

Vandmiljøplanens
Overvågningsprogram 1996

Atmosfærisk deposition af kvælstof

Faglig rapport fra DMU, nr. 212

Thomas Ellermann

Ole Hertel

Kåre Kemp

Ole H. Manscher

Henrik Skov

Afdeling for Atmosfærisk Miljø

Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
November 1997

Datablad

Titel:	Atmosfærisk deposition af kvælstof
Undertitel:	Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1996
Forfattere:	Thomas Ellermann, Ole Hertel, Kåre Kemp, Ole H. Manscher, Henrik Skov
Afdeling:	Afdeling for Atmosfærisk Miljø
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 212
Udgiver:	Miljø- og Energiministeriet Danmarks Miljøundersøgelser©
URL:	http://www.dmu.dk
Udgivelsestidspunkt:	November 1997
Feltundersøgelser, apparatur og laboratoriemålinger:	H. Ahleson, L.R. Christensen, T. Ellermann, L. Grundahl, B. F. Hansen, B.V. Hansen, M. Hildan, M. F. Hovmand, C. F. Jensen, T. Rasmussen, J. Riedel, H. Skov, L. Stausgaard, B. Thomsen, B. Vaabengaard
ETB:	H. R. Fomsgaard
EDB-grafik:	L. Frohn, O. Hertel, O. H. Manscher
Modelberegninger:	O. Hertel, L. Frohn
Bedes citeret:	Ellermann, T., Hertel, O., Kemp, K., Manscher, O.H., Skov, H., (1997): Atmosfærisk deposition af kvælstof. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram, 1996. Danmarks Miljøundersøgelser. 88 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 212
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.
Frie emneord:	Atmosfærisk deposition, tørdeposition, våddeposition, kvælstofforbindelser, kvælstoftilførsel til hav, fjorde og søer, fosfordeposition.
ISBN:	87-7772-355-4
ISSN:	0905-815x
Papirkvalitet:	Cyclus Offset, 100% genbrugspapir
Tryk:	Hvidovre Kopi ApS
Sideantal:	88
Oplag:	250
Pris:	kr. 100,- (inkl. 25% moms, ekskl. forsendelse)

Købes i boghandelen eller hos:

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

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

Indhold

Forord 5

Sammenfatning 7

1 Indledning 9

2 Atmosfærisk deposition af fosfor 14

- 2.1 Litteraturstudium af atmosfærisk deposition af fosfor 14
- 2.2 Måling af koncentration og deposition af atmosfærisk fosfor 15

3 Måleresultater - kvælstof 21

- 3.1 Koncentrationer af kvælstofgasser og partikulært bundet kvælstof 21
 - 3.1.1 Ammoniak 23
 - 3.1.2 Partikulært bundet ammonium 25
 - 3.1.3 Kvælstofdioxid 28
 - 3.1.4 Sum-nitrat 30
- 3.2 Våddeposition 34

4 Modelresultater 39

- 4.1 Modelbeskrivelse 39
- 4.2 Beregningsprocedure 41
- 4.3 Sammenligning af måle- og modelresultater 44
- 4.4 Luftkoncentrationer 45
- 4.5 Tørdeposition af kvælstof 51
- 4.6 Våddeposition af kvælstof 52
- 4.7 Total deposition af kvælstof 56
- 4.8 Beregning af kvælstofbelastning af 3 danske søer 60
- 4.9 Kilder til kvælstofdeposition 62
- 4.10 Videreudvikling af ACDEP-modellen 66

5 Konklusion 68

Referencer 70

Appendix 1. Detektionsgrænser og resultater fra deltagelse i interkalibrering 73

- Detektionsgrænser 73
- Interkalibrering 73

Appendix 2. Parallelmålinger på Tange 78

Sammenfatning af Danmarks Miljøundersøgelsers nationale rapporter vedrørende resultaterne af Vandmiljøplanens

Overvågningsprogram 81

- Kvælstoftilførsel til vandmiljøet 81
- Fosfortilførsel til vandmiljøet 82
- Vandløbenes miljøtilstand 83
- Søernes miljøtilstand 83
- Miljøtilstand i fjorde og åbne farvande 84

Summary in English 85

Forord

Denne rapport er udarbejdet af medarbejdere ved Danmarks Miljøundersøgelser som led i den landsdækkende rapportering af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram, der blev iværksat i efteråret 1988.

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

Danmarks Miljøundersøgelser har som sektorforskningsinstitution i Miljø- og Energiministeriet til opgave at forbedre og styrke det faglige grundlag for de miljøpolitiske prioriteringer og beslutninger. En væsentlig del af denne opgave er overvågning af miljø og natur. Det er derfor et naturligt led i Danmarks Miljøundersøgelsers opgave at forestå den landsdækkende rapportering af overvågningsprogrammet inden for områderne: Ferske vande, Marine områder, Landovervågning og Atmosfæren.

I overvågningsprogrammet er der en klar arbejds- og ansvarsfordeling mellem på den ene side amtskommunerne samt Københavns og Frederiksberg kommuner og på den anden side de statslige myndigheder.

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

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

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

Endelig er den foreliggende rapport "Atmosfærisk deposition af kvælstof" baseret på Danmarks Miljøundersøgelsers overvågningsindsats.

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

Sammenfatning

Atmosfæredelen af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram

Nærværende rapport præsenterer resultater for perioden 1989 til 1996 fra atmosfæredelen af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram. Rapporten beskriver målinger og modelberegninger af luftkoncentrationer og depositionsverdier af de væsentligste kvælstof-forbindelser. Denne del af overvågningsprogrammet udføres af Danmarks Miljøundersøgelser (DMU), Afdeling for Atmosfærisk Miljø (ATMI) som en del af Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram.

Årets emner

Temaet for dette års rapportering er kvælstofbelastning af de danske søer. Derfor er der foretaget beregninger af kvælstofbelastningen ikke alene til danske havområder, men for første gang også til danske søer. Endelig er betydningen af den atmosfæriske deposition af fosfor til det dansk vandmiljø vurderet.

Måleprogrammet

Måleprogrammet består i 1996 af 7 stationer, hvor der måles atmosfærisk våddeposition af en række forbindelser ved opsamling af nedbør med bulk-opsamlere. Ligeledes er en række forbindelser i gas- og partikelfase opsamlet med filterpack-opsamler og kvælstofdioxid-opsamler. Prøverne er efterfølgende analyseret i ATMI's laboratorium. Endelig er endnu en station under opbygning.

Modelberegninger

Målenettet er suppleret med modelberegninger af atmosfærisk deposition af kvælstof til danske havområder, fjorde, vige, bugter og søer udført med ACDEP-modellen (Atmospheric Chemistry and Deposition). Modellen er baseret på simulering af de fysiske og kemiske processer i atmosfæren og anvender meteorologiske data og emissionsopgørelser på europæisk skala som inputdata.

Evaluerings af model- resultater

Der er foretaget en sammenligning mellem målte og beregnede værdier for stationerne ved Tange, Keldsnor og på Anholt for at vurdere størrelsen af usikkerhederne i modelresultaterne.

Fosfor

Fosfordepositionen fra atmosfæren til De Indre Danske Farvande (areal 34.600 km²) er estimeret til at være 280 tons P/år eller 8 kg P/(km² år). Dette svarer til 4% af den samlede fosfortilførsel fra afstrømning fra land og fra atmosfæren. P.gr. af den store risiko for kontaminering med biologisk materiale angiver dette estimat en øvre grænse for den atmosfæriske deposition af fosfor. Fosfordeposition til danske søer er ligeledes estimeret til 8 kg P/(km² år). Fosfordepositionen fra atmosfæren er derfor generelt vurderet til at være af ringe betydning.

Årstids variation af kvælstofforbindelser

Udslippene af ammoniak afhænger af lokal landbrugspraksis og er tæt knyttet til udbringning af gødning på markerne. Ammoniakkoncentrationen er således lavest om vinteren og højest om foråret og efteråret med lidt lavere værdier om sommeren. Koncentrationen af partikulært bundet ammonium har maksimum i det tidlige forår og et lokalt maksimum i oktober. Årsagen hertil er dets afhængighed af ammoniakilderne i Centraleuropa og afhængigheden af tilstedeværelsen af sure partikler. Endelig er transportprocesserne, hvor luft-

masser transporteres fra Centraleuropa til Danmark også vigtige. Koncentrationen af kvælstofdioxid er højest i vinterhalvåret forårsaget af de høje emissioner på denne tid af året samt sæsonforskellen i spredning og kemisk omdannelse. Sum-nitrat, der hovedsageligt består af partikulært bundet nitrat, følger ammoniums sæsonvariation. Årsagen hertil er, at koncentrationen af sum-nitrat i Danmark er bestemt af dannelsen af nitratpartikler og langtransport af partikler fra Centraleuropa.

År til år variation

Der er ingen generel stigning eller fald i ammoniakkoncentrationen i perioden 1989 til 1996. Der er dog store forskelle fra station til station. Der observeres et fald i partikulært bundet ammonium i perioden 1989 til 1996, selvom der er en stigning fra 1995 til 1996. Ændringerne følger stort set udvikling i EMEP's emissionsopgørelser for ammoniak i Centraleuropa. Det er med det nuværende datagrundlag ikke muligt at vurdere en tidlig udvikling for kvælstofdioxid. Sum-nitrat varierer meget fra år til år. Disse fluktuationer er større end udviklingen over perioden 1989 til 1996. Pga. den begrænsede dataserie er det på nuværende tidspunkt ikke muligt at vurdere, om en stigning eller et fald i koncentrationen, af de forskellige kvælstofforbindelser, er statistisk signifikant.

Geografisk fordeling af kvælstofdepositionen i 1996

Den samlede kvælstofdeposition til de danske havområder, fjorde, vige og bugter varierer mellem 0,7 og 1,4 ton N/km² i 1996. Størst er depositionen til fjorde og kystnære områder samt den nordlige del af Nordsøen og den nordvestlige del af Skagerrak. For de to sidstnævnte områder skyldes den høje deposition sandsynligvis de relativt store nedbørsmængder her. For fjorde og kystnære områder er den høje deposition forårsaget af beliggenheden tæt ved ammoniakilder. Depositionen til åbne havområder er generelt lidt mindre end 1 ton N/km² og den samlede kvælstoftilførsel fra luften til de danske farvande udgør ca. 100 ktons/år.

Deposition til tre danske søer

Kvælstofdepositionen er bestemt til at være 1,16 ton N/km² til Tange Sø, og 0,88 ton N/km² Esrum Sø og Arresø, hvilket svarer til en samlet deposition til de tre søer på henholdsvis 6,7 ton N/år, 36 ton N/år og 15,3 ton N/år i 1996.

Kilder

Kvælstofdepositionen til danske farvande er domineret af bidraget fra landbrug, således udgør landbrugskilder for eksempel ca. 80% af depositionen til Limfjorden og ca. 70% til de åbne farvande, mens diverse forbrændingsprocesser er kilde til resten. Danske kilder bidrager med ca. 30% af kvælstofbelastningen til Kattegat og 3-4% til Nordsøen. Derimod udgør det danske bidrag mere end 50% i nogle fjorde, vige og bugter. Det høje danske bidrag i fjorde, vige og bugter skyldes helt overvejende tørdeposition af lokalt emitteret ammoniak. I gennemsnit udgør det danske bidrag 16% af den atmosfæriske kvælstoftilførsel.

1 Indledning

Sær som tema

Nærværende rapport præsenterer resultater fra atmosfæredelen af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram for 1996 og beskriver målingerne af luftkoncentrationer og depositions-mængder af de væsentligste kvælstofforbindelser. Målingerne udføres af Danmarks Miljøundersøgelser (DMU), Afdeling for Atmosfærisk Miljø (ATMI) som en del af Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram. I rapporten for 1996 præsenteres ikke alene målingerne for 1996, men sæsonvariationer og mulige udviklingstendenser diskuteres ud fra målingerne udført i perioden 1989-1996. Endvidere fremlægges resultaterne fra modelberegning af luftkoncentrationer og depositions-mængder for primært 1996. Da temaet for dette års rapportering er kvælstofbelastning af danske søer dækker disse beregninger ikke alene de danske havområder, men inkluderer for første gang også danske søer. Som udgangspunkt for præsentationen af resultaterne gives først en introduktion til Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram. Introduktionen er meget kort, men beskriver alle væsentlige ændringer af overvågningsprogrammet. En mere detaljeret gennemgang af målemetoder og modelberegningerne gives i Ellermann et al. (1996). Den forliggende indledning afsluttes med en kort gennemgang af opbygningen af dette års rapport.

Formål og strategi

Formålet med Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram (BOP) er, dels at beskrive luftforureningen over danske land- og havområder, dels at bestemme den atmosfæriske tilførsel af eutrofierende, forsurende og/eller miljøskadelige stoffer til forskellige danske økosystemer. Det er hensigten med måleprogrammet, at det skal være landsdækkende, kontinuert og langsigtet. Måleprogrammet beskriver den geografiske og tidsmæssige variation i kvælstofdepositionen og giver mulighed for at vurdere årsagerne til eventuelle ændringer. I måleprogrammet arbejdes der hele tiden hen mod at implementere den nyeste viden indenfor atmosfæreforskning. For eksempel arbejdes der med en udvidelse af målingerne af kvælstofdioxid, der i fremtiden skal suppleres med anvendelse af Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS); en teknik, som har høj tidsopløsning, og som driftsmæssigt er mindre ressourcekrævende.

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, der er svære at dække v.h.a. målestationer; f.eks. havområder. Samtidig hermed kan der opnås en bedre geografisk opløsning og bedre mulighed for at vurdere kilder og årsager til de observerede niveauer og ændringer.

Optimering af målenettet

Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram består i 1996 af 8 målestationer fordelt over det danske baggrundsområde. 10 nedbørsstationer er blevet nedlagt i forhold til rapporteringen for 1995 (Skov et al. 1996) eller anvendes nu kun i andre programmer. Dette er gjort i forbindelse med optimering af programmet og er muliggjort som følge af den anvendte kombination af målinger og modelberegninger. Kun syv af målestationerne har været fuldt aktive i 1996. Den

ottende målestation er under opbygning på Ll. Valby, der ligger tæt ved DMU-Roskilde. Det er tanken, at de fleste udviklingsopgaver i forbindelse med videre optimering af overvågningsprogrammet skal foretages her, men målestationen er endnu ikke færdig udbygget og der rapporteres derfor ingen data herfra i nærværende rapport.

Måleprogrammet

Placeringen af målestationerne og lokaliteten ved målestationerne fremgår af tabel 1.1 og figur 1.1. På de aktive hovedstationer (Ulborg, Tange, Lindet, Anholt, Keldsnor, Frederiksborg) måles både våddeposition af kvælstofforbindelser (ammonium og nitrat) og luftens indhold af kvælstofforbindelser i gasfase (ammoniak, kvælstofdioxid, salpetersyre) og på partikelform (ammonium og nitrat). På målestationen ved Pedersker måles kun våddeposition af kvælstof.

Tabel 1.1 Målestationer i Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram i 1996. Den geografiske placering er angivet i UTM-32-koordinater (Universal Transverse Mercator Grid). Endvidere angives landskabstype, lokale kilder, hvilke prøveopsamlere, der er på lokaliteten, samt tidspunktet for oprettelse af målestationen.

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

A. nedb.: bulk-opsamlere til indsamling af nedbør, luftp.: filterpacks til opsamling af luftprøver.

B. Suppleret med NO₂-opsamler.

C. Stationen er under opbygning.

D. Suppleret med Differential optisk absorptions spektroskopi til måling af kvælstofdioxid.

E. Består af tætplacerede målestationer ved Keldsnor, Føllesbjerg og Bagenkop.

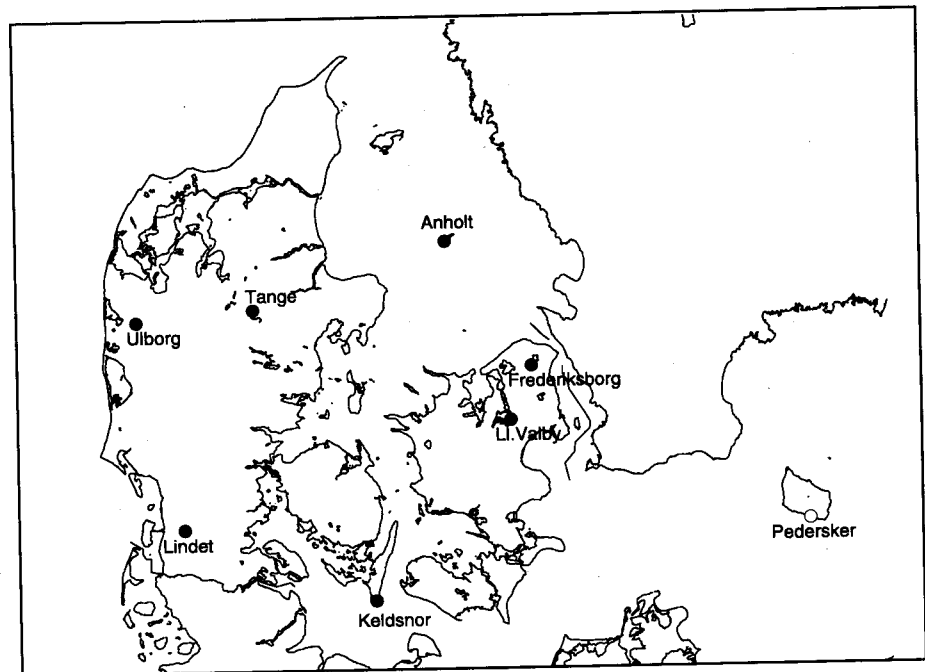
Våddeposition

Målingerne af våddeposition foretages v.h.a. såkaldte bulk-opsamlere, hvor nedbøren opsamles på halv-månedsbasis. Nedbørsprøverne analyseres efterfølgende i laboratoriet på Afdelingen for Atmosfærisk Miljø bl.a. for deres indhold af ammonium og nitrat.

Gasser og partikelbundet kvælstof

Målingerne af luftens indhold af gasfase og partikelbundne kvælstofforbindelser foretages på døgnbasis v.h.a. NO₂-opsamlere (findes kun på Anholt og ved Ulborg) og filterpack-opsamlere. Med NO₂-opsamleren opkoncentreres luftens kvælstofdioxid på et imprægneret glasfilter og ved den efterfølgende analyse i laboratoriet kan koncentrationen af kvælstofdioxid i luften bestemmes på basis af analyseresultatet og det anvendte luftvolumen. Med filterpack-metoden opsamles prøver af gas og partikler på fire filtre i serie, hvorved de forskellige kemiske forbindelser kan separeres fra hinanden. Filtrene analyseres efterfølgende i laboratoriet, og på basis af analyseresulta-

terne og det anvendte luftvolumen bestemmes bl.a. luftens indhold af ammoniak i gasfase samt salpetersyre og partikulært bundet ammonium og nitrat. Filterpack-metoden giver imidlertid ikke en fuldstændig separation af salpetersyre og partikulært nitrat. Derfor anvendes i stedet summen af deres koncentrationer, hvilket i det følgende betegnes sum-nitrat.



Figur 1.1 Målestationer i Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram.

Målte komponenter

I tillæg til de nævnte kvælstofforbindelser måles en lang række af andre kemiske forbindelser (se tabel 1.2), der er vigtige i andre luftforureningssammenhænge og som endvidere bidrager til den nødvendige kvalitetssikring af kvælstofmålingerne; f.eks. foretages analyser af fosfat for at undersøge om nedbørsprøverne er forurenede med biologisk materiale (fugleklatte m.m.) og partikulært svovl anvendes som indikation for, at filterpack-opsamlerne har fungeret korrekt.

Internationale forpligtigelser og programmer

Udover anvendelsen af måleresultaterne i forbindelse med Vandmiljøplanens Overvågningsprogram varetages de danske forpligtigelser i forbindelse med internationale monitoringsprogrammer via Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram. Dette drejer sig om følgende tre programmer:

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

I forbindelse med disse monitoringsprogrammer stilles krav om måling af en lang række kemiske forbindelser relateret til luftforurening, herunder de i tabel 1.2 anførte.

Andre danske programmer

Endvidere indgår en række af målestationerne i DMU-ATMI's Ionbalanceprogram (ledet af Mads F. Hovmand), som er en del af Skov og Naturstyrelsens program for overvågning af skov og naturlokaliteter. Måledata anvendes også i forbindelse med mange af forskningsprojekterne, som udføres af DMU. Til eksempel kan nævnes anvendelsen i forbindelse med udvikling af luftforureningsmodeller, der på basis af emissionsopgørelser, meteorologiske informationer og simulering af de fysiske og kemiske processer i atmosfæren beregner koncentrationer og depositioner af forskellige luftforureningskomponenter. Sammenligning af målinger og modelberegninger anvendes som grundlag for videreudvikling og verifikation af modellerne.

Tabel 1.2 Komponenter, der bestemmes i nedbørsprøver (opsamlet over en halv måned) og i gas- og partikelprøver (opsamlet på døgnbasis).

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

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

ACDEP-modellen

I forbindelse med dette års rapportering er der, som tidligere nævnt, udført omfattende modelberegninger af luftkoncentrationer og depositionsmængder. Disse udføres ved hjælp af ACDEP-modellen (Atmospheric Chemistry and Deposition). Målet hermed er via sammenstilling af måleresultaterne og modelberegningerne at opnå en bedre vurdering af kvælstofbelastningen til de danske hav- og fjordområder. ACDEP-modellen er en trajektoriemodel, hvor luftpakker følges under fire døgn transport frem til et net af receptorpunkter. Under transporten modtager luftpakkerne emissioner, der foregår spredning af luftforureningen i vertikal retning, forbindelserne opdannes kemisk og fjernes ved våd- og tørdeposition. Modellen udregner således koncentrationer, tør- og våddepositionsmængder til et net af gitterfelter på 30 km x 30 km (repræsenteret v.h.a. receptorpunkterne). Disse gitterfelter dækker de danske hav- og fjordområder. Tidsopløsningen på beregningerne er 6 timer, men i denne sammenhæng udregnes et gennemsnit for hvert døgn. Alt i alt foretages således beregninger af lidt over 300.000 trajektorier til de 212

gitterfelter for hvert beregningsår. En mere detaljeret gennemgang af ACDEP-modellen og beregningsmetoden er givet i Ellermann et al. (1996).

Følsomhedstest

I forbindelse med sidste års rapportering (Skov et al. 1996) blev der observeret store afvigelser mellem målte og beregnede ammoniak-koncentrationer på Anholt. Derfor er dette års modelberegninger blevet suppleret med en følsomhedsanalyse, hvor bl.a. ammoniak-kildernes størrelse er blevet varieret for at vurdere betydningen af usikkerheder på emissionsopgørelserne.

Strukturering af rapportering

Dette års rapportering af atmosfæredelen af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram fokuserer på beskrivelsen af den atmosfæriske deposition af kvælstofforbindelser til danske havområder og søer. I denne forbindelse er der lagt specielt vægt på kvælstofdepositionen til Tange sø, hvor en af målestationerne er placeret, jfr. tabel 1.1.

Atmosfærisk deposition af fosfor

Kapitel 2 beskriver kort den atmosfæriske deposition af fosfor til havområder og søer på basis af et litteraturstudium og målinger udført af Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for Atmosfærisk Miljø. Betydningen af tilførselen af fosfor fra atmosfæren til have og søer vurderes i forhold til andre fosforkilder.

Måleresultater

Kapitel 3 præsenterer først og fremmest resultaterne fra 1996, hvor luftkoncentrationer og våddeposition af de vigtigste kvælstofforbindelser er målt på målestationerne. Endvidere inddrages resultater fra målestationerne fra perioden 1989-1995 ved beskrivelse af sæsonvariationer og mulige udviklingstendenser i koncentrationsniveauer og våddepositions-mængder.

Modelresultater

Kapitel 4 beskriver beregningerne af depositions-mængderne gældende for de danske hav- og fjordområder samt for Tange Sø. I kapitlet diskuteres de årlige koncentrationsniveauer og den geografiske fordeling af de forskellige kvælstofforbindelser for 1996. Endvidere præsenteres beregninger for perioden 1989-1996 af tør- og våddepositionen af kvælstofforbindelserne samt fordelingen af disse. Igen-nem kapitlet fokuseres der på depositionen til de danske havområder og søer.

Kvælstof belastning fra atmosfæren

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

Appendix

Endelig beskrives i Appendix 1, "Detektionsgrænser og resultater fra deltagelse i interkalibrering", resultater fra en del af kvalitetskontrollen, som udføres løbende for at sikre pålidelige målinger i forbindelse med overvågningsprogrammet. Dels vises detektionsgrænserne for 1996, dels præsenteres resultater fra deltagelse i internationale interkalibreringer i efteråret 1996 og vinteren 1997. I Appendix 2, "Parallelmålinger på Tange", præsenteres måleresultater fra parallelmålinger foretaget med filterpack-metoden på målestationen ved Tange Sø.

2 Atmosfærisk deposition af fosfor

Mængden af fosfor i have og søer er sammen med mængden af kvælstof ofte begrænsende faktorer for algevækst. Derfor er der stor interesse for at bestemme tilførslen af disse stoffer til have og søer. Dette kapitel beskriver kort betydningen af den atmosfæriske tilførsel af fosfor til danske farvande og søer. Kapitlet præsenterer dels depositionsdata fra litteraturen og dels målinger udført af Danmarks Miljøundersøgelser, Afdelingen for Atmosfærisk Miljø. Målingerne omfatter bestemmelse af våddeposition af fosfor til danske vandområder og målinger af indholdet af partikulært bundet fosfor i luften.

Partikler

Atmosfærisk fosfor er hovedsageligt bundet til våde og tørre 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.

Atmosfæriske processer

Fosfor emitteres fra industriel aktivitet og kulfyring, men har også naturlige kilder. De emitterede fosforforbindelser er inerte i atmosfæren, dvs. at de ikke omdannes kemisk til andre kemiske forbindelser. Partikulært bundet fosfor transporteres i atmosfæren indtil det tør eller våd-deponeres. Partikler større end 10 μm deponeres tæt ved kilden, hvorimod partikler mindre end 10 μm kan transporteres over afstande på op til over 2000 km. Fosfors transportegenskaber afhænger derfor stærkt af, hvilken størrelse partikler det er bundet til og dermed af partiklernes oprindelse.

2.1 Litteraturstudium af atmosfærisk deposition af fosfor

Våddeposition

Tabel 2.1 viser den årlige deposition af fosfor præsenteret i litteraturen og målt af DMU. Depositionerne er bestemt på vidt forskellig måde og i nogle tilfælde er der kun målt orto-fosfat og i andre tilfælde er organisk bundet fosfor inkluderet o.s.v. Alligevel varierer den årlige deposition af fosfor kun mellem 4 og 54,6 kg P/(km² år) og i Nordeuropa er variationen kun mellem 4 og 22 kg P/(km² år).

Atmosfærisk deposition i forhold til andre kilder

Christensen et al. (1997) har estimeret fosforbidraget fra afstrømning fra land samt bidraget fra atmosfæren til det sydlige Kattegat (areal 530 km²) til 365 ton P/år, hvilket svarer til 689 kg P/(km² år). Anvendes den største værdi for fosfordepositionen på 22 kg P/(km² år) for Nordeuropa (se tabel 2.1), fremgår det, at atmosfærens bidrag derfor maksimalt er 3% heraf. Anvendes DMU's seneste estimat for fosfordepositionen på 6 kg P/km², hvor fosfordepositionen er estimeret på basis af semikvantitative målinger foretaget på Anholt (Hovmand et al. 1993), udgør atmosfæredelen kun 0,9% heraf. Endelig estimerede Christensen et al. (1997), at fosforbelastningen fra afstrømning og fra atmosfæren tilsammen udgør 2% af tilførselen af fosfor fra tilstødende havområder. Fosforbelastning fra afstrømning og fra atmosfæren er tidligere blevet estimeret af Hovmand et al. (1993), som vurderede, at bidraget til De Indre Danske Farvande (areal 40.000 km²) fra disse kilder var ca. 7600 ton P/år, hvilket svarer til 190 kg P/(km² år). An-

vendes den estimerede fosfordeposition på 6 kg/(km² år), udgør atmosfærebidraget 3% af det samlede bidrag fra afstrømning og fra atmosfæren. I denne værdi for depositionen af fosfor er kun medtaget fosfat og ikke bidrag fra organisk bundet fosfor, da det er overvejende sandsynligt, at kilder til organisk bundet fosfor er pollen, plante- og insekt-fragmenter samt fugleklatter.

Tabel 2.1 Målinger af den årlige fosfordeposition.

Reference	År	Opsamler	Lokalitet	kg P/(km ² år)
Grundahl og Grønbech, DMU, 1990	1989	wet-only ^A	Tange	8
Bendixen et al., 1997	1996	bulk	Fyn	13-22
KNMI/RIVM, 1990	1983-1987	bulk	Nordlige Holland	7,7
	1988	wet only		4,6
Draaijers, 1993		bulk	Holland	4
Graham og Duce, 1982	1974-1975	bulk	Bermuda	6
Chen et al., 1985	1983	^B	New Zealand	15
Pareja et al., 1994	1987	bulk	Spanien	54,6
Gibson et al., 1995	1993	bulk	Nordlige Irland	22

A Opsamler der kun er åben, når det regner og derfor minimerer bidraget fra tørdeposition.

B Estimat af samlet tør- og våddeposition.

Koncentrations gradienter

Cole et al. (1990) målte summen af organisk og uorganisk fosfordeposition til vandoverfladen af en skovsø som funktion af afstanden fra bredden. Indenfor de første 10 m fra bredden faldt fosfordepositionen eksponentielt med en faktor ca. 4.5. Omkring 90% af det målte fosfor blev identificeret som fosfor fra blade, insekter o.s.v. og det uafhængigt af afstanden fra bredden.

2.2 Måling af koncentration og deposition af atmosfærisk fosfor

Målinger

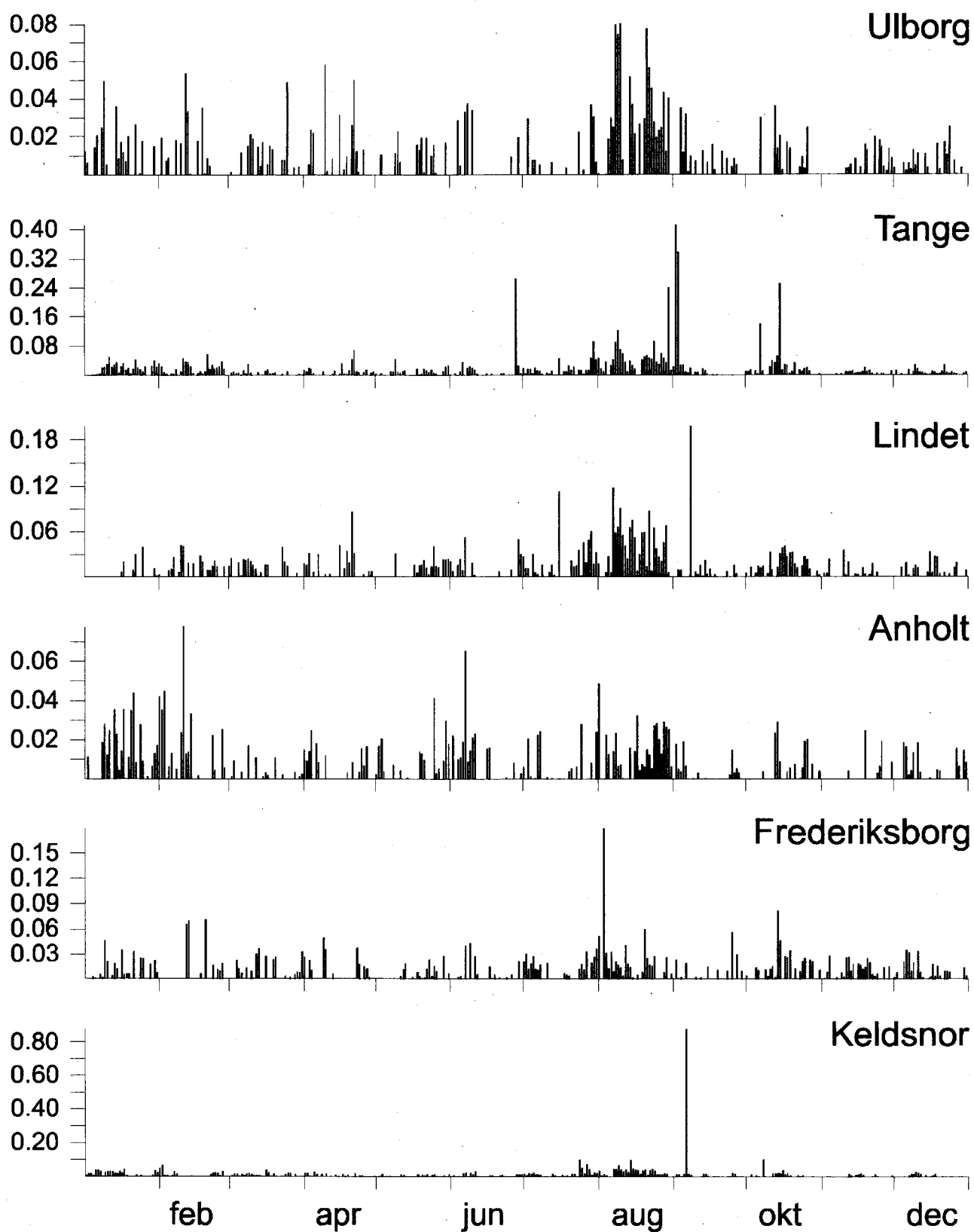
Koncentrationen af partikulært bundet fosfor er målt af DMU-ATMI siden 1986, v.h.a. PIXE-analyse (Proton Induced X-ray Emission; Johansson, Campbell 1988; Ellermann et al. 1996) af partikler opsamlet v.h.a. filterpack-metoden. Dog viste det sig, at fosformålingerne var påvirket af interferens fra bl.a. klor, hvilket gav en høj detektionsgrænse, og som følge heraf blev beregningsproceduren ændret og forbedret i 1991. I nedbørsprøver anvendes fosfor som indikator for biogen kontaminering og fosfor måles derfor kun semikvantitativt. Endelig er våddepositionen af fosfor målt på Tange i kampagner (Grundahl, Grønbech 1990).

Våddeposition

Grundahl og Grønbech målte våddepositionen af fosfat på Tange med en wet-only-opsamler¹ til 8 kg P/(km² år), se tabel 2.1. I den målte våddeposition af fosfor skulle bidraget fra pollen, fugleklatter og andet biologisk materiale være fratrasket, men p.gr.a. det generelt høje indhold af fosfor i biologisk materiale kan kontaminering let forekomme og våddepositionen skal derfor betragtes som en øvre grænse for den atmosfæriske fosfordeposition.

¹Opsamler der kun er åben, når det regner og derfor minimerer bidraget fra tørdeposition.

$\mu\text{gP}/\text{m}^3$



Figur 2.1 Døgnmiddelkoncentrationer af partikulært bundet fosfor i 1996 opsamlet v.h.a. filterpack-opsamlere og analyseret med PIXE.

Målinger af partikulært bundet fosfor

Koncentrationen af partikulært bundet fosfor er målt i perioden fra 1986 til 1996, men her rapporteres kun data fra perioden 1991 til 1996, da det kun er disse der direkte kan sammenlignes. Opsamlingen af partikler er foretaget med filterpack-metoden, der opsamler alle partikler mindre end ca. 25 μm , men hvor afskæringen er meget afhængig af vindhastigheden (Ellermann et. al. 1996). Da partikler med biologisk oprindelse typisk har en diameter over 10 μm (Graedel, Crutzen 1993) kan en del af disse partikler opsamles med filterpack-opsamlere og dermed kan biologisk fosfor udgøre en stor del af det opsamlede fosfor. Døgnmålinger af partikulært fosfor for 1996 er vist for de seks aktive hovedstationer i figur 2.1. Kun 20 til 30% af målingerne er over detektionsgrænsen på 20-50 ng P/m^3 , hvor detektionsgrænsen er afhængig af koncentrationen af partikulært bundet klor. De højeste fosforværdier er typisk omkring 100 ng P/m^3 med et par enkelte værdier på 400 ng P/m^3 og en enkelt måling på 850 ng P/m^3 (observeret på Keldsnor). Generelt er værdierne dog tæt på detektionsgrænsen.

Månedsmiddelkoncentrationer

For at beskrive årstidsvariationen er månedsmiddelkoncentrationerne af partikulært bundet fosfor beregnet for perioden 1991 til 1996 på grundlag af tilpasning til en lognormal fordeling, se figur 2.2. For alle målestationer måles de højeste koncentrationer i juli til september. Til sammenligning er vist tilsvarende grafer for partikulært bundet kalium, bly, svovl og silicium. Kilderne til partikulært bundet kalium, bly, svovl og silicium er langtransport, lokal antropogen forurening samt opblæst jordstøv. Kalium kommer derudover også fra havsprøjt. Da årstidsvariationen for fosfor afviger fra de øvrige stoffers årstidsvariation, tyder det på, at hovedkilden til fosfor er forskellig fra hovedkilderne til de øvrige stoffer. Fosfor kan derfor stamme fra biogene kilder eller fra antropogene kilder, der ikke er forbundet med emission af kalium, bly, svovl og silicium.

Vindfanediagrammer

Figur 2.3 viser vindfanediagrammer for 6 årsperioder fra 1991 til 1996 beregnet på grundlag af vindretningsmålinger på Karup. For fosfor observeres de største koncentrationer fra sydlige vindretninger. Fordelingene varierer dog tydeligt fra station til station, hvilket indikerer, at der er et betydeligt lokalt bidrag. Sammenligning med partikulært bundet kalium, svovl og silicium viser, markante forskelle ligesom for månedsmiddelværdierne, hvilket igen viser, at fosfor må have andre kilder end ovennævnte forbindelser.

Tørdeposition af partikulært bundet fosfor

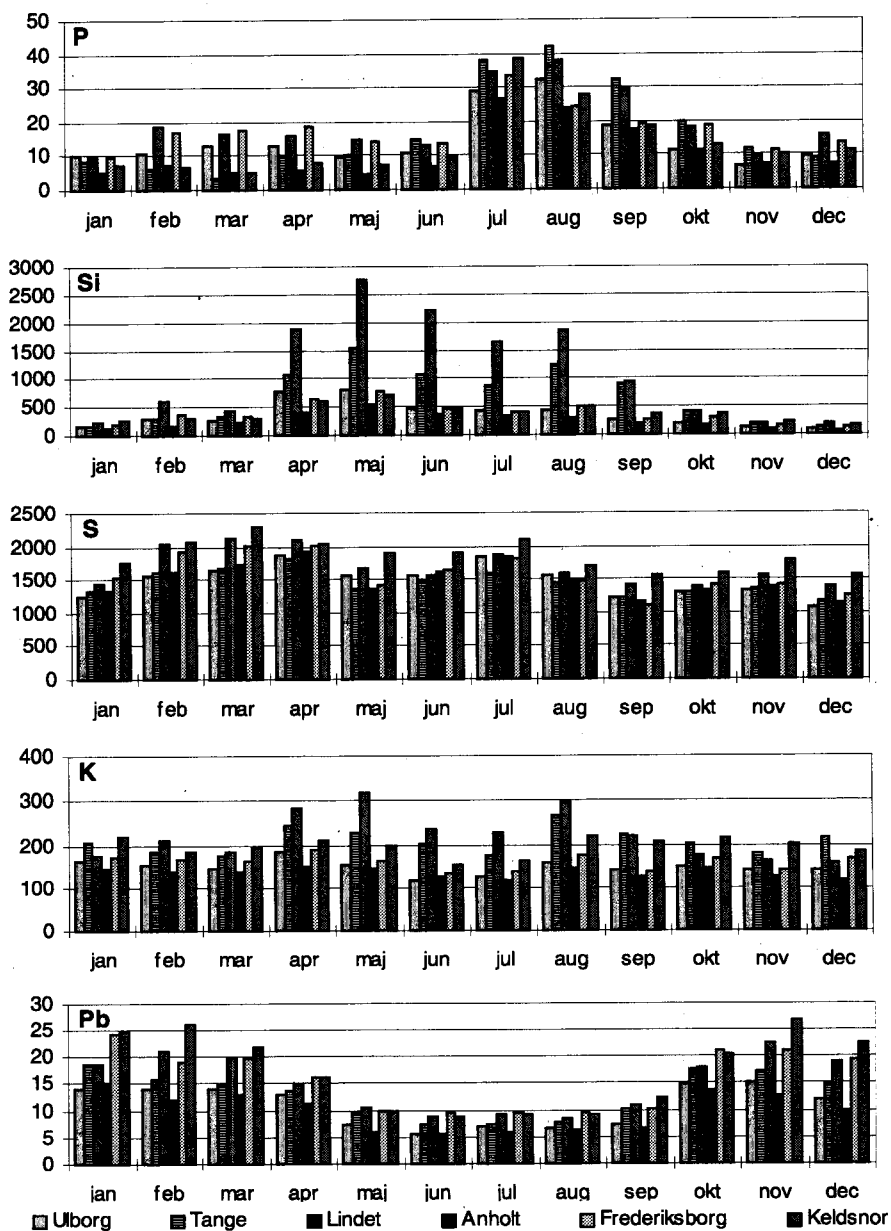
Tørdepositionen af fosfor er estimeret ud fra forholdet mellem koncentrationerne af partikulært bundet kvælstof og fosfor. Endvidere er det antaget, at fosforholdige partikler deponeres med samme hastighed som kvælstofholdige partikler. Årsmiddelkoncentrationen i 1996 af partikulært bundet kvælstof og fosfor er henholdsvis 3,3 $\mu\text{g N/m}^3$ (gennemsnit for alle hovedstationer; se tabel 3.1) og 13 ng P/m^3 (baseret på figur 2.1). Tørdepositionen af partikulært bundet kvælstof over hav er typisk 400 kg N/km^2 (baseret på figur 4.11). Ved simpel forholdsregning giver et estimat af tørdepositionen af fosfor på 1,6 kg P/km^2 , hvilket er betydeligt i forhold til våddepositionen af fosfor, se tabel 2.1.

Fosfor deposition fra atmosfæren

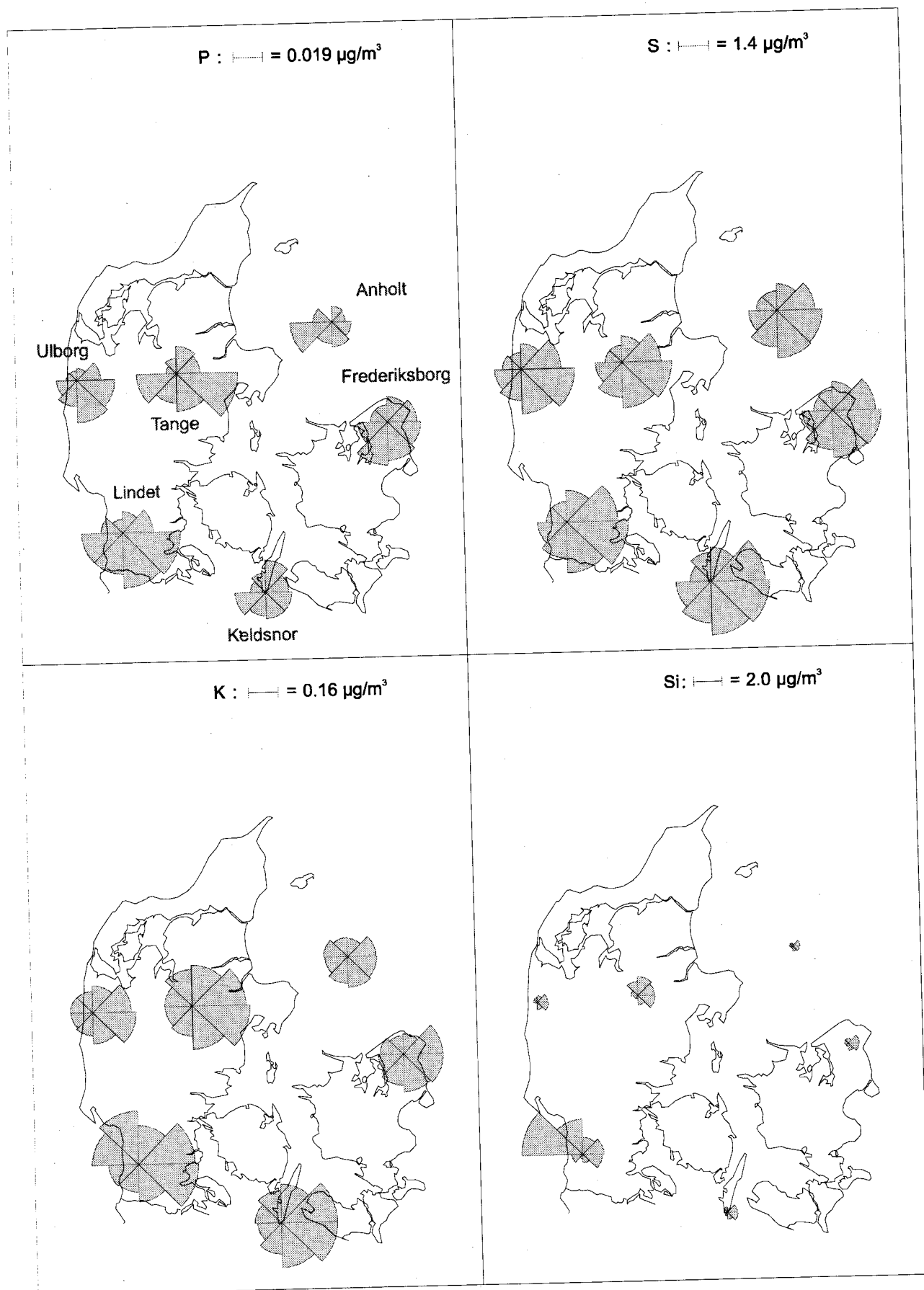
Atmosfærisk belastning af de indre danske farvande

På basis af Hovmand et al. (1993) og tørdepositionen beregnet ovenfor, er den totale fosfor deposition fra atmosfæren derfor estimeret til ca. 8 kg P/km² til danske farvande og søer. Af den samlede fosforbelastning af De Indre Danske Farvande (Hovmand et al. 1993) udgør fosfor depositioner fra atmosfæren ca. 4%.

Fosforbelastningen fra atmosfæren til De Indre Danske Farvande (areal 34.600 km²) kan herefter estimeres til ca. 280 tons P/år. De Indre Danske Farvande består af følgende hovedfarvande (se tabel 4.1): Kattegat (kun dansk del), Lillebælt, Nordlige Bælthav, Storebælt, Sydlige Bælthav, Øresund (kun dansk del) og vestlige del af Østersøen.



Figur 2.2 Sæsonvariation i koncentrationen af partikulært bundet fosfor baseret på månedsmiddelkoncentrationen for 1991 til 1996. Endvidere vises tilsvarende grafer for svovl (S), kalium (K), silicium (Si) og bly (Pb)). Søjlerne repræsenterer hver sin hovedstation; se mønsterforklaring nederst på figuren. Enhederne på y-aksen er ng/m³ af de pågældende elementer.



Figur 2.3 Vindfanediagrammer over gennemsnitlige månedsmiddelkoncentrationer af fosfor (P), svovl (S), kalium (K) og silicium (Si) for forskellige vindsektorer for perioden 1991 til 1996.

Følgende hovedkonklusioner kan drages ud fra ovenstående:

- Tørdeposition af partikulært bundet fosfor er mindre end våddepositionen, men dog betydelig i forhold til våddepositionen.
- Depositionen til De Indre Danske Farvande (areal 34.600 km²) er estimeret til ca. 8 kg P/(km² år) eller 280 tons P/år, hvilket er 4 % af den samlede belastning. P.gr. af den store risiko for kontaminering med biologisk materiale angiver dette estimat en øvre grænse for den atmosfæriske deposition af fosfor til De Indre Danske Farvande.
- Fosfordeposition til danske søer er på ca. 8 kg P/(km² år).
- Sammenligning mellem respektive sæsonvariationer og vindfænediagrammer for en række partikulært bundne stoffer (fosfor, kalium, svovl, silicium, bly) indikerer, at hovedkilden til fosfor er forskellig fra hovedkilderne til de øvrige stoffer. Fosfor kan derfor stamme fra biogene kilder eller fra antropogene kilder, der ikke er forbundet med emission af kalium, bly, svovl og silicium.

3 Måleresultater - kvælstof

I dette kapitel præsenteres måleresultater for 1996 fra de seks aktive hovedstationer (Anholt, Tange, Keldsnor, Frederiksborg, Ulborg og Lindet) og fra nædbørsstationen ved Pedersker. Dels vises resultater fra måling af luftens indhold af ammoniak, partikelbundet ammonium, sum-nitrat (salpetersyre + partikelbundet nitrat) og kvælstofdioxid, dels vises resultater fra måling af våddeposition af ammonium og nitrat. Udfra dette års resultater og tidligere rapporterede resultater fra perioden 1989-1995 diskuteres årstidsvariationer og udviklingstendenser i koncentrationsniveauer og depositions-mængder. Da datamaterialet er stort vises kun illustrationer af udvalgte resultater; primært fra målestationerne på Anholt, ved Keldsnor og ved Tange. Målestationerne på Anholt og ved Keldsnor er placeret tæt ved kysten, mens målestationen ved Tange ligger ved Tange Sø.

3.1 Koncentrationer af kvælstofgasser og partikulært bundet kvælstof

Filterpack

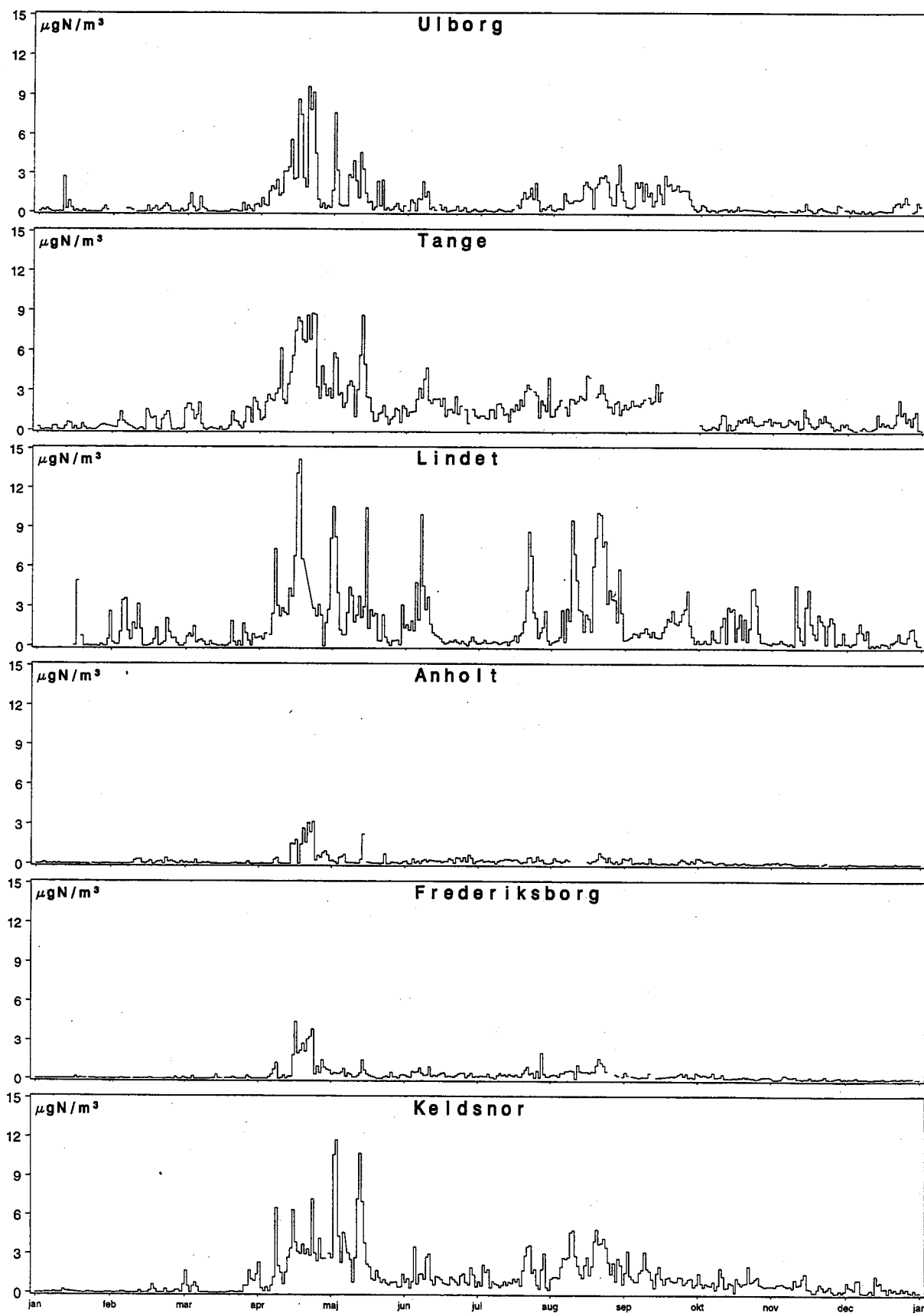
På de seks aktive hovedstationer (Anholt, Frederiksborg, Keldsnor, Tange, Ulborg og Lindet) måles døgnmiddelværdier af luftens indhold af ammoniak, partikelbundet ammonium og sum-nitrat v.h.a. filterpack-metoden. Ved denne metode opsamles luftens indhold af en række forskellige kemiske forbindelser selektivt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

Sum-nitrat

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

NO₂-opsamlere

På Anholt og Ulborg måles endvidere døgnmiddelværdier af luftens indhold af kvælstofdioxid. Dette udføres v.h.a. NO₂-opsamlere, der er baseret på opsamling af kvælstofdioxid på et glasfilter imprægneret med en opløsning af iodid og arsenit. En mere detaljeret gennemgang af filterpack- og NO₂-opsamleren og de tilhørende analyser findes i Ellermann et al. (1996).



Figur 3.1 Døgnmiddelværdier af koncentrationen af ammoniak på de seks aktive hovedstationer i 1996.

3.1.1 Ammoniak

Døgnmiddelværdier

Døgnmiddelværdier af koncentrationen af ammoniak i 1996 er vist for de seks aktive hovedstationer i figur 3.1. I lighed med tidligere år observeres store variationer fra målestation til målestation både hvad angår koncentrationsniveau og tidslig variation. Dette hænger sammen med, at den målte ammoniak især stammer fra lokale kilder; d.v.s. primært fra afdampning fra husdyrgødning.

Koncentrationsniveauer

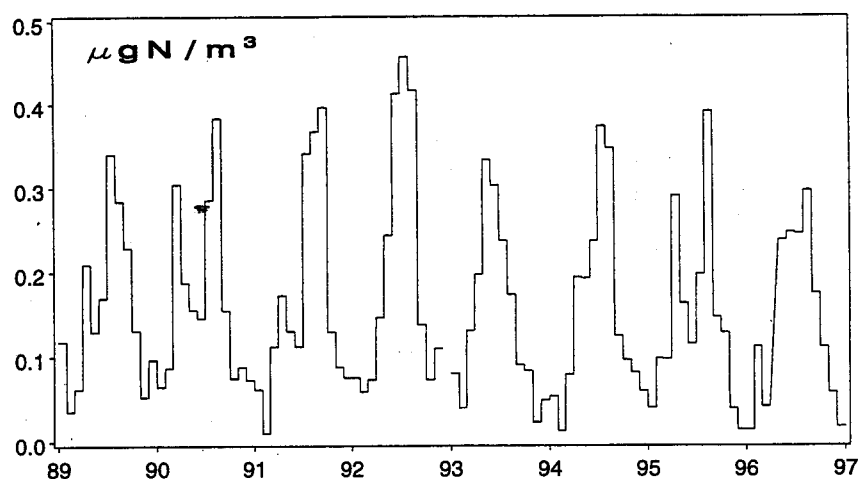
Koncentrationsniveauerne af kvælstofforbindelserne på de seks aktive hovedstationer er angivet i tabel 3.1, hvor årsmiddelværdierne af døgnmålingerne er opført sammen med 98 %-fraktilen. Det højeste koncentrationsniveau af ammoniak ($1,8 \mu\text{g N/m}^3$) observeres på målestationen ved Lindet, som er stærkt påvirket af emissioner fra lokale landbrug. Den høje værdi for 98 %-fraktilen ($10,6 \mu\text{g N/m}^3$) afspejler tydeligt den tætved liggende svinestald. Målestationerne ved Tange, Ulborg og Keldsnor er ligeledes præget af omkringliggende landbrug; dog ses lidt lavere koncentrationer end ved Lindet. Målestationerne ved Frederiksborg og på Anholt ligger langt fra lokale landbrug, hvilket resulterer i lave koncentrationer med årsmiddelværdier på respektiv 16 % og 11 % af koncentrationerne målt ved Lindet.

Tabel 3.1 98 %-fraktil og årsmiddelværdi for døgnmålinger af ammoniak, partikulært ammonium og sum-nitrat på de seks aktive hovedstationer i 1996. Endvidere angives tilsvarende værdier for kvælstofdioxid målt i Ulborg og på Anholt. Enhederne i tabellen er $\mu\text{g N/m}^3$.

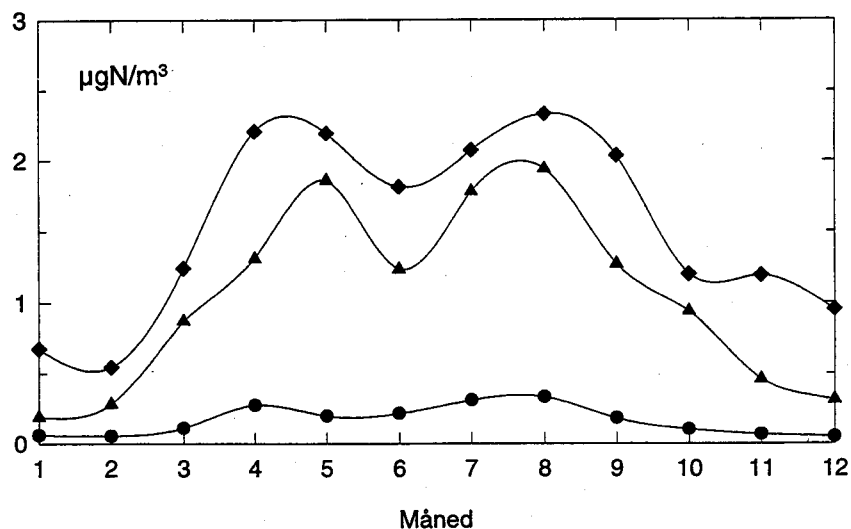
	Ammoniak		Ammonium		Sum-nitrat		Kvælstofdioxid	
	98 %	Middel	98 %	Middel	98 %	Middel	98 %	Middel
Lindet	10,60	1,79	9,10	2,44	5,14	1,31	-	-
Tange	7,47	1,48	9,84	2,32	4,89	1,20	-	-
Keldsnor	6,56	1,22	8,94	2,52	5,36	1,38	-	-
Ulborg	4,61	0,81	8,24	2,03	4,85	1,09	8,51	2,36
Anholt	1,53	0,20	6,91	1,58	4,42	0,99	8,63	2,28
Frederiksborg	1,99	0,28	7,79	2,02	4,17	1,06	-	-

Sæsonvariationer

Månedsmiddelværdier af koncentrationen af ammoniak ved målestationen på Anholt vises i figur 3.2 for perioden 1989-1996. Der kan observeres en del forskel i sæsonvariationen fra år til år, men generelt er koncentrationen højest fra forår til efterår og lavest i vintermånederne. Et tydeligt billede af den gennemsnitlige sæsonvariation ses på figur 3.3, som viser gennemsnittet af månedsmiddelkoncentrationerne for 1989-1996. Månedsmiddelkoncentrationerne er lavest i vintermånederne, højest i forår og efterår og lidt lavere midt på sommeren end om forår og efterår. Årsagen hertil er gældende landbrugspraksis, idet emissionen af ammoniak hovedsageligt stammer fra udbringning af gødning på markerne, hvilket ofte foregår om foråret og efter høst.



Figur 3.2 Månedsmiddel-koncentration af ammoniak på Anholt i perioden 1989 til 1996.

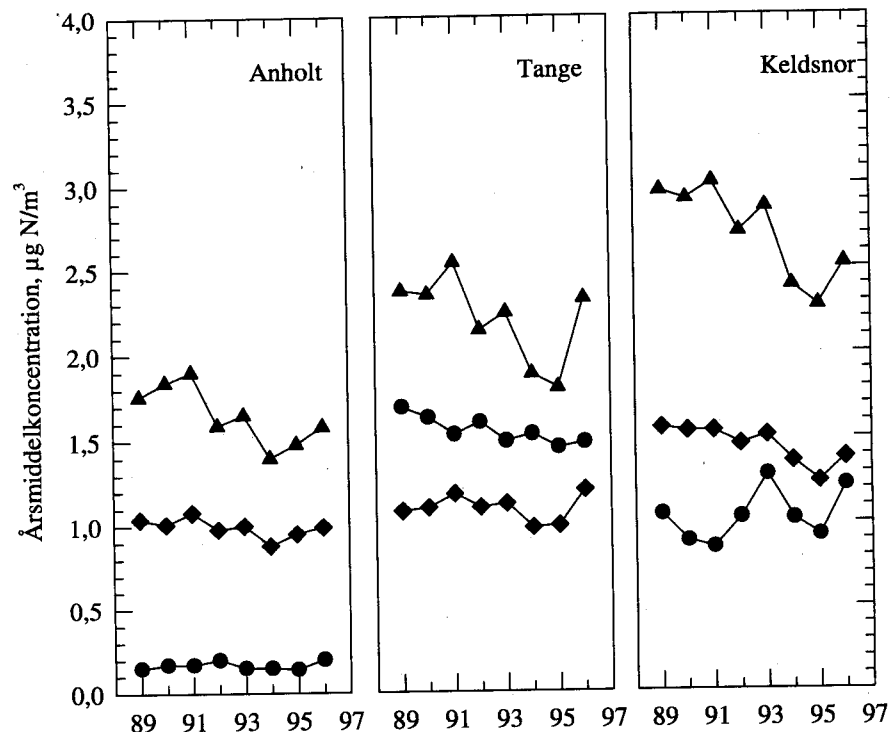


Figur 3.3 Gennemsnit af månedsmiddelkoncentrationer af ammoniak for perioden 1989-1996 beregnet ud fra målinger på Anholt (●), ved Tange (◆) og ved Keldsnor (▲).

År til år variation

Udviklingstendensen for årsmiddelværdierne af ammoniakkoncentrationen for perioden 1989 til 1996 er illustreret i figur 3.4 for målestationerne på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor. Som det fremgår af figuren er der ligesom for døgnmiddelværdierne store variationer fra målestation til målestation. For Anholt er årsmiddelværdierne uændrede, for Tange observeres et svagt fald og for Keldsnor ses et maksimum i 1993. Årsmiddelværdierne for Lindet og Frederiksborg er stort set uændrede, men med store forskelle fra år til år for Lindet (data ikke vist). Årsmiddelværdien for Ulborg stiger markant; der observeres en stigning fra $0,48 \mu\text{g N/m}^3$ i 1989 til $0,81 \mu\text{g N/m}^3$ i 1996. De store variationer fra målestation til målestation viser tydeligt, at udviklingstendenserne primært er bestemt af de lokale forhold, herunder navnlig landbrugspraksis i området. En generel ned-

gang i koncentrationsniveauet kunne ellers forventes ud fra de danske og europæiske emissionsopgørelser for ammoniak. Fra 1989 til 1996 er emissionen ifølge de officielle danske emissionsopgørelser faldet med ca. 13 % i Danmark (Mylona 1996). For resten af Europa viser EMEP's emissionsopgørelse et tilsvarende fald på ca. 15 % (Mylona 1996).

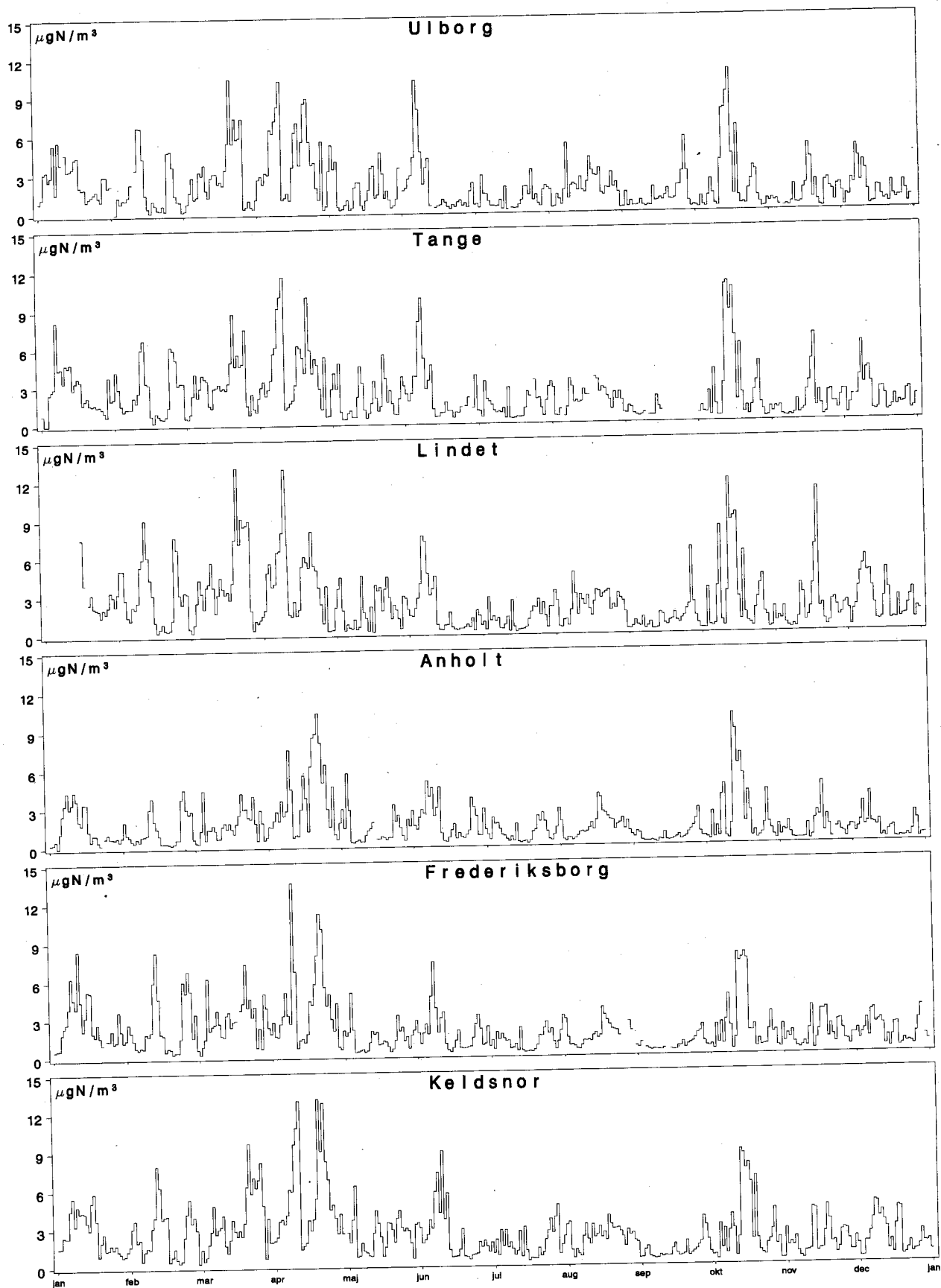


Figur 3.4 Årsmiddelværdierne af koncentrationerne af ammoniak (●), partikelbundet ammonium (▲) og sum-nitrat (◆) på målestationerne på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor.

3.1.2 Partikulært bundet ammonium

Døgnmiddelværdier

Ammoniak omdannes i atmosfæren til forskellige partikelbundne ammoniumsalte. Døgnværdierne for luftens indhold af partikelbundet ammonium vises på figur 3.5. I modsætning til resultaterne for ammoniak, som er kilden til ammonium, viser døgnmiddelværdierne en tydelig korrelation mellem de seks aktive hovedstationer; d.v.s. episoder med høje døgnmiddelværdier falder i reglen samtidigt på alle stationerne. Koncentrationsniveauerne ligger også på samme niveau for de forskellige målestationer. Årsagen til denne jævne geografiske fordeling af døgnværdierne er, at størstedelen af den målte ammonium er transporteret til Danmark fra Centraleuropa (Hovmand et al. 1993; Skov et al. 1994) og under transporten udjævnes koncentrationsforskellene ud som følge af luftmassernes opblanding.



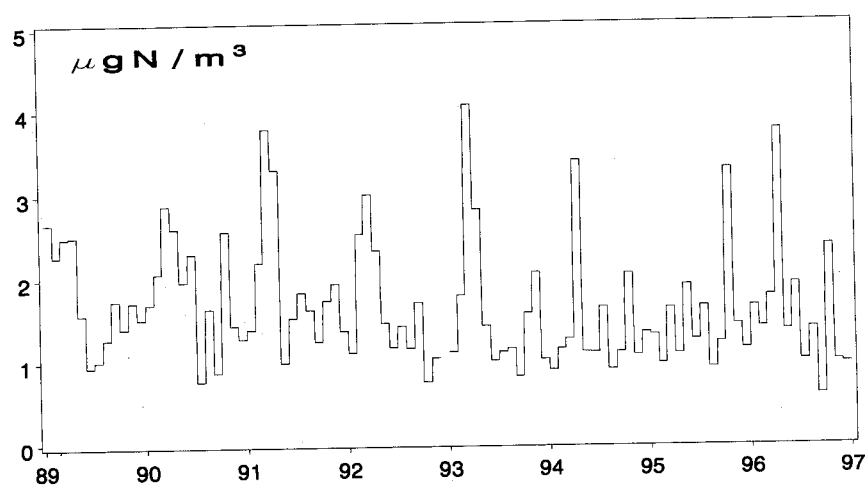
Figur 3.5 Døgnmiddelværdier af partikulært bundet ammonium på de seks aktive hovedstationer i 1996.

Koncentrationsniveauer

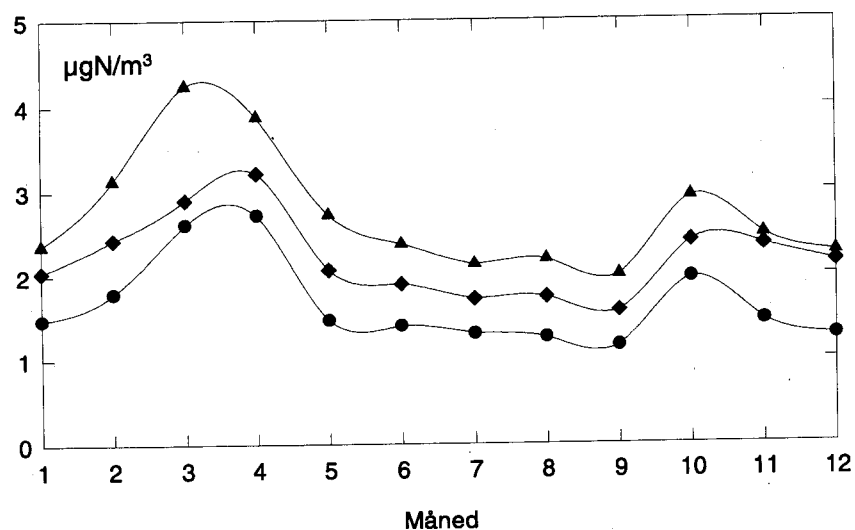
Den jævne geografiske fordeling af koncentrationerne af partikulært ammonium fremgår ligeledes af årsmiddelværdierne og 98 % fraktillerne for de seks hovedstationer. Årsmiddelværdierne varierer kun fra 1,6 til 2,5 $\mu\text{g N/m}^3$ og 98 % fraktilen fra 7,8 til 9,8 $\mu\text{g N/m}^3$ (se tabel 3.1). På trods af den jævne geografiske fordeling observeres en syd-nord-gående gradient i årsmiddelværdierne med de højeste koncentrationer målt på den sydligste målestation ved Keldsnor (2,5 $\mu\text{g N/m}^3$) og den laveste koncentration på den nordligste målestation på Anholt (1,6 $\mu\text{g N/m}^3$). Dette afspejler indflydelsen fra de store områder med høje ammoniak-emissioner i Centraleuropa (Mylona 1996).

Sæsonvariation

Et eksempel på sæsonvariationen af koncentrationerne af partikelbundet ammonium ses på figur 3.6, hvor månedsmiddelværdierne for Anholt er vist for perioden 1989-1996. Månedsmiddelværdierne af luftens indhold af partikulært bundet ammonium viser for de første seks år en sæsonvariation med maksimum i det tidlige forår. Dette observeres tydeligere, når gennemsnittet af månedsmiddelværdierne beregnes for perioden 1989-1996 (se figur 3.7). På figuren ses endvidere, at luftens indhold af partikulært bundet ammonium har et lokalt maksimum i oktober. Årsagerne til sæsonvariationen er sæsonvariationerne i Centraleuropas emissioner af ammoniak, der er kilde til dannelse af partikulært ammonium. En anden vigtig faktor er, at omdannelsen af ammoniak til ammonium er associeret med tilstedeværelsen af sure partikler. Navnlig de sulfatholdige partikler, som stammer fra forbrændingsprocesser, spiller en vigtig rolle. De høje månedsmiddelværdier af partikulært ammonium korrelerer således med høje månedsmiddelværdier af partikulært bundet sulfat (se Skov et al. 1996). Endvidere har de meteorologiske forhold stor betydning, idet de høje koncentrationer af partikulært ammonium er forbundet med transport af luftmasser fra Centraleuropa til Danmark.



Figur 3.6 Månedsmiddelværdier af koncentrationen af partikulært ammonium på Anholt fra 1989 til 1996.



Figur 3.7 Gennemsnit af månedsmiddelværdier af partikulært bundet ammonium for perioden 1989-1996 beregnet ud fra målinger på Anholt (●), ved Tange(◆) og ved Keldsnor(▲).

År til år variation

Årsmiddelværdierne for perioden 1989-1996 af partikulært ammonium for målestationerne på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor vises i figur 3.4. På de seks aktive målestationer (data for Lindet, Frederiksborg og Ulborg er ikke vist) observeres stort set samme udvikling i perioden fra 1989-1996. Generelt er luftens indhold af partikulært ammonium faldet i perioden på trods af stigningen observeret fra 1995-1996. Variationen fra år til år afhænger selvfølgelig af de meteorologiske forhold, men det observerede fald i årsmiddelværdierne for ammonium følger ændringerne angivet i EMEP's emissionsopgørelser for ammoniak i Centraleuropa. Emissionen af ammoniak for Holland og Tyskland er således i følge opgørelserne faldet med ca. 25 % i perioden fra 1989 til 1994 (Mylona 1996). Selv om faldet i årsmiddelværdierne kan forklares ved de faldende emissioner af ammoniak, skal det understreges, at år til år variationerne er store, og at yderligere data er påkrævet for at give sikker viden om generelle ændringer i luftens indhold af partikulært ammonium.

3.1.3 Kvælstofdioxid

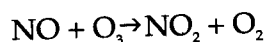
Koncentrationsniveauer

I 1996 blev kvælstofdioxid målt på Anholt og ved Ulborg. Døgnmiddelværdierne viser i store træk en tidlig korrelation ligesom koncentrationerne ligger på samme niveau (se figur 3.8). De ens koncentrationsniveauer fremgår også af årsmiddelværdierne og 98 % fraktilen for de to stationer (se tabel 3.1).

Sæsonvariation og årsager hertil

Ud fra månedsmiddelkoncentrationen af kvælstofdioxid i perioden 1989-1996 ses, at kvælstofdioxidkoncentrationen er højest i vinterhalvåret og lavest i sommerhalvåret (se figur 3.9 og 3.10). Der er en række årsager hertil, hvoraf den vigtigste er sæsonvariationerne af

emissionerne af kvælstofdioxid. I Danmark kommer 5-10 % af atmosfærens kvælstofdioxid direkte fra emission fra forbrændingsprocesser (biler, kraftværker etc). De resterende 90-96 % stammer ligeledes fra forbrændingsprocesser, hvor der emitteres 10-20 gange så meget kvælstofmonoxid som kvælstofdioxid (se Ellermann et al., 1996). Efter emissionen omdannes kvælstofmonoxid hurtigt til kvælstofdioxid via reaktion med ozon:



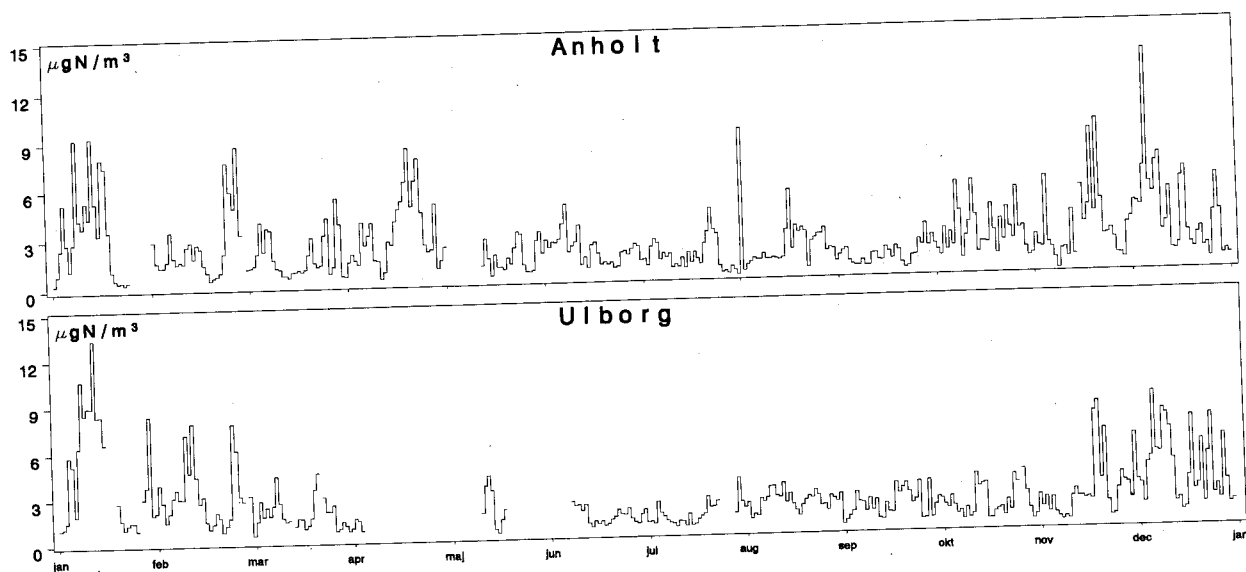
Dannelsen af kvælstofdioxid via denne reaktion afhænger derfor af ozonkoncentrationen, men selv om vinteren (ozonkoncentrationen er lavest her) er der i baggrundsområderne oftest tilstrækkelig ozon tilstede, således at ozon ikke er en begrænsende faktor. Den observerede sæsonvariation afspejler derfor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

Øvrige årsager

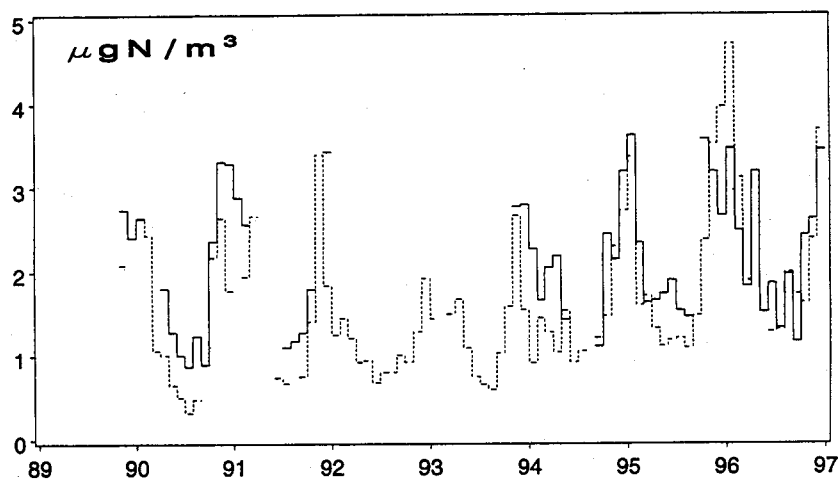
Af øvrige årsager til sæsonvariationen er endvidere de meteorologiske forhold og ændringerne i de kemiske processer. Kvælstofdioxid fjernes ikke så hurtigt om vinteren som om sommeren p.g.a. lavere solintensitet, hvilket medvirker til den højere koncentration i vinterhalvåret. Dette medfører også, at en del af vinterens kvælstofdioxid stammer fra langtransport fra Centraleuropa. Endelig spiller den langsommere vertikale opblanding og den lavere grænselagshøjde om vinteren også ind, idet den ringe mixing med den øvrige atmosfære fører til højere koncentrationer ved jordoverfladen, hvor målingerne er foretaget.

År til år variation

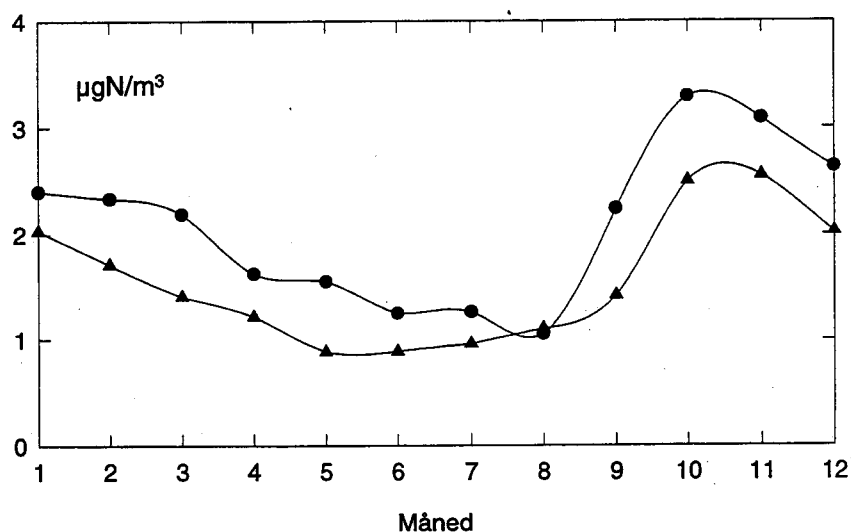
Talmaterialet for årsmiddelværdierne af kvælstofdioxid på målestationerne på Anholt og ved Ulborg er begrænset. Derfor er det på nuværende tidspunkt ikke muligt at vurdere den tidlige udvikling. På tilsvarende vis gælder, at vurderingen af årsagerne bag sæsonvariationen skal tages med forbehold for det begrænsede talmateriale.



Figur 3.8 Døgnmiddelværdier af koncentrationen af kvælstofdioxid på målestationerne på Anholt og ved Ulborg i 1996.



Figur 3.9 Månedsmiddelkoncentrationer af kvælstofdioxid på Anholt (—) og Ulborg (.....) fra 1989 til 1996.



Figur 3.10 Gennemsnit af månedsmiddelkoncentrationer af kvælstofdioxid-partikulært for perioden 1989-1996 beregnet ud fra målinger på Anholt (●), ved Ulborg (▲).

3.1.4 Sum-nitrat

Døgnmiddelværdier

Sum-nitrat består som nævnt af summen af salpetersyre på gasfase og nitrat på partikelform. Hovedparten af sum-nitrat udgøres dog af partikulært bundet nitrat, således at de tidlige variationer og koncentrationsniveauer primært afspejler forholdene for partikulært nitrat. Døgnmiddelværdierne af sum-nitrat i 1996 vises på figur 3.11 for de seks aktive hovedstationer. På figuren ses en ensartet tidslig variation og ens koncentrationsniveauer, hvilket indikerer en jævn fordeling af sum-nitrat i det danske baggrundsområde. Ved sammenligning mellem døgnmiddelværdier af partikulært ammonium og sum-nitrat ses endvidere, at disse har den samme tidslige variation. Baggrunden herfor er, at den målte sum-nitrat og den partikulært bundne ammonium er knyttet til partikler i de samme luftmasser.

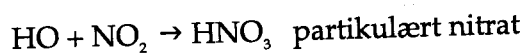
Den jævne fordeling af sum-nitrat i Danmark skyldes derfor ligeledes, at den målte sum-nitrat stammer fra langtransport fra de store emissionsområder i Centraleuropa. For koncentrationsniveauerne ses, som for partikulært ammonium, en gradient gående fra syd mod nord. Således observeres den højeste årsmiddelværdi for døgnmålingerne på målestationen ved Keldsnor ($1,4 \mu\text{g N/m}^3$) og de laveste på målestationerne på Anholt ($1,0 \mu\text{g N/m}^3$) og ved Frederiksborg ($1,1 \mu\text{g N/m}^3$); se Tabel 3.1.

Sæsonvariationer

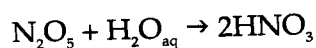
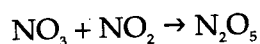
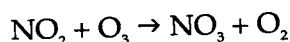
For sum-nitrat observeres maksimumskoncentration i det tidlige forår og et lokalt maksimum i oktober (se figur 3.12 og 3.13); lignende mønster som observeret for partikulært bundet ammonium. Dette er også forventeligt på basis af det tidlige sammenfald, som blev observeret mellem døgnmiddelværdierne (se figur 3.4 og 3.11). Sum-nitrat består, som allerede nævnt, hovedsageligt af partikulært nitrat. Sæsonvariationen af luftens indhold af sum-nitrat beror derfor primært på sæsonvariationen af dannelsen af nitratholdige partikler og langtransport af disse fra Centraleuropa til Danmark.

Dannelse

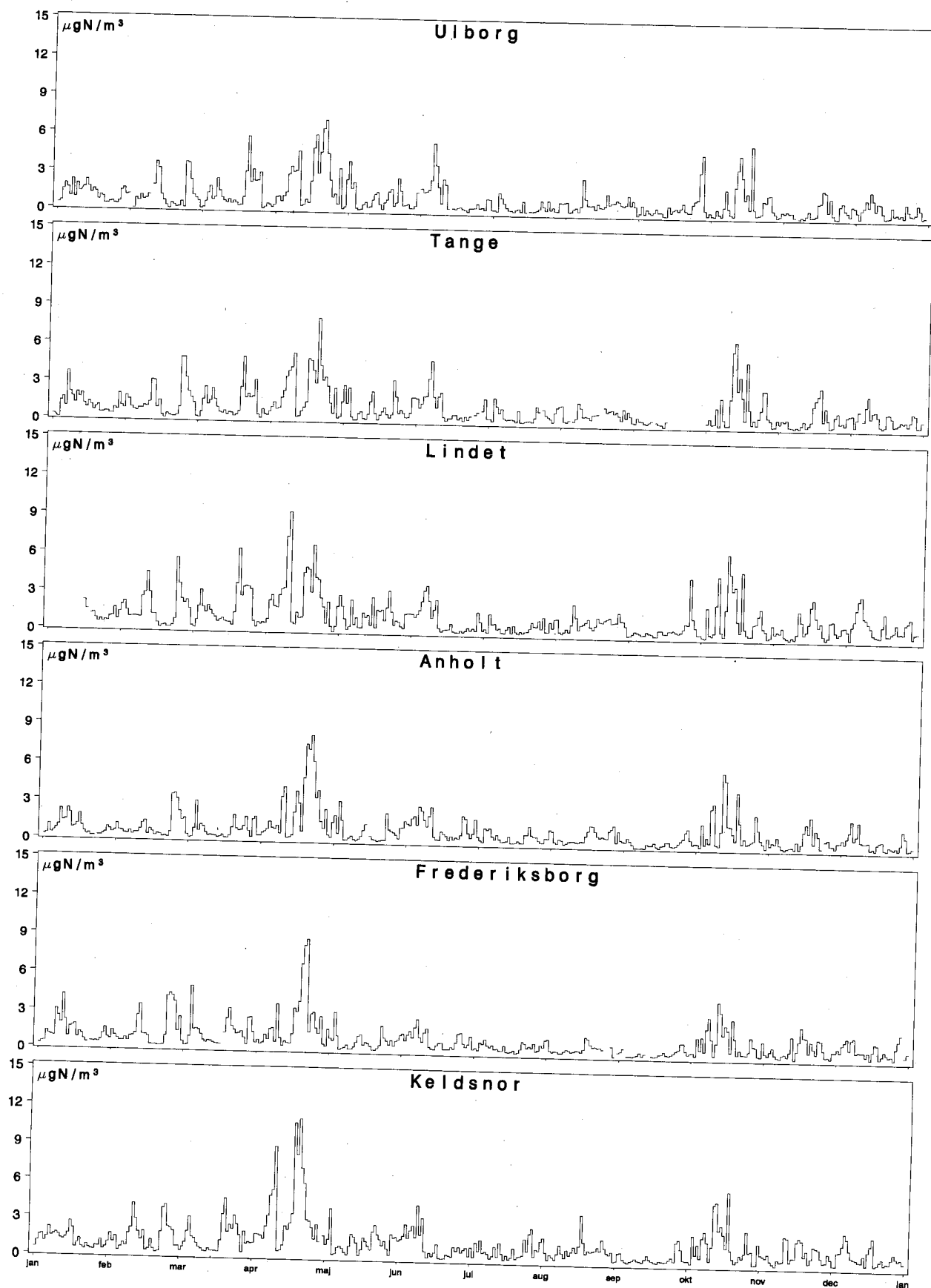
Dannelse af nitratholdige partikler afhænger bl.a. af luftens indhold af salpetersyre, idet salpetersyre er kilde til produktion af partikulært nitrat. Salpetersyre (HNO_3) dannes ved reaktion mellem hydroxylradikalet (HO) og kvælstofdioxid (NO_2), hvorefter der via en række kemiske processer kan dannes partikulært nitrat (se Ellermann et al. 1996):



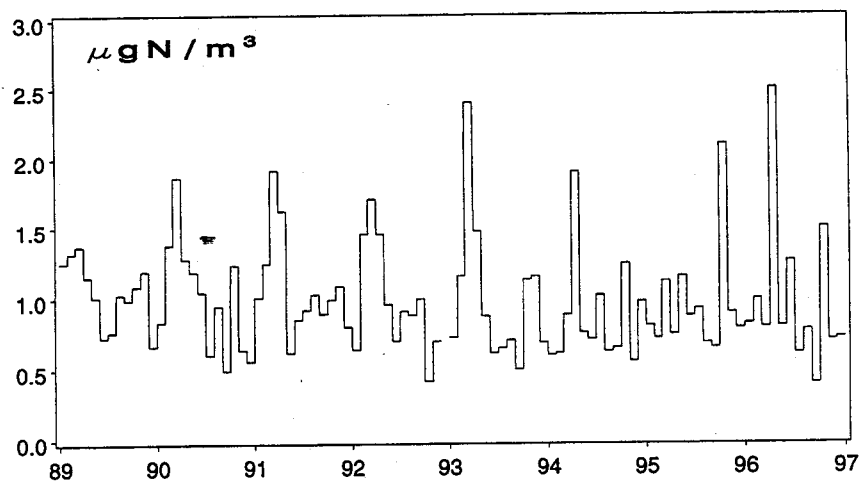
Høj koncentration af salpetersyre opstår kun ved tilstedeværelse af både hydroxylradikalet og kvælstofdioxid. Hydroxylradikalet dannes i atmosfæren ved tilstedeværelse af sollys, mens kvælstofdioxid har maksimumkoncentration i vinterhalvåret, primært som følge af emissionerne. En mulig forklaring på sæsonvariationerne er derfor, at dannelsen af salpetersyre er høj i det sene efterår og tidlige forår, mens der endnu er en del solindstråling tilbage og kvælstofdioxidkoncentrationen er høj. Reaktionen mellem hydroxylradikalet og kvælstofdioxid er den vigtigste kilde til dannelse af salpetersyre i atmosfæren, men det er imidlertid ikke den eneste kilde. Om natten kan salpetersyre også dannes via følgende reaktioner:



Aq henfører til, at vandmolekylerne er på væskeform f.eks. i form af skydråber. Udover de forskellige kilder til dannelse af salpetersyre og partikulært nitrat spiller depositions- og transportprocesser også en vigtig rolle. En klarlægning af årsagerne bag sæsonvariationerne må derfor inkludere detaljerede modelberegninger.



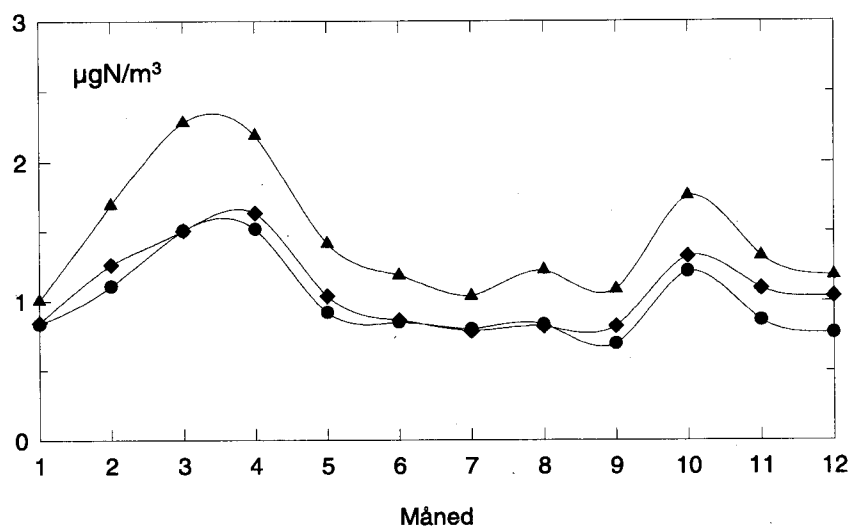
Figur 3.11 Døgnmiddelværdier af sum-nitrat på de seks aktive hovedstationer i 1996.



Figur 3.12 Månedsmiddelværdier af sum-nitrat på Anholt fra 1989 til 1996.

År til år variation

År til år variationen af årsmiddelværdierne af sum-nitrat vises i figur 3.4 for hovedstationerne på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor. For alle de seks aktive målestationer måles en stigning i årsmiddelværdierne fra 1995 til 1996. Det mulige fald i sum-nitrat, som blev rapporteret i sidste årsrapport (Skov et al. 1996), fremstår derfor ikke tydeligt længere; for eksempel ses for Anholt stort set ingen ændringer, for Tange observeres en svag stigning, mens der for Keldsnor stadig måles et fald i årsmiddelkoncentrationen. Den tidligere vurdering blev derfor med rette foretaget med forbehold for, at ændringerne fra år til år kan være lige så store som tendensen for hele perioden.



Figur 3.13 Gennemsnit af månedsmiddelværdier af sum-nitrat for perioden 1989-1996 beregnet ud fra målinger på Anholt (●), ved Tange(◆) og ved Keldsnor(▲).

Observationen af det svage fald i årsmiddelværdierne af sum-nitrat blev i 1996 kædet sammen med faldet i de Europæiske emissioner af kvælstofoxiderne, der er kilde til dannelse af sum-nitrat (se Skov et al. 1996). Ifølge EMEP's emissionsopgørelser er Europas emission af kvælstofoxider faldet med ca. 20 % for perioden fra 1989 til 1995, mens emissionen i Danmark er stort set uforandret. Dog ses en ca. 15 % højere emission i Danmark i 1991 (Mylona 1996). Baseret på data fra hele måleperioden fra 1989-1996 kan det derfor konstateres, at faldet i emissionerne endnu ikke er slået igennem i målingerne af sum-nitrat.

3.2 Våddeposition

Måling af våddeposition

Våddepositionen af kvælstofforbindelserne er i 1996 målt på de seks aktive hovedstationer og på nedbørsstationen ved Pedersker. Den geografiske fordeling af målestationerne og naturtyperne omkring målestationerne fremgår af figur 1.1 og tabel 1.1. Våddepositionen af kvælstofforbindelserne bestemmes v.h.a. de såkaldte bulk-opsamlere, hvor nedbøren opsamles på halvmånedsbasis og efterfølgende analyseres for indholdet af nitrat og ammonium (se Ellermann et al. 1996). I tabel 3.2 angives den månedlige våddeposition af kvælstof og i tabel 3.3 angives den totale årlige våddeposition af kvælstof samt bidraget fra våddeposition af ammonium og nitrat. Til sammenligning vises i tabel 3.3 endvidere de årlige nedbørsmængder for de forskellige målestationer.

Estimering af manglende værdier

Det kan ofte være vanskeligt at opnå fuldstændig tidsmæssig dækning af måling af våddeposition ved hjælp af bulkopsamlere. Et af de vigtigste problemer er uønsket forurening af nedbørsprøverne med fugleklatter, insekter m.m., hvilket f.eks. har været årsagen til de mangelfulde våddepositionsdata fra Tange i sommerhalvåret 1996. Uregelmæssig skiftning af nedbørsopsamlere kan desværre også være et problem. I de tilfælde, hvor det er fagligt forsvarligt, estimeres de manglende værdier. I andre tilfælde vil de manglende data medføre, at månedsmiddelværdier/årsmiddelværdier ikke kan beregnes.

Kriterier

Kriterierne for hvornår målingerne er repræsentative er følgende:

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

Hvis den ene halvmånedsværdi mangler estimeres ingen månedlig våddeposition. Kun ved beregning af den årlige våddeposition estimeres den/de manglende halvmånedsværdi(er). Dette gøres ud fra følgende to principper:

- Hvis nedbørsmængden er målt for den pågældende halvmåned, beregnes den manglende våddeposition ud fra nedbørsmængden og den gennemsnitlige koncentration af de målte halvmånedsværdier.
- Hvis nedbørsmængden mangler beregnes nedbørsmængden og våddepositionen ud fra gennemsnittet af de målte halvmånedsværdier.

For Keldsnor er der i 1996 lavet en undtagelse herfor, som følge af at hovedstationen Keldsnor egentligt består af flere tæt ved hinanden liggende målestationer. De opgivne data repræsenterer derfor midelværdien fra de to stationer og de anvendte estimater er derfor primært foretaget ud fra målinger på en af de to målestationer (hvis data mangler fra en station er de estimeret ud fra data fra en anden station). Endvidere er estimaterne for januar måned (kun ved beregning af årlig deposition) beregnet ud fra den gennemsnitlige nedbør og våddeposition på de fem øvrige hovedstationer.

Tabel 3.2 Den månedlige våddeposition i 1996 af kvælstof på de seks aktive hovedstationer og på nedbørsstationen ved Pedersker. Enhederne er kg N/km². Understregning af et tal indikerer, at våddepositionen af ammonium og/eller nitrat er estimeret.

	Lindet	Tange	Keldsnor	Ulborg	Anholt	Frederiksborg	Pedersker
Jan.	45	30	*	21	39	36	20
Feb.	85	<u>39</u>	<u>52</u>	50	27	43	42
Mar.	48	33	39	32	13	35	<u>33</u>
Apr.	44	*	98	17	59	102	54
Maj	127	*	<u>86</u>	83	66	186	<u>135</u>
Jun.	98	174	43	24	61	89	18
Jul.	57	*	<u>75</u>	33	64	52	35
Aug.	75	*	<u>123</u>	95	68	61	34
Sep.	42	*	*	45	84	30	40
Okt.	56	92	<u>59</u>	72	83	55	38
Nov.	90	105	<u>87</u>	86	70	84	78
Dec.	68	59	<u>53</u>	87	39	49	61
Årligt	835	**	**	645	673	822	586

* manglende halvmånedsværdi; typisk som følge af forurening af nedbørsprøverne med fugleklatter, insekter m.m.

** tre eller flere manglende halvmånedsværdier.

Geografisk - og tidslig variation

Der observeres store forskelle i mængden af våddeponeret kvælstof fra målestation til målestation. Dette gælder navnlig, når der er tale om månedlig våddeposition (se tabel 3.2 og 3.3), idet nedbørsmængden er den væsentligste faktor for betemmelse af våddepositions-mængden. Nedbøren varierer kraftigt både m.h.t. tidslig og geogra-fisk fordeling. Det generelle billede er, at jo mere nedbør der falder, jo større er våddepositions-mængden. Der er dog ikke direkte proporti-onalitet mellem nedbørsmængden og våddepositions-mængden, da denne også afhænger af, hvor meget kvælstof der bliver optaget i skydråberne. Optagelsen af kvælstof er bestemt af:

- gasfasens indhold af ammoniak, salpetersyre og partikelbundet ammonium og nitrat,
- intensiteten og varigheden af nedbøren. For de meget vandoplø-selige kemiske forbindelser (f.eks. salpetersyre og ammoniak) ob-serveres typisk højst våddepositions-mængde i begyndelsen af nedbøren, hvorefter våddepositions-mængden aftager efterhånden som luften "renses" for de pågældende kemiske forbindelser.

Derfor observeres ikke en lineær sammenhæng mellem nedbør og våddepositionen af ammonium og nitrat.

Af tabel 3.3 fremgår, at våddepositionen stort set er ligeligt fordelt mellem ammonium og nitrat. Endvidere ses, at våddepositionen af ammonium er lavere på målestationerne ved kysten end på målestationerne placeret inde i landet. For Anholt og Pedersker måles en våddeposition af ammonium på 301-323 kg N/km², mens der på stationerne Frederiksborg, Lindet og Ulborg måles en våddeposition af ammonium på 334-510 kg N/km². Årsagen hertil er formentligt, dels at stationerne ved kysten udsættes for mindre nedbør, dels at kyststationerne ikke påvirkes af de lokale landbrug i samme grad som landstationerne. Samme mønster observeres ikke for våddepositionen af nitrat, der i 1996 ligger på 291-350 kg N/km².

Tabel 3.3 Årlig våddeposition af ammonium og nitrat på de 6 hovedstationer samt på nedbørsstationen ved Pedersker. Endvidere angives den totale mængde våddeponeret kvælstof og den årlige nedbørsmængde.

	Ammonium kg N/km ²	Nitrat kg N/km ²	Total mængde kg N/km ²	Nedbør mm
Anholt	323	350	673	425
Frederiksborg	510	312	822	503
Keldsnor	*	330	*	494
Lindet	492	343	835	571
Pedersker	301	285	586	468
Tange	*	291	*	465
Ulborg	334	311	645	643

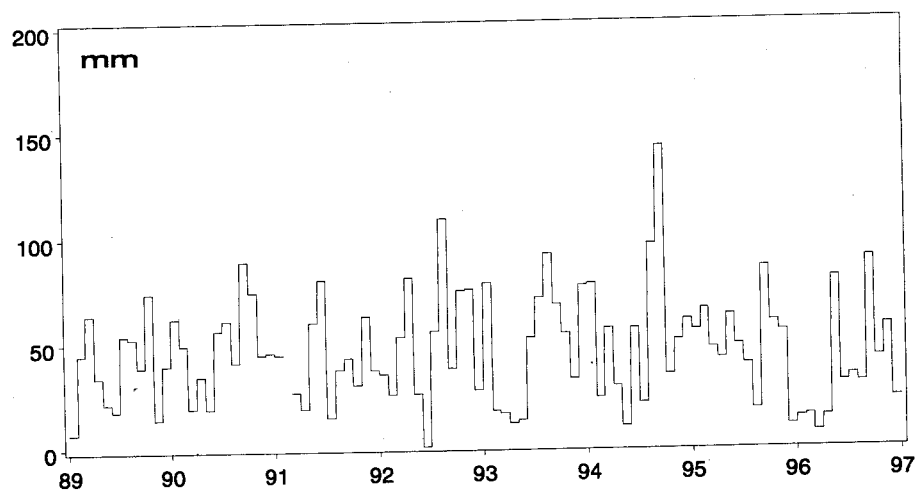
* Mangler tre eller flere halvmånedsværdier for våddepositionen af ammonium; som følge heraf kan den totale mængde våddeponeret kvælstof ikke bestemmes.

Sæsonvariation

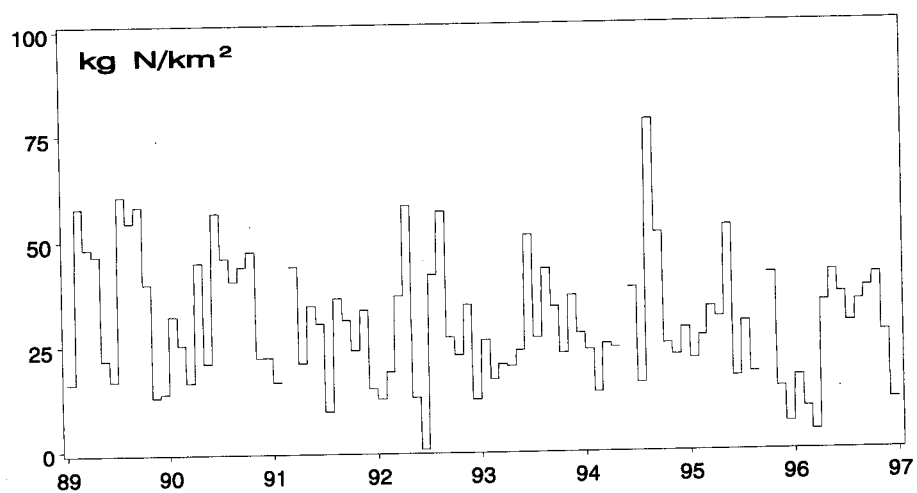
Mængden af nedbør på en given lokalitet udviser ingen udpræget sæsonvariation (se figur 3.14), og da nedbørsmængden er den væsentligste faktor for våddepositions-mængden observeres heller ingen sæsonvariation for ammonium og nitrat (se figur 3.15 og 3.16). Til gengæld ses ved sammenligning mellem figurerne et tidsligt sammenfald mellem nedbørsmængden og våddepositionen af ammonium og nitrat.

Faldende våddeposition

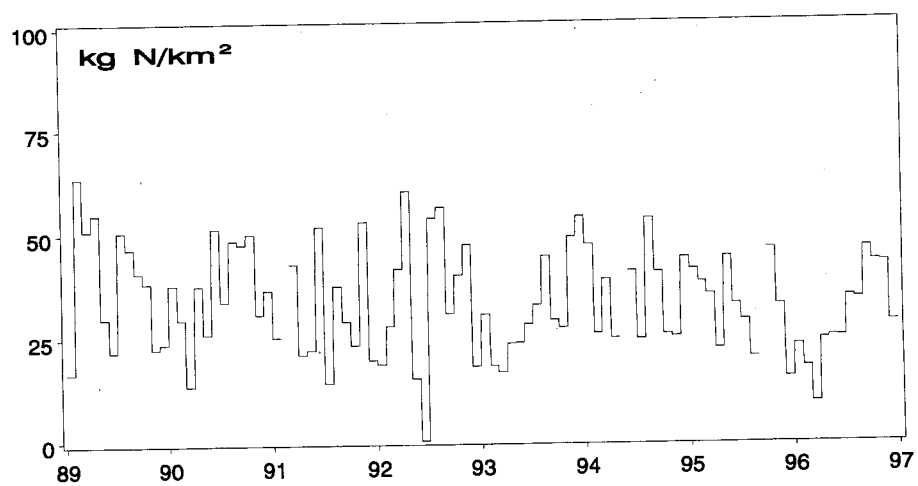
Nedbørsmængdens indflydelse på våddepositions-mængden fremgår også af den tidlige udvikling i den årlige våddeposition af ammonium og nitrat. Af figur 3.17 ses, at ændringerne i den årlige våddeposition i nogen grad følger mønstret for ændringerne i den årlige nedbørsmængde. En lang række andre faktorer spiller dog, som allerede nævnt, ligeledes en vigtig rolle. For perioden 1989-1996 observeres en tendens til en faldende våddeposition af såvel ammonium som nitrat på trods af, at nedbørsmængden er uændret. De faldende våddepositions-mængder kan formodentligt hænge sammen med de aftagende emissioner af kvælstof i Europa (se afsnit 3.1). Denne konklusion skal dog tages med forbehold, dels fordi der kun foreligger målinger for en begrænset årrække, dels fordi variationerne fra ét år til det næste kan være af samme størrelsesorden som de observerede ændringer igennem hele perioden fra 1989-1996.



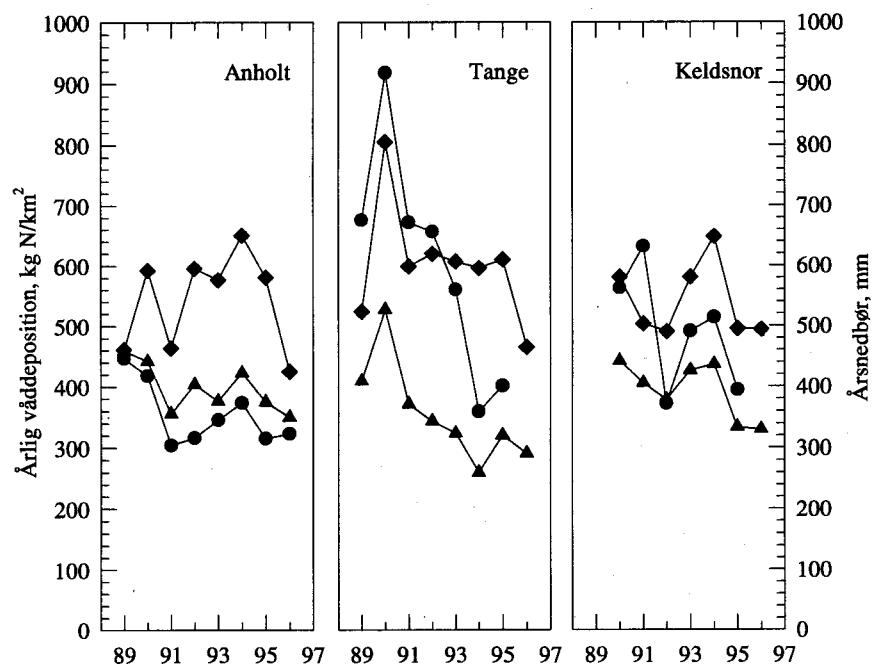
Figur 3.14 Månedlig nedbørsmængde på Anholt for perioden 1989 til 1996.



Figur 3.15 Månedlig våddeposition af ammonium på Anholt i perioden 1989 til 1996.



Figur 3.16 Månedlig våddeposition af nitrat på Anholt i perioden 1989 til 1996.



Figur 3.17 Den årlige våddeposition af ammonium (●) og nitrat (▲) og den årlige nedbørsmængde (◆) på målestationerne på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor i perioden 1989-1996.

4 Modelresultater

I dette kapitel præsenteres og diskuteres resultaterne af modelberegningerne af luftkoncentrationer og depositioner af kvælstofforbindelser til De Indre Danske Farvande. Beregningerne er, ligesom de to foregående år, foretaget med ACDEP-modellen (Atmospheric Chemistry and Deposition), som er en transport-kemi model, der dækker hele Europa. Modellens opbygning og den anvendte beregningsprocedure er beskrevet på dansk i Ellermann et al. (1996), og derfor gives kun en kortfattet beskrivelse i det foreliggende kapitel. I Skov et al. (1996) blev der præsenteret beregninger for perioden 1989 til 1995. I den foreliggende rapport vil beregninger for 1996 blive præsenteret. I afsnit 4.3 er resultaterne fra sidste års analyse kortfattet opsummeret, og der er foretaget en kvalitativ analyse af de observerede afvigelser mellem målte og beregnede ammoniak-koncentrat på Anholt. De samlede beregninger omfatter hovedfarvandene samt danske fjorde, vige og bugter (se tabel 4.1, hvoraf det ligeledes fremgår hvilke hovedfarvande de enkelte fjorde, vige og bugter har som reference farvand). Som noget nyt er der endvidere foretaget beregninger af kvælstofdeposition til ferskvandsområderne Tange Sø, Esrum Sø og Arresø.

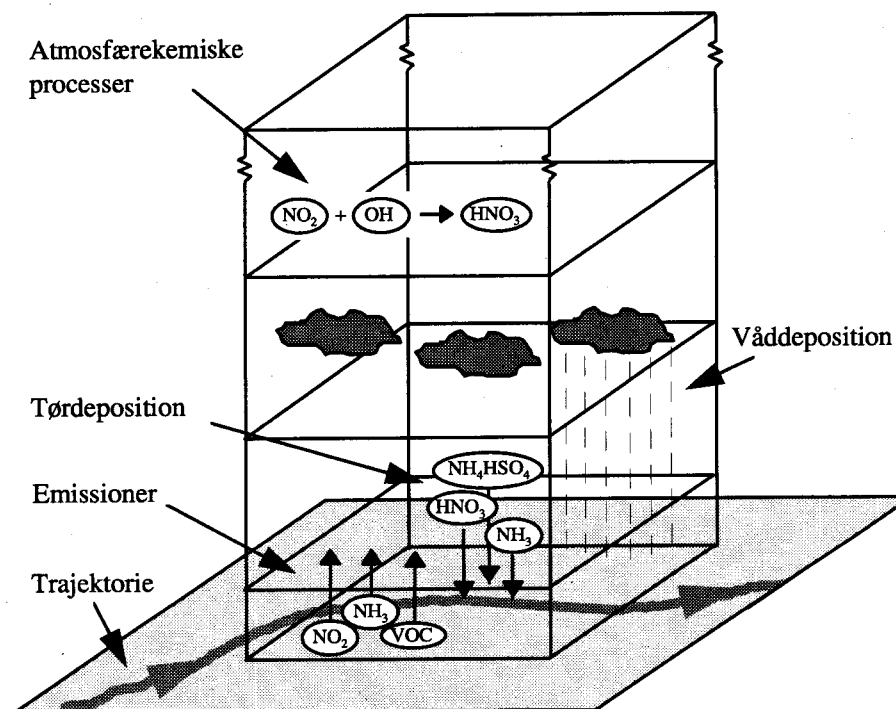
4.1 Modelbeskrivelse

Trajektoriemodel

ACDEP-modellen er en trajektoriemodel, som beregner koncentrationer og depositioner af forskellige kemiske forbindelser p.b.a. fire døgns transport af luftpakker frem til et net af receptorpunkter. Nettet af receptorpunkter repræsenterer det område, hvortil koncentrationer og depositioner af de kemiske forbindelser ønskes beregnet. Transportvejen, en såkaldt trajektorie, beregnes baglæns ud fra vindhastighed og vindretning; dvs. fra et givet receptorpunkt og et givet ankomsttidspunkt regnes bagud til startpunktet fire døgn tidligere. Der tildeles faste begyndelseskonzentrationer til de forskellige stoffer i luftpakkerne, og herefter transporteres luftpakkerne forlæns fra startpunktet frem til receptorpunktet via den beregnede trajektorie. Under transporten modtager luftpakken emissioner fra de kilder, som passerer og de enkelte kemiske forbindelser omdannes via kemiske reaktioner, spredes i vertikal retning, og fjernes fra luftpakken ved tør- og våddeposition. En princip-skitse af modellens opbygning er vist i figur 4.1.

To modelversioner

Modelberegningerne er foretaget med to forskellige versioner af ACDEP-modellen (Hertel et al. 1995). For de åbne farvande har det vist sig, at beregningsresultaterne er mindre følsomme over for modellens vertikale opløsning (Hertel et al. 1996), og beregningerne for disse farvande er derfor foretaget med en modelversion med kun 2 vertikale lag; et for grænselaget og et for den fri troposfære. Beregningerne for fjorde, vige, bugter og søer er foretaget med den oprindelige version af modellen, som har 10 vertikale lag. Begge versioner har en vertikal udstrækning fra jordoverfladen og op til 2 km's højde (Ellermann et al. 1996).



Figur 4.1 Opbygning af ACDEP-modellen. Under transporten modtager luftpakken emissioner fra de kilder som passerer og stofferne omdannes kemisk, spredes i vertikal retning og afsættes ved tør- eller våddeposition.

Kemiske forbindelser

De kemiske forbindelser i modellen er beskrevet ved den såkaldte Carbon-Bond Mechanism IV (CBM-IV), som omfatter 37 stoffer og ca. 80 reaktioner. CBM-IV skemaet (Gery et al. 1989) er primært udviklet til modellering af forureningsepisoder med ozon (O_3), men indeholder samtidig en relativt detaljeret beskrivelse af kvælstofkemien. Princippet i CBM-IV er, at man inden for kulbrinterne lader en enkelt modelforbindelse repræsentere en gruppe af stoffer eller en reaktiv kemisk gruppe indeholdt i forskellige stoffer. Fordelen ved denne fremgangsmåde er naturligvis, at der spares regnetid ved at begrænse antallet af kemiske forbindelser og reaktioner i modellen. Da CBM-IV oprindeligt ikke omfatter ammonium og ammoniak, er disse tilføjet til mekanismen. Herefter er kvælstofforbindelserne i modellen repræsenteret ved ammoniak (NH_3), ammoniumnitrat (NH_4NO_3), ammoniumbisulfat (NH_4HSO_4), ammoniumsulfat ($(NH_4)_2SO_4$), kvælstofdioxid (NO_2), kvælstofmonoxid (NO), salpetersyre (HNO_3), nitratradikalet (NO_3), dinitrogenpentoxid (N_2O_5), salpetersyring (HNO_2), peroxysalpetersyre (HNO_4), PAN (peroxyacetylnitrat ($CH_3COO_2NO_2$)), andre organiske nitrater end PAN, samt uorganiske nitrater forskellige fra ammoniumnitrat.

Partikulært bundne forbindelser

Modellen indeholder ikke størrelsesfordelinger af partikler, og beskrivelsen af partikulært bundne forbindelser og heterogene reaktioner er derfor stærkt simplificeret (se bl.a. Vignati, Hertel 1996). Da ammonium og ammoniak har stor betydning for kvælstofdepositionen til hav, er der udviklet en særlig rutine til behandling af disse forbindelser i modellen.

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

4.2 Beregningsprocedure

Meteorologiske data

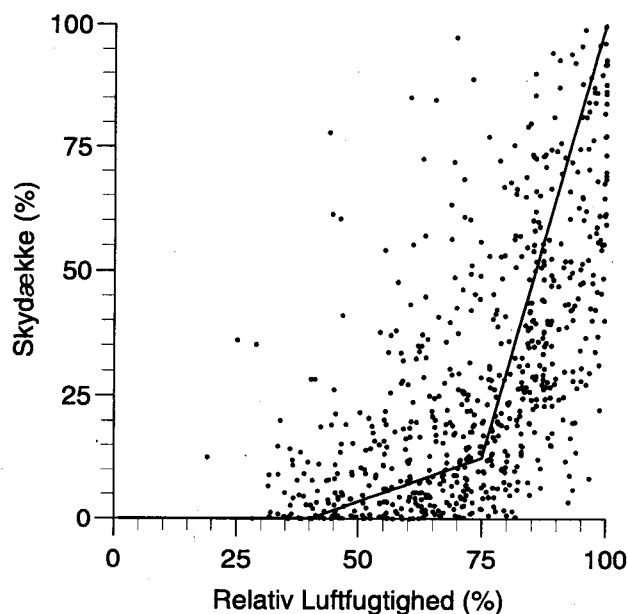
Til beregningerne er der anvendt meteorologiske data fra EMEP MSC-W (European Monitoring and Evaluation Programme, Meteorological Synthesizing Centre - West) ved Det Norske Meteorologiske Institut (DNMI); disse data er givet på 150 km x 150 km gitterfelter som dækker størstedelen af Europa. De meteorologiske data er venligst stillet til rådighed af Helge Styve og Egil Støre, DNMI. De meteorologiske data er fra EMEP's side leveret i et komprimeret format. Alligevel er der for de 8 år, for hvilke der nu er foretaget beregninger i forbindelse med overvågningsprogramme, tale om en datamængde på næsten 800 Mb meteorologiske data.

Nedbørsdata

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

Skydække

En enkelt ændring har imidlertid været nødvendig i forhold de tidligere beregninger. DNMI anvender nu HIRLAM-modellen til at bestemme de meteorologiske felter til EMEP-modellen; samme data som her er anvendt til ACDEP beregningerne. Imidlertid er man på DNMI fortsat usikker på kvaliteten af data for skydække produceret ved den nye fremgangsmåde, og indtil videre er disse data derfor ikke til rådighed. Data for skydække anvendes i ACDEP til at bestemme hvor stor en del af solindstrålingen, som passerer igennem atmosfæren og bidrager til fotokemiske reaktioner i troposfæren. For ikke at skulle udsætte beregningerne til overvågningsprogrammet, er der foretaget en simpel estimering af skydække ud fra luftfugtigheden ved jordoverfladen. I en tilsvarende situation har en lignende fremgangsmåde tidligere været anvendt i DMU's langtransportmodel "Danish Eulerian Model" (Zahari Zlatev personlig kommunikation). Den relation, som er anvendt i det aktuelle tilfælde, er illustreret i figur 4.2.



Figur 4.2 Skydække som funktion af relativ luftfugtighed ved jordoverfladen. Figuren viser EMEP-data (der er tale om en kombination af prognose data og såkaldt analyserede felter produceret ud fra observationer) for 1995 for feltet, hvori Anholt befinder sig. Den indlagte linie viser den relation, som er anvendt ved beregningerne for 1996.

Usikkerhed ved estimering af skydække

Fremgangsmåden med at estimere skydækket ud fra luftfugtighed ved jordoverfladen er naturligvis en stærk simplificering. Imidlertid er der altid store usikkerheder i bestemmelsen af skydække i vejrprognosemodellerne (og dermed også i de EMEP-data, som er anvendt til beregningerne for de øvrige beregningsår). Sammenligninger af beregnede månedsmiddelsværdier for målestationerne for 1995 med dels EMEP's skydække-data og dels skydække estimeret ud fra luftfugtighed ved jordoverfladen viser, at resultaterne kun ændrer sig få promille.

Emissionsdata

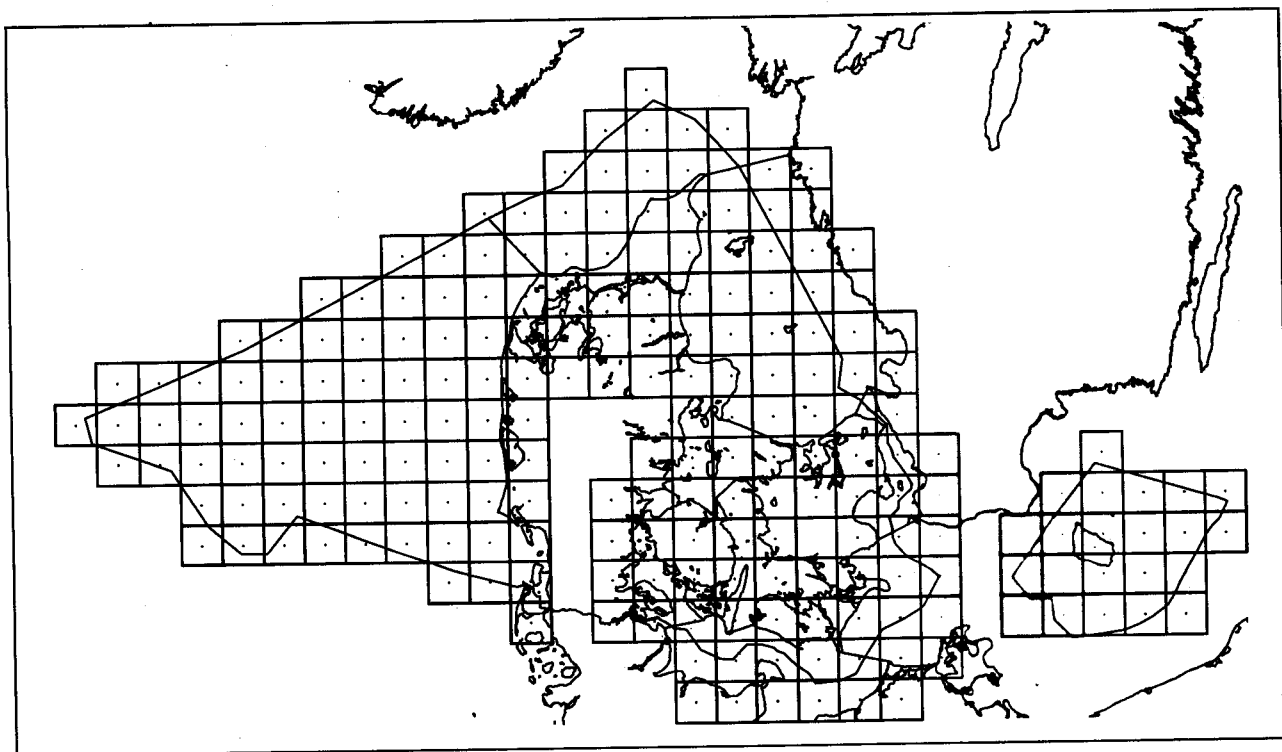
ACDEP-modellen anvender emissioner af svovldioxid, ammoniak, kvælstofoxider og kulbrinter fordelt på gitterfelter som input-data til beregningerne. For Danmark og de nærmest omkringliggende områder er der anvendt en detaljeret emissionsopgørelse på 15 km x 15 km-gitterfelter, og for det øvrige Europa anvendes EMEP's opgørelser på 150 km x 150 km-gitterfelter (Mylona 1996). EMEP's emissionsdata er venligst stillet til rådighed af Sophia Mylona, DNMI. De anvendte emissionsdata omfatter kun totale årlige emissioner til det aktuelle felt. For at fordele emissionerne over året og over døgnet er der anvendt enkle funktioner. De anvendte emissionsopgørelser er oprindeligt udviklet til året 1990. Opgørelserne er opdateret til de enkelte beregningsår ved forholdsregning ud fra EMEP's emissionsopgørelser på landsbasis og ved at antage, at den geografiske fordeling er uændret siden 1985 (se Ellermann et al. 1996). Da EMEP's emissionsopgørelser ikke er færdige for årene efter 1994, er disse antaget uændret i beregningerne for 1995 og 1996. En opdatering af EMEP's emissionsopgørelser er annonceret til at foreligge i slutningen af 1997, og disse vil blive anvendt ved de kommende rapporteringer.

Output fra modellen

ACDEP-modellen beregner øjeblikks-luftkoncentrationer samt våd- og tørdepositioner for receptorpunkterne hver 6. time. Resultaterne omfatter samtlige stoffer i modellen, men i det følgende præsenteres kun udvalgte stoffer. For at estimere niveauer og depositioner er der interpoleret lineært mellem øjebliksværdierne. Til hvert receptorpunkt beregnes 3 typer af deposition: Tørdeposition per arealenhed for henholdsvis land- og vandoverflader samt våddeposition per arealenhed. Disse data gemmes normalt for hver 6. time. For de aktuelle beregninger af koncentrationer og deposition over hav er der dog kun gemt tørdeposition til havoverfladen, idet tørdeposition til landoverflader er uaktuel i denne sammenhæng. Tilsvarende er der for koncentrationsberegningerne kun gemt beregnede koncentrationer ved overfladen. Trods denne data-reduktion og anvendelsen af et komprimeret data-format, fylder beregningsresultaterne for de 212 receptorpunkter ca. 1,2 Gb for de 8 beregningsår.

Receptornet

Beregningerne for hele perioden 1989-96 er foretaget for et receptornet med en opløsning på 30 km x 30 km, som omfatter danske farvandsområder, fjorde, vige og bugter, se figur 4.3. Beregningerne er foretaget for gitterfeltets midtpunkt, som antages at repræsentere hele feltet. Samlet omfatter beregningsnettet 49 gitterfelter for fjorde, vige og bugter samt 163 felter for de danske farvandsområder.



Figur 4.3 Det anvendte beregningsnet med en opløsning på 30 km x 30 km for de danske marine farvande. Prikkerne angiver receptorpunkterne (212 ialt), hvortil beregningerne er foretaget. Farvandsgrænserne for de danske hovedfarvande er ligeledes angivet. Information om hvilket farvand de enkelte felter tilhører er for hovedfarvandene trukket ud fra GIS-systemet ArcInfo på baggrund af data fra Danmarks Geologiske Undersøgelser. For fjorde, vige og bugter er der foretaget en manuel kort aflæsning. Resultatet af denne aflæsning er afstemt efter de af amterne rapporterede overfladearealer.

Ferskvandsområderne

Som noget nyt er der i rapporten for 1996 ligeledes foretaget beregninger af kvælstofdeposition til danske ferskvandsområder. Beregningerne er foretaget for Esrum Sø, Arresø og punktet ved målestationen

på Tange, som antages at være repræsentativt for Tange Sø. I praksis er der anvendt samme beregningsprocedure som for havområderne. En af de basale antagelser i tørdepositionsberegningerne er stationære og horizontalt homogene forhold, hvilket specielt for små vandområder som f.eks. søer og mindre fjordområder er en grov tilnærmelse. Der kan optræde betydelige temperaturforskelle mellem land- og vandoverfladerne, hvorfor der kan være betydelige forskelle i turbulensforholdene og dermed i depositionen (se bl.a. diskussionen i Runge et al. (1997)). Tørdepositionen af bl.a. ammoniak kan endvidere påvirkes af pH i vandet, som for disse mindre farvande kan være høj ved stor algeaktivitet. Denne type af information har vi imidlertid ikke til rådighed, og må derfor se bort fra disse effekter ved beregning af depositionen.

4.3 Sammenligning af måle- og modelresultater

*Sammenligning for
1995 og 1996*

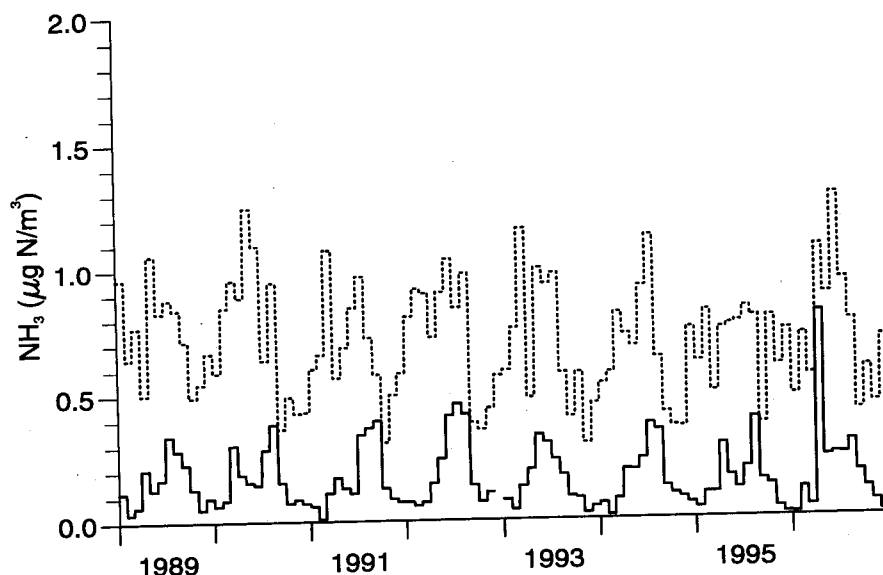
I rapporten for monitoringsprogrammet for 1995 (Skov et al. 1996) blev der foretaget en relativt omfattende evaluering af modelresultaterne på baggrund af målinger fra målestationerne: Anholt, Keldsnor, Tange, Ulborg, Frederiksborg og Lindet. Tilsvarende analyse er foretaget for 1996 i forbindelse med denne rapport. Overensstemmelsen mellem modelresultater og målinger for 1996 svarer til overensstemmelsen for perioden for 1989 til 1995. Analysen heraf er derfor ikke gentaget i denne rapport.

*Usikkerheder i
beregningerne*

Usikkerhederne i de beregnede årlige depositioner af kvælstof til hav vurderes derfor fortsat til at være 40% for de åbne farvande og 60% for fjorde, vige og bugter. Usikkerhederne i beregningerne for ferskvandsområderne må generelt set anses for større end for havområderne, på grund af de før omtalte lokale spredningsforhold. Ferskvandsområderne ligger endvidere for en stor del meget tæt på landbrugsområder, hvor de lokale tidslige og stedlige variationer i ammoniak-emissionerne er betydelige. Usikkerhederne i ammoniakberegningerne til disse områder estimeres derfor til at være i størrelsesordenen en faktor 2 til 3.

*Overestimering af
ammoniak på Anholt*

Den beregnede ammoniak-koncentration på den vigtige målestation på Anholt, ligger over hele perioden 1989 til 1996 klart højere end de tilsvarende målte koncentrationer, se figur 4.4. Filterpackopsamlingerne til ammoniakmålingerne er verificeret ved sammenligning med denuder-målinger (Andersen, Hovmand 1994) og usikkerheden på målingerne er vurderet til 20 til 30%. Det må derfor konkluderes, at modellen overestimerer ammoniakkoncentrationen ganske markant; en faktor 2 til 4 om sommeren og op til en faktor 10 om vinteren. Dette blev også bemærket i forbindelse med rapporten for 1995, hvor emissionsopgørelsen for Anholt blev foreslået som en mulig årsag til denne uoverensstemmelse, idet emissionsopgørelsen er fremkommet ud fra en antagelse om jævn fordeling over landbrugsarealer i Århus Amt, som Anholt tilhører (se i øvrigt afsnit 4.10).



Figur 4.4 Målte (—) og beregnede (---) månedsmiddelværdier af ammoniak på Anholt i perioden 1989 til 1996.

Betydningen af ammoniak bidraget

Sammenligningerne for perioden 1989 til 1995 for Tange og Lindet (Skov et al. 1996), hvor niveauerne er 3 til 5 gange større end på Anholt, har vist betydeligt bedre overensstemmelser end for stationen på Anholt. Beregningerne for Frederiksborg og Ulborg er ligesom for Anholt væsentligt overestimerede. Keldsnor er den eneste station, hvor niveauerne tilsyneladende er underestimerede. Det generelle indtryk er derfor, at modellen er bedre til at reproducere de høje niveauer tæt på kilderne end de lavere niveauer længere væk fra kilderne i landbrugsområderne.

Effekten på kvælstof-depositionen

Overestimeringen af ammoniak-koncentrationen i luften over hav fører til en tilsvarende overestimering af tørdepositionen af ammoniak til havet (våddepositionen af ammoniak er betydeligt mindre). Den samlede overestimering af ammoniak-depositionen til Kattegat er formentlig i størrelsesordenen 5% af kvælstof-depositionen. Bidraget fra depositionen af ammoniak udgør i snit for de danske farvande ca. 10% af den samlede kvælstof deposition, men er en hel del større tæt ved kysterne, hvor usikkerhederne i beregningerne derfor også er større.

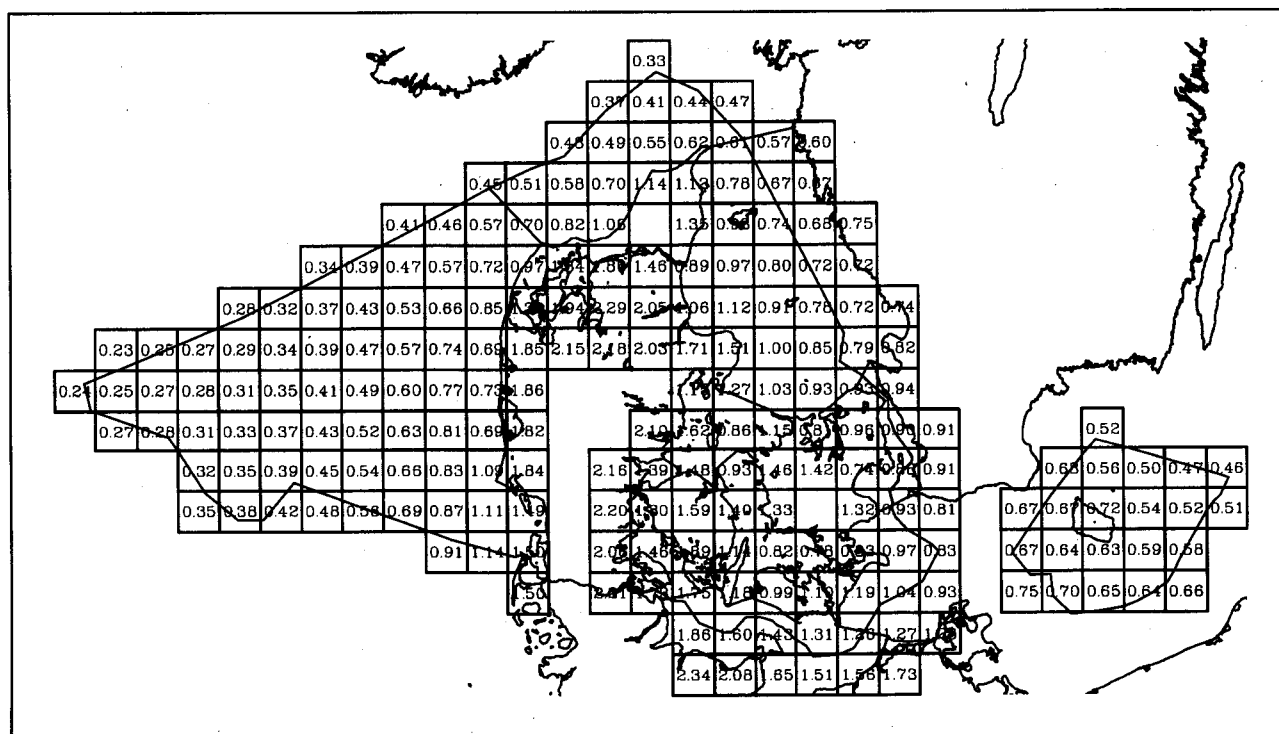
4.4 Luftkoncentrationer

I dette afsnit præsenteres grafiske fremstillinger af de beregnede luftkoncentrationer for receptornettet for året 1996 af ammoniak, ammonium, salpetersyre, kvælstofdioxid og sulfat. Sulfat er medtaget pga. dets betydning for transporten af ammonium, idet ammonium i modellen bl.a. optræder som ammoniumsulfat og ammoniumbisulfat. Figurer for de nævnte stoffer for andre beregningsår blev præsenteret i bilagsrapporten til Vandmiljøplanens Overvågningsprogram for 1996 (Skov et al. 1996).

Beregningerne for alle danske farvande blev for første gang gennemført sidste år. Det er efterfølgende konstateret, at de grafiske fremstillinger af årsmiddelkoncentrationer på oversigtsfigurerne over de danske farvande var en faktor 4 for høje. En fejl som lå i selve grafikprogrammet, og som i år er blevet rettet. Ved sammenligninger af resultaterne for de enkelte beregningsår, skal man derfor være opmærksom på dette. Fejlen har dog ingen indflydelse på tendenserne i gradienterne, og derfor ændres ikke ved konklusionerne fra sidste års rapportering.

Ammoniak

Figur 4.5 viser årsmiddel-koncentrationer af ammoniak for hele receptornettet. Resultaterne afspejler primært de danske emissioner i landbrugsområderne, idet ammoniak hurtigt reagerer med svovlsyre, salpetersyre, saltsyre eller sure partikler i atmosfæren og danner partikulært bundet ammonium. Levetiden af ammoniak i atmosfæren er kort. Ved modeltilpasning har man estimeret den typiske levetid for ammoniak i Europa til ca. 3,5 time (Asman, Janssen 1987). Derfor er bidraget til ammoniak-koncentrationen fra langtransport af mindre betydning. Der kan dog frigives ammoniak fra langtransporteret ammonium-nitrat, men dette bidrag er normalt af mindre betydning for de lokale koncentrationer. Dette ses bl.a. af de meget lave koncentrationer som kan observeres over Nordsøen (typisk 0,2 til 0,8 $\mu\text{g N/m}^3$). Fjorde, vige og bugter udsættes generelt for betydeligt højere ammoniak-koncentrationer pga. deres beliggenhed tæt på emissionsområderne over land.

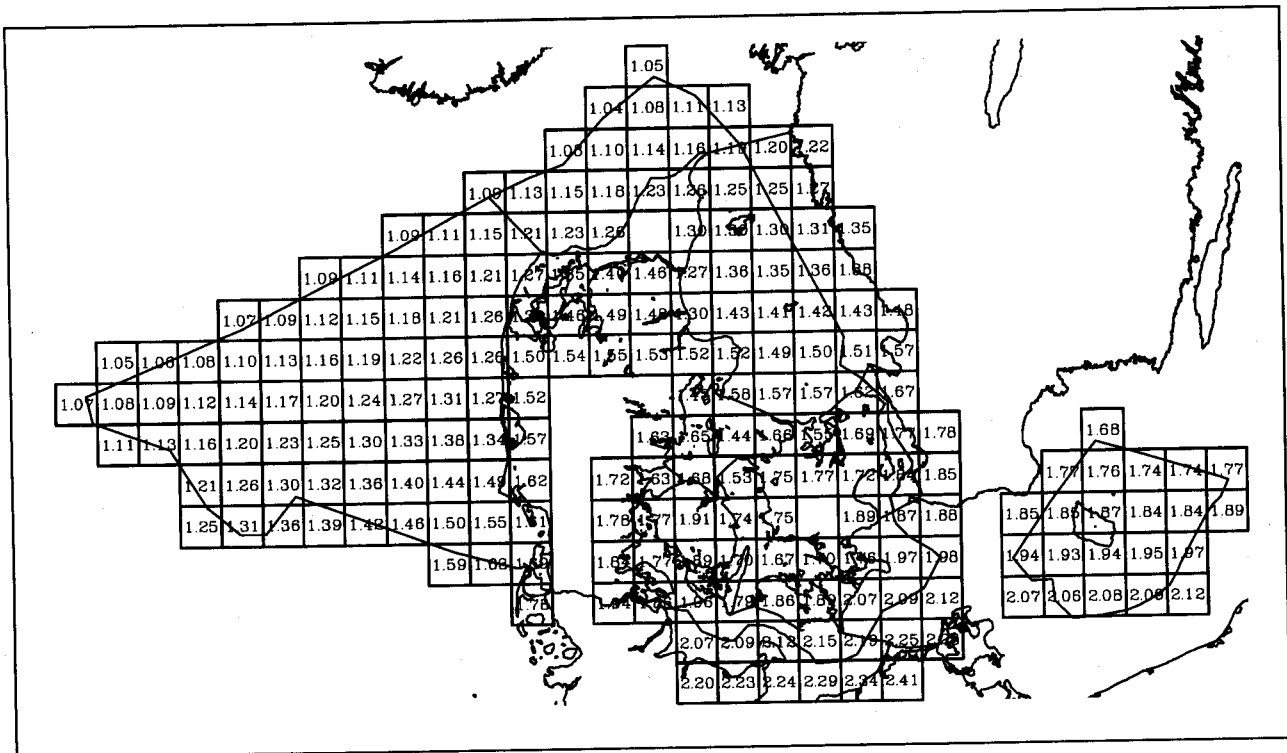


Figur 4.5 Beregnede årsmiddel-koncentrationer af ammoniak i $\mu\text{g N/m}^3$ for året 1996.

Ammonium

Partikler fjernes primært fra atmosfæren under nedbørsepisoder. Da der kan gå dage imellem, at en luftmasse udsættes for en nedbørsepisode, kan atmosfæriske partikler have meget lange levetider i atmosfæren (op til 8 - 10 dage i troposfæren). Ammonium er partikelbundet og kan derfor langtransporteres. I modellen antages ammonium

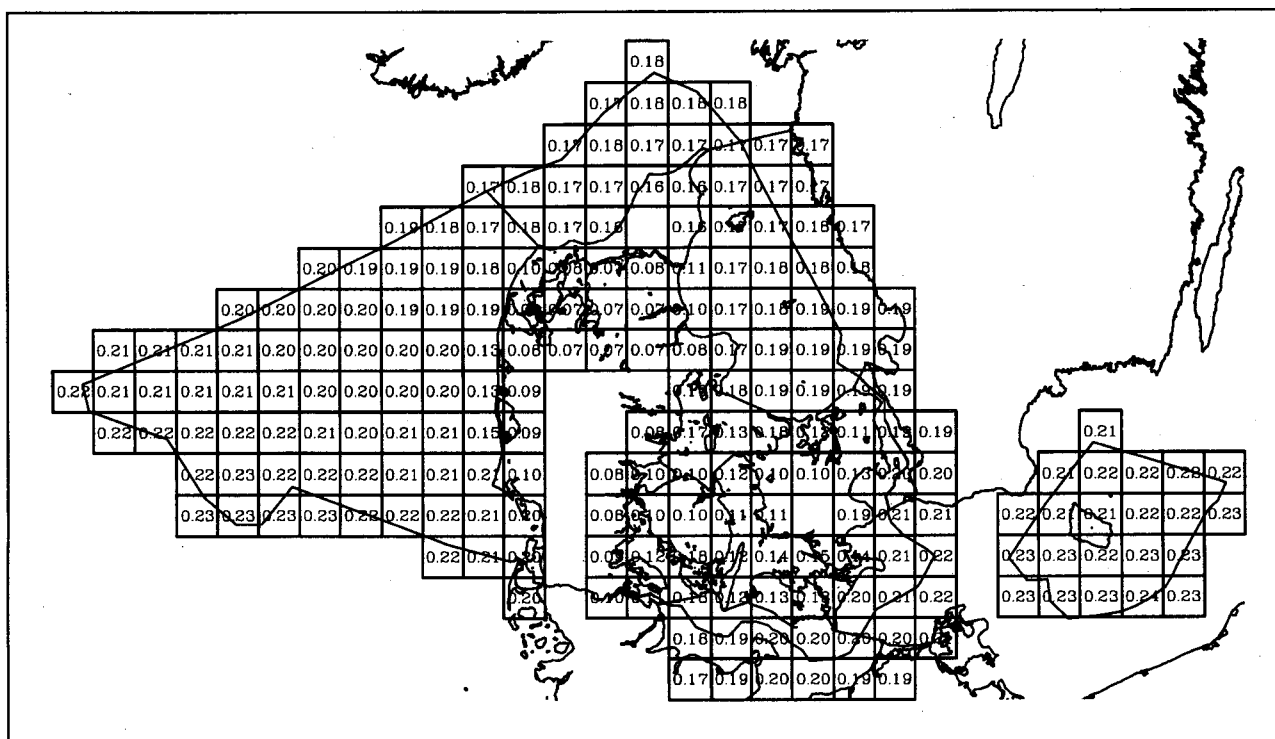
at optræde i tre former: ammoniumnitrat, ammoniumsulfat og ammoniumbisulfat (se Ellermann et al. 1996). De to sidste antages dannet ved en irreversibel proces, hvilket betyder, at ammonium bundet i en af disse former ikke frigiver ammoniak til atmosfæren igen. Det beregnede årsmiddelinhold af ammonium i partikelform er vist i figur 4.6. Bemærkelsesværdig er koncentrationsgradienten gående fra syd mod nord, som både skyldes store emissioner af svovl og kvælstofoxider i Syd- og Centraleuropa, samt indflydelsen fra lokalt emitteret ammoniak. Som et eksempel på denne gradient gående fra syd mod nord kan nævnes, at ammonium-niveauet over Nordsøen er beregnet til ca. $1,6 \mu\text{g N/m}^3$ i syd og $1,0 \mu\text{g N/m}^3$ i nord. Målingerne fra målestationerne i overvågningsprogrammet viser tilsvarende gradienter.



Figur 4.6 Det beregnede årsmiddelinhold af ammonium i partikler, givet i $\mu\text{g N/m}^3$ for året 1996.

Salpetersyre

Salpetersyre dannes fotokemisk i atmosfæren, og har lige som ammoniak en kort levetid. Alligevel er denne komponent knyttet til langtransport, dels fordi omdannelsen af kvælstofoxider til salpetersyre kun sker med ca. 5% i timen (se bl.a. Hertel 1995) og dels fordi salpetersyre kan optages såvel som frigives fra nitrat i sure partikler. Nitrat kan således virke som et reservoir for salpetersyre i atmosfæren. Endelig kan partikulært ammoniumnitrat dannes ved, at salpetersyre og ammoniak reagerer; en reaktion som muligvis finder sted på overfladen af partikler. Salpetersyre og partikulært nitrat vekselvirker derfor i betydelig grad i atmosfæren. De beregnede årsmiddelkoncentrationer af salpetersyre er vist i figur 4.7. Koncentrationen er nogenlunde homogen over hovedfarvandsområderne med en midelværdi på ca. $0,2 \mu\text{g N/m}^3$. For fjorde, vige og bugter er koncentrationen væsentlig lavere end over hav. Eksempelvis er koncentrationen over Limfjorden ca. $0,07 \mu\text{g N/m}^3$. Dette skyldes den hurtige reaktion med ammoniak emitteret fra de lokale landbrugsområder tæt ved kysten.



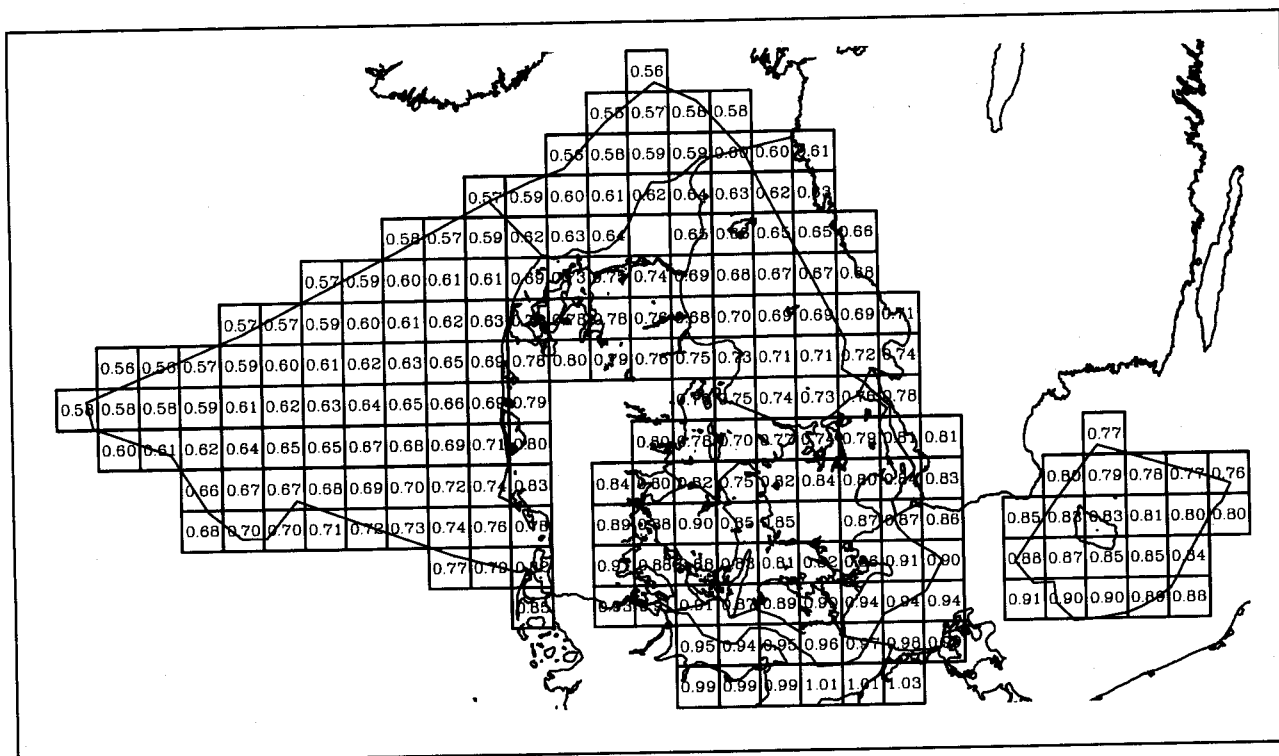
Figur 4.7 Beregnede årsmiddel-koncentrationer af salpetersyre i $\mu\text{g N/m}^3$ for året 1996.

Nitrat

Ligesom ammonium er nitrat bundet til partikler, som for en stor del langtransporteres i atmosfæren. Beregningerne viser en tilsvarende syd-nord-gående gradient for nitrat (figur 4.8) som observeredes for ammonium. Dette skyldes langtransport fra Syd- og Centraleuropa. Betragtes Nordsøen igen som eksempel, aftager koncentrationen fra ca. $0,8 \mu\text{g N/m}^3$ i syd til $0,6 \mu\text{g N/m}^3$ i nord. Sammenholdes figurene 4.7 og 4.8, ses det, at modellen giver en salpetersyreandel i størrelsesordenen 25% af sum-nitrat på årsbasis. Dette er en høj andel sammenlignet med måleresultaterne præsenteret i Andersen og Hovmand (1994). Den beregnede salpetersyre andel af sum-nitrat er dog væsentligt mindre over fjorde, vige og bugter pga. den omtalte reaktion med ammoniak.

Fordeling af partikel størrelser

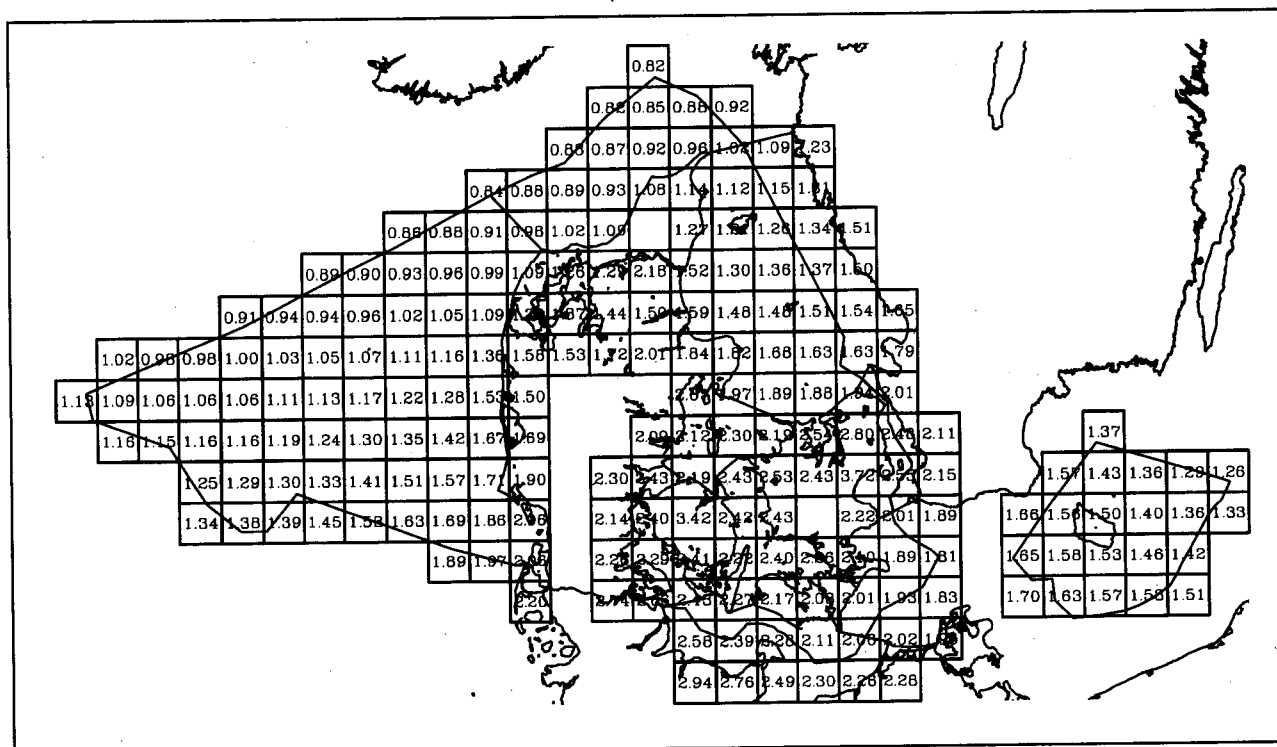
I ACDEP-modellen skelnes ikke mellem forskellige størrelser af partikler, hvilket har betydning for beskrivelsen af overgangene mellem forbindelser i gasfase og partikelfase, og ikke mindst for depositionen af partikulært bundet materiale. Til eksempel kan nitrat og ammonium i en given luftmasse være tilstede i forskellige størrelser af partikler, og dermed afsættes med forskellig hastighed. Målinger præsenteret af Kerminen et al. (1997) viste perioder, hvor ammonium var bundet til sulfat i partikler med diameter mellem $0,1$ og $1,0 \mu\text{m}$, hvorimod nitrat optrådte i partikler med diameter mellem 1 og $10 \mu\text{m}$ primært bundet til natrium og kun i mindre grad til ammonium. Natriumnitrat (NaNO_3) kan bl.a. dannes ved, at salpetersyre optages i partikler dannet ved havsprøjt som indeholder natriumklorid (NaCl), hvorved saltsyre (HCl) fordampes fra partiklen. Som tidligere nævnt så omfatter ACDEP-modellen ikke på nuværende tidspunkt størrelsesfordelinger af partikler og dermed heller ikke de her beskrevne processer. En række aktiviteter er imidlertid iværksat for i fremtiden at udvide modellen med disse ting.



Figur 4.8 Det beregnede årsmiddelinhold af nitrat i partikler, givet i $\mu\text{g N/m}^3$ for året 1996.

Kvælstofdioxid

I baggrundsområderne omdannes hovedparten af luftens kvælstofmonoxid til kvælstofdioxid ved reaktion med ozon. Ozon er stort set altid i overskud (i forhold til kvælstofmonoxid) i disse områder og derfor udgør kvælstofdioxid typisk over 90% af kvælstofoxiderne ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$). Kvælstofdioxid omdannes videre til salpetersyre med i gennemsnit ca. 5% i timen (se bl.a. Hertel 1995). Kvælstofdioxid deponerer meget langsomt til vand (se bl.a. Ellermann et al. 1996), og det er derfor som kilde til salpetersyre og nitrat, at kvælstofdioxid har betydning i forbindelse med deposition af kvælstof til havet. De beregnede årsmiddelværdier af kvælstofdioxid viser kraftige gradienter på op til 30 - 40% fra land (emissionsområderne for kvælstofoxider) og ud over havet, se figur 4.9. Tilsvarende ses en gradient fra syd mod nord pga. langtransport af kvælstofdioxid fra Centraleuropa. Koncentrationerne over fjorde, vige, bugter og søer er væsentligt højere end over åbent hav pga. emissionerne over land (udslippene over hav, bl.a. fra færges, er i reglen ubetydelige, og iøvrigt ofte dårligt bestemt i emissionsopgørelserne). I ACDEP-modellen tages der hensyn til døgnvariationen i tørdepositionshastigheden af kvælstofdioxid til landoverflader, hvorimod der ses bort fra sæsonvariationen. Deposition af kvælstofdioxid sker hovedsagelig til beplantning og afhænger af om planternes spalteåbninger er åbne. Tørdepositionen af kvælstofdioxid til land er imidlertid relativt langsom (og praktisk talt nul til havoverflader), og derfor er denne fjernelse kun af mindre betydning for koncentrationsniveauet sammenlignet med den kemiske omdannelse. Gradienter i koncentrationsniveauet tæt ved større emissionsområder over land (bl.a. i byområder), skyldes således primært vertikal spredning.



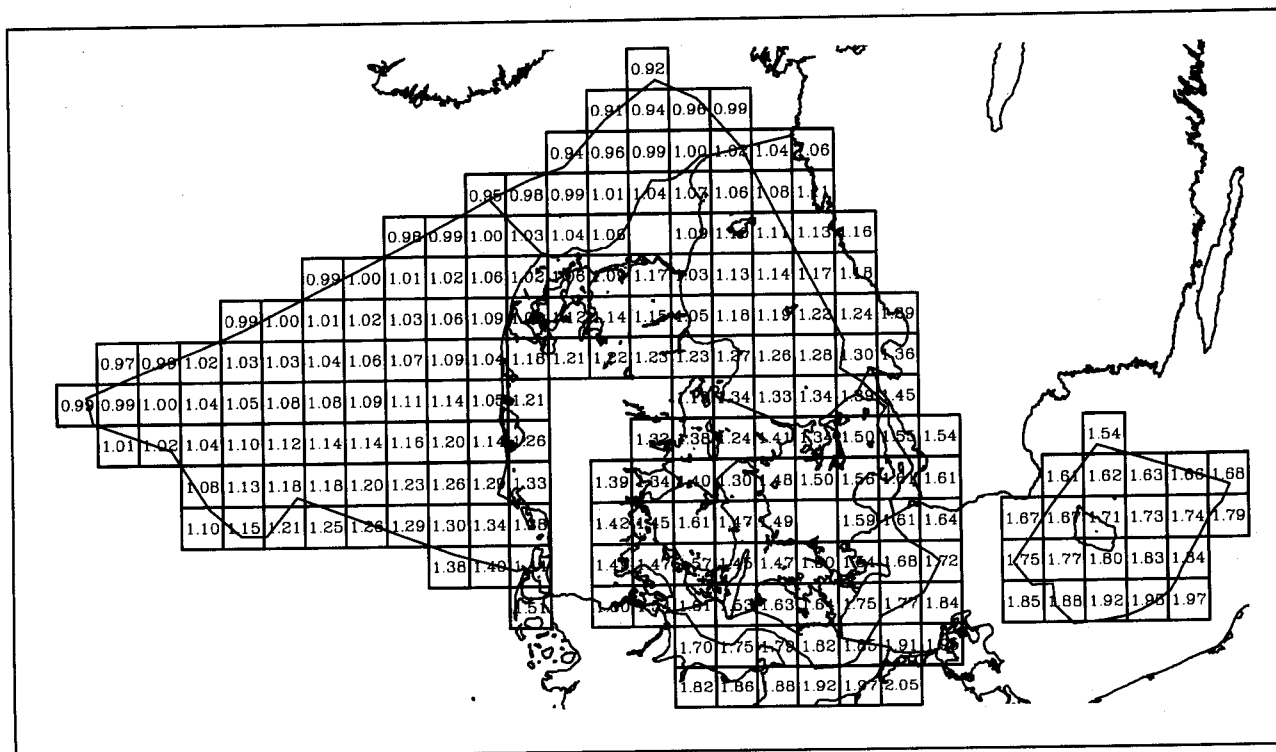
Figur 4.9 Beregnede årsmiddel-koncentrationer af kvælstofdioxid i $\mu\text{g N/m}^3$ for året 1996.

Sulfat

I modellen er sulfat koblet til transporten af ammonium via forbindelserne ammoniumsulfat og ammoniumbisulfat. Svovl-emissionerne reduceres væsentligt i Europa i disse år (se f.eks. Mylona 1996), og derfor må det forventes, at sulfat får en mindre rolle for transporten af ammonium i atmosfæren fremover. Ved vurdering af udviklingen i depositionen af kvælstofforbindelser, er det derfor interessant at følge udviklingen i sulfat-koncentrationerne og deres geografiske fordeling. En overslagsberegning baseret på måledata fra Frederiksborg viste, at andelen af ammonium associeret med sulfatholdige partikler typisk er over 70% om vinteren og ned til 30% om sommeren (Hertel et al. 1996). Disse analyser afhænger meget af, om ammonium antages bundet som ammoniumsulfat eller ammoniumbisulfat. Uanset antagelsen om hvilken af de to former ammonium er bundet til, viser sammenligninger med ACDEP-modellen, at modellen overestimerer mængden af ammonium associeret med sulfatholdige partikler. Beregningerne viser altid, at over 70% af den partikulære ammoniak er associeret med sulfatholdige partikler.

Årsmiddelniveauer

Resultaterne for årsmiddel-koncentrationen af sulfat viser en klar syd-nord-gående gradient; i Nordsøen f.eks. fra ca. $1,8 \mu\text{g S/m}^3$ i syd til $1,0 \mu\text{g S/m}^3$ i nord, se figur 4.10. Tilsvarende ses for Nordsøen en øst-vest-gående gradient på ca. 30% gående fra kysten af Jylland og ud over det danske Nordsø område. Derimod ses ikke nogen klare øst-vest gradienter for de øvrige danske farvande, hvilket skyldes den relativt langsomme omdannelse af svovldioxid til sulfat (ca. 2 - 3% per time; se bl.a. Hertel et al. 1995). Danske kilder bidrager derfor kun i mindre omfang til sulfat-koncentrationerne over danske farvande.



Figur 4.10 Det beregnede årsmiddellindhold af partikulært bundet sulfat, givet i $\mu\text{g S/m}^3$ for året 1996.

4.5 Tørdeposition af kvælstof

I dette afsnit præsenteres de beregnede tørdepositioner af kvælstofforbindelser for hele receptornettet for beregningsåret 1996 (for tilsvarende resultater for de øvrige beregningsår henvises til Skov et al. 1996). Efterfølgende præsenteres, hvorledes tørdepositionen er fordelt på bidrag fra de forskellige kvælstofforbindelser.

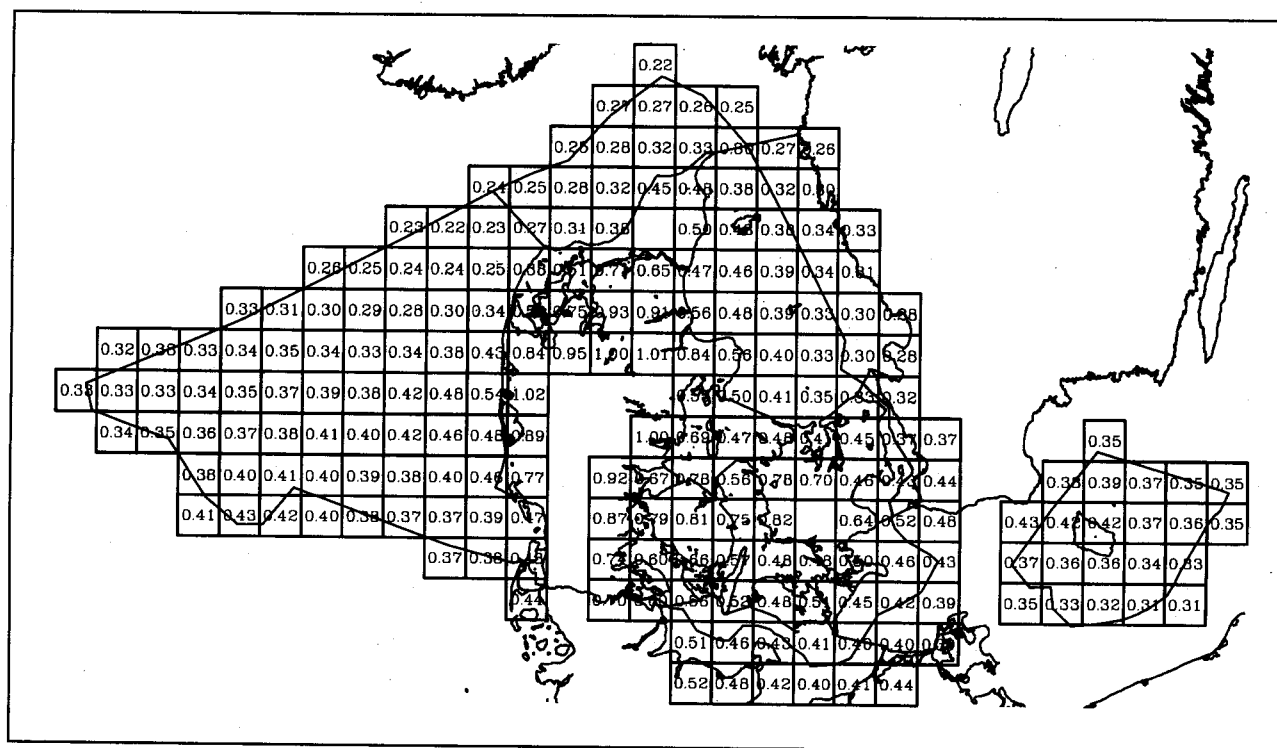
Tørdepositionsgradienter i 1996

Figur 4.11 viser den samlede tørdeposition af kvælstofforbindelser for hele receptornettet for 1996, angivet i ton N/km^2 . Resultaterne afspejler dels de danske emissionsområder over land og dels deposition af langtransporteret partikulært bundet materiale. Langtransporteret partikulært materiale deponerer direkte eller frigives til komponenter i gasfase, som herefter deponerer. Det sidste gælder salpetersyre (fra partikulært nitrat) og i mindre omfang ammoniak (fra partikulært bundet ammoniumnitrat). De forskellige bidrag til depositionen afspejles bl.a. i gradienten gående fra den jyske kyst mod vest ud over Nordsøen (fra depositioner i størrelsesordenen $0,5 \text{ ton N/km}^2$ til ca. $0,3 \text{ ton N/km}^2$), og i den faldende gradient fra syd mod nord. Generelt er tørdepositionen af kvælstof i 1996 til den vestlige del af det danske Nordsø-område ca. 30% højere end beregningerne viste for 1995. Dette kan skyldes hyppigere transport fra Jylland ud over Nordsøen.

Fjorde

Primært som følge af de væsentligt højere ammoniak-koncentrationer over fjordene, er tørdepositionen per arealenhed til fjordene betydeligt højere end over det åbne hav. Eksempelvis er tørdepositionen af kvælstof til Limfjorden i 1996 beregnet til ca. $0,6 \text{ ton N/km}^2$, og dermed mere end 50% højere end den tilsvarende tørdeposition til midten af det danske Nordsø-område.

Tørdepositionshastigheden afhænger i betragtelig grad af overfladetyper (se bl.a. Asman et al. 1993 og Ellermann et al. 1996). Derfor er det vigtigt at understrege, at de viste beregningsresultater angiver depositionen per arealenhed til *vandoverflader* i det pågældende gitterfelt. De observerede forskelle mellem de enkelte gitterfelter i figur 4.11 skyldes således ikke forskelle i overfladetyper, men er et udtryk for forskellige koncentrationer i luften af de deponerende komponenter, se iøvrigt figurerne 4.5 til 4.9.



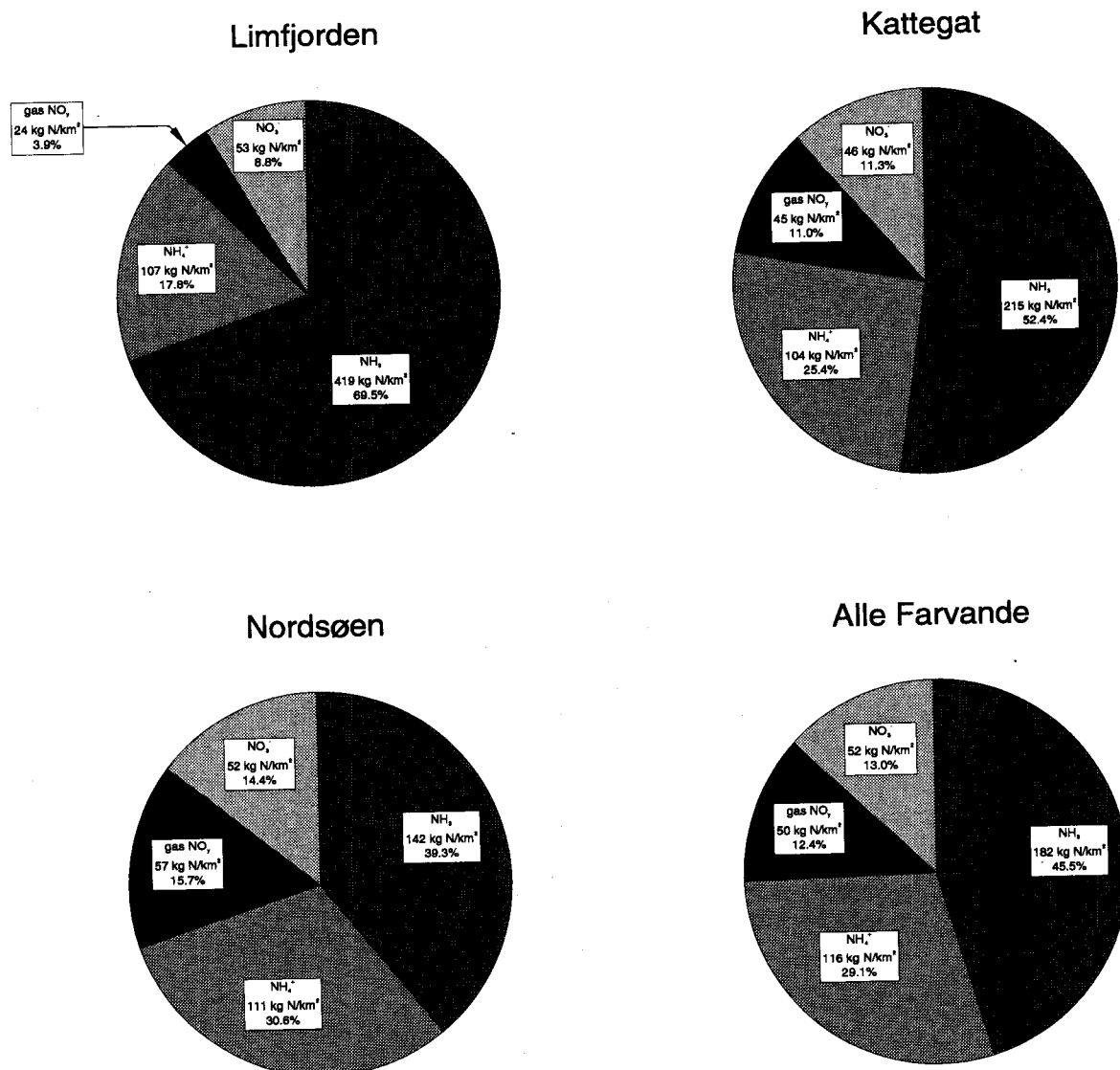
Figur 4.11 Den totale tørdeposition af kvælstofforbindelser til danske havområder beregnet for 1996. Tørdepositions-mængden i ton N/km² gælder kun deposition til vandoverflader.

Komponentsfordeling

Ammoniak fra landbruget bidrager væsentligt til tørdepositionen af kvælstof til danske havområder, se figur 4.12. I gennemsnit for alle de danske farvande omfattet af beregningerne (82 i alt) udgør tørdepositionen af ammoniak lidt over 40% af den samlede tørdeposition af kvælstof. Bidraget fra ammoniak er, som tidligere nævnt, større for fjorde, vige, bugter og søer. I figur 4.12 er dette illustreret med beregningsresultater for Limfjorden, hvor ammoniak bidrager med ca. 2/3 af den samlede tørdeposition af kvælstof. Langtransporteret ammonium bidrager yderligere med 17% af tørdepositionen til Limfjorden, hvilket samlet vil sige, at 84% af tørdepositionerne stammer fra landbrugs-emissioner (ammoniak+ammonium). For de åbne farvande Nordsøen og Kattegat udgør dette bidrag henholdsvis ca. 60% og ca. 70%.

4.6 Våddeposition af kvælstof

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



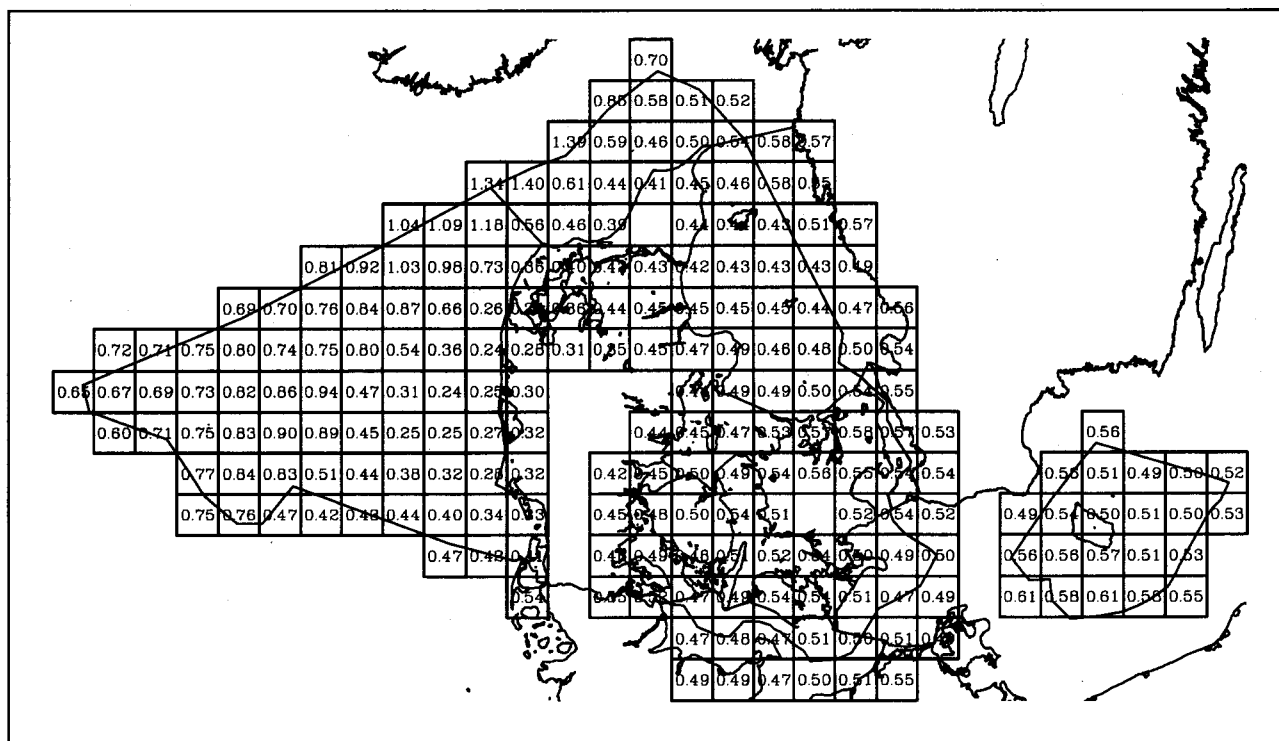
Figur 4.12 Fordeling af tørdeposition på kvælstof-komponenter. Beregninger for 1996 for Limfjorden, Kattegat og Nordsøen samt gennemsnit for alle farvande. Gasfase NO_x betegner summen af NO, NO₂, HNO₂, HNO₃, HNO₄, N₂O₅, NO₃ og PAN.

Fordeling af våddeposition af kvælstof i 1995

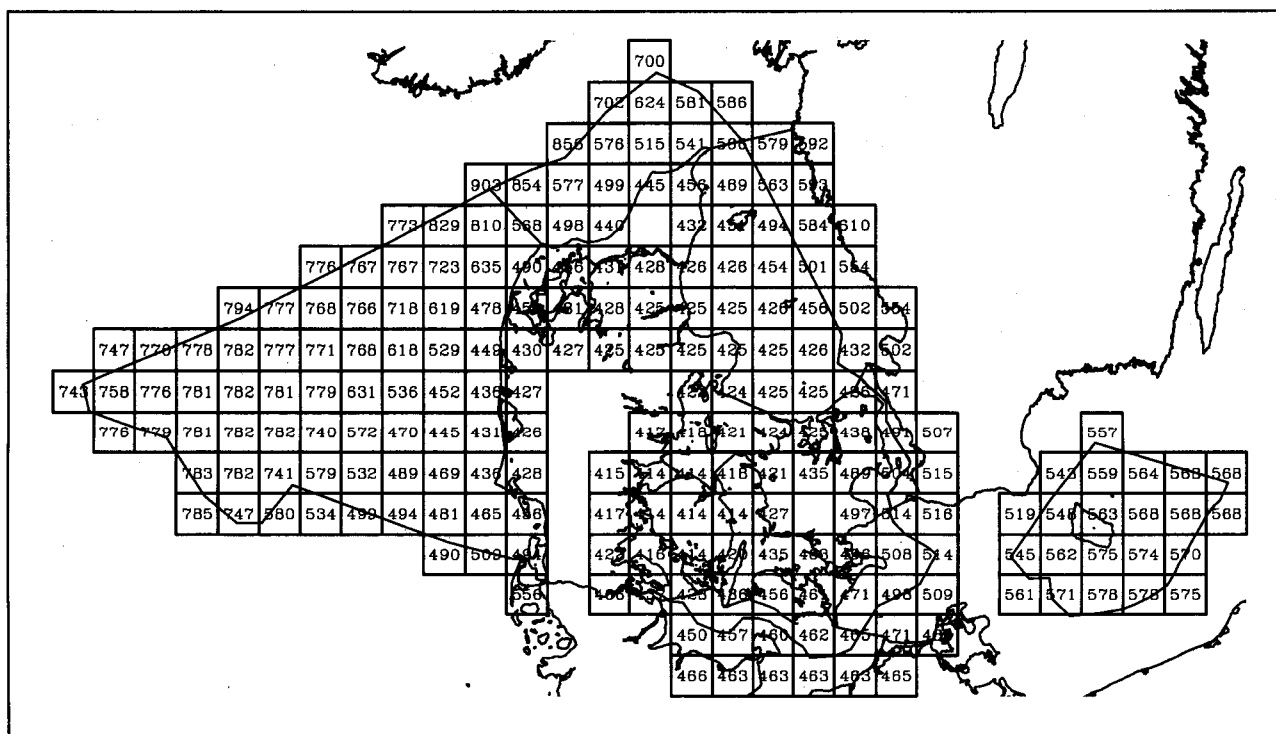
Sammenligning med resultaterne for 1995

Figur 4.13 viser den samlede våddeposition af kvælstofforbindelser for hele receptornettet for 1996, angivet i ton N/km². Den observerede variation fra gitterfelt til gitterfelt afspejler for en stor del forskellene i nedbørsmængderne. Dette ses ved at sammenholde figur 4.13 med nedbørsmængderne vist i figur 4.14.

Sammenlignet med resultaterne for 1995, er våddepositionen til den vestlige del af det danske Nordsø-område op til 50% højere end året før, hvorimod våddeposition til Kattegat er tilsvarende mindre. For de øvrige farvande er der kun tale om mindre forskelle. Ændringerne skyldes for en stor del forskelle mellem nedbørsmængder og fremherskende vindretninger for de to år.

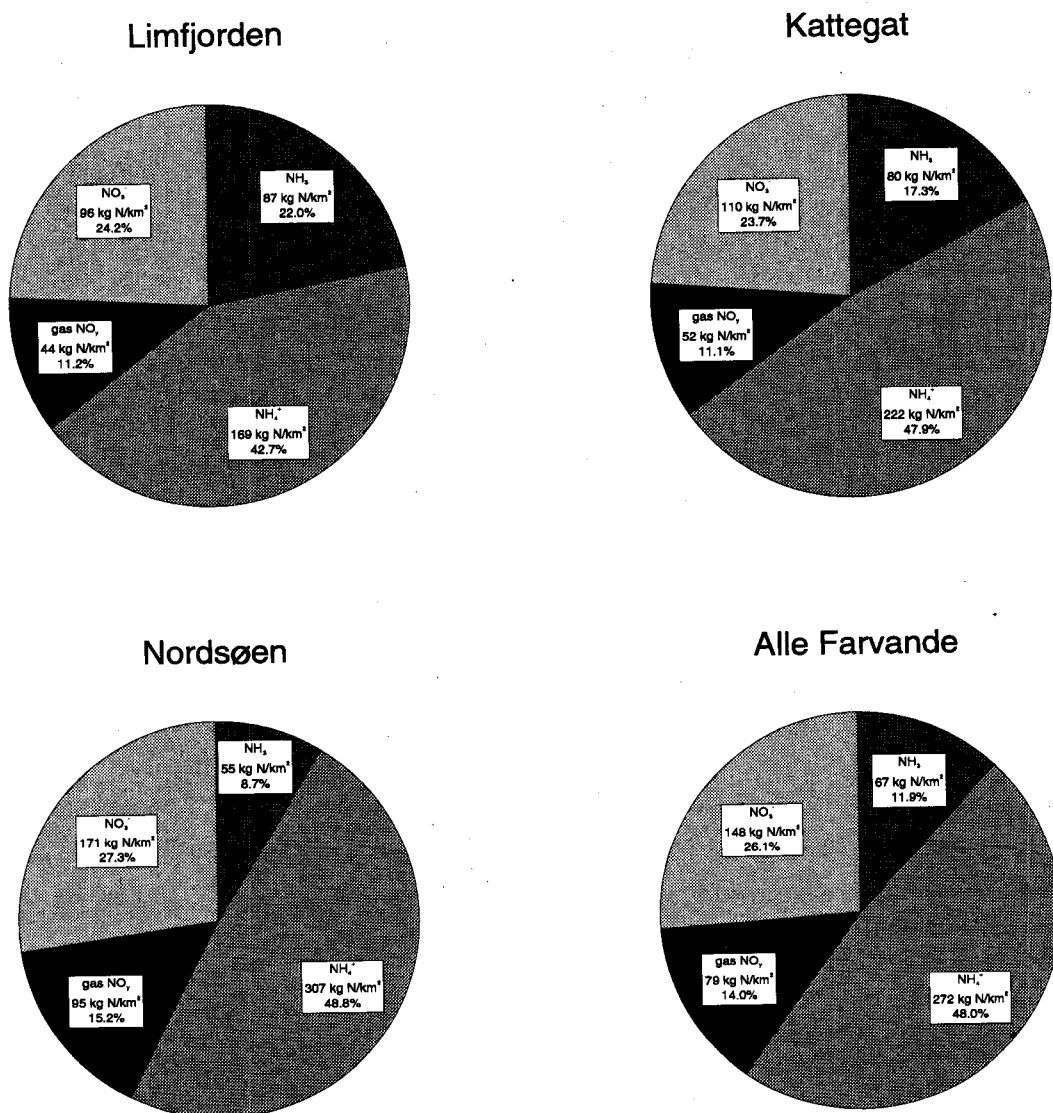


Figur 4.13 Den totale våddeposition af kvælstofforbindelser til danske farvande beregnet for 1996. Våddepositions-mængden i ton N/km² gælder kun deposition til vandoverflader.



Figur 4.14 Årsnedbør (mm) til hele receptornettet i 1996. Nedbørsmængderne er fra EMEP MSC-W, men data er justeret ind efter observerede nedbørsmængder på målestationer på Anholt, ved Keldsnor og ved Pedersker. Nedbøren målt på Anholt, ved Keldsnor og Pedersker er anvendt til justering af nedbøren til henholdsvis Kattegat, Det Sydfynske Øhav og Østersøen omkring Bornholm. Der er endvidere foretaget en udglatning af EMEP's 150 km x 150 km gitterfelter til et finere net med 15 km x 15 km gitterfelter (Skov et al. 1996).

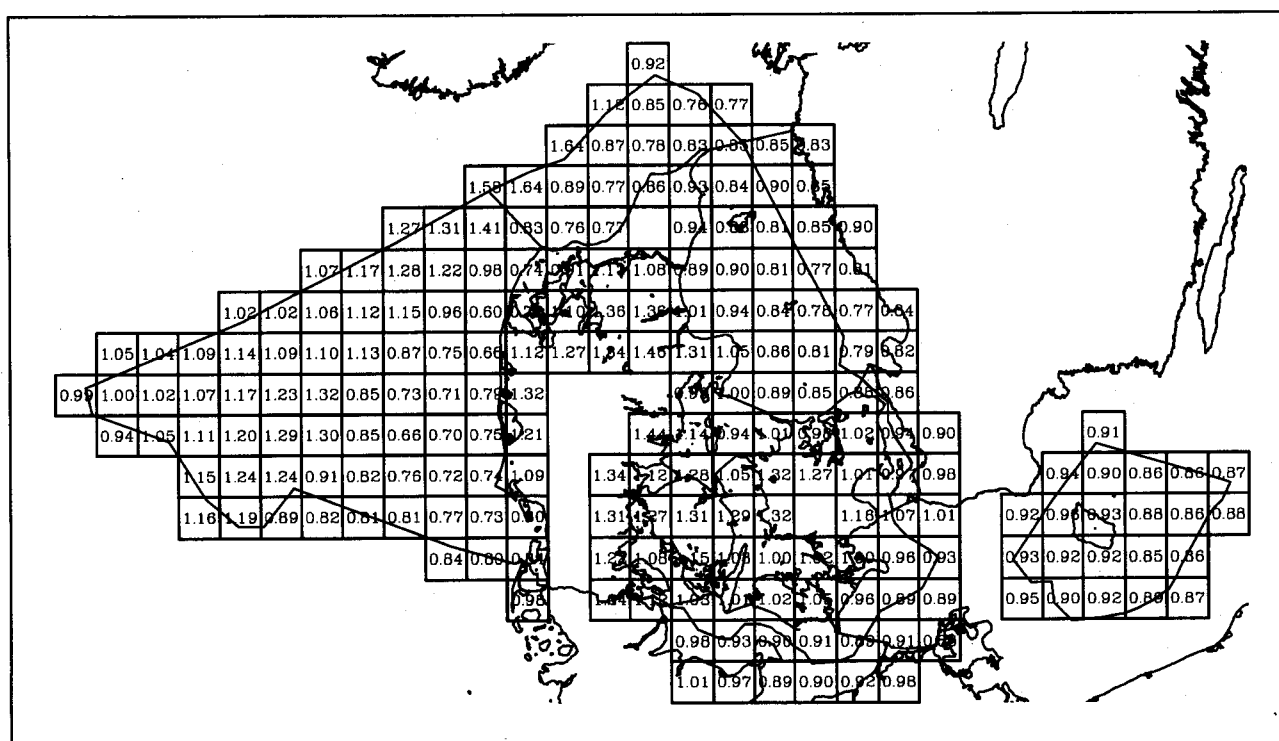
Udvaskning er den primære fjernelsesmekanisme for partikler i atmosfæren. På grund af den hurtige udvaskning under nedbørsepisoder bidrager partikulært bundet materiale væsentligt til våddepositionen af kvælstof. Effekten heraf kan ses i figur 4.15, som viser våddepositionen af kvælstof fordelt på forskellige forbindelser. For våddepositionen af kvælstof fordelt på forskellige forbindelser er det generelle billede derfor, at partikelbundet kvælstof i form af nitrat og ammonium udgør det primære bidrag, se figur 4.15. I snit for alle de danske farvande viser beregningerne, at bidraget er 42% for ammonium og 35% for nitrat, eller samlet ca 77% af våddepositionen af kvælstof. Disse tal afviger ikke volsomt mellem farvandene, selv om bidraget fra partikulært bundet kvælstof er lidt mindre for de kystnære farvande.



Figur 4.15 Fordeling af våddeposition på kvælstof-komponenter. Beregninger for 1996 for Limfjorden, Kattegat og Nordsøen samt gennemsnit for alle farvande. Gasfase NO_x betegner summen af NO, NO₂, HNO₂, HNO₃, HNO₄, N₂O₅, NO₃ og PAN.

4.7 Total deposition af kvælstof

I dette afsnit præsenteres de beregnede totale depositioner af kvælstof til hele receptornettet for 1996. Efterfølgende præsenteres den samlede våd-, tør- og total deposition til hovedfarvandene samt fjorde, vige og bugter i 1996. Bemærk, at der hersker nogen uoverensstemmelse mellem farvandsarealer angivet i forskellige rapporter. Overfladearealerne for de enkelte farvandsområder, som er anvendt i denne rapport, stammer dels fra opgivelser fra amterne og dels fra GIS-baserede data fra GEUS. Der arbejdes på at koordinere opgørelserne for farvandsarealerne fremover. Derfor vil farvandsarealerne i de fremtidige overvågningsrapporter, formentlig blive opdaterede i forhold til opgørelserne i denne rapport. Disse ændringer vil imidlertid ikke ændre ved de overordnede konklusioner i den foreliggende rapport.



Figur 4.16 Den totale deposition af kvælstofforbindelser til danske farvande beregnet for 1996. Tørdepositionsmængden i ton N/km² gælder kun deposition til vandoverflader.

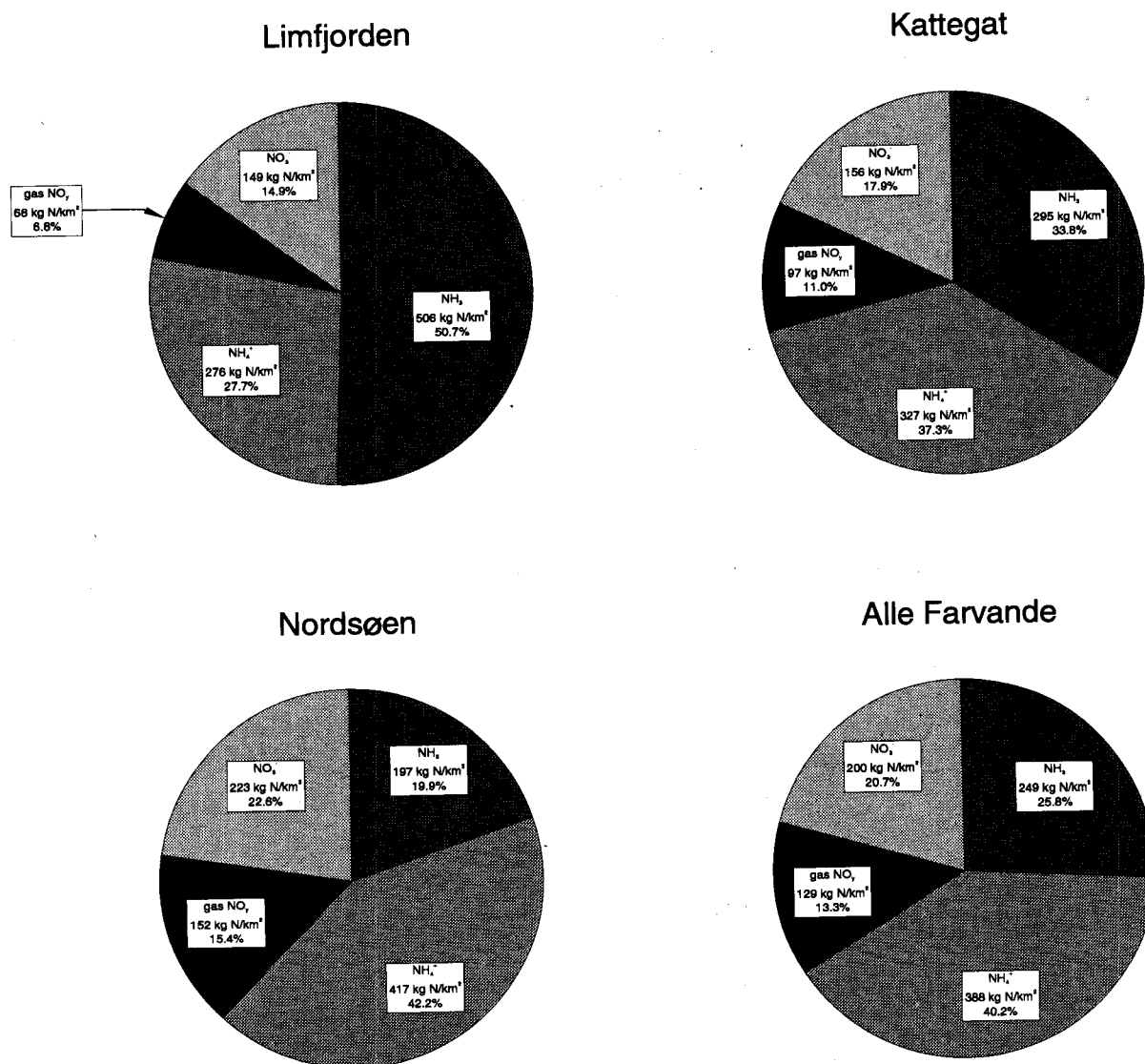
Fordeling af total depositionen af kvælstof i 1996

Figur 4.16 viser den samlede kvælstofdeposition for hele receptornettet for 1996, mens tabel 4.1 viser tør-, våd- og total deposition fordelt på de forskellige farvandsområder, fjorde, vige og bugter. Sammenholdes figuren 4.16 med de tilsvarende figurer for tør- og våddeposition, ses det, at våddepositionen udgør ca. 75% af kvælstofdepositionen. Derfor udviskes de syd-nord gradienter, som kan observeres i tørdepositionerne. Kun for fjorde og kystnære områder udgør tørdepositionen en væsentlig del af den samlede deposition. Generelt varierer den totale kvælstofdeposition i 1996 mellem 0,7 og 1,4 ton N/km². Størst er depositionen til fjorde og kystnære områder samt til den nordlige del af Nordsøen og den nord-vestlige del af Skagerrak.

For de to sidstnævnte skyldes den høje deposition, at EMEP's nedbørsfelter ligesom for 1995 angiver store nedbørsmængder for disse områder. For fjorde, vige og bugter skyldes den højere deposition den kortere afstand til lokale ammoniakklender. Sammenlignet med resultaterne for 1995 (Skov et al. 1996), er de geografiske forskellene i depositionen mindre i 1996.

Komponentfordeling

For gennemsnittet over alle danske farvande viser beregningerne, at bidraget fra landbrugssektoren (i form af ammonium og ammoniak) udgør 66% og at bidraget fra diverse forbrændingsprocesser (i form af kvælstofoxider) udgør ca. 34% af den samlede kvælstofdeposition, se figur 4.17. Igen er bidraget fra landbruget større for de kystnære farvande, som fx. Limfjorden, hvor ammonium+ammoniak bidrager med 78%, primært pga. tørdepositionen af ammoniak.



Figur 4.17 Fordeling af den samlede deposition på kvælstof-komponenter. Beregninger for 1996 for Limfjorden, Kattegat og Nordsøen, samt gennemsnit for alle farvande. Gasfase NO_x betegner NO, NO₂, HNO₂, HNO₃, HNO₄, N₂O₅, NO₃ og PAN.

Tabel 4.1 Beregnede årlige depositioner til danske farvande i 1996. Deposition opgives, dels som den samlede deposition til farvandet og dels pr. areal enhed. Endvidere opgives farvandenens arealer. Farvande angivet med fed skrift er hovedfarvande, mens farvande angivet med normal skrift er fjorde, vige, og bugter tilhørende de pågældende hovedfarvande (depositionerne for fjorde, vige og bugter er inkluderet i opgørelsen for hovedfarvanden). For Øresund og Kattegat angives depositioner og arealer for dansk- og svensk del, hver for sig.

Farvande	Tør- deposition ton N	Våd- deposition ton N	Total- deposition ton N	Total- deposition pr. areal- enhed ton N/km ²	Areal km ²
Nordsøen, dansk del	17848,8	30537,4	48386,2	0,99	48886,0
Grådyb	80,3	45,0	125,3	0,91	138,0
Nissum Fjord	47,4	19,2	66,6	0,89	75,0
Ringkøbing Fjord	236,6	88,6	325,2	1,11	294,0
Stadil Fjord	2,7	0,8	3,4	1,32	2,6
Skagerrak	3027,9	6225,5	9253,4	0,91	10122,4
Kattegat, dansk del	7277,8	7659,3	14937,3	0,89	16772,7
Halkær Bredning	4,3	2,6	6,9	1,13	6,1
Hjarbæk Fjord	24,4	9,3	33,8	1,35	25,0
Holbæk Fjord	9,8	7,9	17,7	1,27	14,0
Isefjord, Inderbredning	24,0	23,7	47,6	1,13	42,0
Isefjord, Yderbredning	87,1	120,2	207,3	0,98	212,6
Lammefjorden	8,2	11,3	19,5	0,98	20,0
Limfjorden	501,7	329,8	831,5	1,00	832,5
Lovns Bredning	62,3	29,4	91,7	1,36	67,3
Mariager Fjord	35,0	21,5	56,6	1,19	47,7
Nissum Bredning	209,4	97,2	306,6	0,79	387,9
Nykøbing Bugt	5,1	7,0	12,1	0,98	12,4
Randers Fjord	16,4	10,0	26,4	1,22	21,6
Risgårde Bredning	43,0	20,3	63,3	1,31	48,4
Roskilde Fjord N	30,1	40,9	71,0	0,99	72,0
Roskilde Fjord S	26,0	28,5	54,5	1,07	51,0
Skive Fjord	26,9	12,4	39,3	1,12	35,2
Tempelkrog	2,8	2,2	5,1	1,27	4,0
Venø Bugt	87,3	28,7	116,0	1,19	97,6
Kattegat, svensk del	2115,1	3527,5	5642,6	0,82	6858,5
Nordlige Bælthav	2286,3	1855,7	4142,0	1,07	3877,8
Ebeltoft Vig	44,2	39,5	83,7	0,99	84,4
Horsens Fjord	46,2	20,1	66,3	1,44	46,0
Norsminde Fjord	1,3	0,8	2,2	1,14	1,9
Nærrå Strand	3,7	2,4	6,1	1,28	4,8
Odense Fjord	47,7	30,1	77,7	1,29	60,3
Stavns Fjord	7,3	7,4	14,7	0,94	15,6
Aarhus Bugt	171,8	139,0	310,8	0,99	315,0
Lillebælt	1581,5	1156,7	2738,0	1,14	2400,0
Augustenborg Fjord	8,2	6,7	14,8	1,08	13,7
Emtekær Nor	0,6	0,4	1,0	1,27	0,8
Flensborg Fjord	81,6	68,9	150,5	1,15	131,5
Gamborg Fjord	8,2	5,0	13,2	1,27	10,4
Gamborg Nor	0,2	0,1	0,3	1,27	0,2

Tabellen fortsætter på næste side

Farvande	Tør- deposition ton N	Våd- deposition ton N	Total- deposition ton N	Total- deposition pr. areal- enhed ton N/km ²	Areal km ²
Genner Bugt	3,4	2,2	5,5	1,22	4,5
Haderslev Fjord	3,4	1,8	5,1	1,31	3,9
Helnæs Bugt	39,1	31,9	71,0	1,08	65,6
Kolding Fjord	11,7	6,4	18,1	1,23	14,7
Sønder Åby Bredning	0,2	0,1	0,4	1,27	0,3
Tybrind Vig	7,9	4,8	12,7	1,27	10,0
Vejle Fjord	44,3	27,6	71,9	1,16	62,0
Aabenraa Fjord	23,2	14,9	38,1	1,22	31,2
Storebælt	2582,9	2300,8	4883,4	1,09	4472,0
Avnø Fjord	19,9	22,0	41,9	1,02	41,1
Basnæs Nor	4,4	4,7	9,0	1,00	9,0
Dybsø Fjord	8,5	9,4	17,9	1,02	17,5
Fåborg Fjord	7,8	5,7	13,5	1,15	11,8
Guldborg Bredning	15,4	16,4	31,7	1,05	30,3
Guldborg Sund	41,4	44,2	85,5	1,05	81,7
Holckenhavn Fjord	0,5	0,4	0,9	1,29	0,7
Holsteinborg Nor	5,7	3,5	9,3	1,32	7,0
Kalundborg Fjord	45,0	39,0	84,1	1,06	79,0
Karrebæk Fjord	7,2	8,0	15,1	1,02	14,8
Kertinge Fjord/Nor	4,7	4,1	8,8	1,05	8,3
Korsør Nor	6,5	4,1	10,6	1,32	8,0
Lindelse Nor	3,5	3,3	6,8	1,01	6,7
Lunkebugten	6,4	5,7	12,0	1,09	11,1
Nakkeballe Fjord	4,8	3,5	8,4	1,15	7,3
Nakskov Fjord	21,1	22,2	43,3	1,01	42,7
Nyborg Fjord	6,3	4,6	10,9	1,30	8,4
Sakskøbing Fjord	10,7	11,4	22,1	1,05	21,1
Skælskør Fjord	1,5	0,9	2,4	1,32	1,8
Skælskør Nor	1,9	1,2	3,0	1,32	2,3
Sydfynske Øhav	225,1	190,8	415,9	1,07	389,2
Sønder Nor	4,6	4,4	9,0	1,01	8,9
Thurø Sund	0,7	0,7	1,4	1,09	1,3
Vålse Vig	3,4	3,8	7,2	1,02	7,1
Sydlig Bælthav	1122,9	1210,0	2332,7	0,95	2457,7
Keldsnor	0,5	0,5	1,0	1,01	1,0
Nysted Nor	0,5	0,5	0,9	1,05	0,9
Tryggelev Nor	0,2	0,2	0,4	1,01	0,4
Øresund dansk del	584,6	729,1	1313,7	0,99	1333,6
Øresund svensk del	401,6	544,5	946,1	0,95	993,3
Østersøen, dansk del^A	5677,8	7805,5	13483,4	0,91	14815,5
Præstø Fjord	10,9	11,0	21,9	1,00	21,8
Stege Bugt	21,0	21,1	42,1	1,00	42,0
Stege Nor	2,6	2,6	5,2	1,00	5,2

^A Inkluderer den vestlige del af Østersøen og Østersøen omkring Bornholm.

År til år variationer

Tabel 4.2 viser total-deposition af kvælstof til de ni farvandsområder for årene 1989 til 1996. Det ses af tabellen, at der er en del variationer i den total-deposition fra år til år, men at der ikke kan observeres nogen tidsmæssig udvikling i total-deposition til de danske farvandsområder.

Tabel 4.2 Total-deposition af kvælstof til hovedfarvande for perioden 1989-1996. Endvidere opgives arealerne for hovedfarvandene. Som supplement opgives total-deposition til den svenske del af Kattegat og Øresund (deposition til svenske farvande indgår ikke i opgørelsen af den samlede deposition til de danske farvande).

	Areal	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
	km ²	kton N	kton N	kton N	kton N	kton N	kton N	kton N	kton N
Nordsøen	48.886	36,1	45,3	37,6	42,1	35,3	44,7	40,1	48,4
Skagerrak	10.122	8,9	11,7	10,0	10,8	8,4	10,1	9,8	9,3
Kattegat, dansk del	16.773	15,5	17,7	15,4	21,6	18,7	21,6	17,1	15,0
Kattegat, svensk del	6.859	6,7	7,0	7,4	8,8	6,2	7,0	6,4	5,6
Nordlige Bælthav	3.878	4,4	4,6	4,4	5,2	4,5	5,2	4,3	4,1
Lillebælt	2.399	3,0	2,8	3,0	2,7	2,5	2,4	2,6	2,8
Storebælt	4.472	5,3	5,2	5,8	5,0	4,6	4,8	4,7	4,8
Øresund, dansk del	1.334	1,3	1,3	1,5	1,5	1,3	1,4	1,3	1,3
Øresund, svensk del	993	0,9	0,9	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9
Sydlig Bælthav	2.457	2,8	2,6	2,9	2,5	2,3	2,1	2,9	2,5
Østersøen, dansk del	14.816	15,0	15,0	16,5	15,5	12,4	11,9	14,0	13,5
Samlet, DK-farvand	105.137	92,3	106,2	97,0	106,9	90,0	104,2	96,8	101,7

4.8 Beregning af kvælstofbelastning af 3 danske søer

Tange Sø, Arresø og Esrum Sø

Beregningerne er som tidligere nævnt foretaget til Tange Sø, Arresø og Esrum Sø. Tange Sø er valgt, fordi målestationen ved Tange er placeret tæt ved søen, mens Arresø og Esrum Sø er valgt, fordi det er de to største søer i Danmark.

Måling og modelberegning

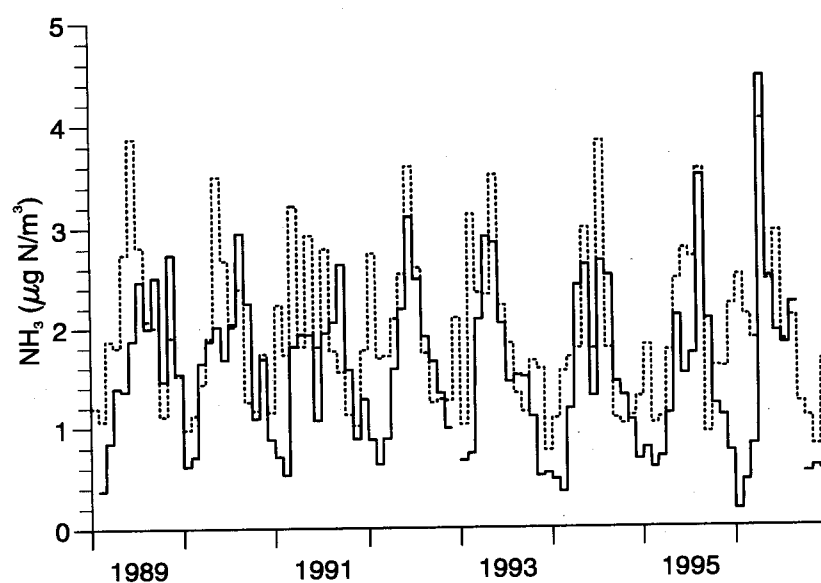
Figur 4.18 - 4.20 viser sammenligninger mellem måling og modelberegning af luftens indhold af kvælstofforbindelser. Som det fremgår er der rimeligt god overensstemmelse mellem måling og modelberegningerne.

Kilder

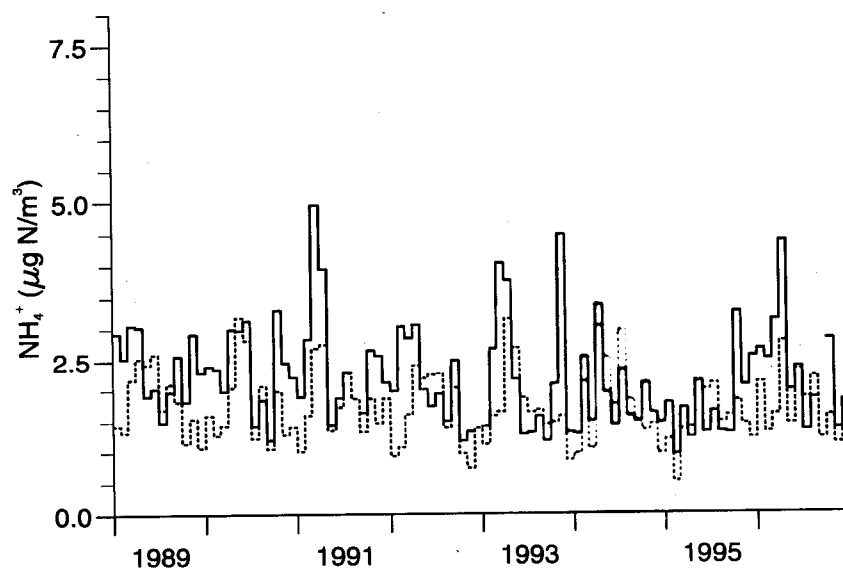
Den beregnede kvælstofdeposition til Tange Sø er vist i Tabel 4.3, angivet per arealenhed. Resultaterne er fordelt på ammonium+ammoniak (NH₄) fra landbruget og reaktionsprodukter af kvælstofoxider (NO_x) fra forbrændingsprocesser (kraft-varme, industri og trafik). Langt det største bidrag kommer fra tørdeposition af ammoniak fra lokale landbrug i området.

Total-deposition

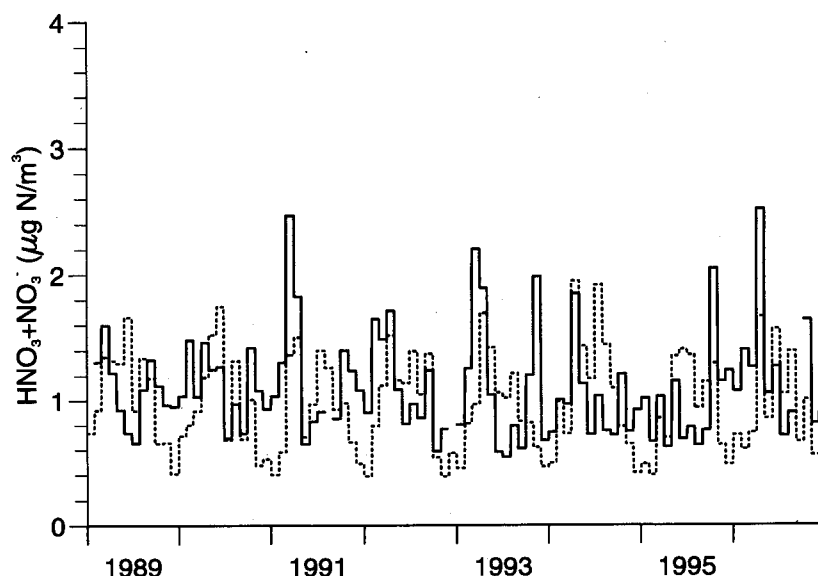
Idet Tange Sø har en kvælstofbelastning fra atmosfæren på 1,6 ton N/km² og et areal på 5,8 km², svarer beregningerne til en total kvælstofdeposition på 6,7 ton N i 1996. Total-deposition til Arresø og Esrum Sø er beregnet til 0,88 ton N/km². Da arealerne af disse to søer er henholdsvis 41 km² og 17,4 km², fås en total-deposition af kvælstof på 36 ton N og 15,3 ton N i 1996 for henholdsvis Arresø og Esrum Sø.



Figur 4.18 Sammenligning mellem målt (—) og beregnet (--) ammoniakkoncentration på Tange i perioden 1989 til 1996.



Figur 4.19 Sammenligning mellem målt (—) og beregnet (--) partikulært ammonium på Tange i perioden 1989 til 1996.



Figur 4.20 Sammenligning mellem målt (—) og beregnet (--) sum-nitrat ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3$) på Tange i perioden 1989 til 1996.

Tabel 4.3 Den beregnede månedlige middel deposition af kvælstof til Tange Sø i 1996. ($\text{NH}_x = \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$; $\text{NO}_y = \text{NO}, \text{NO}_2, \text{HNO}_2, \text{HNO}_3, \text{HNO}_4, \text{N}_2\text{O}_5, \text{NO}_3$ og PAN)

Måned	Tørdep. NH_x kg N/km ²	Våddep. NH_x kg N/km ²	Tørdep. NO_y kg N/km ²	Våddep. NO_y kg N/km ²
1	111,3	5,9	12,4	2,7
2	84,1	4,8	11,7	3,1
3	79,0	1,9	10,7	2,8
4	99,2	7,9	11,8	4,3
5	42,1	53,8	4,3	11,5
6	51,4	35,4	7,2	18,3
7	45,3	28,2	7,6	13,1
8	42,3	23,2	7,0	12,3
9	32,4	40,7	6,2	11,5
10	34,3	16,6	8,4	7,0
11	27,4	24,2	5,5	9,3
12	58,9	6,1	6,5	2,6
Ialt	707,7	248,7	99,3	98,5

4.9 Kilder til kvælstofdeposition

Betydning af danske kilder

I forbindelse med et af delprojekterne under DMU's IMIS-program (Integrerede Miljøinformationssystemer) er der foretaget en vurdering af danske kilders bidrag til atmosfærisk kvælstofdeposition til danske marine farvande (Hertel, Frohn 1997). Dette arbejde er et led i udviklingen af et system til at vurdere effekten af diverse planlægnings- og lovgivningsmæssige indgreb til nedbringelse af miljøbelastningen. Vurderingen af betydningen af danske kilder blev foreta-

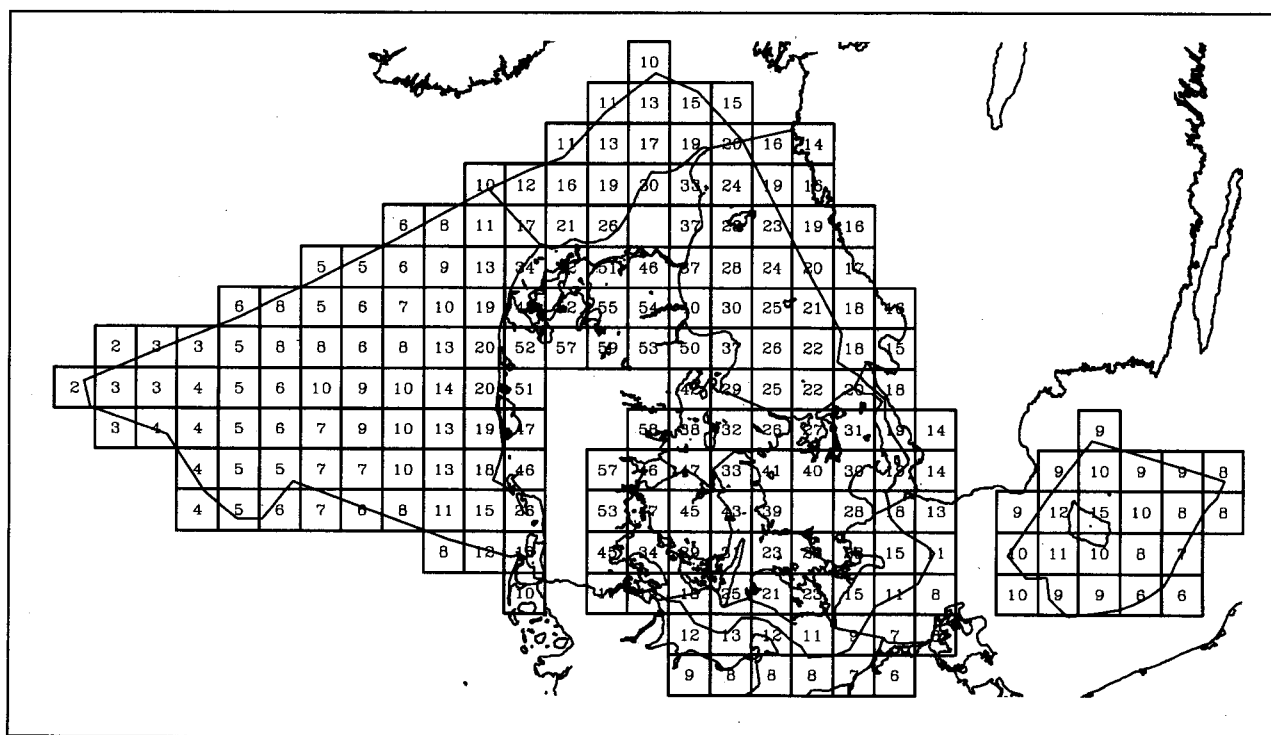
get med udgangspunkt i beregningerne af kvælstofdeposition til danske farvande under vandmiljøplanens overvågningsprogram for 1995, præsenteret i Skov et al. (1996). Der er herefter gennemført en tilsvarende beregning for perioden 1989 til 1995, hvor alle danske kilder er sat til nul. Bidraget fra danske kilder er herefter bestemt ved at sammenholde resultaterne med og uden danske kildebidrag. Det relative bidrag fra danske kilder blev eksempelvis beregnet ved:

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

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

År til år variation

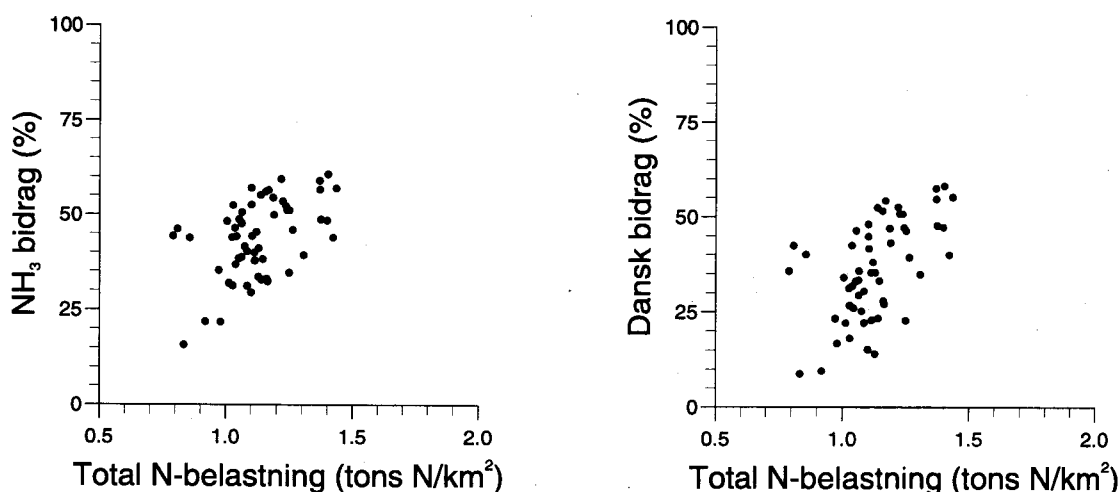
Resultaterne viste, at bidraget fra danske kilder kun varierede minimalt fra år til år i perioden 1989 til 1995. Det største bidrag fra danske kilder til kvælstofdepositionen blev fundet for fjorde, vige og bugter som ligger tæt ved de danske emissionsområder. Siden den fremherskende vindretning i Danmark er fra vest og nord-vest er bidraget fra danske kilder betydeligt mindre for den danske del af Nordsøen end for vandene øst for Jylland. Fra den jyske kyst (18 til 20%) og ud til den vestligste del af det danske Nordsøområde (3 til 4%) ses en betydelig gradient i bidraget fra danske kilder, se figur 4.21 som viser resultaterne for 1995. I Hertel og Frohn (1997) er der ligeledes præsenteret resultater for de enkelte farvande. For nogle fjorde, vige og bugter udgør bidraget fra danske kilder mere end halvdelen af det atmosfæriske bidrag, igen primært pga tørdeposition af lokalt emitteret ammoniak.



Figur 4.21 Den relative indflydelse af danske emissioner på den totale kvælstof-deposition til danske marine vande givet i procent af den totale deposition. Beregninger er gældende for året 1995. (Data er refereret fra Hertel, Frohn 1997).

Danske bidrag

Det største bidrag fra danske kilder kommer fra tørdeposition af især ammoniak. Dette er illustreret i figur 4.22, som viser dels det atmosfæriske kvælstofbidrag fra ammoniak og dels det tilsvarende bidrag fra danske kilder, i begge tilfælde er bidraget angivet i procent af den totale kvælstofdeposition og afbildet som funktion af den totale kvælstofdeposition. Punkterne i figurerne repræsenterer årsmiddelværdier beregnet for 1995 for hvert af de indgående farvande. De farvande, som har den største atmosfæriske kvælstof-belastning har ligeledes det største bidrag fra ammoniak. For nogle fjorde udgør bidraget fra ammoniak mere end 50% af den samlede atmosfæriske kvælstof-belastning. For de samme farvande udgør det danske bidrag (af samme årsag) over halvdelen af den samlede atmosfæriske belastning.



Figur 4.22 Det atmosfæriske bidrag fra henholdsvis ammoniak (til venstre) og danske kilder (til højre) som funktion af den samlede atmosfæriske kvælstofbelastning til farvandet. Beregningerne er foretaget for samtlige hovedfarvande, fjorde, vige og bugter (listet i Appendix 2) for året 1995 (Hertel, Frohn 1997).

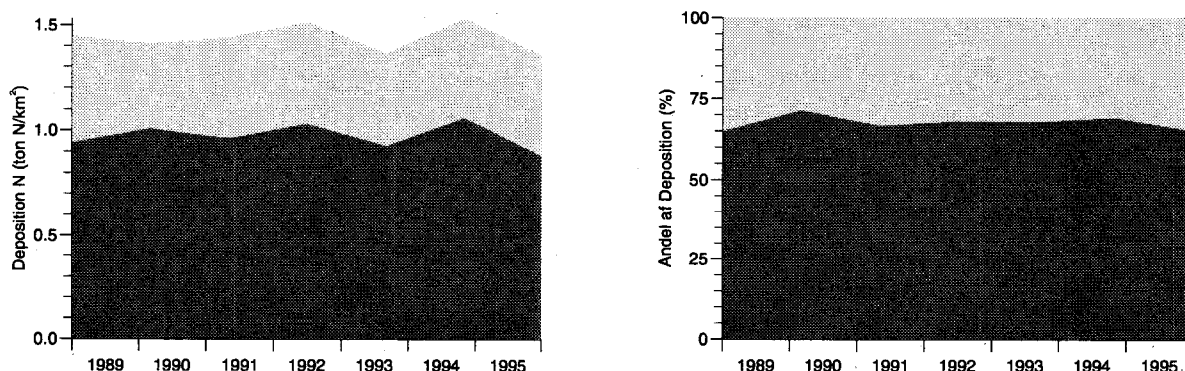
Salpetersyre stiger

Koncentrationen og dermed også depositionen af salpetersyre stiger når de danske kilder sættes til nul. Det kan betragtes som lidt af et kuriosum, men det illustrerer imidlertid ganske godt kompleksiteten af atmosfærens kvælstofkemi. Årsagen er, at luftens salpetersyre fjernes hurtigt, når luftmassen passerer ind over de danske landbrugsområder med høje ammoniak-emissioner. De danske udslip af kvælstofoxider (NO_x summen af NO og NO₂) bidrager meget lidt til kvælstofdepositionen, fordi omdannelsen af NO₂ til salpetersyre (ved reaktion med OH radikal) kun forløber med ca. 5% i timen. Det betyder, at hovedparten af kvælstofoxiderne udsendt fra danske kilder allerede har passeret de danske farvande før denne omdannelse har fundet sted.

Kattegat

I forbindelse med det danske havforskningsprogram Hav90, blev bidraget fra danske kilder til kvælstofdepositionen til Kattegat estimeret til ca. 20% for 1990 (Asman et al. 1994; 1995). Beregningerne

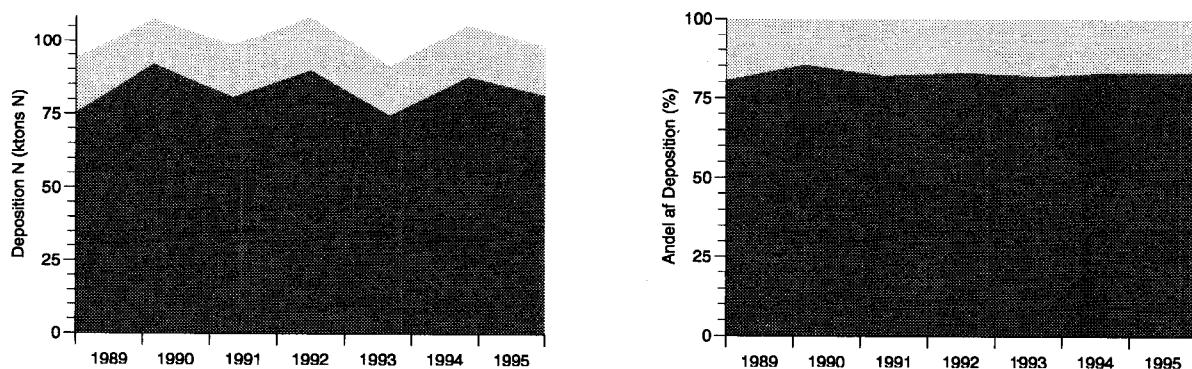
præsenteret i Hertel og Frohn (1997) giver et noget højere bidrag på ca. 30%, se figur 4.23. I begge tilfælde er resultaterne fremkommet ved beregninger med ACDEP-modellen. Den primære forskel ligger i beskrivelsen af tørdepositionen af partikler, som siden Hav90 er blevet lettere modificeret (se beskrivelsen i Ellermann et al. 1996). Beregningerne viser ingen klar tendens i hverken total kvælstofdeposition eller bidrag fra danske kilder.



Figur 4.23 Udviklingen i kvælstofdepositionen til Kattegat i perioden 1989 til 1995. Den venstre figur viser depositionen i ton N/km² og den højre figur de relative bidrag fra henholdsvis danske og andre kilder. Bidraget fra danske kilder er vist i lysegrå og bidraget fra andre kilder i mørkegrå. (Hertel, Frohn 1997).

Samlede atmosfæriske kvælstofbelastning

Figur 4.24 viser udviklingen i den total kvælstofdeposition til alle danske farvande i perioden 1989 til 1995 beregnet med ACDEP-modellen. Den totale atmosfæriske belastning er beregnet til i størrelsesordenen 90 til 110 ktons N per år. Da det samlede areal af de danske farvande er ca. 105.000 km², bliver den gennemsnitlige belastning på mellem 0,9 og 1,0 ton N/km² per år. Det danske bidrag er fundet til at udgøre ca. 16% i snit eller mellem 0,15 og 0,17 ton N/km² per år. Resultatet udviser kun meget lille år til år variation.



Figur 4.24 Udviklingen i kvælstof-depositionen til alle danske farvande i perioden 1989 til 1995. Den venstre figur viser depositionen i absolutte tal og den højre de relative bidrag. Bidraget fra danske kilder er vist med lysegrå og bidraget fra andre kilder i mørkegrå. (Hertel, Frohn 1997).

4.10 Videreudvikling af ACDEP-modellen

Årsagssammenhæng

I forbindelse med overvågningsprogrammet for 1996 er der blevet foretaget en række følsomhedstests for at forsøge at klarlægge baggrunden for, at modellen overestimerer ammoniak-niveauerne på Anholt. Årsagen ligger formentlig i beskrivelsen af:

- Initial-koncentrationer
- Emissioner
- Kemi
- Tørdeposition

Initial-koncentrationer

Ved starten af hver trajektorie gives luftsøjlen en række faste start-koncentrationer. De som er relevante i denne sammenhæng er start-koncentrationerne af ammonium i form af ammoniumnitrat og ammoniumsulfat som fast sættes til henholdsvis $0,6 \mu\text{g N/m}^3$ og $1,4 \mu\text{g N/m}^3$. Partiklerne antages at have det højest mulige indhold af ammonium bundet til den givne mængde sulfat og nitrat i partiklerne. Luftmasser transporteret fra det centraleuropæiske område, kan imidlertid indholde partikler med mindre ammonium-indhold end det maksimalt tænkelige ved de givne sulfat og nitrat mængder. En ændring af disse forudsætninger kan ændre koncentrationerne af ammoniak i modellen. Ved et lavere ammonium-indhold kan partiklerne binde mere ammoniak, når de passerer ind over Danmark. Valget af initial-koncentrationer er et af de områder, som vil blive søgt forbedret i fremtidige versioner af modellen. En mulig løsning er at vælge forskellige sæt af initial-koncentrationer afhængig af, hvor trajektorien starter.

Emissioner

Både beregninger og målinger viser, at i størstedelen af tiden er der mindre ammoniak bundet til partiklerne end det maksimalt mulige ved de aktuelle sulfat- og nitrat-niveauer i partiklerne (Hertel et al. 1996). Når partiklerne har maksimalt ammonium-indhold, vil en reduktion af ammoniak-emissionerne føre til en næsten proportional reduktion i ammoniak-koncentrationerne. Beregninger uden danske emissioner viser således en reduktion i ammoniak-koncentrationen over Anholt på ca. 75%. En forklaring på overestimeringen af ammoniak-koncentrationerne i modellen kan derfor være en generel overestimering af ammoniak-emissionerne i modellen. Muligheden for, at de lokale emissioner på Anholt var overestimerede blev undersøgt ved at udelade emissionerne i dette felt. Det viste sig imidlertid, at udslippene her var for små til at have egentlig betydning for koncentrationsniveauerne af ammoniak på Anholt.

Kemi

Saltsyre (HCl) kan ligeledes spille en rolle for ammoniak-koncentrationerne over hav (se bl.a. diskussionen i Vignati og Hertel (1996)). Saltsyre kan ligesom salpetersyre reagere med ammoniak og danne ammoniumklorid (NH_4Cl). Målinger over Nordsøen har vist koncentrationer af saltsyre på omkring $0,9$ til $1,6 \mu\text{g/m}^3$ (Ottley, Harrison 1992). Saltsyre indgår ikke i modellen på nuværende tidspunkt, og dette kan forklare noget af overestimeringen af ammoniak-koncentrationen.

<i>Underestimering af sulfat</i>	I perioder er sulfat-koncentrationerne underestimeret i modellen (bl.a. i vinterhalvåret), hvilket ligeledes betyder, at for lidt ammoniak bliver optaget som ammonium i partikler.
<i>Luftfugtighed og temperatur</i>	Dannelsen af ammoniumnitrat i partikelfase afhænger stærkt af luftfugtigheden og til dels af temperaturen. I atmosfæren lige over havoverfladen er luftfugtigheden tæt ved 100%, hvilket ikke er indholdt i de meteorologiske data anvendt til beregningerne. En test af betydningen af dette blev derfor foretaget i form af beregninger, hvor luftfugtigheden blev sat til 97%, når luftsøjlen befandt sig over hav. Ammoniak-koncentrationerne ændrede sig imidlertid kun få procent. Tilsvarende blev fundet ved forøgelse af reaktionshastigheden for dannelsen af ammoniumnitrat.
<i>Tørdeposition</i>	I EMEP-modellen antages det for hele Europa, at ca. 5% af ammoniak-emissionen deponerer lokalt, hvor udslippet finder sted (Iversen et al. 1989). Derfor antages denne del af udslippet aldrig at opblandes vertikalt. En tilsvarende antagelse er ikke foretaget i ACDEP-modellen. Hvis antagelsen i EMEP-modellen er korrekt, kan det forklare størstedelen af overestimeringen af luftkoncentrationen af ammoniak i modellen.
<i>Stabilitetsforhold</i>	En anden mulig forklaring på afvigelsen er, at tørdepositionen af ammoniak til hav er underestimeret i modellen. I den aktuelle beskrivelse af tørdepositionshastigheden over hav, ses der bort fra betydningen af stabilitetsforholdene. Dette kan være en grov tilnærmelse og føre til en underestimering af depositionen.
<i>Videre arbejde med modellen</i>	Der vil fremover blive foretaget nogle justeringer af modellen m.h.p. at få en bedre overensstemmelse mellem målte og beregnede ammoniak-niveauer, og for at forbedre forståelsen af processerne fra emission til deposition.

5 Konklusion

Dette kapitel giver en sammenfatning af de vigtigste konklusioner fra rapporteringen under Vandmiljøplanens Overvågningsprogram i 1996 af den atmosfæriske fosfor- og kvælstofdeposition til danske farvande og søer.

Fosfordeposition

Fosfordepositionen fra atmosfæren til De Indre Danske Farvande (areal 34.600 km²) er estimeret til at være 280 tons P/år eller 8 kg P/(km² år). Dette svarer til 4% af den samlede fosfortilførsel fra afstrømning fra land og fra atmosfæren. Pga. den store risiko for kontaminering med biologisk materiale angiver dette estimat en øvre grænse for den atmosfæriske deposition af fosfor. Fosfordeposition til danske søer er ligeledes estimeret til 8 kg P/(km² år). Fosfordepositionen fra atmosfæren er derfor generelt vurderet til at være af ringe betydning.

Årstids variation af kvælstofforbindelser

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

År til år variation

Der er ingen generel stigning eller fald i ammoniakkoncentrationen i perioden 1989 til 1996. Der er dog store forskelle fra station til station. Der observeres et fald i partikulært bundet ammonium i perioden 1989 til 1996, selvom der er en stigning fra 1995 til 1996. Ændringerne følger stort set udviklingen i EMEP's emissionsopgørelser for ammoniak i Centraleuropa. Det er med det nuværende datagrundlag ikke muligt at vurdere en tidlig udvikling for kvælstofdioxid. Sum-nitrat varierer meget fra år til år. Disse fluktuationer er større end udviklingen over perioden 1989 til 1996. Pga. den begrænsede dataserie er det på nuværende tidspunkt ikke muligt at vurdere, om en stigning eller et fald i koncentrationen, af de forskellige kvælstofforbindelser, er statistisk signifikant.

Årstidsvariation i våddepositionen

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

*År til år variation i
våddeposition*

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

*Resultater beregnet med
ACDEP-modellen*

Kvælstofdepositionen til danske havområder er bestemt med ACDEP-modellen. Den samlede deposition er for alle havområder, fjorde, vige og bugter angivet i tabel 4.1, som ligeledes angiver bidraget fra h.h.v. tør- og våddeposition. Depositionen er beregnet til at ligge på mellem 0,7 og 1,4 ton N/(km² år), se figur 4.16. Depositionen er størst til fjorde og ved kystnære områder samt til den nordlige del af Nordsøen og den nord-vestlige del af Skagerrak. Ca. 75% af kvælstofdepositionen består af våddeposition og ca. 25% består af tørdeposition. Depositionen til åbne havområder er generelt lidt mindre end 1 ton N/km² og den samlede kvælstoftilførsel fra luften til de danske farvande udgør ca. 100 ktons/år.

*Deposition til tre danske
søer*

Kvælstofdepositionen er bestemt til at være 1,16 ton N/km² til Tange Sø og 0,88 ton N/km² for Esrum Sø og Arresø, hvilket svarer til en samlet deposition til de tre søer på henholdsvis 6,7 ton N/år, 36 ton N/år og 15,3 ton N/år i 1996.

Kilder

Kvælstofdepositionen til danske farvande er domineret af bidraget fra landbrug, således udgør landbrugskilder 78% af depositionen til Limfjorden og ca. 66% til de åbne farvande, mens diverse forbrændingsprocesser er kilde til resten. Danske kilder bidrager med ca. 30% af kvælstofbelastningen til Kattegat og 3-4% til Nordsøen. Derimod udgør det danske bidrag mere end 50% i nogle fjorde, vige og bugter. Det høje danske bidrag i fjorde, vige og bugter skyldes helt overvejende tørdeposition af lokalt emitteret ammoniak. I gennemsnit udgør det danske bidrag 16% af den atmosfæriske kvælstoftilførsel.

Referencer

- Andersen, H.V., Hovmand, M.F. 1994: Measurements of ammonia and ammonium by denuder and filter pack. *Atmospheric Environment* 28(21): 3495-3512.
- Asman, W.A.H., Janssen, A.J. 1987: A long range transport model for ammonia and ammonium for Europe. *Atmospheric Environment* 21(10): 2099-2119.
- Asman, W.A.H., Runge, E.R., Kilde, N.A. 1993: Emission af NH_3 , NO_x , SO_2 og NMVOC til atmosfæren i Danmark. København : Miljøstyrelsen. 108 s. - Havforskning fra Miljøstyrelsen, nr. 19.
- Asman, W.A.H., Berkowicz, R., Christensen, J., Hertel, O., Runge, E. 1994: Atmosfærisk tilførsel af kvælstofforbindelser til Kattegat. København : Miljøstyrelsen. 115 s. - Havforskning fra Miljøstyrelsen, nr. 37.
- Asman, W.A.H., Hertel, O., Berkowicz, R., Christensen, J., Runge, E.H., Sørensen, L.L., Granby, K., Nielsen, H., Jensen, B., Gryning, S.E., Sempreviva, A.M., Larsen, S.E., Hummelshøj, P., Jensen, N.O., Allerup, P., Jørgensen, J., Madsen, H., Overgaard, S., Vejeb, F. 1995: Atmospheric Nitrogen input to the Kattegat Strait. *Ophelia*, 42: 5-28.
- Bendixen, I., Jeppesen, J.H. Krüger, A. 1997: Atmosfærisk nedfald 1996. VANDMILJØovervågning - Odense : Fyns Amt. 45s.
- Chen, L., Arimoto, R., Duce, R.A. 1985: The sources and forms of phosphorus in marine aerosol particles and rain from northern New Zealand. *Atmospheric Environment* 19: 779-787.
- Christensen, C., Gertx, F., Laima, M.J.C., Lund-Hansen, L.C., Vang, T., Jørgensen C. 1997: Nutrient (P,N) dynamics in the southwestern Kattegat, Scandinavia: sedimentation and resuspension effects. *Environmental Geology* 29 (1/2): 66-77.
- Cole, J.J., Caraco, N.F., Likens, G.E. 1990: Short-range atmospheric transport: A significant source of phosphorus to an oligotrophic lake. *Limnol. Oceanogr.* 35 (6): 1230-1237.
- Crossland, H. 1985: Hvordan man bruger statistik på kemiske bestemmelser, Kompendium til elementær kvantitativ analyse (2107). - 3. udg - Lyngby : Danmarks Tekniske Højskole, Kemisk Laboratorium A. 62 s.
- Daaajers, G. 1993: The variability of atmospheric deposition to forests. - Utchrecht, Holland : Faculty of Geographical Sciences, University of Utrecht.
- Ellermann, T., Hertel, O., Skov, H., Manscher, O.H. 1996: Atmosfærisk deposition af kvælstof. Målemetoder og modelberegninger. Roskilde : Danmarks Miljøundersøgelser. 57s - Faglig rapport fra DMU, nr. 174.

- Gery, M.W., Whitten, G.Z., Killus, J.P. 1989: Development and testing of the CBM-IV for urban and regional computer modelling. Research Triangle Park, North Carolina : US. EPA - EPA-600/3-88-012.
- Gibson, C.E., Wu, Y., Pinkerton, D. 1995: Substance budgets of an upland catchment: the significance of atmospheric phosphorus inputs. *Freshwater Biology*. 33: 385-392.
- Graedel, T.E., Crutzen, P.J. 1993: Atmospheric change: An earth system perspective. - New York : W.H. Freeman and Company. 446 pp.
- Graham, W.F., Duce, R.A. 1982: The atmospheric transport of phosphorus to Western North Atlantic. *Atmospheric Environment* 16: 1089-1097.
- Grundahl, L, Grønbech, J. 1990: Atmosfærisk nedfald af næringssalte i Danmark. København : Miljøstyrelsen. 60s. - NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, Nr. A6,
- Hanssen, J.E., Skjelmoen, J.E. 1997: The Sixteenth Intercomparison of Analytical Methods within EMEP. Kjeller : Chemical Co-ordination Centre of EMEP, Norwegian Institute of Air Research. 72 pp. - EMEP/CCC-Report 2/97.
- Hertel, O. 1995: Transformation and deposition of Sulphur and Nitrogen Compounds in the Marine Boundary Layer. Dr. Scient Thesis. Roskilde : National Environmental Research Institute. 215 pp.
- Hertel, O., Christensen, J., Runge, E.H., Asman, W.A.H., Berkowicz, R., Hovmand, M.F., Hov, Ø. 1995: Development and Testing of a new Variable Scale Air Pollution Model - ACDEP. *Atmospheric Environment*, 29(11): 1267-1290.
- Hertel O., Frohn L. 1997: Nitrogen deposition to Danish waters 1989 to 1995 - estimation of contribution from Danish sources. Roskilde : National Environmental Research Institute. NERI Technical Report, in preparation.
- Hertel, O., Runge, E.H., Christensen, J., Berkowicz, R., Asman, W.A.H., Hov, Ø. 1996: Examination of the influence of vertical and horizontal resolution on model results using the lagrangian transport-chemistry model - ACDEP. *Atmospheric Environment*. Submitted.
- Hertel, O., Vignatti, E., Skov, H., Hovmand, M.F. 1996: Distribution of Ammonium on Sulphate and Nitrate containing Aerosols, Qualitative estimates based on measurements and model calculations. In: Hummelshøj, P. (eds.): Proceedings of the NOSA/NORSAC symposium 1996, Roskilde - Risø National Laboratory - Risø-R-934(EN): 105-107.
- Hovmand, M.F., Grundahl, L., Runge, E., Kemp, K., Aistrup, W.A. 1993: Atmosfærisk deposition af kvælstof og fosfor. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1992. Roskilde : Danmarks Miljøundersøgelser. 96s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 91.

Iversen, T., Halvorson, N.E., Saltbones, J., Sandnes, H. 1990: Calculated budgets for airborne sulphur and nitrogen in Europe. Oslo : Meteorological Synthesizing Centre-West, Norwegian Meteorological Institute. - EMEP/MSC-W Report 2/90.

Johansson, S.A.E., Campell, J.L. 1988: PIXE, a novel technique for elemental analysis. - Chishester : John Wiley & sons.

Kerminen, V.-M., Pakkanen, T.A., Hillamo, R.E. 1997: Interaction between inorganic trace gases and supermicrometer particles at a coastal site. *Atmospheric Environment*, 31(17): 2753-2765.

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

Mylona, S. 1996: Emissions; the collation and nature of the emission data. In.: Barrett, K., Berge, E. (eds.): *Transboundary Air Pollution in Europe. Part 1: Estimated dispersion of acidifying agents and of near surface ozone*. Oslo : Meteorological Synthesizing Centre-West, Norwegian Meteorological Institute - EMEP/MSC-W Report 1/96: 23-56.

Ottley, C.J., Harrison, R. 1992: The spatial distribution of particle size of some inorganic nitrogen, sulphur and chlorine species over the North Sea. *Atmospheric Environment*, 26A (9):1689-1699.

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

Runge, E., Hertel, O., Frohn, L., Sørensen, J.H., Larsen, S. 1997: Modelling the atmospheric nitrogen deposition to Løgstør Bredning. Model Results for the periods April 17 to 30 and August 7 to 19 1995. Roskilde - Department of Atmospheric Environment. 49 pp. - NERI Technical Report, No.195.

Slinn, S.A., Slinn, W.G.N. 1980: Predictions for particle deposition on natural waters. *Atmospheric Environment* 14: 1013-1016.

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

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

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

Appendix 1. Detektionsgrænser og resultater fra deltagelse i interkalibrering

Detektionsgrænser

Blindprøver

En vigtig del af kvalitetskontrollen af overvågningsdata udføres løbende for at sikre, at prøverne ikke er blevet kontamineret ved forbehandling, under transporten eller i forbindelse med analyserne (se Ellermann et al. (1996) for flere detaljer om kvalitetskontrol, målemetoder m.m.). Denne kvalitetskontrol foretages ved, at der blandt de analyserede prøver inkluderes blindprøver; d.v.s. prøver der ligner de egentlige prøver, men som ikke er blevet eksponeret. Blindprøver udgør således 5 % eller mere af det samlede antal analyserede prøver. For NO₂-opsamlere og filterpack består blindprøverne af et ekstra glasfilter/en ekstra filterholder med filtre, som sendes med ud til stationen og tilbage igen uden eksponering. For nedbørsprøverne er det svært at konstruere en lignende blindprøve, og derfor anvendes laboratoriets ionbyttede vand, som blindprøve.

Detektionsgrænse

Udfra resultaterne for blindprøverne bestemmes detektionsgrænsen for prøvetagning inklusiv analyse; d.v.s. grænsen mellem en sikker måling og en tilfældig kontaminering af prøverne. Detektionsgrænsen beregnes udfra tre gange spredningen på resultaterne fra blindprøverne. For analyserne v.h.a. PIXE bestemmes detektionsgrænsen dog udfra spektrumbaggrunden. De i 1996 bestemte detektionsgrænser for de forskellige prøver og analyser er opført i tabel A1.1. Detektionsgrænsen for klorid er noget højere i 1996 end tidligere år, hvilket skyldes problemer med kontaminering af analyseudstyr. Det vurderes, at detektionsgrænsen stadig er lav i forhold til kloridkoncentrationerne i prøverne, således at den højere detektionsgrænse ikke forringer nøjagtigheden og reproducerbarheden på målingerne. Endvidere er procedurerne senere blevet forbedret for at nedbringe detektionsgrænsen igen.

Interkalibrering

WMO, EMEP

I 1996-1997 deltog DMU i to interkalibreringer af analysemetoder. Den ene var organiseret af World Meteorological Organisation (WMO), og den anden blev afholdt i forbindelse med Det Europæiske Monitorings og Evalueringsprogram (EMEP). Disse interkalibreringer organiseres i forbindelse med internationale monitoringsprogrammer med det formål at sikre konsistens i resultaterne, således at observerede koncentrationsforskelle ikke blot skyldes niveauforskelle i prøvetagning og analyser udført af de forskellige laboratorier. I 1996-1997 er der endnu ikke blev gennemført interkalibreringer af prøveopsamlere og det har derfor ikke været muligt at teste prøveopsamlerne via interkalibrering. I det følgende præsenteres resultaterne for de relevante kvælstofforbindelser fra de to interkalibreringer.

Tabel A1.1 Detektionsgrænser for analyse af nedbørs- og luftprøver. Detektionsgrænserne er beregnet som 3 H standardafvigelsen på koncentrationerne i samtlige blindprøver for 1996. For nedbørsprøver anvendes vand som blindprøve, mens blindfiltre anvendes for luftprøverne (ca. 300 blindfiltre af hver type). Detektionsgrænser for prøver analyseret v.h.a. Proton Induced X-ray Emission beregnes ud fra spektrumbaggrunden. Detektionsgrænse for analyse af nedbørsprøver med atomabsorptionsspektrofotometri er bestemt ud fra spredning på mindste kontrolprøve.

Stof	Metode ^A	Detektionsgrænser	
		Nedbørsprøver mg/l	Luftprøver µg/m ³
Kvælstofdioxid, NO ₂ -N	SFA		0,13
Ammonium, NH ₄ ⁺ -N	SFA	0,02	0,04
Ammoniak, NH ₃ -N	SFA		0,06
Nitrat, NO ₃ ⁻ -N	IC	0,02	
Sum-nitrat, (HNO ₃ +NO ₃ ⁻)-N	IC		0,03
Sulfat, SO ₄ ²⁻ -S	IC	0,04	
Svovldioxid, SO ₂ -S	IC		0,04
Klorid, Cl ⁻	IC	0,4	
Natrium, Na ⁺	AAS	0,03	0,19
Magnesium, Mg ²⁺	AAS	0,02	0,01
Kalium, K ⁺	AAS	0,04	0,03
Kalcium, Ca ²⁺	AAS	0,07	
Brintioner, H ⁺	pH		
Fosfat, PO ₄ ³⁻	SFA	0,01 ^B	
Grundstoffer	PIXE		0,0001-0,1

^A) IC: Ionkromatografi, SFA: "Segmentet Flow Analysis", AAS: Atomabsorptionsspektrofotometri, pH: pH-meter. PIXE: "Proton induced X-ray emission".

^B) Semikvantitativ metode.

WMO-interkalibrering

WMO afholder en gang om året interkalibrering for at sikre kvaliteten af data fra deres monitoringsprogram og for at teste laboratorier, som udfører nedbørsanalyser. DMU har igennem en årrække deltaget i testen af laboratorier, selv om DMU ikke rapporterer data til WMO. I WMO's interkalibrering udsendes tre koncentrerede syntetiske nedbørsprøver, der fortyndes og analyseres af de deltagende laboratorier. Først efter indsendelse af analyseresultaterne bekendtgøres laboratorierne med de "sande" koncentrationer i prøverne; d.v.s. de koncentrationer som prøverne er fremstillet til at have. DMU analyserede prøverne for nitrat, klorid, sulfat, ammonium, natrium, kalium, calcium, magnesium og pH. Resultaterne fra interkalibrering i november 1996 for ammonium og nitrat er opført i tabel A1.2 sammen med de "sande" værdier opgivet af WMO.

Kriterium

Kriteriet for om analysen er tilstrækkelig nøjagtig er normalt, at der ikke må være mere end 5 % forskel mellem den "sande" værdi og den af DMU målte værdi. Denne grænse er fastsat ud fra reproducerbarheden af analyserne, som ligger på ±5 %; d.v.s. at de tilfældige fejl ikke må være større end ±5 %. En forskel mellem "sand" værdi og den målte værdi på mindre end 5 % indikerer derfor, at vores analysemetode ikke er behæftet med systematiske fejl.

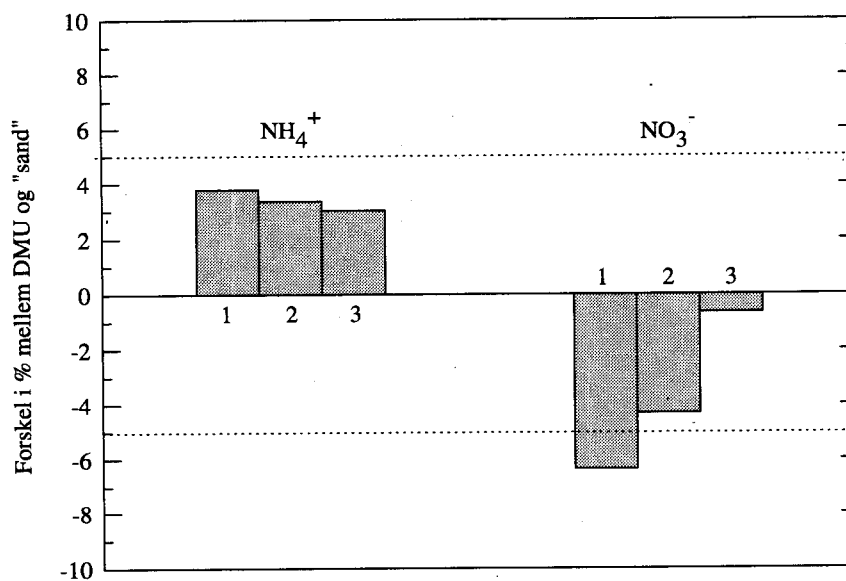
Vurdering

Figur A1.1 viser forskellen mellem koncentrationerne bestemt på DMU og de "sande" værdier opgivet af WMO. For analysen af nitrat ligger forskellen på 6,4 % for prøve 1, hvilket ifølge ovenstående kriterium er i overkanten. Imidlertid er nitratkoncentrationen i denne

prøve meget lav (under koncentrationen i den laveste standardopløsning). En forskel på op til 10 % mellem den "sande" - og målte værdi vurderes derfor til at være acceptabel. For de øvrige resultater for nitrat og for resultaterne for ammonium ligger forskellene på under ± 5 %, hvilket er tilfredsstillende.

Tabel A1.2 Resultater fra deltagelse i WMO's interkalibrering i november 1996. De "sande" værdier er de koncentrationer som prøverne er fremstillet til at have. Værdierne anført under DMU er de indrapporterede resultater opnået efter analyse af prøverne for NO_3^- v.h.a. ionchromatografi (IC) og for NH_4^+ v.h.a. "segmented flow analysis" (SFA; se Ellermann et al. 1996). For koncentrationen af nitrat i prøve 1 blev der indsendt forkert resultat. Det her opgivne resultat er det opnåede analyseresultat. Bemærk, at det er koncentrationerne for de fortyndede opløsninger, som er angivet.

Syntetisk nedbør	NH_4^+ , mg-N/l		NO_3^- , mg-N/l	
	"sand"	DMU	"sand"	DMU
Prøve 1	0,079	0,082	0,111	0,103
Prøve 2	0,624	0,645	0,116	0,111
Prøve 3	0,792	0,816	1,390	1,381



Figur A1.1 Resultater fra WMO-interkalibreringen i 1996. Figuren viser forskel i % mellem koncentrationerne for ammonium og nitrat målt på DMU og opgivet af WMO (lig "sand"). Søjlerne repræsenterer prøve 1, 2 og 3 (jvf. tabel A1.2).

EMEP interkalibrering

EMEP's interkalibrering af analysemetoder ledes af programmets Chemical Coordinating Center (CCC) ved NILU, som hvert år udsender syntetiske prøver til analyse på de deltagende laboratorier. I januar 1997 udsendtes fire syntetiske nedbørsprøver, som på DMU analyseredes for nitrat, klorid, sulfat, ammonium, natrium, kalium, calcium, magnesium og pH. Derudover udsendtes fire syntetiske kvælstofopløsninger, som analyseredes for nitrit (for kontrol af ana-

lyse i forbindelse med NO₂-opsamler). Tabel A1.3 og A1.4 viser resultaterne fra DMU's analyser sammenholdt med de af EMEP opgivne "sande" koncentrationer for ammonium og nitrat i nedbørsprøverne og for mængden af kvælstofdioxid i de syntetiske kvælstofdioxidprøver. Figur A1.2 illustrerer forskellen mellem de af DMU opnåede koncentrationer og de "sande" værdier opgivet af EMEP. Som det fremgår af figuren er forskellen mellem DMU og EMEP mindre end ±5 % for alle resultaterne, hvilket af EMEP selv vurderes som absolut tilfredsstillende. De øvrige resultater fra interkalibreringen er opgivet i Hanssen og Skjelmoen (1997).

Tabel A1.3 Resultater fra deltagelse i EMEP's interkalibrering i januar 1997 af analyser anvendt til nedbørsprøver. De "sande" værdier er de koncentrationer som prøverne er fremstillet til at have, mens værdierne anført under DMU er de indrapporterede resultater opnået efter analyse v.h.a. IC (NO₃⁻) og SFA (NH₄⁺).

Syntetisk nedbør	NH ₄ ⁺ , mg-N/l		NO ₃ ⁻ , mg-N/l	
	"sand"	DMU	"sand"	DMU
Prøve 1	0,642	0,651	0,705	0,693
Prøve 2	0,361	0,365	0,452	0,449
Prøve 3	0,401	0,407	0,510	0,501
Prøve 4	0,602	0,607	0,656	0,636

Tabel A1.4 Resultater fra deltagelse i EMEP's interkalibrering i januar 1997 for syntetiske kvælstofdioxidprøver. De "sande" værdier er de koncentrationer som prøverne er fremstillet til at have, mens værdierne anført under DMU er de indrapporterede resultater opnået efter analyse af prøverne v.h.a. SFA.

Syntetiske NO ₂ -prøver	NO ₂ , mg-N/l	
	"sand"	DMU
Prøve 1	1,120	1,135
Prøve 2	0,474	0,460
Prøve 3	0,609	0,590
Prøve 4	1,180	1,190

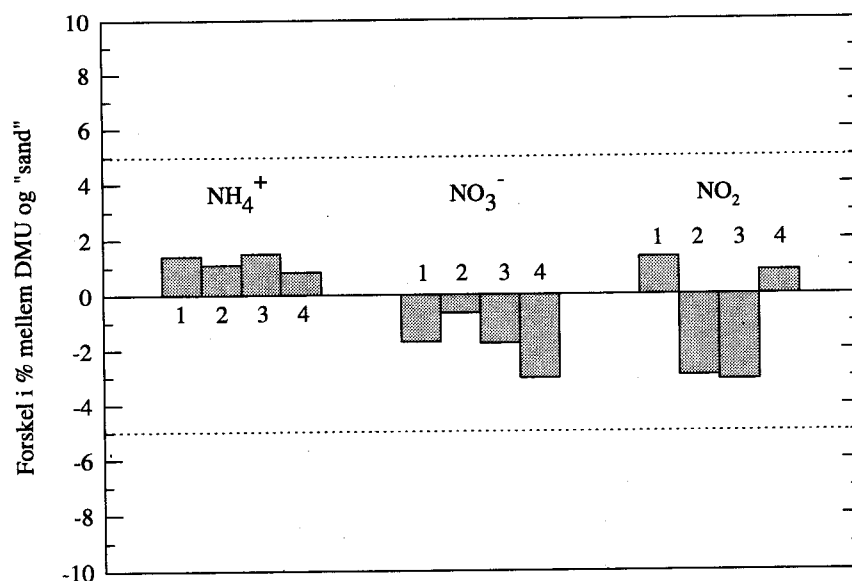
Interkalibreringer fra 1988 til 1997

I kapitel 3 præsenteres data for den tidlige udvikling af koncentration og deposition af kvælstofforbindelser. Derfor præsenteres resultaterne fra DMU's deltagelse i EMEP-interkalibreringer fra de sidste ni år i figur A1.3 (bemærk, at der ikke fandt interkalibreringer sted under EMEP i 1988, 1990 og 1992). Figuren viser, at analyserne for nitrat har haft en tilfredsstillende nøjagtighed gennem årene. To prøver fra 1989 gav 5-6,5 % afvigelse, mens resten faldt indenfor ±5 %. For ammoniak er resultaterne for 1989 ikke tilfredsstillende, men analysekvaliteten er siden blevet forbedret, således at resultaterne for 1991 ligger inden for ±10 % og for de sidste år indenfor ±5 %.

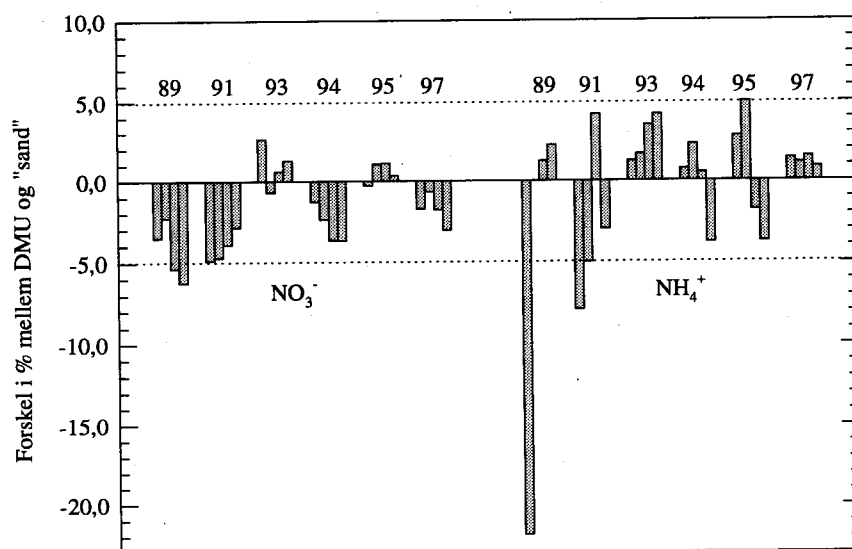
Samlet vurdering

Alt i alt betragtes resultaterne for kvælstofforbindelserne fra de to interkalibrering, som værende yderst tilfredsstillende. For ammonium og nitrat i nedbør og for nitrat i de kunstige kvælstofopløsninger er forskellen mellem de på DMU målte koncentrationer og de

"sande" koncentrationer mindre end $\pm 5\%$ (bortset fra WMO prøve 1). Afvigelserne mellem resultaterne opnået på DMU og de "sande" koncentrationer kan derfor forklares ved de tilfældige fejl, som analyserne altid er behæftet med. Eventuelle systematiske fejl er derfor ubetydelige for analyserne af ammonium v.h.a. SFA og nitrat målt v.h.a. ionchromatografi og SFA.



Figur A1.2 Resultater fra deltagelse i EMEP's interkalibrering i januar 1997. Figuren viser forskel i % mellem målt på DMU og opgivet af EMEP (lig "sand") for koncentrationerne af ammonium og nitrat i de syntetiske nedbørsprøver og af kvælstof i de syntetiske kvælstofopløsninger (repræsenterer kontrolprøver for NO_2 -opsamlere og er derfor mærket med " NO_2 "). Søjlerne repræsenterer resultaterne fra prøve 1, 2, 3, og 4. Nedbørsprøverne er analyseret for nitrat v.h.a. med IC, mens ammoniak og de syntetiske kvælstofopløsninger er blevet analyseret v.h.a. SFA.



Figur A1.3 Resultaterne for ammonium og nitrat fra DMU's deltagelse i EMEP-interkalibreringer fra 1989 til januar 1997. De fire søjler for hvert år repræsenterer resultatet for hver sin syntetiske nedbørsprøve.

Appendix 2. Parallelmålinger på Tange

I forbindelse med kvalitetssikring af måleresultater blev der udført parallelmålinger med filterpack-metoden for at bestemme den tilfældige usikkerhed af målingerne. Da dette års rapportering omhandler kvælstofbelastningen af søer blev disse foretaget ved Tange Sø, hvor der blev opsamlet prøver parallelt med to filterpackopsamlere i perioden 1 juli til 4 august 1996. Som et eksempel viser figur A2.1 tidsserier for parallelmålingerne af partikulært ammonium. Tabel A2.1 viser 2 gange spredningen på målingerne af partikulært svovl, partikulært bundet ammonium, sum-nitrat og ammoniak, hvor spredningen er beregnet ud fra formlen udledt fra Crossland (1985):

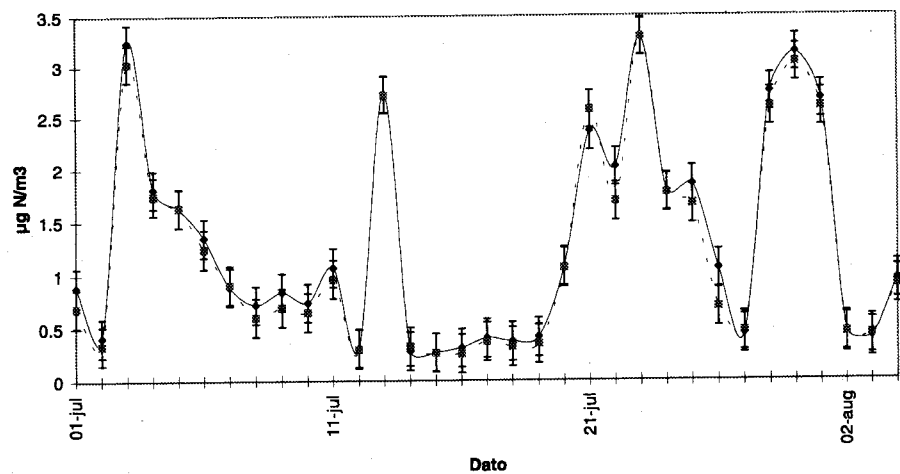
$$S = \sqrt{\sum_i d_i^2 / 2N}$$

hvor S er standardafvigelsen, d_i er differencen af det i'te par af målinger, N er antallet af målepar. Beregningerne er foretaget ved brug af alle kvalitetsgodkendte data i perioden. På figur A2.1 er usikkerheden på $0,18 \mu\text{g N/m}^3$ for målingerne af partikulært bundet ammonium vist v.h.a. indlagte fejllinier.

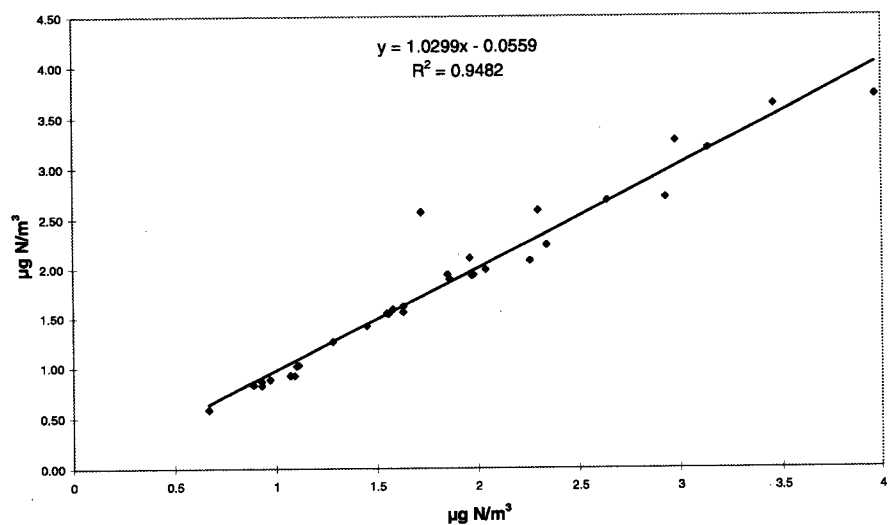
Figur A2.1-3 viser x,y-plot af parallelmålingerne for ammoniak, ammonium og sum-nitrat samt deres respektive regressionsligning. Der er god overensstemmelse mellem målingerne på de to filterpackopsamlere. Således er korrelationskoefficienterne (R^2) for ammoniak, ammonium og sum-nitrat henholdsvis 0,9482, 0,9847 og 0,9528. Endvidere er hældningerne på linierne tæt ved én og skæringerne er tæt ved nul; derfor er der kun ubetydelige systematiske afvigelser. Endelig er den tilfældige usikkerhed henholdsvis $0,27 \mu\text{g N/m}^3$; $0,18 \mu\text{g N/m}^3$ og $0,17 \mu\text{g N/m}^3$ for henholdsvis ammoniak, ammonium og sum-nitrat, hvilket giver en relativ usikkerhed for alle kvælstofforbindelserne i forhold til deres respektive årsmiddelværdier på mindre end 18 %.

Tabel A2.1 Den absolutte og relative standardafvigelse for svovldioxid, partikulært bundet svovl, partikulært bundet ammonium, sum-nitrat og ammoniak. Den relative standardafvigelse er beregnet i forhold til årsmiddelkoncentrationen.

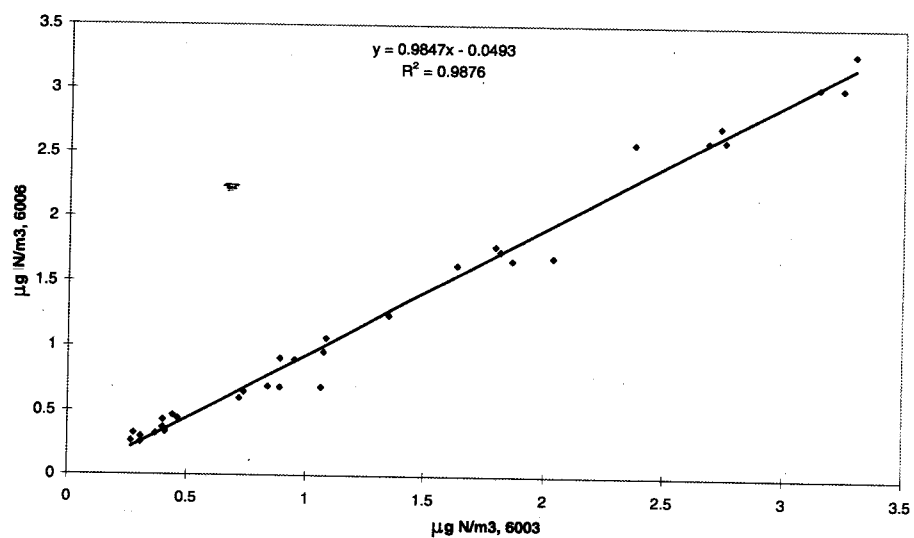
	Svovldioxid	Partikulært bundet svovl	Ammonium	Sum-nitrat	Ammoniak
	$\mu\text{g S/m}^3$	$\mu\text{g S/m}^3$	$\mu\text{g N/m}^3$	$\mu\text{g N/m}^3$	$\mu\text{g N/m}^3$
Årsmiddelkoncentrationer	1,39	1,62	2,32	1,2	1,48
2 std. afvigelser	0,21	0,18	0,18	0,17	0,27
Relativ; 2 std. afv.	15%	11%	7,8%	14%	18%



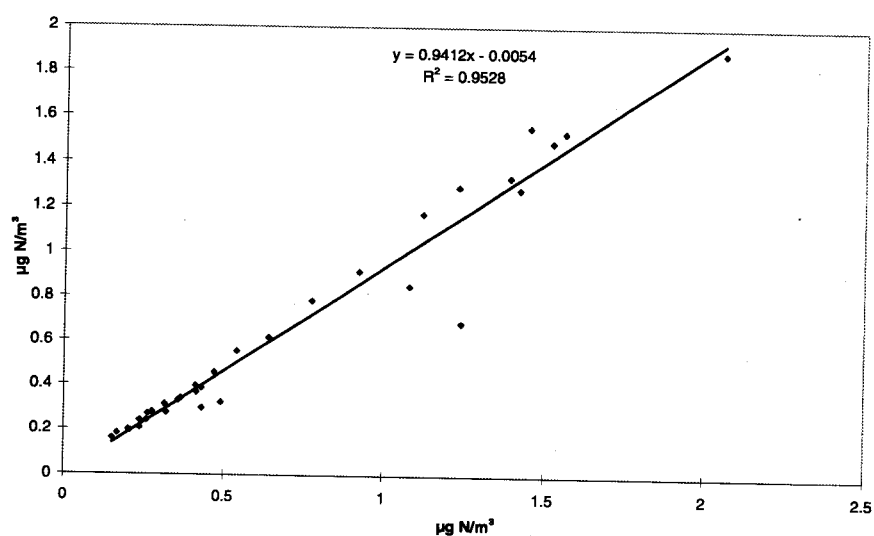
Figur A2.1. Tidserieplot af de to parallelmålinger af partikulært ammonium, hvor to gange standardafvigelsen på $0,18 \mu\text{g N/m}^3$ er vist, som fejllinier.



Figur A2.2 Parallelmålinger af ammoniak på Tange i 1996 afbilledet mod hinanden. Endvidere vises regressionslinien, ligningen for linien og korrelationskoefficienten.



Figur A2.3 Parallelmålinger af ammonium på Tange i 1996 afbilledet mod hinanden. Endvidere vises regressionslinien, ligningen for linien og korrelationskoefficienten.



Figur A2.4 Parallelmålinger af sum-nitrat på Tange i 1996 afbilledet mod hinanden. Endvidere vises regressionslinien, ligningen for linien og korrelationskoefficienten.

Sammenfatning af Danmarks Miljøundersøgelses nationale rapporter vedrørende resultaterne af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram

Kvælstoftilførsel til vandmiljøet

I 1996 var den samlede tilførsel af kvælstof med vandløb og direkte spildevandsudledninger til de kystnære vandområder 48.000 tons, hvilket er den lavest målte siden starten af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram. Den meget lille kvælstoftilførsel i 1996 skyldes primært den ringe nedbør og dermed lave vandafstrømning fra de dyrkede arealer til vandløbene. Ferskvandsafstrømningen var således i 1996 rekordlav og kun 58 % af gennemsnittet for perioden 1989-95.

I 1996 kom ca. 71% af den samlede landbaserede tilførsel fra dyrkningsbetingede tab fra landbrug, ca. 19% fra spildevand udledt til vandløb og direkte til kystnære områder, mens det naturlige baggrundsbidrag udgjorde ca. 10%. Spildevandsudledningernes betydning for den samlede tilførsel var således relativ høj i 1996 på grund af den ringe vandafstrømning i vandløbene.

Vandmiljøet tilføres også kvælstof fra luften. For de fleste fjorde og kystnære områder er denne tilførsel af forholdsvis lille betydning i sammenligning med den landbaserede tilførsel, men den er til gengæld væsentlig for den samlede kvælstoftilførsel til de åbne farvande. Tilførslen fra luften er domineret af bidraget fra landbrug, der udgør ca. 70-80%. Den samlede kvælstoftilførsel fra luften til de danske farvande udgør ca. 100.000 tons/år, hvoraf det danske bidrag udgør ca. 16%.

På landsplan er den samlede tilførsel af handelsgødning faldet fra 392 mill. kg N i 1985 til 285 mill. kg N i 1996. Tilførsel af husdyrgødning er omtrent uændret i samme periode. Nettotilførslen af kvælstof, d.v.s. forskellen mellem tilført og høstet kvælstof, udgjorde 133 kg N ha⁻¹ i 1985 og 99 kg N ha⁻¹ i 1996, og er over hele perioden faldet med 19%.

Detaljerede undersøgelser i 6 landovervågningsoplande viser, at der i perioden 1990-96 er sket forbedringer i landbrugspraksis. Overgødskningen er mindsket, og handelsgødningsforbruget er reduceret, således at udnyttelsen af husdyrgødning er forbedret med ca. 15%-point. I 1996 blev minimumskravet til udnyttelse af husdyrgødning dog ikke opfyldt på ca. 40% af ejendommene, som anvendte husdyrgødning, og der blev overgødet på ca. 20% af arealet. Kvælstofudvaskningen fra rodzonen er beregnet med en empirisk model. En beregning for alle markerne i oplandene for de 7 driftsår ved norma-

liseret klima viser en reduktion i udvaskningen på ca. 17% fra 1989/90 til 1995/96.

Udvaskningen af kvælstof fra landbrugsjord udgjorde i perioden 1989-96 mellem 80 og 90% af kvælstoftransporten i de fleste danske vandløb. En analyse af 55 vandløb, hvor der korrigeres for naturlige variationer i vandafstrømningen viser, at den korrigerede kvælstoftransport de sidste 4 år har været lavere end i de 4-5 foregående år. For vandløb på lerjord er kvælstoftransporten i de seneste 4 år også signifikant mindre end i den forudgående 15-års periode.

Modelberegningerne og målingerne viser, at Vandmiljøplanens reduktionsmål for kvælstof ikke er nået med de hidtidige tiltag. Hvis kravene til Handlingsplanen for Bæredygtigt Landbrug vedrørende udnyttelse af husdyrgødning opfyldes, og hvis husdyrgødningen inden for de enkelte ejendomme fordeles optimalt, vil der ske en gennemsnitlig reduktion i udvaskningen på ca. 32% i forhold til 1989/90. Denne reduktion i udvaskningen forudsætter, at handelsgødningsforbruget reduceres med 42%. Scenarieberegninger af en forøget anvendelse af græsudlæg og efterafgrøder, samt en 20% reduktion i gødningsnormerne peger på, at yderligere tiltag kan bringe udvaskningen ned på niveau med målet i Vandmiljøplanen.

Fosfortilførsel til vandmiljøet

I 1996 var den samlede tilførsel af fosfor med vandløb og direkte spildevandsudledninger til de kystnære vandområder 1970 tons, hvilket er den lavest målte siden starten af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram. Det skyldes dels forbedret spildevandsrensning siden 1980'erne og dels meget ringe vandafstrømning i vandløbene i 1996.

I 1996 kom ca. 15% af den samlede landbaserede tilførsel fra dyrkningsbetingede tab fra landbrug, ca. 76% fra spildevand, mens det naturlige baggrundsbidrag udgjorde ca. 9 %. Spildevandsudledningernes betydning for den samlede tilførsel var således høj i 1996 på grund af den ringe vandafstrømning i vandløbene.

Fosfordepositionen fra atmosfæren til De Indre Danske Farvande er estimeret til at være 280 tons P år⁻¹ eller 8 kg P km² år⁻¹. Dette svarer til 4% af den samlede fosfortilførsel fra afstrømning fra land og fra atmosfæren.

En analyse af 36 vandløb med lange tidsserier viser et fald i koncentrationen af total fosfor på i gennemsnit ca. 16% i perioden 1978-88 p.g.a. bedre spildevandsrensning. I perioden 1989-96 er der i vandløb, der fortrinsvis er belastet af diffuse fosforudledninger fra det åbne land, beregnet et fald på ca. 10%. Hovedårsagen til dette fald vurderes at være det øgede brug af fosfatfrie vaskemidler, som har reduceret udledningerne af fosfor fra spredt bebyggelse. I de spildevandsbelastede vandløb har faldet været noget større (ca. 28%).

Det diffuse tab af fosfor er nu i mange vandløb den største kilde til fosforforureningen, og koncentrationen af total fosfor er i de fleste danske vandløb stadigvæk over 0,1 mg P l⁻¹. En af grundene hertil er,

at der stadig tilføres danske landbrugsjorde mere fosfor end der fjernes med afgrøderne.

En væsentlig reduktion i vandløbenes fosfortransport kan kun ske ved at mindske de landbrugsrelaterede fosforudledninger. På sigt forudsætter dette, at jordens fosforindhold og dermed udvaskningsrisikoen fra landbrugsjorde, reduceres. Andre tiltag som omlægninger i jordbearbejdning og afgrødevalg på særligt erosionstruede marker, etablering af brede bræmmer langs vandløb og søer og af vådområder kan yderligere medvirke til at reducere fosfortilførslen til vandmiljøet.

Vandløbenes miljøtilstand

Der er i alt ca. 64.000 km danske vandløb. Hovedparten er små bække og grøfter, men godt 15.000 km vandløb er mere end 2,5 meter brede.

Vandløbenes miljøtilstand bedømmes ud fra forekomsten af insekter, krebsdyr og andre smådyr i vandløbene. Der anvendes et biologisk indeks, hvor indeksværdier på I, I-II og II viser, at den biologiske tilstand er upåvirket eller næsten upåvirket, indeks II-III viser en moderat påvirkning, mens der i vandløb med indeksværdier på III, III-IV og IV er en stærk påvirkning af den biologiske tilstand.

Af de danske vandløb er 35-40% upåvirkede eller næsten upåvirkede, 30-40% er moderat påvirkede, mens 15-30% er stærkt påvirkede. Miljøtilstanden i små vandløb er generelt dårligere end i større vandløb.

En analyse af udviklingen i vandløbenes miljøtilstand over en længere periode vanskeliggøres af, at de anvendte metoder i amterne ikke er standardiserede. Det skønnes dog, at antallet af kraftigt påvirkede danske vandløb er blevet mere end halveret siden 1970'erne. Forbedringer i miljøtilstanden har siden 1989-90 været mest markant i de større vandløb. Større udbredelse af flere rentvandskrævende smådyr, samt en generel fremgang for ørred bekræfter den generelle forbedring af vandløbenes miljøtilstand.

På landsplan opfylder kun ca. 45% af vandløbene de politisk vedtagne målsætninger. De væsentligste årsager til de manglende målsætningsopfyldelser er udledninger af spildevand fra spredt bebyggelse, ringe fysisk variation i vandløbenes bundforhold og udledninger af okker. Hovedparten af de mange moderat påvirkede vandløb kan forbedres gennem indgreb over for spildevand fra spredt bebyggelse (især mindre vandløb), samt gennem forbedringer af de fysiske forhold. En del af disse vandløb forventes på denne måde at kunne opfylde målsætningen. Der findes dog en del vandløb, hvor potentialet for at opnå en god fysisk variation ikke er til stede, og hvor miljøtilstanden på sigt ikke kan blive bedre end moderat påvirket.

Søernes miljøtilstand

Mange danske søer er gennem det sidste århundrede forsvundet som følge af landbrugets og byernes udvikling. I dag findes der ca.

120.000 søer og damme i Danmark større end 100 m², heraf er 3187 større end 10.000 m².

Fosfortilførslen fra spildevand til søerne er blevet væsentligt reduceret gennem det sidste årti, men den samlede tilførsel er fortsat høj. Den væsentligste kilde til fosfortilførslen er i dag landbruget.

Miljøtilstanden i de danske søer afspejler den høje fosfortilførsel, som medfører mange planktonalger og uklart vand. Siden 1970'erne er antallet af søer med meget høje fosforkoncentrationer og meget uklart vand dog blevet færre, fordi fosfortilførslerne med spildevand er reduceret. Den fulde virkning heraf opnås dog ofte først efter årtiers forløb, når frigivelsen af tidligere tiders ophobet fosfor fra søernes sediment er klinget af. I perioden 1989 til 1996 er der sket en mindre forbedring af miljøtilstanden i omkring halvdelen af de 37 søer, der indgår i det nationale overvågningsprogram.

På landsplan opfylder kun ca. 34% af søerne de politisk vedtagne målsætninger. Scenarieregninger viser, at man kan opnå en mindre forbedring i tilstanden ved yderligere indgreb over for den resterende spildevandstilførsel til søerne, herunder den spredte bebyggelse. En væsentlig forbedring i de fleste søer forudsætter dog, at fosfortilførslen fra det dyrkede land reduceres

Miljøtilstand i fjorde og åbne farvande

Den ringe afstrømning fra landområderne i vinteren 1995/96 førte generelt til en meget lav belastning med kvælstof til de marine områder i 1996, og dermed til lave kvælstofkoncentrationer i vintermånederne. Fosforkoncentrationerne var i 1996 på niveau eller lavere end årene forud, og set over længere tid er der sket et markant fald i fosforkoncentrationerne.

Sammenfaldende med de lave næringsstofkoncentrationer blev der i 1996 registreret en markant lavere forekomst af planteplankton i forhold til årene forud. I tråd hermed blev der i stort set alle områder registreret en markant stigning i sigtdybden. I flere områder var primærproduktionen på niveau med det, der blev fundet i 1970'erne.

Udbredelsen af ålegræs og makroalger på lavt vand var i 1996 flere steder reduceret, formentlig som følge af isvinteren 1995/96. Til gengæld havde ålegræsset i flere åbne kystområder en øget maksimal dybdegrænse i 1996 sammenlignet med tidligere, formentlig som følge af den større sigtdybde.

Iltforholdene var i 1996 væsentligt bedre end tidligere, og i de områder, hvor der var iltsvind, var den arealmæssige udbredelse og varighed begrænset. Desuden forekom iltsvind generelt senere på sæsonen i 1996 end i de foregående år.

Året 1996 kan betragtes som "naturens eget store eksperiment", der viste, at hvis belastningen med kvælstof reduceres til det niveau som er forudsat i Vandmiljøplanen, får man under normale meteorologiske forhold en markant forbedring af miljøtilstanden i de danske farvande.

Summary in English

Atmospheric deposition of nitrogen

NERI, Technical Report No. 212. November 1997

T. Ellermann, O. Hertel, K. Kemp, O. H. Manscher, H. Skov.

Nation-wide Danish Monitoring Programme

This report presents results from the Nation-wide Danish Background Monitoring programme from 1989 to 1996. Concentrations of nitrogen compounds in the atmosphere in gas phase and in particles are measured. Furthermore, the wet deposition of nitrogen species are measured. All the measurements are supplemented by model calculations of the same species. This year an estimation of atmospheric deposition of phosphor to Danish waters and lakes is included as well.

NERI

The measurements and model calculations are performed by the National Environmental Research Institute (NERI), Department of Atmospheric Environment (ATMI), in Denmark.

Lakes as theme

This year the theme is deposition of nitrogen compounds to Danish lakes. For this reason model calculations have been performed not only for the deposition to Danish waters but for first time also to three of the major lakes.

Monitoring programme

In 1996 the monitoring programme consists of 7 stations where wet-deposition of nitrogen is collected by bulk samplers and nitrogen compounds in gas and particulate phase are collected by filter pack samplers and nitrogendioxide samplers. All the resulting samples are analysed in the laboratory of ATMI. In addition, a new monitoring station is under establishment.

Model calculations

Model calculations of the atmospheric deposition of nitrogen to Danish waters, fjords, creeks, bays and lakes were carried out to supplement the monitoring programme. The calculations were performed by the ACDEP-model (Atmospheric Chemistry and Deposition). The model is based on simulation of physical and chemical processes in the atmosphere and uses meteorological data and emission inventories on European scale as input. The model is evaluated by comparison with measurements.

Phosphor

The deposition of atmospheric phosphor to the inner Danish waters (surface area 34,600 km²) is estimated as 280 tons P/year or 8 kg P/(km² year). This corresponds to 4% of the total load of phosphor coming from streams (including point sources) and the atmosphere. This value has to be considered as an upper limit because of the risk for contamination of samples by biological material. The deposition to lakes is also estimated as 8 kg P/km². The deposition of atmospheric phosphor is therefore only of minor importance.

Seasonal variations

The emission of ammonia is highly related to the local agricultural practice and is closely related to spreading of manure on the fields. The concentration of ammonia in air is therefore lowest during the winter and highest during the spring and autumn with somewhat lower values during the summer. The concentrations of particulate ammonium has a maximum in the early spring and a local maximum in October. The reason for this is the dependency on sources of ammonia in central Europe and on the presence of acetic particles. Finally, meteorological parameters such as wind speed and wind direction are important for the transport of air masses containing high concentrations of particulate ammonium from central Europe to Denmark. Nitrogendioxide has the highest concentration during the winter half year caused by the high emission rates at this time of the year, the seasonal difference in the chemistry and transport processes. Sum-nitrate (equal to the sum of nitric acid and particulate nitrate) consists mainly of particulate nitrate and the concentration follows the seasonal variation of particulate ammonium. The reason is that nitrate concentrations in Denmark are dependent on the build up of concentrations of particles and long range transport of these particles from central Europe to Denmark.

Trends

There is not a general increase or decrease in the concentration of ammonia in the period 1989 to 1996. However, there are large variations from station to station. There is a decrease in the concentration of particulate ammonium though there is an increase from 1995 to 1996. The variations follow in general the ammonia emission estimates from EMEP for central Europe. There cannot be determined a trend for nitrogendioxid on basis of the present data. Sum-nitrate has large fluctuations from year to year and these are larger than the trend over the whole period 1989 to 1996. Due to the limited amount of data it is impossible to estimate the statistical significance of the trends for any of the nitrogen compounds.

Geographical distribution of the nitrogen deposition in 1996

The total nitrogen deposition to Danish waters, fjords, creeks and bays was between 0.7 and 1.4 ton N/km² in 1996. The depositions were largest near the coasts, at the northern part of The North Sea, and the north-eastern part of Skagerrak. The reason for the large depositions to the last two areas are probably the large precipitation amount here. For coastal areas the large depositions are caused by the presence of local ammonia sources. Deposition to the open sea is in general just below 1 ton N/km² which gives a total nitrogen deposition to Danish waters of 100 kton N/year.

Nitrogen deposition to Danish lakes

The nitrogen deposition to Tange Sø is estimated to be 1.16 kg N/km² and 0.88 kg N/km² for both Esrum Sø and Arresø in 1996. This corresponds to a total atmospheric nitrogen load to these three lakes of respectively 6.7 ton N/year, 36 ton N/year and 15.3 ton N/year in 1996.

Sources

The deposition of atmospheric nitrogen to Danish waters is dominated by the contribution from agricultural activity. For example the atmospheric nitrogen load has a contribution from agriculture of about 80% and 70% to Limfjorden and to the open waters, respectively. Combustion processes are the sources of the remaining part. Danish sources contribute with 30% of atmospheric deposition to the

Danish part of Kattegat and 3 to 4% to the Danish part of the North Sea. Whereas in some fjords, creeks and bays Danish sources are responsible for more than 50% of the atmospheric deposition of nitrogen. The reason for this high contribution in these coastal regions is the deposition of locally emitted ammonia. In the average Danish sources contribute with about 16% to the atmospheric nitrogen load to Danish waters.

Danmarks Miljøundersøgelser

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

Henvendelser kan rettes til:

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

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

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

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

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

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

*Afd. for Landskabsøkologi
Afd. for Kystzoneøkologi*

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

Afd. for Arktisk Miljø

Publikationer:

DMU udgiver faglige rapporter, tekniske anvisninger, temarapporter, samt årsberetninger. Et katalog over DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter er tilgængeligt via World Wide Web. I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer.