målestationerne		Estimeret deposition		Emission
	Deposition til land	Deposition til vand	Landområder (43.000 km ²)	Indre farvande (31.500 km ²)	Danske kilder
	µg/m ²	µg/m ²	tons/år	tons/år	tons
Cr, chrom	111	101	5	3	2,4
Ni, nikkel	307	270	13	8	12,8
Cu, kobber	828	792	36	25	9,3
Zn, zink	6988	6665	300	210	23
As, arsen	113	101	5	3	0,71
Cd, cadmium	48	43	2	1	0,72
Pb, bly	996	875	43	28	6
Fe, jern	35629	33808	1532	1065	-

5.2 Partikelkoncentrationer og tørdeposition

Årsgennemsnit for koncentrationerne i 2004 for 9 tungmetaller er vist i Tabel 5.3. De laveste koncentrationer findes fortrinsvis på Ulborg og Anholt. Målestationen ved Frederiksborg synes at være påvirket af nærheden af København; fx. findes den største koncentration af Cu, som normalt findes i forhøjede koncentrationer i byområder, ved Frederiksborg.

Kilder til tungmetaller

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

Tabel 5.3 Årsgennemsnit for koncentrationerne partikelbundne tungmetaller i luften i 2004. Beregningerne er baseret på 45 til 349 prøver pr. Station. Gennemsnittene er beregnet ud fra et fit til en logaritmisk normalfordeling, hvis mere end 10% af resultaterne er under detektionsgrænsen. Herved opnås en mere præcis vurdering af årsgennemsnittet (*Kemp, 2002*). For dele af året er opsamling på Lindet, Keldsnor og Frederiksborg foretaget med ugeopsamling, hvilket giver en forhøjet usikkerhed for disse stationer.

Enhed: ng/m ³	Lindet	Keldsnor	Tange	Ulborg	Anholt	Frederiksborg	Gennemsnit af stationer
Cr	0.51 [†]	0.4*	0.5*	0.4*	0.4*	0.5*	0.5
Mn	3.8	2.3	4.3	2.2*	2.3	2.8	3.0
Fe	104	71	116	58	57	86	82
Ni	1.7	2.0	1.3	1.0 [†]	2.1	2.0	1.7
Cu	1.8	1.5*	1.9	0.9*	1.1*	2.5	1.6
Zn	17.2	14.1	18.8	9.7	10.6	16.5	14.5
As	0.5 [†]	0.6	0.7	0.3*	0.3 [†]	0.8 [†]	0.5
Cd	0.2*	0.2*	0.3*	0.3*	0.2*	0.3*	0.2
Pb	6.7	6.5	4.9	3.5	4.1	6.9	5.4

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

Tørdeposition

Tørdepositionen ved målestationerne er vurderet på grundlag af de målte koncentrationer og en beregning af depositions-hastigheden med ACDEP modellens tørdepositionsmodul. Beregningerne er foretaget som beskrevet for kvælstofforbindelser (se kap.2.2). I modsætning til både kvælstof- og svovlforbindelserne, hvor tørdepositionen af gasserne er dominerende, er der for de her behandlede tungmetaller tale om stoffer, der kun findes på partikelform.

En vigtig parameter for beregningen er partikelstørrelsesfordelingen for de partikler, som de enkelte stoffer findes i. Det kan antages at størsteparten af den antropogene emission af tungmetaller skyldes forbrændingsprocesser, hvor partikelstørrelsen typisk er mellem 0,1 og 1 µm. Partikler fra mekaniske processer, som ofte er større, deponerer hurtigere end de små partikler. Da tungmetaller i atmosfæren i Danmark for størstedelen stammer fra kilder udenfor Danmark vil partikelstørrelsesfordelingen være forskudt mod mindre partikler. Det er ved beregningerne antaget at partikelstørrelsen er 0,8 µm.

Partikelaf-sætningen er meget afhængig af depositions-overfladens beskaffenhed. Det er således beregnet, at depositions-hastigheden over hav i gennemsnit er 0,05 cm/sek. og over land er 0,12 cm/sek.

Beregningerne viser at tørdepositionen til hav svarer til ca. 10% eller mindre af våddepositionen. Tørdeposition over land er pga. overfladens beskaffenhed 2-3 gange større end tørdepositionen til hav. Hav udgør en betydeligt "glattere" overflade end det man finder over land, og dette har stor betydning for turbulensen og dermed stoftransporten til overfladerne.

5.3 Udviklingen i den atmosfæriske deposition

Emissioner og variabilitet

Variationen i depositionen fra år til år af et givent tungmetal afhænger af flere faktorer. For det første af de aktuelle emissioner fra de kildeområder, der via den atmosfæriske transport, bidrager med tungmetalledfald over Danmark. Denne emission har givetvis været for nedadgående de sidste 10 år. Oplysningerne om tungmetalemision i Europa er imidlertid meget upræcise. En undtagelse er bly, hvor man kender den største kilde, der er forbruget af bly i benzin.

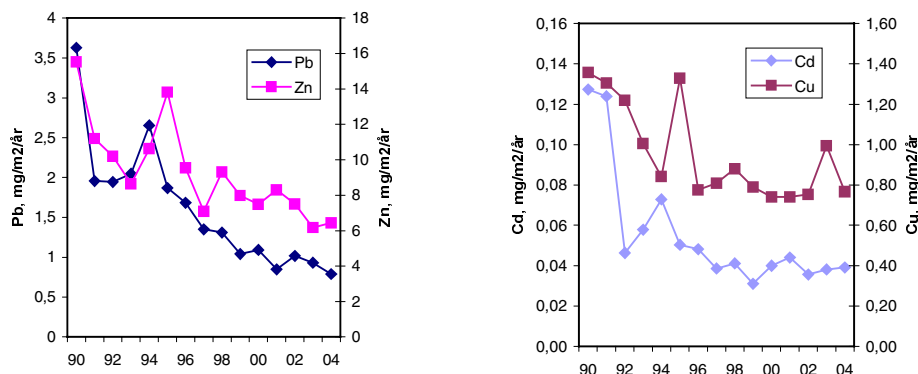
En anden faktor, der medvirker til at depositionen varierer fra år til år, er den aktuelle meteorologi. Selv om Danmark ligger i vestenvindsbæltet, er der en variation i vindmønstre fra måned til måned og fra år til år. De nævnte to faktorer har både indflydelse på variationen i partikkelkoncentrationer og i deposition. Men for våddeposition er der yderligere faktorer, der påvirker variationen. Disse er mængden af nedbør, antallet af byger, nedbørsintensiteten samt i hvilket omfang transport af luftmasser med høje koncentrationer af partikler falder sammen med regnepisoder. Af disse grunde ser man ofte en større variation fra år til år i våddeposition end i den gennemsnitlige koncentration af partikelbundet tungmetal.

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

Udviklingstendens

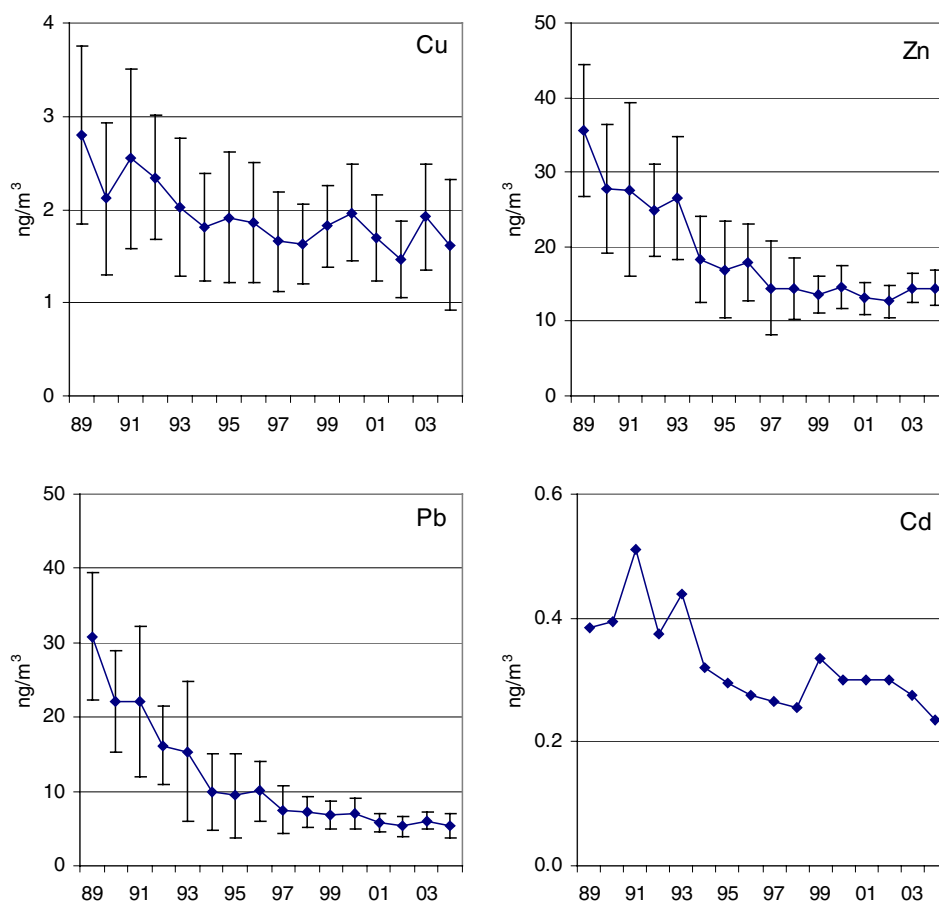
Tungmetaldepositionen (målt som bulkdeposition) gengivet i Figur 5.1 viser en nedgang i depositionen af Zn, Pb, Cu og Cd for perioden 1990-2003. Den største nedgang, ca. en faktor 3, ses for Pb og Cd; en noget mindre nedgang ses for Zn og Cu. Inden for de seneste år ses dog en tendens til en stagnation i udviklingstendensen i våddepositionen af Cd og Cu.

Figur 5.1 Tidsudvikling i våddeposition over en 15 årig periode af Zn og Pb (venstre figur) og Cu og Cd (højre figur). Figuren viser gennemsnit for alle målestationerne. Enhed er mg metal per m² per år, hvilket svarer til kg/km² pr. år.



Udviklingen i koncentrationen af partikulært bundet tungmetal er vist i Figur 5.2 for metallerne Cu, Zn, Pb og Cd. Det tydeligste fald ses for metallerne Pb og Zn. Usikkerhedslinierne angiver variationen mellem resultaterne for de forskellige målestationer. Denne variation skyldes navnlig geografiske forskelle i koncentrationerne i partikulært bundet tungmetal. Ligesom for våddepositionen ses en tendens til, at der er en stagnation i udviklingstendensen inden for den seneste årrække.

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



5.4 Diskussion

Den atmosfæriske tungmetaldeposition (målt som bulk deposition) og den atmosfæriske koncentration af partikelbundet tungmetal har været målt gennem en årrække på de danske målestationer. Resultater fra 2004 viser mængder og koncentrationer, der ikke adskiller sig væsentligt fra de seneste par år. Over en tiårig periode er der sket en reduktion både i atmosfærens indhold af tungmetaller og i depositionen. Den største reduktion er sket for bly.

Våd- og tørdeposition

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

Udledning fra landbaserede kilder

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

Kildebidrag

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

Udvikling for kildebidrag

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

Tabel 5.4 Udviklingstendens for koncentrationer i luft og deposition af tungmetaller sammenlignet med udviklingstendens for emissioner i Vest- og Østeuropa samt Danmark. Alle værdier er normeret til 100 i 1990. De målte værdier repræsenterer middelværdier over en treårsperiode omkring de angivne årstal. Herved udjævnes den variation som skyldes år til år variationen i meteorologiske forhold. (Da emissionsopgørelserne i flere tilfælde er opdateret og suppleret siden sidste år er der enkelte afvigelser i forhold til sidste rapport).

År	Cu				Zn				Cd				Pb			
	1990	1995	1999	2002	1990	1995	1999	2002	1990	1995	1999	2002	1990	1995	1999	2002
Luft	100	75	72	36	100	59	47	44	100	69	69	68	100	36	26	23
Nedbør	100	73	60	62	100	85	62	55	100	46	30	31	100	74	41	33
Emission																
Vesteuropa	100	84	69	62	100	78	65	63	100	69	46	43	100	40	18	7
Østeuropa	100	72	62	59	100	80	76	58	100	87	64	56	100	45	32	25
Danmark	100	97	94	92	100	70	64	71	100	84	62	64	100	14	6	5
Østeuropa																

Emissionsværdierne for Cu og Zn er de officielle nationale værdier for den antropogene emission indsamlet af EMEP's MSC-W (Meteorological Synthesizing Center- West) (*Vestreng og Klein, 2002*). Der er kun medtaget resultater til og med 2001/2002. Vesteuropa omfatter summen af emissioner fra Belgien, Danmark, Frankrig, Luxembourg, Holland, Sverige, Schweiz, og Storbritannien, mens Østeuropa omfatter Hvide Rusland, Tjekkiet, Ungarn, Polen og Slovakiet. Selv om nogle af disse lande antagelig ikke bidrager væsentligt til tungmetalfurening i Danmark, er de alligevel medregnet, da de medvirker til at tegne "typiske" profiler for de to regioner.

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

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

Referencer

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

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

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

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

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

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

DMU 2005: <http://www.dmu.dk/Luft/> (juli, 2005)

Ellermann, T., Andersen, H. V., Monies, C., Kemp, K., Bossi, R., Bügel Mogensen, B., Løfstrøm, P., Christensen, J., Frohn, L. M., 2005: Atmosfærisk deposition 2004. NOVANA. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde, 76 s. – Faglig rapport fra DMU, nr. 555. <http://faglige-rapporter.dmu.dk>.

Ellermann, T., Hertel, O., Skjøth, C. A., Kemp, K., Monies, C. 2004: Atmosfærisk deposition 2003. NOVA 2003. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde, 47 s. – Faglig rapport fra DMU, nr. 519.

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

EMEP 2005: UNECE/EMEP activity data and emission database. WebDab 2005. <http://webdap.emep.int> (Januar, 2005).

Fyns Amt 2005: Atmosfærisk nedfald 2004. Vandmiljøovervågning. – Odense: Fyns Amt, Miljø- og Arealafdelingen. 39 s.

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

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

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

Grell, G.A., J. Dudhia, and D.R. Stauffer. 1995: A description of the fifth-generation Penn state/NCAR Mesoscale Model (MM5). NCAR/TN-398+STR. NCAR Technical Note. Mesoscale and Microscale Meteorological Division. National Center for Atmospheric Research. Boulder, CO, 122

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

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

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

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

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

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

Illerup, J.B., Nielsen, M., Winther, M., Mikkelsen, M.H., Hoffmann, L., Gyldenkerne, S. & Fauser, P., 2005 : Annual Danish Emission Inventory Report to UNECE. Inventories from the base year of the protocols to year 2003. Reported to the UNECE LRTAP Convention May 2005.

http://cdr.eionet.eu.int/dk/Air_Emission_Inventories/Submission_EMEP_UNECE/envqkknbq/Danish_Annual_Emissions_Inventory_report_to_UNECE_Chapter_1-7.doc

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

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

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

Kemp, K., Ellermann, T., Palmgren, F., Wåhlin, P., Berkowicz, R. & Brandt, J. 2005: The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual Summary for 2004. National Environmental Research Institute, Roskilde Denmark 66 p. - NERI Technical report No. 544.

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

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

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

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

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

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

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

Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser – DMU – er en forskningsinstitution i Miljøministeriet.
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
Personale- og Økonomisekretariat
Forsknings-, Overvågnings- og Rådgivningssekretariat
Afd. for Systemanalyse
Afd. for Atmosfærisk Miljø
Afd. for Marin Økologi
Afd. for Miljøkemi og Mikrobiologi
Afd. for Arktisk Miljø*

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

*Forsknings-, Overvågnings- og Rådgivningssekretariat
Afd. for Marin Økologi
Afd. for Terrestrisk Økologi
Afd. for Ferskvandsøkologi*

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

Afd. for Vildtbiologi og Biodiversitet

Publikationer:

DMU udgiver populærfaglige bøger ("MiljøBiblioteket"), faglige rapporter, tekniske anvisninger samt årsrapporter.
Et katalog over DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter er tilgængeligt via World Wide Web.
I årsrapporten findes en oversigt over det pågældende års publikationer.

Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

2004

- Nr. 513: Marine områder 2003 - Miljøtilstand og udvikling. NOVA 2003. Af Ærtebjerg, G. et al. 121 s. (elektronisk)
- Nr. 514: Landovervågningsoplande 2003. NOVA 2003. Af Grant, R. et al. 118 s. (elektronisk)
- Nr. 515: Søer 2003. NOVA 2003. Af Jensen, J.P. et al. 85 s. (elektronisk)
- Nr. 516: Vandløb 2003. NOVA 2003. Af Bøgestrand, J. (red.) 54 s. (elektronisk)
- Nr. 517: Vandmiljø 2004. Tilstand og udvikling - faglig sammenfatning. Af Andersen, J.M. et al. 100,00 kr.
- Nr. 518: Overvågning af vandmiljøplan II - Vådområder. Af Hoffmann, C.C. et al. 2005. 103 s. (elektronisk)
- Nr. 519: Atmosfærisk deposition 2003. NOVA 2003. Af Ellermann, T. et al. 45 s. (elektronisk)
- Nr. 520: Atmosfærisk deposition. Driftsrapport for luftforurening i 2003. Af Ellermann, T. et al. 78 s. (elektronisk)
- Nr. 521: Udvikling og afprøvning af metoder til indsamling af flora og fauna på småstenede hårbunds-habitater. Af Dahl, K. et al. 85 s. (elektronisk)
- Nr. 522: Luftkvalitet langs motorveje. Målekampagne og modelberegninger. Af Jensen, S.S. et al. 67 s. (elektronisk)
- Nr. 523: ExternE transport methodology for external cost evaluation of air pollution. Estimation of Danish exposure factors. By Jensen, S.S. et al. 44 pp. (electronic)
- Nr. 524: Råstofaktiviteter og natur- og miljøhensyn i Grønland. Af Boertmann, D. 2005. 101 s. (elektronisk)
- Nr. 525: Screening of "new" contaminants in the marine environment of Greenland and the Faroe Islands. By Vorkamp, K. et al. 97 pp. (electronic)

2005

- Nr. 526: Effekter af fiskeri på stenrevs algevegetation. Et pilotprojekt på Store Middelgrund i Kattegat. Af Dahl, K. 16 s. (elektronisk)
- Nr. 527: The impact on skylark numbers of reductions in pesticide usage in Denmark. Predictions using a landscape-scale individual-based model. By Topping, C.J. 33 pp. (electronic)
- Nr. 528: Vitamins and minerals in the traditional Greenland diet. By Andersen, S.M. 43 pp. (electronic)
- Nr. 529: Mejlgrund og lillegrund. En undersøgelse af biologisk diversitet på et lavvandet område med stenrev i Samsø Bælt. Af Dahl, K., Lundsteen, S. & Tendal, O.S. 87 s. (elektronisk)
- Nr. 530: Eksempler på økologisk klassificering af kystvande. Vandrammedirektiv-projekt, Fase IIIa. Af Andersen, J.H. et al. 48 s. (elektronisk)
- Nr. 531: Restaurering af Skjern Å. Sammenfatning af overvågningsresultater fra 1999-2003. Af Andersen, J.M. (red.). 94 s.
- Nr. 532: NOVANA. Nation-wide Monitoring and Assessment Programme for the Aquatic and Terrestrial Environments. Programme Description - Part 1. By Svendsen, L.M. & Norup, B. (eds.). 53 pp., 60,00 DKK.
- Nr. 533: Fate of mercury in the Arctic (FOMA). Sub-project atmosphere. By Skov, H. et al. 55 pp. (electronic)
- Nr. 534: Control of pesticides 2003. Chemical Substances and Chemical Preparations. By Krongaard, T., Petersen, K.T. & Christoffersen, C. 32 pp. (electronic)
- Nr. 535: Redskaber til vurdering af miljø- og naturkvalitet i de danske farvande. Typeinddeling, udvalgte indikatorer og eksempler på klassifikation. Af Dahl, K. (red.) et al. 158 s. (elektronisk)
- Nr. 536: Aromatiske kulbrinter i produceret vand fra offshore olie- og gasindustrien. Test af prøvetagningsstrategi. Af Hansen, A.B. 41 s. (elektronisk)
- Nr. 538: Tungmetaller i tang og musling ved Ivituut 2004. Johansen, P. & Asmund, G. 27 s. (elektronisk)
- Nr. 539: Anvendelse af molekylærgenetiske markører i naturforvaltningen. Andersen, L.W. et al. 70 s. (elektronisk)
- Nr. 540: Cadmiumindholdet i kammusling *Chlamys islandica* ved Nuuk, Vestgrønland, 2004. Af pedersen, K.H., Jørgensen, B. & Asmund, G. 36 s. (elektronisk)
- Nr. 541: Regulatory odour model development: Survey of modelling tools and datasets with focus on building effects. By Olesen, H.R. et al. 60 pp. (electronic)
- Nr. 542: Jordrentetab ved arealekstensivering i landbruget. Principper og resultater. Af Schou, J.S. & Abildtrup, J. 64 s. (elektronisk)

Kvælstofdepositionen til danske havområder, fjorde, vige og bugte er for 2004 blevet beregnet til 107 ktons N. Tilsvarende er depositionen til landområderne beregnet til 68 ktons N. Beregningerne er foretaget med en ny og bedre model (DEHM). Den samlede kvælstofdeposition til vand- og landområderne er vurderet til at være faldet med henholdsvis ca. 20 og 23% i perioden 1989-2004. Årsagen til faldet er reduktion i emissionerne på europæisk plan. Depositionen af svovlforbindelserne til danske landområder er for år 2004 beregnet til 26 ktons S. Baseret på store og signifikante fald i koncentrationer og våddeposition vurderes, at svovldepositionen er faldet med ca. 75% siden 1989. For fosfor vurderes, at der ikke er sket betydelige ændringer i koncentrationer og depositioner. Depositioner og koncentrationer af tungmetaller (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, og Pb) i 2004 adskiller sig ikke væsentligt fra de seneste år. Over de sidste 15 år er der sket et fald i tungmetalniveauerne på mellem en faktor to og tre; størst for Pb og Cd.