



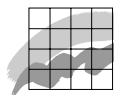
Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser

Tungmetalledfald i Danmark 1999

Faglig rapport fra DMU, nr. 331



[Tom side]



Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser

Tungmetalledfald i Danmark 1999

*Faglig rapport fra DMU, nr. 331
2000*

Mads Hovmand

Kåre Kemp

Afdeling for Atmosfærisk Miljø

Datablad

Titel:	Tungmetalledfald i Danmark 1999
Forfattere:	Mads F. Hovmand og Kåre Kemp
Afdeling:	Afdeling for Atmosfærisk Miljø
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 331
Udgiver:	Miljø- og Energiministeriet Danmarks Miljøundersøgelser©
URL:	http://www.dmu.dk
Udgivelsestidspunkt:	December 2000
Faglig kommentering:	Thomas Ellermann
Feltundersøgelser:	Tom Rasmussen og Mads F. Hovmand
Teknisk assistance:	Torunn Berg, NILU, Norge
Laboratorie assistance:	Jonna Riedel, Lizzi Stausgaard og Jens Tscherning Møller
Layout:	Maria Pedersen
Bedes citeret:	Hovmand, F. M. & Kemp, K. (2000): Tungmetalledfald i Danmark 1999. Danmarks Miljøundersøgelser, s. 30 Faglig rapport fra DMU, nr. 331 Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.
Sammenfatning	Måling i 1999 af den atmosfæriske tungmetaldeposition på 7 danske baggrundsstationer viser i forhold til 1998 en næsten uændret størrelse. Den atmosfæriske tilførsel i 1999 til de indre danske farvande (40.000 km ²) var for: As = 6 tons, Pb=48 tons, Cd=1,6 tons, Cr=7 tons, Cu=46 tons, Ni=9 tons og Zn=360 tons.
Frie emneord:	Atmosfærisk deposition, atmosfæriske koncentrationer, våddeposition, tungmetaller, tungmetaltilførsel til hav.
Redaktionen afsluttet:	November 2000
Forsidebillede	Målestationen reetableres efter stormfaldet i Lindet Skovdistrikt den 3. december 1999. Foto: M.F. Hovmand
ISBN:	87-7772-573-5
ISSN (trykt):	0905-815x
ISSN (elektronisk):	1600-0048
Papirkvalitet:	Cyclus Office, 100% genbrugspapir
Tryk:	Grønager's Grafisk Produktion AS Denne tryksag er mærket med det nordiske miljømærke Svanen
Sideantal:	30
Oplag:	250
Pris:	kr.50,- (inkl. 25% moms, ekskl. forsendelse)
Internetversion:	Rapporten findes også som PDF-fil på DMU's hjemmeside.
Købes i boghandelen eller hos:	Danmarks Miljøundersøgelser Postboks 358 Frederiksborgvej 399 4000 Roskilde Tlf.: 46 30 12 00 Fax: 46 30 11 14 Miljøbutikken Information og Bøger Læderstræde 1 DK-1201 København K Tlf.: 33 95 40 00 Fax: 33 92 76 90 butik@mem.dk www.mem.dk/butik



Indhold

Sammenfatning 5

1 Indledning 7

2 Måleprogram 9

2.1 Målenettet 9

2.2 Indsamlingsudstyr 10

2.3 Forbehandling og analyse 11

3 Deposition 13

3.1 Målinger på kyststationer og indlandsstationer 13

3.2 Deposition sammenlignet med andre tilførsler 15

4 Aerosolkoncentrationer 17

5 Tidsudvikling 19

5.1 Udviklingen i den atmosfæriske deposition 19

5.2 Udviklingen i atmosfærens tungmetal-koncentrationer 21

6 Diskussion 23

Referencer 25

English summary 27

[Tom side]

Sammenfatning

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

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

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

I 1999 var den gennemsnitlige deposition for det danske baggrundsområde for stofferne As = 0.1 , Pb = 1 , Cd = 0.03 , Cr = 0.13 , Cu = 0.8 , Fe = 42 , Ni = 0.2 og Zn = 8 (enhed mg/(m² * år)).

Den gennemsnitlige aerosol koncentration var for 1999 tilsvarende: As = 0.5 , Pb = 6.4 , Cd = 0.3 , Cr = 0.6 , Cu = 1.7 , Fe 89 , Ni = 1.5 , Zn = 12.6 og Mn=3.3 (enhed ng/m³).

Udviklingen i depositionen og i det atmosfæriske koncentrationsniveau af tungmetaller har for perioden 1989 til 1999 været stadig faldende. Nedgangen i tungmetal niveauerne har været mellem en faktor to og en faktor fire, størst nedgang er målt for stofferne Pb, Cd og Cr.

For 1999 var tungmetal-depositionen på de indre danske farvande med et samlet areal på 40.000 km² estimeret til :As = 6 tons, Pb = 48 tons, Cd = 1.6 tons , Cr = 7 tons, Cu = 46 tons, Fe = 2400 , Ni = 9 tons og Zn = 360 tons. Estimaterne er baseret på målinger fra to kystnære stationer.

[Tom side]

1 Indledning

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

Tungmetal-depositionen til havet er blevet estimeret ved målinger på kyststationer i mere end 10 år. Dette arbejde er i et vist omfang blevet koordineret af de internationale havrets konventioner OSPAR (Oslo-Paris Commission) og HELCOM (Helsinki Commission). I forbindelse med den danske "Vandmiljøplan" og denne plans overvågningsprogram er de atmosfæriske tungmetal-depositioner rapporteret for måleåret 1998 (Hovmand & Kemp, 2000). Nærværende rapport er dermed den anden rapport, der supplerer det reviderede overvågningsprogram NOVA med oplysninger om tungmetal tilførslen via atmosfæren.

[Tom side]

2 Måleprogram

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

2.1 Målenettet

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

Strategi for placering af målestationer

Stationerne er så vidt muligt placeret på arealer, hvor der ikke er 'støvende' aktiviteter såsom grusgravning eller landbrugsmæssig jordbehandling. Stationerne er også placeret fjernt fra større veje, byer og industrianlæg. Indsamlingslokaliteterne er især skove, plantager eller overdrev, hvor jorden er dækket med vedvarende bevoksning. Den optimale indsamlingslokalitet findes på arealer med vedvarende vegetation, gerne med spredte buske og mindre træer, i et relativt fladt landskab. Tragten bør ikke være frit vindeksponeret (Allerup & Madsen, 1979) og lokal ophvirvling af støv bør være begrænset. Ved opstillingen af opsamlere er det forsøgt at undgå dryp (og vindtransporteret dryp) fra træer, master, luftkabler og andre højt placerede emner.

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

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



Figur 2.1 Placeringen af målestationer for bulkopsamling. På stationerne Ulborg, Tange, Lindet, Anholt og Frederiksborg måles der også tungmetaller i aerosoler. Arup målestation drives af IVL, Göteborg.

2.2 Indsamlingsudstyr

Opsamling af nedbør

Opsamling af nedbør (bulk precipitation) foretages med et tragt flaskesystem af polyætylen (Hovmand, 1980). Opsamlingsudstyret er næsten identisk med det, der bruges til opsamling af kvælstofforbindelser i nedbørsprøver (Ellerman, 1996). Ved opsamling af tungmetaller er det nødvendigt at tilsætte syre (salpetersyre, HNO_3) til opsamlingsflasken for at modvirke, at tungmetallerne adsorberes til flaskens inderside eller til partikler der findes i nedbørsprøven. Derfor kan man ikke bruge de samme prøver til alle forbindelser og elementer, for eksempel til opsamling af nitrat eller protoner. Opsamlingsflaskerne til tungmetalprøverne er 5 eller 10 liters flasker, da opsamlingsperioden er en måned. Flaskernes nedbørskapacitet svarer til henholdsvis 165 og 330 mm nedbør per opsamlingsperiode.

Opsamlingstragte

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

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

Partikelprøvetager

Til bestemmelse af tungmetallerne i atmosfæren benyttes de samme prøver, som opsamles med den såkaldte "filterpack" prøvetager, i forbindelse med bestemmelse af kvælstofholdige forbindelser i NOVA (Ellerman, 1996). De tungmetaltholdige aerosoler opsamles på det forreste filter i filterpacken. Filtrene er membranfiltre af cellulosenitrat typen RA fremstillet af firmaet "Millipore". På alle stationer indsamles prøverne kontinuerligt med kumulerede indsamlingsperioder på 24 timer, værdierne for metalkoncentrationerne repræsenterer et døgn gennemsnit. Prøverne analyseres for deres indhold af forskellige grundstoffer med Proton Induceret Röntgen Emissionsspektroskopi (PIXE).

2.3 Forbehandling og analyse

Behandling af nedbørsprøver

Nedbørsprøverne forsendes i opsamlingsflasken fra opsamlingsstationen til laboratoriet. Nedbørsmængden bestemmes ved vejning i opsamlingsflasken. Prøven overføres direkte fra opsamlingsflasken til et 2 liters PYREX bægerglas. Bundfald og adsorberet materiale i opsamlingsflasken opløses med 10 ml koncentreret HNO_3 , der også overføres til bægerglasset og det hele inddampes. Inddampningsresten i bægerglasset opløses i 50 ml 5% HNO_3 og overføres til en 50 ml prøveflaske af plast. Den indsamlede nedbør kommer ved denne procedure kun i kontakt med et minimum af laboratorieudstyr (2 plastflasker og et bægerglas), hvorved risikoen for kontaminering begrænses.

Ved inddampningen i bægerglasset syrenedbrydes organisk stof og metal bundet til partikler i væsken går i opløsning. I opløst form kan metallerne analyseres. Metaller, der er tungtopløselige i nedbør, så som jern og krom, går helt eller delvis i opløsning ved denne forbehandling.

Nedbør analyse

De opkoncentrerede og syrenedbrydte nedbørsprøver opsamlet i 1999 er analyseret på DMU med et Atom Absorptions Spectrofotometer med grafitovn, Perkin-Elmer Analyst-800. Analysemetoden følger stort set den af Perkin Elmer rekommenderede (Perkin Elmer, 1995). 20% af prøverne blev analyseret parallelt hos NILU i Norge, som i tidligere år, ved den såkaldte ICP-MS metode. NILU er akkrediteret til metalanalyser med denne metode iht EN45001. En sammenligning mellem disse metoder er foretaget med et godt resultat. De gennemsnitlige detektionsgrænser for tungmetaller i nedbør og i luft er vist i tabel 2.2

Multi-element analyser

PIXE analysen foretages direkte på det eksponerede filter. Der kræves ingen forbehandling i form af overførsel af støvet til et andet medie. Herved reduceres risikoen for kontaminering af prøverne væsentligt. Ved analysen bombarderes prøven med protoner med ener-

gier på 2 og 3 MeV og mængden af de enkelte grundstoffer bestemmes ud fra intensiteten af den for de enkelte stoffer karakteristiske røntgenstråling (Johansson and Campbell, 1988). Hele røntgenspektret opsamles i en enkelt måling, som typisk varer ca. 15 minutter. Analysegangen er automatiseret inklusiv prøveskift.

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

Pixeanalyserne udført af DMU er siden juni 1999 akkrediteret iht EN45001.

Beregning af gennemsnit og detektionsgrænser

De gennemsnitlige detektionsgrænser for de her omhandlede tungmetaller findes i Tabel 2.2. For flere af stofferne er den gennemsnitlige atmosfæriske koncentration ofte lavere end detektionsgrænsen. Hyppigheden af forskellige koncentrationer af en forureningskomponent i atmosfæren vil i de fleste tilfælde tilnærmelsesvis kunne beskrives med en logaritmisk normalfordeling. Således kan man estimere en årsmiddelværdi, hvis man kender koncentrationsniveauet for de højeste 10-20 % af observationerne (Hovmand & Kemp, 2000). Et årsgennemsnit er estimeret ud fra en forudsætning om at hyppighedsfordeling af koncentrationsværdierne følger en logaritmisk normalfordeling.

Tabel 2.2 Gennemsnitlige detektionsgrænser for analyse af tungmetaller i nedbør og aerosoler.

Stof	Vandprøver (µg/l)		Aerosoler (ng/m ³)
	AAS-grafitovn	ICP-MS	PIXE
Cr	0.2	0.2	0.5
Mn			0.5
Fe	3		0.5
Ni	0.1	0.2	0.5
Cu	0.2	0.1	0.2
Zn	3	0.1	0.2
As	0.1	0.1	0.3
Cd	0.01	0.005	1
Pb	0.1	0.01	0.5

3 Deposition

Bulk- og tørdeposition

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

Beregning af deposition

Tørdepositionen af aerosoler til jordoverfladen eller hav kan beregnes med et såkaldt beregningsmodul i depositionsmodellen ACDEP (Ellermann et al 1996.) eller med andre tilgængelige modeller. Som input til beregningsmodulet bruges målte atmosfæriske tungmetalkoncentrationer og mikrometeorologiske parametre. Modellen er imidlertid endnu ikke så vel udviklet, at den har kunnet anvendes til beregning af tørdepositionen af tungmetaller over hav og over komplekse landoverflader. Inputtet til beregningsmodulerne i form af aerosol målinger er til dels også utilstrækkeligt. Det er især korttidsvariationen i aerosolernes koncentration samt aerosolernes størrelsesfordeling, man mangler kendskab til. Foreløbige estimater peger på, at aerosol-depositionen udgør mellem 5 og 20 % af "bulk depositionen". For så vidt aerosolerne ikke er opsamlet i tragten er denne del af depositionen ikke medregnet i depositionsestimaterne.

3.1 Målinger på kyststationer og indlandsstationer

Måleprogram

Siden 1989 har der i det danske baggrundsområde været syv stationer til tungmetal-opsamling i nedbør og seks stationer til opsamling af tungmetalholdige aerosoler. I fire tilfælde er stationerne sammenfaldende. Depositionens årsvariation og årssummen for 1999, Tabel 3.1, baseres på målinger fra alle syv stationer. Til sammenligning er årssummen fra Skåne vist i Tabel 3.2.

Kyst og indland

Et antal af syv stationer er for lidt til at vurdere forskellen mellem nedfaldet på kystplacerede stationer og stationer placeret længere inde i landet, når den tilfældige variation ved opsamling og analyse tages i betragtning.

Forskelle mellem kyst- og indland placerede stationer har tidligere været vurderet på basis af et større antal målepunkter (Hovmand, 1979). Denne undersøgelse viste, at depositionen af Pb, Cd og Cu på de kystnære stationer var ca. 75% af depositionen på landsbasis. Depositionen på Bornholm lå for samme periode (1975-78) højere end landsgennemsnittet. For 1999 data ses ikke nogen tydelig forskel mellem kyst- og indlandsstationer.

Tabel 3.1 Metalnedfald i Danmark 1999, månedsgennemsnit og årssum af 7 stationer.

Måned og år	Nedbør mm	As	Pb	Cd	Cr	Cu $\mu\text{g}/\text{m}^2$	Fe	Ni	Zn
199	52	n.m.	72	3.1	9	69	2019	21	562
299	43	n.m.	59	1.5	9	54	2210	16	714
399	65	n.m.	131	3.4	11	78	2476	25	545
499	47	3	71	1.8	6	n.m.	2826	11	347
599	40	4	85	3.2	13	n.m.	5215	17	611
699	109	4	132	3.3	11	n.m.	4310	11	740
799	45	13	80	2.5	12	75	3080	16	738
899	91	11	74	2.4	15	137	5824	23	850
999	76	21	163	4.3	17	89	7290	21	911
1099	65	11	55	1.7	8	31	2055	14	690
1199	36	7	61	1.9	5	27	1422	13	477
1299	115	8	59	1.9	10	33	2917	21	789
1999 Årssum	785	109	1041	31	125	790	41644	210	7972

n.m. =ikke målt.

Estimering af deposition

Til estimering af depositionen på Kattegat og indre danske farvande, med et samlet areal på 40.000 km², er der for perioden 1999 medtaget målinger fra følgende 2 stationer vist på Figur 2.1: Anholt og Frederiksborg. Da der på enkelte prøver kan forekomme "out-lier" værdier, der ikke er medregnet, er depositionen per måned baseret på gennemsnit af data fra de to stationer. Ud fra månedsgennemsnit er årsværdien udregnet og vist i Tabel 3.3. Den samlede usikkerhed på depositions-estimatet er skønnet til at være mindst $\pm 30\%$

Tabel 3.2 Metalnedfald i Skåne 1998 og 1999, målt på stationen Arup af IVL (Svenska Miljöinstitutet AB, Göteborg)

Måned og år	Nedbør mm	As	Pb	Cd	Cr $\mu\text{g}/\text{m}^2$	Cu	Fe	Ni	Zn
1998 Årssum	730	121	1616	36	97	1761	n.m.	194	9292
1999 Årssum	808	97	1923	83	234	1309	n.m.	210	9777

Tabel 3.3 Metalnedfald i indre danske farvande, estimeret på basis af 2 kystnære stationer.

Periode	Nedbør	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Zn	
Deposition	mm	$\mu\text{g}/\text{m}^2$								
1999	Årssum	736	151	1211	39	167	1160	60822	234	8996
tons til indre farvande			6	48	1.6	7	46	2400	9	360

Indre farvande, regnet som 40.000 km² havoverflade.

3.2 Deposition sammenlignet med andre tilførsler

Miljøstyrelsen (1999) har estimeret udledninger fra de landbaserede punktkilder og udløb via vandløb til de danske territorialfarvande. Sammenligninger med disse viser, at depositionen er af samme størrelsesorden som udledningerne. I nogle tilfælde for eksempel for Pb er depositionen endog væsentlig større end udledningerne. En sammenligning mellem tungmetaldepositionen til de indre farvande og de samlede tilførsler fra punktkilder og andre udløb, findes for nærværende ikke.

Den gennemsnitlige deposition til det danske landareal er baseret på depositionsverdier fra alle målestationer. Af andre nettotilførsler til landarealet kan nævnes spildevandsslam, kunstgødning, samt den del af husdyrgødningen, der kan henføres til importeret foder og tilsætningsstoffer. Uklassificeret affald, industriaffald og slagge deponeres på udvalgte og kontrollerede depoter og det bringes ikke (lovligt) ind i natur- eller landbrugsområder, og skulle altså ikke kunne tilføre tungmetaller til jord og planter.

Af Tabel 3.4 ses det, at selv om tungmetaldepositionen er reduceret meget de sidste 20 år, så er den gennemsnitlige atmosfæriske deposition af en række tungmetaller alligevel en betydelig tilførsel til det terrestriske miljø i landområdet. Den atmosfæriske deposition vist i tabel 3.4 er et gennemsnit af 10 års målinger.

Tabel 3.4. Estimeret årlig tilførsel til det danske landareal (43.000 km²). Særlige tilførsler i by- og industriområder er ikke medtaget

Metaller	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Referencer
Enhed	tons							
Atmosfærisk deposition	11	95	3	10	45	18	480	Hovmand & Kemp 2000
Kunstgødning		4	9*		708*	12		Hovmand 1984
Spildevandsslam	0,6	10	0.3	5	35	3	110	Miljøstyrelsen 1999

* Kunstgødningens indhold af Cd og Cu er formindsket væsentligt efter 1984

[Tom side]

4 Aerosolkoncentrationer

Årsgennemsnit for koncentrationerne i 1999 for 9 tungmetaller findes i Tabel 4.1. Det ses, at der for de fleste stoffer er en gradient fra sydøst mod nordøst; men koncentrationerne er i øvrigt af samme størrelsesorden på de fire stationer.

Kilder til tungmetaller

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

Tabel 4.1 Årsgennemsnit for aerosolernes tungmetal-koncentration for 1999. Stofferne Cr og Cd er beregnet på basis af mellem 23 og 144 prøver per station, for de øvrige metaller er bestemmelsen baseret på 270 til 360 prøver per station per år .

Enhed: ng/m	Ulborg	Tange	Lindet	Anholt	Frederiksborg
Stof					
Cr	0.5*	0.6*	0.6*	0.6*	0.7*
Mn	2.6	4.8	4.3	2.8	3.5
Fe	71	117	100	73	111
Ni	1.3	1.6	1.4	1.7	1.5
Cu	1.3*	1.8*	1.6*	1.2*	2.6
Zn	13.0	14.9	12.6	10.8*	14.1
As	0.4*	0.7	0.4*	0.4*	0.8
Cd	0.2*	0.3*	0.3*	0.3*	0.3*
Pb	7.3	6.5	5.0	5.5	7.8

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

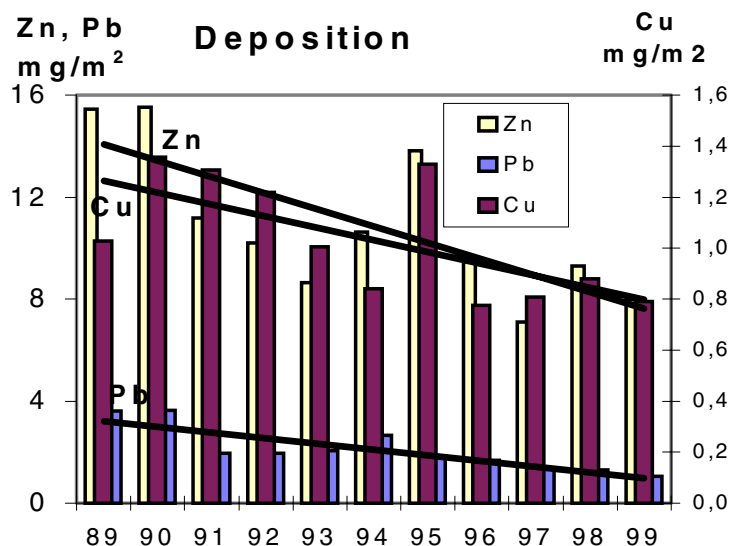
[Tom side]

5 Tidsudvikling

5.1 Udviklingen i den atmosfæriske deposition

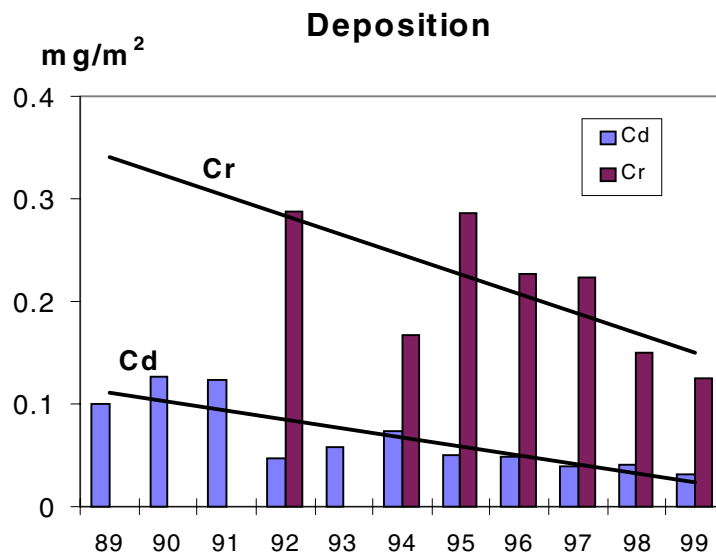
Emissioner og variabilitet

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



Figur 5.1 Depositionen af Zn, Cu og Pb for årene 1989 til 1999. Depositionsværdierne er beregnet som gennemsnit af 5-7 målestationer fordelt over Danmark.

Tungmetaldepositionen gengivet i Figur 5.1 viser en nedgang i depositionen fra 1989 til 1999. Tydeligst er det for Pb hvor det gennemsnitlige fald er en faktor 3 fra 3 mg/m² til 1 mg/m² (faldet er signifikant). For metallerne Cd, Zn og Cu er det gennemsnitlige fald ca. en faktor 2 (Figur 5.1 og 5.2). Et lidt større fald registreres for Cd og et lidt mindre fald for Cu, den store variation fra år til år taget i betragtning er nedgangene ikke signifikante. De i Figurerne 5.1 og 5.2 viste linjer er "tendens linjer" udregnet som lineære regressioner. Kun for Pb er regressionen signifikant. Nedgangen i Cr depositionen er noget mindre end for de andre metaller (Figur 5.2); nedgangen er ca. en faktor 1,5, men vurderingen bygger på noget færre måleperioder end for de øvrige metaller. Der er ikke tilstrækkelige data til at vise eventuelle ændringer i depositionen af As.

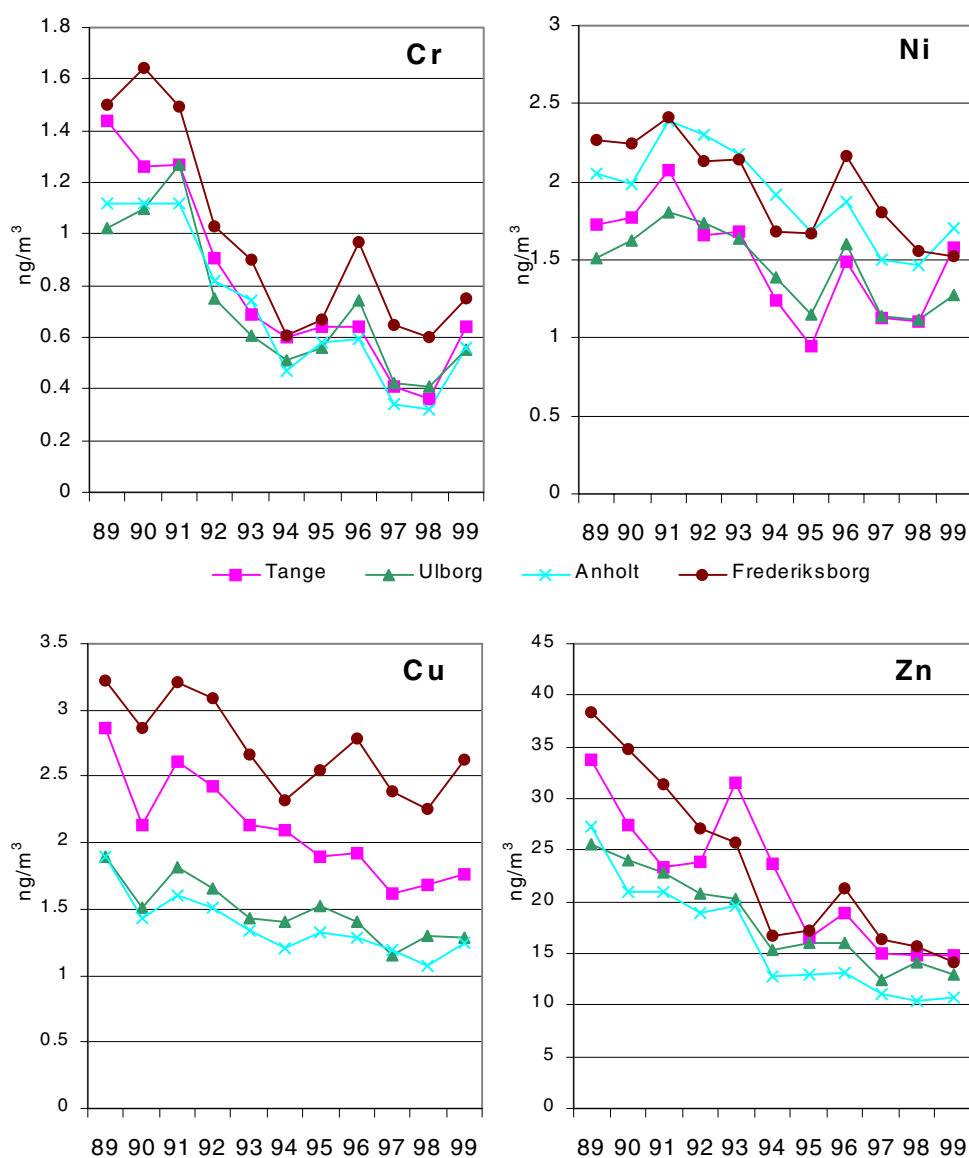


Figur 5.2 Depositionen af Cr og Cd for årene 1989 til 1999. Depositionsværdierne er beregnet som gennemsnit af 5-7 målestationer fordelt over Danmark

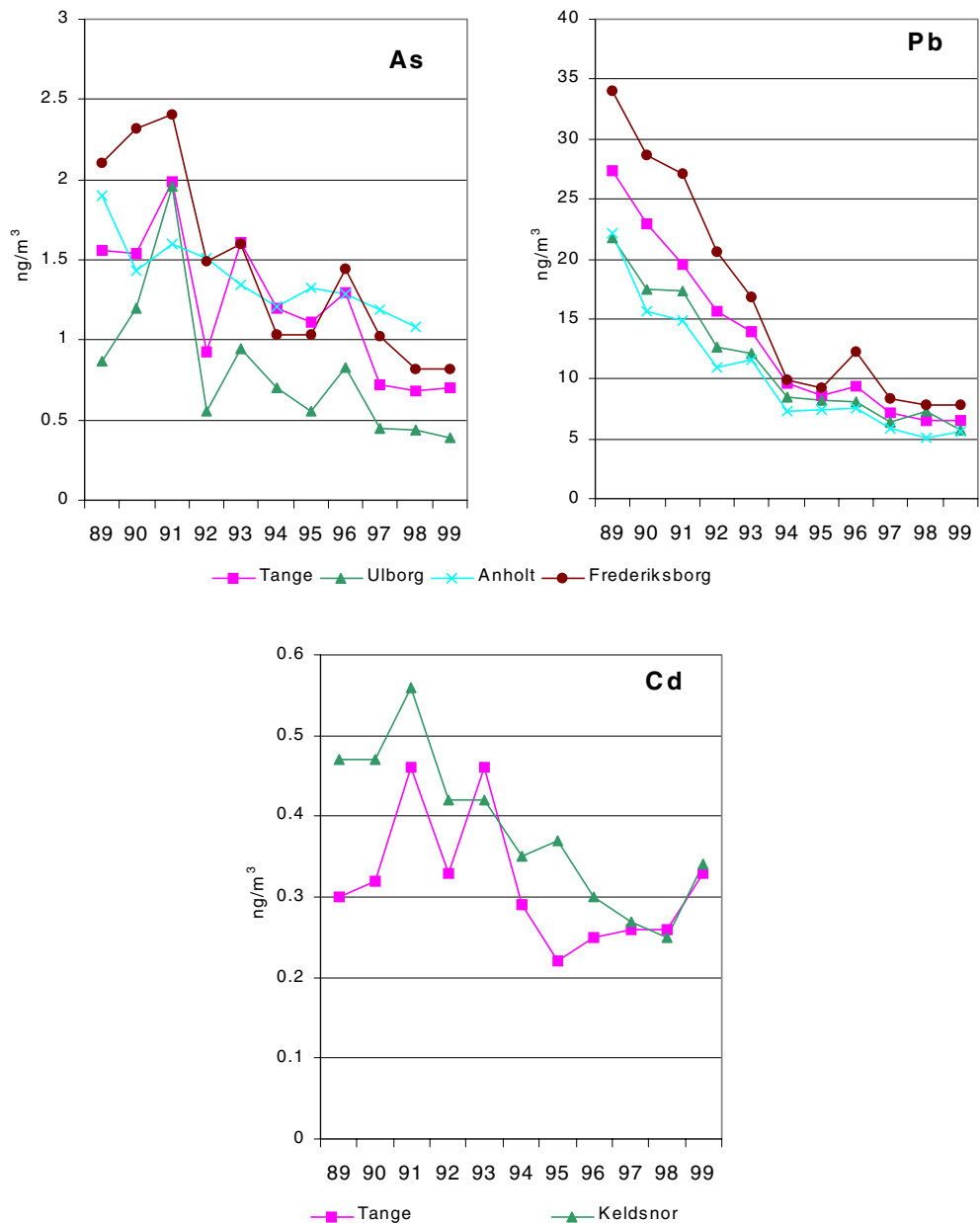
5.2 Udviklingen i atmosfærens tungmetalkoncentrationer

Udvikling for aerosoler

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



Figur 5.3 Årgennemsnit af koncentrationer af Cr, Ni, Cu og Zn på forskellige baggrundsstationer for perioden 1989-1999



Figur 5.4 Årsgennemsnit af koncentrationer af As, Pb og Cd målt på forskellige baggrundsstationer for perioden 1989-1999. Der er kun gengivet værdier for Cd på Tange og Keldsnor, da der for prøver fra disse stationer i hele perioden er benyttet et sæt analyseparametre, som har en lavere detektionsgrænse.

Bybidrag

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

6 Diskussion

Den atmosfæriske tungmetal-deposition (målt som bulk deposition) og den atmosfæriske koncentration af tungmetalholdige aerosoler har været målt gennem flere år på danske baggrundsstationer. Resultater fra 1999 viser mængder og koncentrationer, der ikke adskiller sig væsentligt for de sidste par år. Over en 10 årig periode er der sket en reduktion, både i atmosfærens indhold af tungmetaller og i depositionen af tungmetaller. Den største reduktion er sket for bly, men også for andre tungmetaller er der sket væsentlige reduktioner.

Den atmosfæriske tungmetal-deposition til de indre danske farvande (havoverfladen afgrænset til 40.000 km²) er estimeret ud fra målinger på to målestationer, usikkerhederne på depositionsverdierne for de enkelte tungmetaller er omkring 30 %. Sammenlignes med værdier for landbaserede udledninger af tungmetaller, ses at det atmosfæriske bidrag er af samme størrelsesorden som disse, i nogle tilfælde endda større.

[Tom side]

Referencer

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

Ellerman, T. Hertel, O. Skov, H. Manscher, O.H. (1996) Atmosfærisk deposition af kvælstof, Faglig rapport fra DMU, nr. 174. 57 si.

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

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

Hovmand, M.F. (1984) Cycling of Pb, Cd, Cu, Zn and Ni in Danish agriculture. Commission of the European Communities. Seminar, Uppsala, June 1983. D. Reidel Publ. Company. Dordrecht.

Hovmand, M.F. og Kemp, K. (2000). Tungmetalledfald i Danmark 1998. Faglig rapport fra DMU, nr. 313

Johansson, S.A.E., and Campbell, J.L. (1988). PIXE A Novel Technique for Elemental Analysis, John Wiley & Sons. Chichester. pp 347.
Kaye, G.W.C and Laby, T.H. (1959). Physical and Chemical Constants Longmans, Green and Co, London.

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

Kemp, K. and Palmgren, F. (1999). Danish Air Quality Monitoring Program. Annual Data Report 1998. National Environmental Research Institute, Roskilde Denmark, NERI Technical Report.

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

Miljøstyrelsen (1999). Vandmiljø-98. Redegørelse fra Miljøstyrelsen. Strandgade 29. København

PERKIN ELMER (1995) The THGA Graphite Furnance: Techniques and Recommended Conditions. Bodenseewerk P-E, D-88647 Ueberlingen, FRG

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

[Tom side]

English summary

Atmospheric deposition of heavy metals in Denmark 1989 to 1999.

Mads F. Hovmand and Kåre Kemp, Department of atmospheric environment

Nation-wide Danish Monitoring Program

This report presents results from the "Nation-wide atmospheric background monitoring program of Denmark" for 1999. The report deals with the atmospheric input of heavy metals to the environment, mainly to the sea around Denmark. In the "Nation-wide monitoring program on the aquatic environment" (Miljøstyrelsen, 1999), the quantity of yearly atmospheric heavy metal input to the sea is compared to yearly heavy metal out lets from land based sources and from rivers to the sea.

Monitoring stations

Seven monitoring stations were equipped with plastic funnels and bottles for sampling of rainwater, the stations are distributed over Denmark as seen at figure 2.1. At four of these stations aerosols are sampled for determination of heavy metals in the atmosphere. Five sampling stations are situated relatively close to the sea, all within 20 km. For the inner Danish waters deposition is estimated on the basis of results from two stations.

Heavy metals

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

Atmospheric heavy metal deposition and concentration

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

In 1999 the average heavy metal deposition measured at seven Danish stations was: As = 0.1 , Pb = 1 , Cd = 0.03 , Cr = 0.13 , Cu=0.8, Ni = 0.2 and Zn = 8 the unit is mg/(m² * y). Yearly atmospheric heavy metal concentrations in aerosols at the different stations are seen in Table 4.1. The dry deposition of aerosols is so far not included in the deposition estimates. Preliminary calculations indicate that the aerosol dry deposition has a magnitude between 5 and 20 % of the measured bulk deposition.

Trends

During a 11-year period from 1989 to 1999 a downward trend in aerosol concentrations and depositions was observed for all reported elements. The downward trend was most pronounced for Pb, Cd and Cr.

Heavy deposition to the sea

Based on measured bulk deposition in 1999 at two coastal stations, the atmospheric input to the inner Danish waters in units of tons per year were calculated to be: As = 6, Pb = 48, Cd = 1.6 , Cr = 7 , Cu = 46 , Ni = 9 , Zn = 360 , Fe=2400. The surface area applied to these deposition estimates assumes a total sea surface area of 40.000 km². These inputs to the marine environment are comparable to riverine loading and coastal effluents and in some cases even higher.

Danmarks Miljøundersøgelser

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

Henvendelser kan rettes til:

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

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

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

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

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

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

Afd. for Landskabsøkologi
Afd. for Kystzoneøkologi

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

Afd. for Arktisk Miljø

Publikationer:

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

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer.

Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

2000

- Nr. 307: Cadmium Toxicity to Ringed Seals (*Phoca hispida*). An Epidemiological Study of possible Cadmium Induced Nephropathy and Osteodystrophy in Ringed Seals from Qaanaaq in Northwest Greenland. By Sonne-Hansen, C., Dietz, R., Leifsson, P.S., Hyldstrup, L. & Riget, F.F. (in press)
- Nr. 308: Økonomiske og miljømæssige konsekvenser af merkedsordningerne i EU's landbrugsreform. Agenda 2000. Af Andersen, J.M., Bruun et al. 63 s., 75,00 kr.
- Nr. 309: Benzene from Traffic. Fuel Content and Air Concentrations. By Palmgren, F., Hansen, A.B., Berkowicz, R. & Skov, H. 42 pp., 60,00 DKK.
- Nr. 310: Hovedtræk af Danmarks Miljøforskning 1999. Nøgleindtryk fra Danmarks Miljøundersøgelses jubilæumskonference Dansk Miljøforskning. Af Secher, K. & Bjørnsen, P.K. 104 s., 100,00 kr.
- Nr. 311: Miljø- og naturmæssige konsekvenser af en ændret svineproduktion. Af Andersen, J.M., Asman, W.A.H., Hald, A.B., Münier, B. & Bruun, H.G. 104 s., 110,00 kr.
- Nr. 312: Effekt af døgnregulering af jagt på gæs. Af Madsen, J., Jørgensen, H.E. & Hansen, F. 64 s., 80,00 kr.
- Nr. 313: Tungmetalledfald i Danmark 1998. Af Hovmand, M. & Kemp, K. 26 s., 50,00 kr.
- Nr. 314: Virkemidler i pesticidpolitikken. Reduktion af pesticidanvendelsen på behandlede jordbrugsarealer. Af Hasler, B., Schou, J.S., Ørum, J.E. & Gårn Hansen, L. 71 s., 75,00 kr.
- Nr. 315: Ecological Effects of Allelopathic Plants – a Review. By Kruse, M., Strandberg, M. & Strandberg, B. 64 pp., 75,00 DKK.
- Nr. 316: Overvågning af trafikens bidrag til lokal luftforurening (TOV). Målinger og analyser udført af DMU. Af Hertel, O., Berkowicz, R., Palmgren, F., Kemp, K. & Egeløv, A. 28 s. (Findes kun i elektronisk udgave)
- Nr. 317: Overvågning af bæver *Castor fiber* efter reintroduktion på Klosterheden Statsskovdistrikt 1999. Red. Berthelsen, J.P. 37 s., 40,00 kr.
- Nr. 318: Order Theoretical Tools in Environmental Sciences. Proceedings of the Second Workshop October 21st, 1999 in Roskilde, Denmark. By Sørensen, P.B. et al. 170 pp., 150,00 DKK.
- Nr. 319: Forbrug af økologiske fødevarer. Del 2: Modellering af efterspørgsel. Af Wier, M. & Smed, S. 184 s., 150,00 kr.
- Nr. 320: Transportvaner og kollektiv trafikforsyning. ALTRANS. Af Christensen, L. 154 s., 110,00 kr.
- Nr. 321: The DMU-ATMI THOR Air Pollution Forecast System. System Description. By Brandt, J., Christensen, J.H., Frohn, L.M., Berkowicz, R., Kemp, K. & Palmgren, F. 60 pp., 80,00 DKK.
- Nr. 322: Bevaringsstatus for naturtyper og arter omfattet af EF-habitatdirektivet. Af Pihl, S., Søgaard, B., Ejrnæs, R., Aude, E., Nielsen, K.E., Dahl, K. & Laursen, J.S. 219 s., 120,00 kr.
- Nr. 323: Tests af metoder til marine vegetationsundersøgelser. Af Krause-Jensen, D., Laursen, J.S., Middelboe, A.L., Dahl, K., Hansen, J. Larsen, S.E. (in press)
- Nr. 324: Vingeindsamling fra jagtsæsonen 1999/2000 i Danmark. Wing Survey from the Huntig Season 1999/2000 in Denmark. Af Clausager, I. 50 s., 45,00 kr.
- Nr. 325: Safety-Factors in Pesticide Risk Assessment. Differences in Species Sensitivity and Acute-Chronic Relations. By Elmegaard, N. & Jagers op Akkerhuis, G.A.J.M. 57 pp., 50,00 DKK.
- Nr. 326: Integrering af landbrugsdata og pesticidmiljømodeller. Integrerede MiljøinformationsSystemer (IMIS). Af Schou, J.S., Andersen, J.M. & Sørensen, P.B. 61 s., 75,00 kr.
- Nr. 327: Konsekvenser af ny beregningsmetode for skorstenshøjder ved lugtemission. Af Løfstrøm, P. (Findes kun i elektronisk udgave)
- Nr. 328: Control of Pesticides 1999. Chemical Substances and Chemical Preparations. By Krongaard, T., Petersen, K.K. & Christoffersen, C. 28 pp., 50,00 DKK.
- Nr. 329: Interkalibrering af metode til undersøgelser af bundvegetation i marine områder. Krause-Jensen, D., Laursen, J.S. & Larsen, S.E. (i trykken)
- Nr. 330: Digitale kort og administrative registre. Integration mellem administrative registre og miljø-/naturdata. Energi- og Miljøministeriets Areal informations System. Af Hansen, H.S. & Skovpetersen, H. (i trykken)

[Tom side]

Måling i 1999 af den atmosfæriske tungmetaldeposition på 7 danske baggrundsstationer viser i forhold til 1998 en næsten uændret størrelse. Den atmosfæriske tilførsel i 1999 til de indre danske farvande (40.000 km²) var for: As = 6 tons, Pb=48 tons, Cd=1,6 tons, Cr=7 tons, Cu=46 tons, Ni=9 tons og Zn=360 tons.

Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser

ISBN 87-7772-573-5
ISSN (trykt) 0905-815x
ISSN (elektronisk) 1600-0048