

Atmosfærisk deposition af kvælstof

Målemetoder og modelberegninger

Faglig rapport fra DMU, nr. 174

Thomas Ellermann

Ole Hertel

Henrik Skov

Ole H. Manscher

Afdeling for Atmosfærisk Miljø

Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
November 1996

Datablad

Titel:	Atmosfærisk deposition af kvælstof.	
Undertitel:	Målemetoder og modelberegninger	
Forfattere:	Thomas Ellermann, Ole Hertel, Henrik Skov, Ole H. Manscher	
Afdeling:	Afdeling for Atmosfærisk Miljø	
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU, nr. 174	
Udgiver:	Miljø- og Energiministeriet Danmarks Miljøundersøgelser ©	
Udgivelsesår:	November 1996	
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, H. Langberg, T. Rasmussen, J. Riedel, H. Skov, L. Stausgaard, B. Thomsen, B. Vaabenggaard	
Bedes citeret:	Ellermann, T., Hertel, O., Skov, H., & Manscher, O.H. (1996): Atmosfærisk deposition af kvælstof. Målemetoder og modelberegninger. Danmarks Miljøundersøgelser. 57 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 174.	
	Gengivelse tilladt med tydelig kildehenvisning	
Emneord:	Atmosfærisk deposition, tørdeposition, våddeposition, kvælstofforbindelser, kvælstoftilførsel til hav og fjorde	
ISBN:	87-7772-292-2	
ISSN:	0905-815X	
Tryk:	Grønager's Grafiske Produktion, Roskilde	
Oplag:	300	
Sideantal:	57	
Pris:	Kr. 70,00 (inkl. 25% moms, excl. forsendelse)	
Købes hos:	Danmarks Miljøundersøgelser Frederiksborgvej 399 Postbox 358 4000 Roskilde Tlf. 46 30 12 00 Fax 46 30 11 14	Miljøbutikken Information og bøger Læderstræde 1 1201 København K Tlf. 33 92 76 92 (information) Tlf. 33 37 92 92 (bøger)

Indhold

Forord 5

1 Vigtige processer fra emission til deposition 7

- 1.1 Emissionskilder 7
- 1.2 Kemiske reaktioner 9
- 1.3 Deposition 11
- 1.4 Transport 11
- Referencer 12

2 Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram 13

- 2.1 Formål 13
- 2.2 Nettet af målestationer 14
- 2.3 Måling af våddeposition af kvælstofforbindelser 15
- 2.4 Måling af luftens indhold af kvælstofforbindelser og bestemmelse af deres tørdeposition 18
 - 2.4.1 Opsamling og analyse af kvælstofdioxid 19
 - 2.4.2 Filterpack-opsamling og analyse af filtrene 20
- 2.5 Kvalitetskontrol af monitoringsdata 23
- 2.6 Interkalibrering 27
- 2.7 Vurdering af usikkerhed på monitoringsdata 31
- Referencer 33

3 Beregninger med ACDEP-model 35

- 3.1 Introduktion 35
- 3.2 Opbygning af ACDEP-modellen 36
- 3.3 Beregningsnet og vertikal lagdeling 38
- 3.4 Emissioner 39
- 3.5 Kemiske reaktioner 43
- 3.6 Horisontal transport og spredning 44
- 3.7 Vertikal spredning 46
- 3.8 Tørdeposition 47
- 3.9 Våddeposition 48
- 3.10 Begyndelseskoncentrationer 50
- 3.11 Meteorologiske parametre 52
- 3.12 Test af modellen 53
- Referencer 54

Danmarks Miljøundersøgelser 57

Forord

Nærværende rapport knytter sig til hovedrapporten "Atmosfærisk deposition af kvælstof, Vandmiljøplanens Overvågningsprogram", der rapporterer atmosfæredelen af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram. Rapporten består af tre kapitler, som uddyber baggrunden for og udførelsen af monitoringsprogrammet. Da det er hensigten, at de tre kapitler skal kunne læses separat, har de hver sin referenceliste.

Kapitel 1 indeholder en kort gennemgang af de atmosfæriske processer, som bestemmer den nedre atmosfæres indhold af kvælstofforbindelser og depositionen af disse forbindelser til de danske fjorde og havområder. Kilderne til emission af kvælstof, de kemiske reaktioner, våd- og tørdeposition af kvælstofforbindelserne samt den horisontale og vertikale transport af disse omtales.

Kapitel 2 giver en detaljeret beskrivelse af den del af Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram, som er relateret til Vandmiljøplanens Overvågningsprogram. Herunder gennemgås netværket af målestationer, metoderne til måling af luftens indhold af kvælstofforbindelser og metoderne til bestemmelse af tør- og våddeposition. Endvidere beskrives arbejdet med kvalitetssikring af monitoringsdata inklusive resultater fra laboratoriets deltagelse i internationale interkalibreringer af analysemetoder.

Kapitel 3 beskriver opbygningen af ACDEP-modellen (Atmospheric Chemistry and Deposition), der anvendes til modelberegning af atmosfærens indhold af kvælstofforbindelser samt tør- og våddepositionen af disse. ACDEP-modellen blev oprindeligt udviklet i forbindelse med Miljøstyrelsens Havforskningsprogram, HAV90. Den er senere blevet justeret, således at den med fordel kan anvendes som supplement til de mange monitoringsdata. Fordelen ved at inddrage modelberegninger er, at modellen kan give en bedre geografisk dækning af fjord- og havområderne end det er muligt alene på baggrund af monitoringsdata.

1 Vigtige processer fra emission til deposition

Deposition af atmosfærens kvælstofforbindelser til de danske fjorde og havområder bestemmes af et komplekst samspil mellem en række faktorer. Det der spiller ind er hvilke forbindelser, der emitteres til atmosfæren, hvor store emissionsmængderne er, de kemiske processer i atmosfæren, og endelig de meteorologiske forhold (se figur 1.1). Disse faktorer bestemmer i høj grad, hvor stor en del af forbindelserne, der bliver importeret fra og eksporteret til de omkringliggende lande, og hvor stor en del, der deponeres. En forståelse af samspillet mellem processerne er et nødvendigt grundlag for at bestemme deposition af kvælstof, idet det er praktisk umuligt at måle den samlede deposition til de store arealer, som de danske fjorde og havområder udgør. Derfor anvendes en kobling mellem målinger på udvalgte målestationer og modelberegninger, som er baseret på en detaljeret viden om alle de vigtigste trin i kvælstofs cyklus i atmosfæren. I dette kapitel gives derfor en kort beskrivelse af de trin, som er af størst betydning for kvælstofforbindelserne i atmosfæren (bemærk, at der med kvælstofforbindelser, her og i de følgende kapitel, kun tænkes på de "aktive" kvælstofforbindelser, og altså ikke på kvælstof selv (N_2). Godt nok udgør N_2 78 % af atmosfæren, men den omdannes ikke kemisk i den nedre atmosfære og deponeres ej heller).

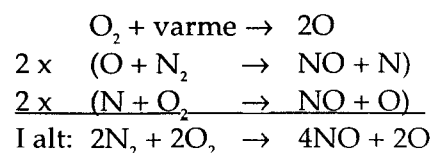
1.1 Emissionskilder

Typer af kvælstofforbindelser

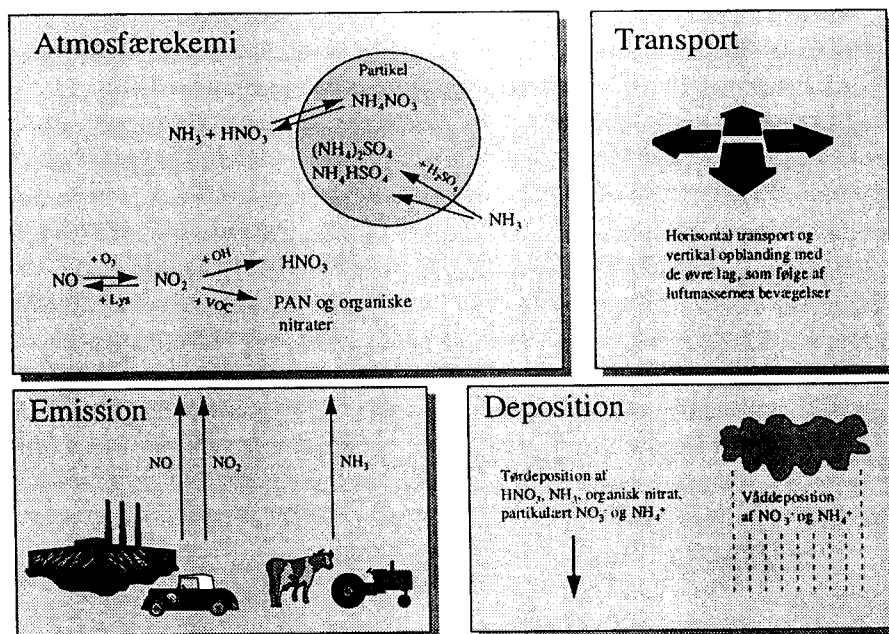
Emissioner af kvælstofforbindelser er såvel antropogene som biogene, men langt hovedparten af kvælstofforbindelserne stammer fra menneskelig aktivitet. I Danmark består ca. 95 % af emissionen af kvælstofoxider (NO og NO_2) og ammoniak (NH_3). De resterende ca. 5 % består af lattergas (N_2O), som er en vigtig drivhusgas. Lattergas har dog ingen betydning i forbindelse med deposition af kvælstofforbindelser til fjorde og havområder, idet den ikke omdannes i den nedre del af atmosfæren og kun i ringe grad deponeres.

Forbrændingsprocesser

Kvælstofoxiderne dannes og emitteres i forbindelse med alle forbrændingsprocesser, idet den høje temperatur (>800 °C) fører til dannelse af to iltatomer (O) via spaltning af luftens ilt (O_2), som udgør 21 % af atmosfærens luft. Hvert iltatom reagerer hurtigt med kvælstof (N_2), der udgør 78 % af atmosfærens luft:



De to iltatomer gendannes i processen og kan i princippet forsætte med at danne kvælstofmonoxid (NO). Imidlertid vil iltatomerne reagere med andre kemiske forbindelser, hvorved processen afsluttes.



Figur 1.1 Illustration af de vigtige processer, som tilsammen bestemmer atmosfærens indhold af kvælstofforbindelser og depositionen af disse.

Kvælstofoxider

Forbrændingsprocesser i bilmotorer vil derfor hovedsageligt danne og emitte kvælstofmonoxid. En del kvælstofmonoxid vil imidlertid omdannes kemisk til kvælstofdioxid (NO_2) inden emissionen og gennemsnitligt regnes der med, at bilemission består af 90-95 % kvælstofmonoxid og 5-10 % kvælstofdioxid. Udover bilerne bidrager kraftværker til emission af kvælstofoxider. I Danmark emitteredes i 1994 totalt ca. 84.000 tons kvælstof i form af kvælstofmonoxid og kvælstofdioxid. Heraf stammede ca. 56 % fra forskellige typer transport og ca. 37 % fra kraftværker. Den resterende emission kom fra industrielle forbrændingsprocesser, husopvarmning etc. (Fenhann et al. 1996).

Ammoniak

Emissioner af ammoniak til atmosfæren stammer udelukkende fra landbruget; d.v.s. afdampning fra dels husdyrgødning og ekskrementer, dels kunstgødning. Den totale danske emission af ammoniak estimeredes for 1994 til ca. 106.000 tons kvælstof (Fenhann et al. 1996).

Svovl

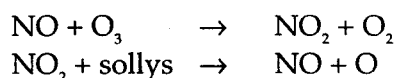
Som beskrevet i det følgende omdannes kvælstofforbindelserne i atmosfæren via kemiske reaktioner med andre af luftens komponenter. Viden om emission af disse forbindelser er derfor også nødvendig. En af de vigtigste forbindelser er sulfat, der hovedsageligt dannes som følge fra emissioner af svovldioxid (SO_2). Svovldioxid reagerer på eller i luftens aerosoler og danner primært svovlsyre (H_2SO_4). Emission af svovldioxid stammer primært fra afbrænding af fossile brændsler i kraftværker. Den totale danske emission udgjorde ca. 80.000 tons svovl i 1994 (Fenhann et al. 1996). Derudover findes forskellige biogene kilder til svovl, men disse er ubetydelige under danske forhold. Et eksempel er dimethylsulfid (CH_3SCH_3), som emitteres fra marine alger og oxideres i atmosfæren til sulfat.

En anden gruppe af forbindelser, for hvilke emissionerne og de kemiske reaktioner spiller en stor rolle for kvælstofforbindelserne, er de såkaldte VOC'ere (volatile organic compounds = letfordampelige organiske forbindelser). VOC er en fællesbetegnelse for mange hundrede organiske forbindelser, der både emitteres som følge af menneskelige aktiviteter og som følge af dyr og planters vækst. For danske forhold er det emissioner fra antropogene kilder, der er vigtigst. Ifølge Fenhann et al. (1996) emitteredes i 1994 i Danmark ca. 80.000 tons metan og ca. 17.000 tons af gruppen af NMVOC (non methane volatile organic compounds; f.eks. isopren). De biogene emissioner udgjorde ca. 50 % af metanemissionen og ca. 6 % af de totale emissioner af NMVOC stammede fra skov (Fenhann et al. 1996).

1.2 Kemiske reaktioner

Kvælstofoxiderne

I atmosfæren omdannes de to kvælstofoxider, NO og NO₂, til hinanden via hurtige kemiske reaktioner og ofte etableres der en "steady state" mellem koncentrationerne af de to forbindelser:



Forudsætningerne for reaktionerne er tilstedeværelsen af ozon (O₃) og sollys (bølgelængde over 400 nm), som tilsammen bestemmer forholdene mellem luftens indhold af kvælstofmonoxid og kvælstofdioxid. Da kvælstofoxiderne hurtigt omdannes til hinanden betegnes de oftest med fællesbetegnelsen NO_x (= NO + NO₂).

Dannelse af salpetersyre, reaktion med OH

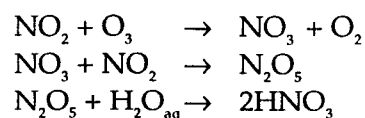
Fjernelse af kvælstofoxiderne fra atmosfæren sker næsten udelukkende ved omdannelse af kvælstofdioxid til salpetersyre (HNO₃). Langt den største del af omdannelsen foregår via reaktion med hydroxylradikalet (OH):



Hydroxylradikalet dannes om dagen via fotokemiske processer, der involverer kvælstofoxiderne og organiske forbindelser. Via sin store reaktionsevne fungerer hydroxylradikalet som en kemisk drivkraft for en stor del af de kemiske processer i atmosfæren.

Reaktion med ozon

Om natten forløber en anden, men mindre effektiv proces. Reaktion mellem kvælstofdioxid og ozon leder til dannelse af nitratradikalet (NO₃), der på grund af fotolyse nedbrydes næsten øjeblikkeligt om dagen. Om natten kan nitratradikalet imidlertid reagere med kvælstofdioxid, hvilket fører til dannelse af salpetersyre:



Aq henfører til, at vandmolekylet er på væskeform f.eks. i regndråber, skydråber eller våde aerosoler.

Døgnvariation af salpetersyre

Som nævnt er reaktionen mellem kvælstofdioxid og hydroxylradikalet langt den vigtigste, og den største produktion af salpetersyre sker derfor også om dagen, hvor hydroxylradikalet forefindes og hvor koncentrationen af kvælstofoxiderne er størst. Endvidere er tørdepositionen af salpetersyre stor. Derfor observeres ofte en døgnvariation i koncentrationen af salpetersyre, hvor dagkoncentrationerne er mange gange større end natkoncentrationerne.

Organiske nitrater

Kvælstofoxiderne kan også reagere med en række af de mellemprodukter, som opstår via nedbrydning af VOC. Dette kan dels føre til en øget dannelse af ozon og dels til dannelse af organiske nitrater og peroxyacetylnitrat (PAN). Den forøgede dannelse af ozon og PAN spiller primært en stor rolle i forbindelse med den fotokemiske luftforurening. Med hensyn til deposition af kvælstofforbindelser har dannelsen af de organiske nitrater dog også betydning, idet undersøgelser har vist, at op mod en trediedel af den gasformige del af reaktivt kvælstof i den nedre atmosfære kan bestå af organiske nitrater (Nielsen et al. 1995, Skov et al. 1996).

Heterogene reaktioner

Reaktionerne i atmosfæren, hvor ammoniak indgår, er ofte heterogene; d.v.s. reaktioner hvor både gasformige og partikelbundne forbindelser indgår. Én mulighed er, at reaktionerne fører til dannelse af ammoniumholdige partikler; en anden, at reaktionerne foregår inden i eller på overfladen af partikler og regndråber.

Ammoniak + salpetersyre

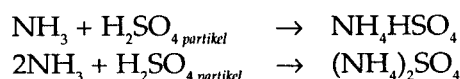
En af de vigtigste reaktioner i atmosfæren foregår mellem ammoniak og salpetersyre:



Mekanismen er endnu ikke fuldt klarlagt, idet reaktionen kan foregå som en ren gasfasereaktion mellem ammoniak og salpetersyre og/eller som en reaktion mellem gasformigt ammoniak og nitrat bundet på overfladen af sure partikler. Gasfasereaktionen vil føre til dannelse af partikler indeholdende ammoniumnitrat (NH_4NO_3). Reaktionen menes at være reversibel således, at der dannes en ligevægt mellem koncentrationerne af ammoniak og salpetersyre i gasfase og mængden af partikelbundet ammoniumnitrat. Ligevægten afhænger af luftfugtigheden, temperaturen og surhedsgraden af partiklerne.

Ammoniak + svovlsyre

En anden vigtig proces er optagelsen af ammoniak i sure partikler indeholdende svovlsyre, hvilket fører til dannelse af ammoniumsalte som ammoniumbisulfat (NH_4HSO_4) og ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$):



Reaktionen mellem ammoniak og svovlsyre foregår ved en hurtig og som oftest irreversibel proces, således at ammoniumsulfat og ammoniumbisulfat ikke fordamper tilbage til ammoniak og svovlsyre.

1.3 Deposition

Depositionstyper

De enkelte kvælstofforbindelser fjernes fra atmosfæren, dels ved de ovenfor beskrevne kemiske processer, dels via afsætning f.eks. på jord, på vegetation eller til vandområder. Denne afsætning kaldes deposition. Depositionsprocesserne kan opdeles i tørdeposition og våddeposition.

Tørdeposition

Den direkte afsætning af gasser og partikler betegnes tørdeposition. Depositionsmængden afhænger af de fysiske og kemiske egenskaber ved de deponerende komponenter tillige med koncentrationerne af disse, idet stigende koncentrationer giver stigende deposition. Ydermere afhænger tørdepositionens størrelse af de meteorologiske forhold såsom højden af og stabiliteten af grænselaget (som udgør den nederste del af atmosfæren, hvortil de fleste af emissionerne foregår), vindhastigheden og luftfugtigheden. Derudover er luftens turbulens og overfladeruheden vigtige parametre for tørdepositionen. Overfladeruheden er vidt forskellig over hav og over land og tørdepositionen er derfor typisk 30 % mindre over hav end over land (Asman et al. 1994).

Våddeposition

Atmosfærens vandopløselige komponenter kan optages i sky- eller regndråber og herved udvaskes med nedbøren, hvilket betegnes våddeposition. I lighed med tørdeposition er våddepositionens mængde afhængig af koncentrationerne og de fysiske og kemiske egenskaber ved de deponerende forbindelser, hvor navnlig vandopløseligheden spiller en stor rolle. Derudover er de meteorologiske forhold, herunder mængden og intensiteten af nedbøren, vigtige parametre. Våddepositionen er, som tørdepositionen, større over land end over hav. Grunden er dog en anden, idet den større våddeposition over land er forårsaget af, at der falder mere nedbør over land end over hav.

1.4 Transport

Spredning og transport

Det sidste trin i denne summariske beskrivelse af de reaktive kvælstofforbindelsers kredsløb i atmosfæren er transporten og spredningen af de kemiske forbindelser som følge af luftmassernes bevægelse med vinden, og som følge af den vertikale opblanding bl.a. mellem grænselaget og den øvrige del af troposfæren. En beskrivelse af transportprocesserne, som styres af de meteorologiske forhold, er nødvendig for at kunne vurdere importen af kvælstofforbindelserne til Danmark fra udlandet og eksporten af kvælstof fra Danmark til de omkringliggende lande. Som følge af de typiske vindforhold er der navnlig tale om import af luft fra de centrale dele af Europa. Denne luft er grundet de mange og store forureningskilder ofte væsentligt mere forurenede end luften ville have været, hvis de danske kilder betragtes isoleret.

Kobling af meteorologi- og luftforureningsmodel

En model, som kobler meteorologi- og luftforureningsmodeller, er et vigtigt værktøj til at opnå en forståelse og beskrivelse af transportprocesserne, idet der jo ikke er tale om transport af "passive" luftmasser. Modellen skal tage hensyn til, at der under hele transporten

tilføres kvælstof fra emissionskilderne samtidig med, at luftmasserne blandes op, og der deponeres kvælstof til overfladen. Ydermere vil der hele tiden foregå en kemisk omdannelse af de forskellige kemiske forbindelser, hvorved kvælstofforbindelserne ændrer kemiske og fysiske egenskaber. Disse egenskaber er bl.a. bestemmende for depositions-hastighederne, som varierer meget for de forskellige kemiske forbindelser og partikler. De kemiske reaktioner er derfor i stor udstrækning med til at bestemme, om kvælstofforbindelserne afsættes lokalt eller transporteres over store afstande.

ACDEP-modellen

På DMU anvendes bl.a. ACDEP-modellen (Atmospheric Chemistry and Deposition) til beskrivelse af emission, kemisk omdannelse, deposition og transport af kvælstofforbindelser. ACDEP-modellen omtales kort i kapitel 3.

Referencer

Asman, W. A. H., Berkowicz, R., Christensen, J., Hertel, O., Runge, E. H. 1994: Atmosfærisk tilførsel af kvælstofforbindelser til Kattegat. København : Miljøstyrelsen. 115 s. - Havforskning fra Miljøstyrelsen, nr. 137.

Fenhann, J., Kilde, N. A., Illerup, J., Winther, M., Runge, E. 1996: Inventory of emissions to the air from Danish sources 1975-1994. In prep.

Nielsen, T., Egeløv, A. H., Granby, K., Skov, H. 1995: Particulate Organic Nitrates and the Possible Existence of Gas Phase Organic Nitrates. *Atmospheric Environment* 29(15): 1757-1769.

Skov, H., Egeløv, A. H., Granby, K., Nielsen, T. 1996: Relationships between Ozone and other Photochemical Products at Ll. Valby, Denmark. Accepted for publication in *Atmospheric Environment*.

2 Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram

Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram gennemføres af Danmarks Miljøundersøgelser (DMU), Afdelingen for Atmosfærisk Miljø for at overvåge luftkvaliteten i de danske baggrundsområder. Disse kan bedst karakteriseres ved områderne i Danmark udenfor de store byområder. Fra et landsdækkende net af målestationer indsamles kontinuerligt luft- og nedbørsprøver, som analyseres for deres indhold af en lang række af de kemiske forbindelser, der er vigtige set udfra et miljømæssigt perspektiv. Det drejer sig om kvælstofforbindelserne, svovlforbindelserne samt en lang række af uorganiske kemiske forbindelser og grundstoffer, herunder bl.a. tungmetaller. Sammenlagt indsamles ca. 6.000 luft- og nedbørsprøver fra de 17 målestationer og der foretages ca. 40.000 analyser om året. I nærværende kapitel gives en kort gennemgang af overvågningsprogrammet, men med fokus lagt på den del, der er relateret til Vandmiljøplanens Overvågningsprogram. Herunder beskrives nettet af målestationer fordelt ud over det danske baggrundsområde, metoderne til indsamling og analysering af luft- og nedbørsprøverne og endelig arbejdet med kvalitetssikring af resultaterne. Appendixet handler først og fremmest om bestemmelse af de relevante kvælstofforbindelser. Opsamlingsmetoderne og analyserne for en del af de øvrige komponenter (se tabel 2.1) vil dog blive kortfattet beskrevet, idet information om disse komponenter indgår som en essentiel del af den nødvendige kvalitetssikring af måleresultaterne som helhed.

2.1 Formål

Vandmiljøplanens Overvågningsprogram

Med Vandmiljøplanens iværksættelse i 1988 blev den atmosfæriske del af det tilhørende overvågningsprogram knyttet til Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram. Formålet er i denne forbindelse at beskrive atmosfærens indhold af kvælstofforbindelser og depositionen af disse forbindelser til de danske farvande. Resultaterne fra målingerne af atmosfærens indhold af kvælstofdioxid (NO_2), ammoniak (NH_3), partikelbundet ammonium (NH_4^+), summen af salpetersyre (HNO_3) og partikelbundet nitrat (NO_3^-) samt våd- og tørdepositionen af disse indgår årligt i rapporteringen af atmosfæredelen af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram. Således præsenterer hovedrapporten "Atmosfærisk deposition af kvælstof, Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1995" resultaterne fra 1995 samt udviklingstendenserne for de sidste syv år (se Skov et al. 1996).

Anvendelse i andre sammenhænge

Udover anvendelsen i forbindelse med Vandmiljøplanens Overvågningsprogram indgår Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram i en lang række af DMU's øvrige monitoringsprogrammer og forskningsprojekter. Først og fremmest er måleprogrammet integreret med Ionbalanceprogrammet, som er en del af Skov- og Naturstyrelsens program for overvågning af skov og naturlokaliteter. Et eksempel på anvendelsen i forbindelse med forskningsprojekterne er

udviklingen af luftforureningsmodellerne, hvor de mange måleresultater danner basis for videreudvikling og verifikation af modellerne (se Appendix 3).

Internationale monitoringsprogrammer

Endelig har Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram som mål at varetage de danske forpligtelser i forbindelse med internationale luftmoniteringsprogrammer, hvor der stilles krav om monitoring af en lang række af kemiske forbindelser relateret til luftforurening, herunder de i tabel 2.1 opførte kemiske forbindelser. Monitoringsdata fra en del af målestationerne indgår således i det Det Europæiske Monitorings- og Evalueringsprogram (EMEP), i luftmonitoring under Paris-kommissionen (OSPARCOM) og i luftmonitoring under Helsinki-kommissionen (HELCOM).

Tabel 2.1 Kemiske forbindelser, der bestemmes i luft- og nedbørsprøver.

	Nedbørsprøver	Luftprøver
Kvælstofdioxid, NO ₂		X
Ammonium, NH ₄ ⁺	X	X
Ammoniak, NH ₃		X
Nitrat, NO ₃ ⁻	X	
Sum-nitrat, NO ₃ ⁻ + HNO ₃		X
Sulfat, SO ₄ ²⁻	X	X
Svovldioxid, SO ₂		X
Klorid, Cl ⁻	X	
Natrium, Na ⁺	X	X
Magnesium, Mg ²⁺	X	X
Kalium, K ⁺	X	X
Kalcium, Ca ²⁺	X	
Brintioner, H ⁺	X	
Fosfat ^A , PO ₄ ³⁻	X	
Grundstoffer ^B		X

A. Semikvantitativ bestemmelse, jfr. afsnit 2.3.

B. F.eks. Br, Al, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, S, Se, Si, Sr, Ti, V, Zn.

2.2 Nettet af målestationer

Geografisk opløsning og lange tidsserier

Nettet af målestationer er primært tilrettelagt m.h.p. at beskrive eventuelle geografiske variationer i luftkvaliteten bedst muligt indenfor programmets økonomiske rammer. Vigtigt er det imidlertid også at sikre kontinuitet, idet målinger foretaget gennem lang tid og på samme sted giver mulighed for at studere den tidslige udvikling i luftkvaliteten. Nettet er derfor bygget op omkring gamle målestationer oprettet i forbindelse med andre måleprogrammer. Sidenhen er nettet blevet suppleret med nye målestationer.

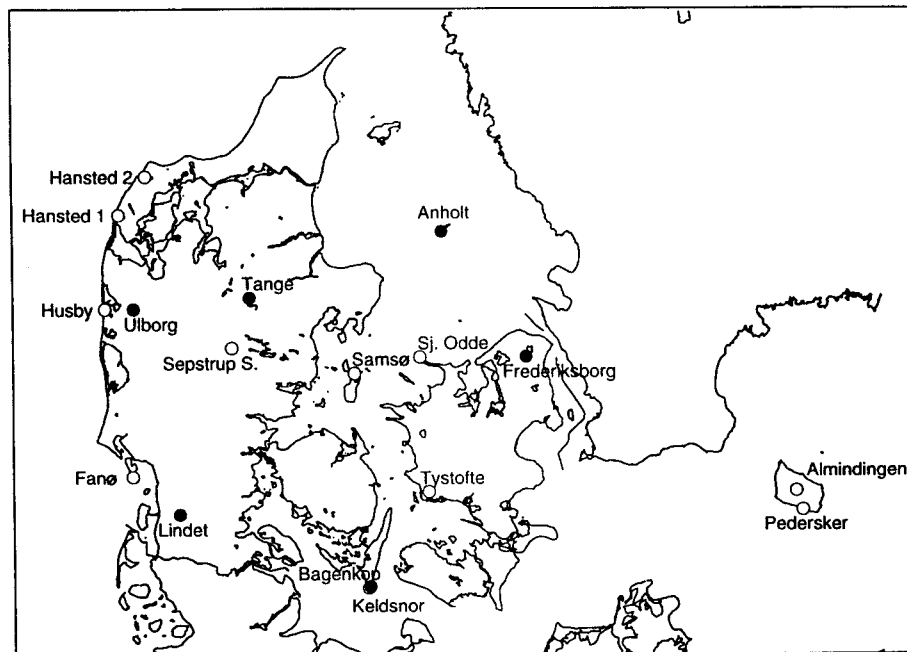
17 målestationer

I 1995 bestod nettet af 17 målestationer, hvoraf enkelte allerede var i funktion i 1978. Målestationernes geografiske placering er vist på kortet i figur 2.1 og opført i tabel 2.2 sammen med angivelse af oprettelsestidspunktet. Tabellen angiver endvidere landskabstypen ved målestationen, samt eventuelle lokale emissionskilder tæt ved målestationen.

Optimering af målenettet

Ændringerne i målenettet fra 1994 til 1995 er få; målestationen ved Store Jyndevad er lukket og målestationen på Rømø er af praktiske

årsager flyttet til Fanø. Rømø og Fanø ligger tæt på hinanden og det vurderes derfor, at resultaterne fra de to stationer til en vis grad er sammenlignelige. Til gengæld er antallet af målestationer reduceret kraftigt ved udgangen af 1995, idet kun de seks hovedstationer (Ulborg, Tange, Lindet, Anholt, Keldsnor, Frederiksborg) samt nedbørsstationen ved Pedersker er bibeholdt. Samtidigt hermed er endnu en hovedstation blevet oprettet ved Lille Valby ved Roskilde. Ændringerne er foretaget for at optimere målenettet og udnyttelsen af de til rådighed værende ressourcer.



Figur 2.1 Målestationer i Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram. •) hovedstation, hvor der indsamles både nedbørs- og luftprøver. ◦) målestation, hvor der kun indsamles nedbørsprøver.

Udstyret på målestationerne

På hovedstationerne indsamles både nedbørs- og luftprøver, mens der på de resterende målestationer kun indsamles nedbørsprøver. Prøvetagningsudstyret beskrives i afsnit 2.3 og 2.4. Prøverne opsamles kontinuerligt året rundt. Luftprøverne opsamles på døgnbasis, mens nedbørsprøverne opsamles over en periode på en halv måned; d.v.s. nedbøren akkumuleres i perioder af en halv måned. Tabel 2.2 angiver, hvilke prøver, der opsamles på de forskellige stationer, og hvor mange prøvetagere, der er placeret på den enkelte station.

2.3 Måling af våddeposition af kvælstofforbindelser

Bestemmelse af våddeposition

Våddeposition af luftens indhold af kemiske forbindelser bestemmes ved kontinuerligt at indsamle nedbørsprøver på de forskellige målestationer. Efter transport til DMU bestemmes mængden af nedbør ved vejning og prøven analyseres for nedbørens indhold af de forskellige kemiske forbindelser, hvoraf ammonium og nitrat er de vigtigste i denne sammenhæng.

Nedbørsopsamlere

I måleprogrammet anvendes de såkaldte bulk-opsamlere til indsamling af nedbørsprøver på halv-månedss basis. Bulk-opsamlerne er udviklet på DMU på basis af en model produceret af NILU (Norsk Institut for Luftforskning, Lillestrøm, Norge). Bulk-opsamleren består af en 2-liters flaske skruet på en sort tragte (se figur 2.2). Flasken, hvori prøven samles, skiftes hver halve måned og anvendes samtidig til forsendelse af prøven. Både flasken og tragten er fremstillet af polyethylen, som ikke forurener prøven. Tragten har en materialetykkelse på 1 cm og er derfor yderst robust. Indsamlingsarealet på tragten er 314 cm² og den har en 26 cm lodret kant; dette gør den velegnet til opsamling af de regn- og snemængder, der forekommer i Danmark. I tragthalsen er der endvidere anbragt et udtageligt polyethylen-net fastgjort på en lille polyethylen-tragte (maskevidde mindre end 1 mm). Nettet hindrer eventuelle dyr og blade i at blive opsamlet sammen med nedbøren. Flasken er anbragt i en holder, som beskytter prøven mod lys. Prøveopsamlerne er placeret enten i en højde over jorden af ca. 0,5 m eller ca. 1,2 m. På skovstationerne er nogle af opsamlerne anbragt i et tårn, således at de er frit eksponeret for nedbør (højde ca. fire meter under træernes top). Det tilstræbes, at alle prøveopsamlerne på frilandsstationerne placeres efter retningslinierne anbefalet af EMEP (EMEP 1996).

Tabel 2.2 Målestationer i Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram i 1995. Den geografiske placering er angivet i UTM-32-koordinater i kilometer (Universal Transverse Mercator Grid). Endvidere angives landskabstype, lokale kilder, prøveopsamlerne på lokaliteten samt tidspunktet for oprettelse af målestationen.

Stationsnavn	UTM-koordinater x,y	Landskabstype	"lokale" kilder	Prøveopsamlere ^A	Oprettelses- tidspunkt
Hansted 1	456,6298	hede/kyst	få	2 nedb.	94.04.01
Hansted 2	473,6322	skov/kyst	få	2 nedb.	94.04.01
Husby	447,6239	kyst	få	2 nedb.	88.06.01
Ulborg	465,6239	skov	få	7 nedb., luftp. ^B	85.05.23
Tange	537,6246	skov	landbrug	2 nedb., luftp.	78.10.01
Sepstrup Sande	526,6215	skov/hede	få	2 nedb.	89.06.01
Fanø	464,6136	kyst/skov	få	2 nedb.	95.02.15
Lindet	493,6111	skov	landbrug	4 nedb., luftp.	88.06.01
Anholt	657,6287	kyst	få	10 nedb., luftp. ^B	88.09.15
Samsø	602,6199	kyst	få	4 nedb.	88.11.30
Keldsnor	611,6066	kyst	landbrug	2 nedb., luftp.	78.10.01
Bagenkop	610,6065	kyst/skov	få	2 nedb.	89.06.01
Sjællands Odde	643,6209	kyst	fugle	4 nedb.	88.09.29
Frederiksborg	709,6206	skov	Hillerød by	4 nedb., luftp.	85.05.23
Tystofte	648,6125	landbrug	få	2 nedb.	87.01.01
Almindingen	876,6125	skov	(landbrug)	2 nedb.	89.06.06
Pedersker	880,6113	kyst	få	2 nedb.	89.06.06

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

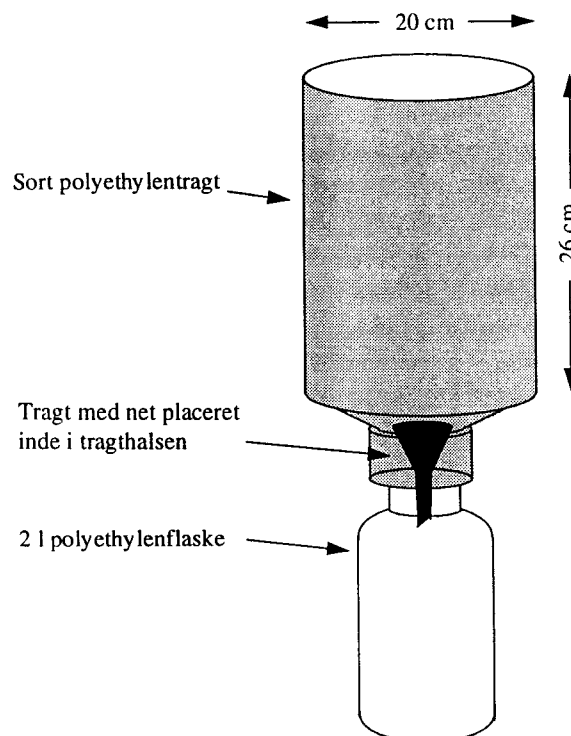
B. Suppleret med NO₂-opsamlere

Modtagelse og vejning

Ved modtagelsen af nedbørsprøverne på DMU bestemmes nedbørsmængden ved vejning. Observationer gjort i forbindelse med prøveopsamlinger samt en vurdering af udseendet registreres. På DMU opbevares nedbørsprøverne i mørke ved 4°C for at undgå afdampning af ammoniak og eventuel biologisk vækst. Efter vejning analyseres prøverne v.h.a. ionchromatografi for nitrat, klorid og sulfat, v.h.a. segmented flow analysis for ammonium og fosfat, v.h.a. atomabsorptionsspektrofotometri for natrium, kalium, calcium og magnesium, og v.h.a. potentiometri til bestemmelse af pH.

Ionchromatografi, IC

Koncentrationerne af nitrat (NO_3^-), klorid (Cl^-) og sulfat (SO_4^{2-}) i nedbør bestemmes med en Dionex 500 ionchromatograf. Separationen af de forskellige ioner i nedbøren foretages med en Dionex AG9-forkolonne og en AS9-analysekolonne og detektion af ionerne foregår med en termostateret konduktivitetdetektor. En carbonat/hydrogen-carbonat opløsning anvendes til at eluere prøverne igennem chromatografisystemet og en Dionex anionselvregenererende-suppressor benyttes til undertrykkelse af baggrundsledningsevnen fra eluenten. Herved øges følsomheden for analysen med flere størrelsesordner. Analyserne foretages i koncentrationsområderne 0,04-5,0 mg-N/l for nitrat, 0,14-20,0 mg/l for klorid og 0,02-12,0 mg-S/l for sulfat. Prøver med højere koncentrationer fortyndes, hvilket ligeledes gælder for de følgende analyser.



Figur 2.2 Bulk-opsamleren, som anvendes til indsamling af nedbørsprøver. Polyethylenflasken, hvor nedbørsprøven samles, skiftes hver halve måned og anvendes til forsendelse af prøven.

Segmented Flow Analysis, (SFA)

Analyserne af ammonium (NH_4^+) og fosfat (PO_4^{3-}) i nedbør samt analyserne af en række af luftprøverne (se afsnit 2.4.1. og 2.4.2) foretages ved hjælp af segmented flow analysis (SFA). Dette er i princippet blot en metode til at automatisere en hel række af vådkemiske analyser; bemærk dog, at der kun kan analyseres for et stof ad gangen. Prøverne injiceres i et flowsystem, hvor prøverne er adskilt v.h.a. luftbobler, og hvor de forskellige reagenser tilsættes efterhånden, som prøven strømmer gennem flowsystemet. Efter endt reaktion passerer prøven igennem en målekuvette, hvor et reaktionsprodukt, specifikt for den forbindelse som undersøges, bestemmes spektrofotometrisk.

Analyse for ammonium

Ammonium i koncentrationsområdet 0,02-1,5 mg-N/l analyseres v.h.a. SFA ved indofenol-metoden, som bygger på reaktion af ammonium med hypoklorit. Herved dannes monokloramin, der i overskud af fenol og med nitroprussid som katalysator danner farvekomplekset indofenolblåt, som måles spektrofotometrisk ved 630 nm.

Analyse for fosfat

Fosfat i koncentrationsområdet 0,01-1,0 mg-P/l bestemmes som ortofosfat v.h.a. SFA. I svovlsur opløsning reagerer ortofosfat med molybdat og antimonkaliumtartrat og danner et antimonfosformolybdatkompleks. Komplekset reduceres med ascorbinsyre til molybdænbåt, som måles spektrofotometrisk ved 880 nm.

Atomabsorptions-spektrofotometri, AAS

Koncentrationen i nedbør af natrium (Na^+), kalium (K^+), calcium (Ca^{2+}) og magnesium (Mg^{2+}) bestemmes v.h.a. et atomabsorptions-spektrofotometer (Perkin Elmer 2380). For natrium, calcium og magnesium anvendes absorptionsmåling, mens der for kalium anvendes emissionsmåling. Koncentrationsområderne ligger på 0,05-10 mg/l for natrium, 0,05-2 mg/l for kalium, 0,05-2 mg/l for calcium og 0,05-2 mg/l for magnesium.

pH, potentiometri

pH i nedbør måles med et pH-meter af mærket Radiometer PHM 83 med en kombineret elektrode (GK 2321C). pH-metret indstilles ved 25°C over for standard buffere på hhv. pH 4,01 og 7,00.

2.4 Måling af luftens indhold af kvælstofforbindelser og bestemmelse af deres tørdeposition

Måling kombineret med model

Luftens indhold af kvælstofforbindelser bestemmes dels fordi denne information er vigtig i sig selv og dels fordi disse målinger anvendes til bestemmelse af tørdeposition. Direkte måling af tørdeposition af kvælstof er i praksis uigennemførlig på rutinemæssig basis og i stor målestok; d.v.s. at få målinger nok til at få et repræsentativt billede for de danske baggrundsområder. I måleprogrammet bestemmes tørdeposition derfor ved en kombination af målinger og beregninger. Målingerne består i kontinuerlig (på døgnbasis) bestemmelse af luftens indhold af kvælstofforbindelser inklusiv luftens indhold af partikelbundet kvælstof. Tørdepositionen beregnes herefter ud fra disse målinger v.h.a. tørdepositionsmodulen fra ACDEP-modellen (Atmospheric Chemistry and Deposition, se Appendix 3). Tørdepositionsmodulen tager hensyn til de meteorologiske forhold, som

sammen med forbindelsernes kemiske og fysiske egenskaber bestemmer tørdepositionens størrelse. Til beregningerne anvendes meteorologiske data fra målestation på Sprogø (se Skov et al. 1996, kapitel 2).

To typer prøvetagere

I måleprogrammet anvendes to typer prøvetagere; den ene til opsamling af luftens kvælstofdioxid, den anden til opsamling af ammoniak, salpetersyre og indholdet af partikelbundet ammonium og nitrat som f.eks. ammoniumbisulfat, ammoniumsulfat og ammoniumnitrat. Eventuelle organiske nitrater bliver ligeledes opsamlet, men disse vil i den senere analyse af luftprøverne ikke kunne adskilles fra den uorganiske nitrat. Begge prøvetagere anvender samme princip med at suge et kendt volumen luft gennem et eller flere filtre, hvorpå indholdet af de forskellige komponenter opkoncentreres. De forskellige komponenter analyseres enten direkte på filtret eller via ekstraktion af filtret med ionbyttet vand. Efter analyse af et udsnit af filtret eller af filterekstrakterne beregnes luftens indhold af de forskellige forbindelser ved division af den totale mængde af den kemiske forbindelse på filtret/i ekstraktet med det anvendte luftvolumen.

2.4.1 Opsamling og analyse af kvælstofdioxid

NO₂-opsamling

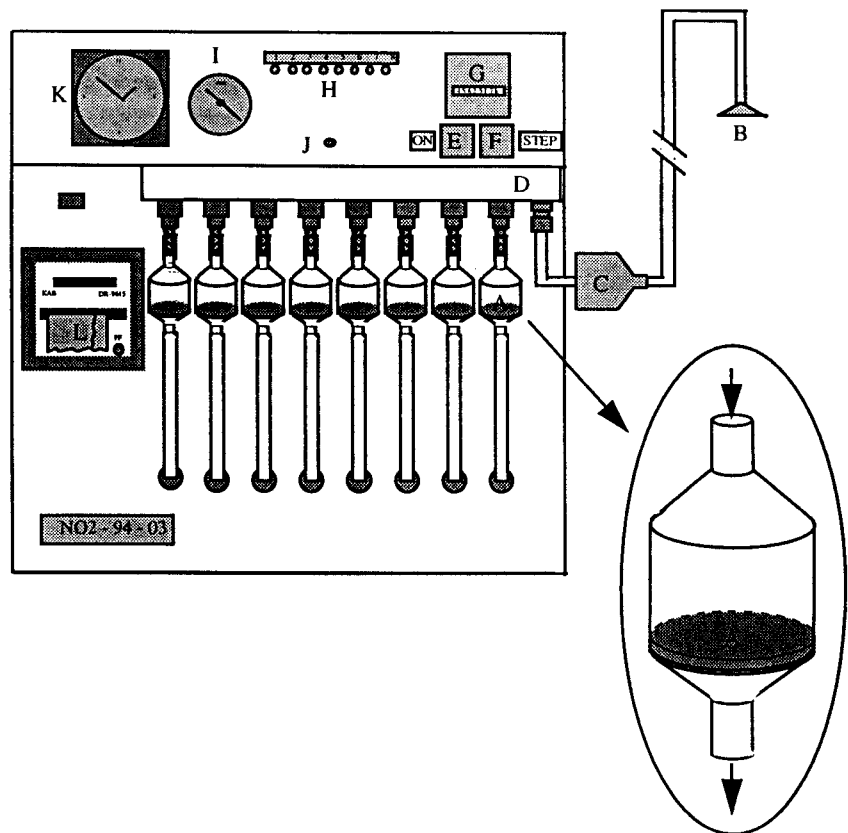
Kvælstofdioxid (NO₂) opsamles med kaliumiodid-arsenit-metoden, hvor en kendt luftmængde suges igennem et glasfilter (sintret glas), der er imprægneret med en opløsning af kaliumiodid og arsenit. Kvælstofdioxid i den opsamlede luft absorberes og omdannes på filtret til nitrit (NO₂⁻) med en effektivitet tæt på 100 %. Princippet i den anvendte metode er beskrevet i EMEP-manualen (EMEP 1996).

NO₂-opsamler, flow-regulering og blindfiltre

Glasfiltrene monteres i selve NO₂-opsamleren, der ligesom glasfiltrene er konstrueret og fremstillet på DMU (se figur 2.3). NO₂-opsamleren suger luft igennem et filter ad gangen og efter endt opsamlingsperiode skiftes automatisk til det næste filter v.h.a. magnetventiler. Luftstrømmen gennem filtrene indstilles ved hjælp af en "mass flow controller", der sikrer et konstant flow på ca. 0,7 l/min beregnet ved 0 °C og 1 atm (STP). Med den anvendte opsamlingsperiode på et døgn svarer dette til et luftvolumen på ca. 1 m³ luft per filter. Opsamlingsvolumet kan bestemmes med en usikkerhed på mindre end 3%. Den opsamlede luftmængde aflæses og registreres for hvert glasfilter af hensyn til kvalitetskontrollen. De syv af NO₂-opsamlerens otte glasfiltre skiftes én gang om ugen, mens det ottende glasfilter stadig eksponeres (sikrer fleksibelt skiftetidspunkt, idet opsamleren kan anvendes kontinuert). Udover de syv anvendte filtre medsendes altid et blindfilter, som forbliver i transportkassen. Blindfiltret anvendes til korrektion for bidrag fra selve filtret, forurening grundet håndtering af filtret og lignende.

Modtagelse og ekstraktion

Ved modtagelse af glasfilterprøverne på DMU kontrolleres ud fra flowregistreringerne om opsamlingen er forløbet tilfredsstillende. Hvis dette ikke er tilfældet, vurderes om prøven kan accepteres på trods af fejlen eller om prøven skal kasseres (den typiske fejl er for kort luftvolumen). Glasfiltrene ekstraheres i 4 ml ionbyttet vand, og ekstrakterne opbevares i mørke ved 4°C.



Figur 2.3 NO₂-opsamleren med et detailbillede af et glasfilter (A). Filtret, der består af sintret glas, er imprægneret med kaliumiodid og arsenit. Kvælstofdioxid absorberes herpå som nitrit. Tragten (B), hvor luften suges ind, placeres i en højde på 2-2,5 m over jorden eller over trætoppene. Øvrige signaturer: (C) partikelfilter; (D) manifold; (E) startknap; (F) manuel skift af glasfilter; (G) anvendelses tid for apparatet; (H) dioder, som viser glasfiltret under anvendelse; (I) manometer; (J) skrue til justering af mass flow controller; (K) ur til automatisk skift af filtrene; (L) Udskrift fra mass flow controller.

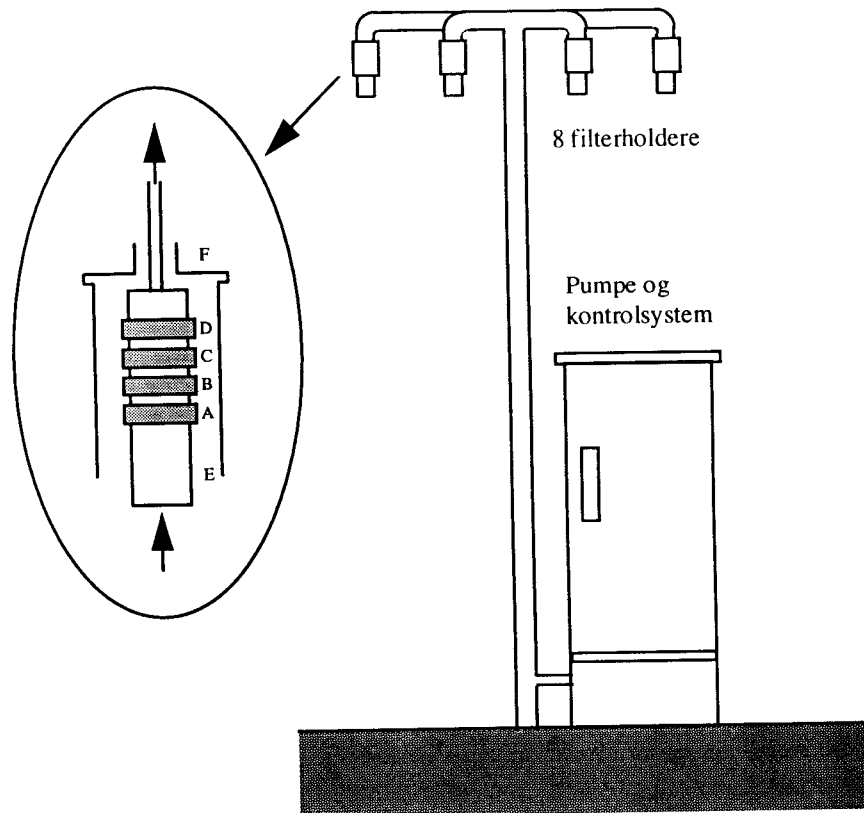
Analyse af glasfilterekstrakterne for nitrit

Kvælstofdioxid opsamles på glasfiltret som nitrit, der i ekstrakterne analyseres vådkemisk v.h.a. SFA. Den dannede nitrit reagerer med sulfanilamid og syre til en diazoniumion, der danner en rød diazoforbindelse med N-(1-naphthyl)ethylendiamin. Den dannede diazoforbindelse måles spektrofotometrisk ved 540 nm. Der analyseres for nitrit i ekstrakterne i koncentrationsområdet 0,01-0,7 mg-N/l, hvilket for den opsamlede luft svarer til kvælstofdioxid i koncentrationsområdet 0,06-2,8 µg-N/m³. Prøver med højere koncentration fortyndes.

Filterpack

2.4.2 Filterpack-opsamling og analyse af filtrene

Luftens indhold af gasformig ammoniak, salpetersyre, partikelbundet ammonium og nitrat samt en række andre forbindelser opsamles v.h.a. filterpack-metoden, hvor et kendt volumen luft suges gennem en stribe filtre, som hver opkoncentrerer forskellige komponenter fra luften. På DMU anvendes en filterholder, også kaldet en filterpack, med fire forskellige filtre i serie (se figur 2.4). En detaljeret gennemgang af metoden kan findes i Fuglsang (1986).



Figur 2.4 Filterpack-system med et detailbillede af en filterholder. Filterholderen indeholder et partikelfilter og 3 imprægnerede filtre. Luftstrømmen gennem filtrene er ca. 40 l/min og med en opsamlingsperiode på 24 timer opsamles i alt ca 58 m³ ved STP. Lufthastigheden gennem filtrene er ca. 0,5 m/s.

- A. 1. filter. Milipore partikelfilter (type RA 1,2 µm). Opsamler partikler. Filtret analyseres for partikelbundet ammonium, nitrat og sulfat samt en række grundstoffer.
- B. 2. filter. Whatman-filter imprægneret med natriumfluorid, opsamler salpetersyre og svovldioxid.
- C. 3. filter. Whatman-filter imprægneret med kaliumhydroxyd, opsamler svovldioxid.
- D. 4. filter. Whatman-filter imprægneret med oxalsyre, opsamler ammoniak.
- E. PVC-indløbsrør; indre diameter = 40 mm, længde 80 mm.
- F. Regnkappe.

Filtrenes funktion

De fire filtres funktion er følgende:

- Det første filter den opsamlede luft møder er et partikelfilter, som opsamler alle partikler mindre end 25 µm; dog afhænger afskæringen meget af vindhastigheden. Filtret anvendes til analyse af partiklernes indhold af ammonium og nitrat. Derudover bestemmes indholdet af sulfat, og der foretages analyse for en lang række grundstoffer.

- Det andet filter er imprægneret med natriumfluorid (NaF) og benyttes til opsamling af salpetersyre og svovldioxid (SO₂). Adskillelsen mellem partikelbundet nitrat på partikelfiltret og salpetersyre på andet filter er dog ikke perfekt. En del af luftens salpetersyre vil absorberes på partikelfiltret og kan ved analysen ikke separeres fra partikelbundet nitrat. Derudover er der mulighed for udveksling af salpetersyre og partikelbundet nitrat mellem de to filtre, idet salpetersyre kan afgasse fra partikelfiltret (Andersen, Hilbert, 1993). Metoden giver derfor kun præcis information om den samlede mængde salpetersyre og partikelbundet nitrat, hvilket vil blive betegnet sum-nitrat.
- Det tredje filter, som ikke anvendes i denne sammenhæng, er imprægneret med kaliumhydroxid (KOH) og anvendes sammen med natriumfluoridfiltret, til opsamling af svovldioxid.
- Det fjerde og sidste filter er imprægneret med oxalsyre (COOH)₂ og anvendes til opsamling af ammoniak. Det skal dog bemærkes, at den anvendte metode ikke kan anvendes til separat bestemmelse af ammoniak og ammonium under alle meteorologiske forhold og alle kemiske påvirkninger af filterholderen, men metoden har vist sig generelt brugbar under danske forhold (Andersen, Hilbert 1993). Senere undersøgelser af Andersen og Hovmand (1994) viser imidlertid, at det er nødvendigt med en individuel vurdering af forholdene omkring målestationerne for at vurdere anvendeligheden af metoden til selektiv opsamling af ammoniak.

Prøveopsamler, flow-regulering og blindprøver

Filterholderne monteres på prøveopsamleren, der er designet og fremstillet på DMU. Opsamleren suger luft gennem én filterholder ad gangen og efter endt opsamlingsperiode skiftes automatisk til næste filterholder. Luftstrømmen gennem filterholderne reguleres med en "mass flow sensor" samt en motorventil, som sikrer et konstant flow gennem filtrene i opsamlingsperioden. Luftstrømmen er ca. 40 l/min. opgivet ved STP, hvilket med den anvendte opsamlingsperiode på 24 timer, svarer til ca. 58 m³ luft/filter. Det aktuelle luftvolumen per filterholder (aflæses på en tæller) ligger til grund for beregning af luftkoncentrationen af den opsamlede komponent. Luftvolumenet og luftstrømmen igennem opsamlingsperioden (registreres på en skriver) anvendes som kontrolparametre for korrekt forløbet opsamling. Usikkerheden på det registrerede opsamlingsvolumen er estimeret til at være højst 3%. Opsamleren har normalt otte arme med plads til hver sin filterholder. Med døgnbaserede målinger tilses filterpack'en derfor en gang om ugen.. De syv af filterholderne skiftes én gang om ugen, mens den ottende filterholder stadig eksponeres (sikrer fleksibelt skiftetidspunkt, idet filterpack'en kan anvendes kontinuert). Udover de syv anvendte filterholdere medsendes altid en blindfilterholder, som forbliver i transportkassen. Filtrene i blindfilterholderen anvendes til korrektion for bidrag fra filtrene selv, forurening grundet håndtering af filtrene m.m.

Modtagelse og ekstraktion af filtre

Ved modtagelse af filterpackprøver på DMU kontrolleres det, ud fra de registrerede flow, om opsamlingen er forløbet tilfredsstillende. Hvis dette ikke er tilfældet, vurderes om prøven kan accepteres på trods af fejlen eller om prøven skal kasseres (den typiske fejl er for-

kert luftvolumen). I laboratoriet foretages en ekstraktion af de imprægnerede filtre med ionbyttet vand, og det vandige ekstrakt analyseres for de valgte komponenter. For partikelfilterets vedkommende udhugges et cirkeludsnit til en grundstofbestemmelse med PIXE metoden (se nedenfor), mens den resterende del af filtret ekstraheres og analyseres. Ekstrakterne opbevares i mørke ved 4 °C.

Analyse for sum-nitrat

De vandige ekstrakter af natriumfluorid- og partikelfiltret analyseres for nitrat v.h.a. SFA (se afsnit 2.3). Først reduceres nitrat til nitrit med hydrazin og kobber, som fungerer som katalysator. Herefter følger analysen samme procedure som anvendes for nitrit i glasfilterekstrakterne (se afsnit 2.4.1). Koncentrationsområdet for analyse af ekstrakterne ligger på 0,1-1,0 mg-N/l for nitratanalyserne og 0,05-1,0 mg-N/l for salpetersyreanalyserne. For den opsamlede luft svarer dette til 0,05-0,5 µg-N/m³ ved STP for nitrat og 0,02-0,35 µg-N/m³ ved STP for salpetersyre. Prøver med højere indhold af nitrat eller salpetersyre fortyndes.

Analyse for ammoniak og ammonium

Ammoniak fra oxalsyrefiltret vil efter ekstraktion med vand findes som ammonium, der analyseres som beskrevet under analyse af nedbørsprøverne (se afsnit 2.3). Ammonium opsamlet og ekstraheret fra partikelfiltret analyseres på tilsvarende måde. Koncentrationsområdet for analyse af ekstrakterne ligger på 0,1-1,5 mg-N/l for ammoniakanalyserne og på 0,13-1,5 mg-N/l for ammoniumanalyserne. For den opsamlede luft svarer dette til 0,04-0,7 µg-N/m³ for ammoniak og 0,05-0,7 µg-N/m³ for ammonium. Prøver med højere ammoniumindhold fortyndes.

Svovlforbindelser, grundstoffer, PIXE

Udover de her beskrevne analyser for kvælstofforbindelserne, foretages der dels analyser for de opsamlede svovlforbindelser v.h.a. ionchromatografi, dels analyser af grundstofindholdet i de opsamlede partikler på partikelfiltret. Til grundstofanalyserne anvendes Proton Induceret Røntgen Emissions spektroskopi (engelsk: proton induced X-ray emission, PIXE), hvor et udsnit af partikelfiltret udsættes for beskydning med protoner med energier på 2-3 MeV. Disse protoner kan løsribe nogle af de inderste elektroner i prøvernes atomer. Ved udfyldning af de huller, der herved opstår, udsendes røntgenkvanter med energier, som er karakteristiske for de forekommende grundstoffer. Ved at registrere røntgenspektret er det derved i princippet muligt at bestemme prøvens indhold af samtlige grundstoffer. I praksis ses dog kun grundstoffer med atomnumre større end 13 (aluminium).

2.5 Kvalitetskontrol af monitoringsdata

Kvalitetssikring

For at sikre kvaliteten af monitoringsdata udføres der på DMU løbende et stort arbejde med check af forholdene på målestationerne, test af prøveopsamlingsudstyret, kontrol af analyseudstyret og endelig check af validiteten af måleresultaterne i databasen. Derudover deltager laboratoriet i interkalibreringer på internationalt niveau af prøvetagere og analyser. Kvalitetskontrollen opridses i dette afsnit, mens resultaterne fra interkalibreringerne præsenteres i afsnit 2.6.

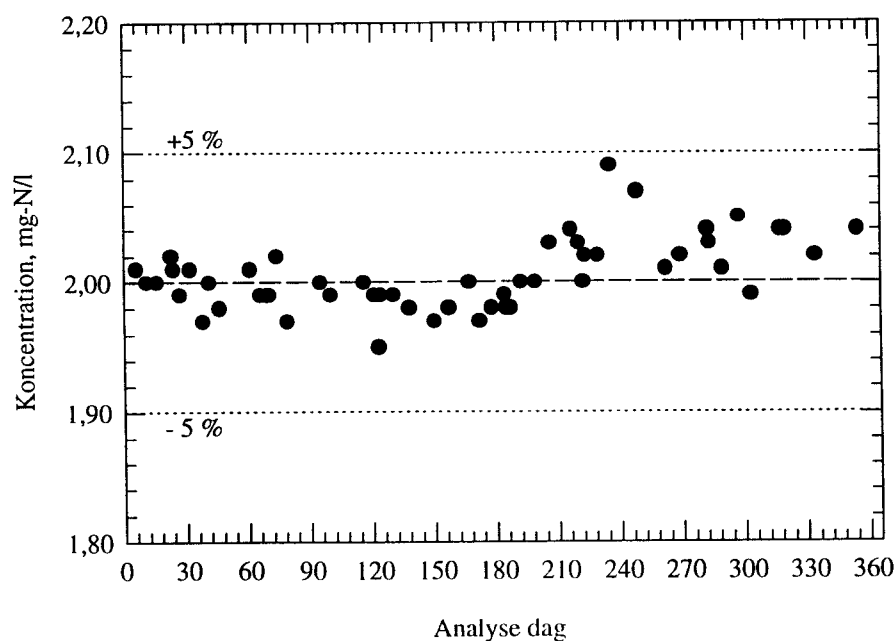
<i>Målestationer, stationsbesøg</i>	Ude på målestationerne tilses de enkelte prøvetagere jævnligt af stationspasserne. Usædvanligheder og eventuelle fejlkilder i forbindelse med prøverne (f.eks. fugleklatter eller dyr) eller prøvetagerne noteres, således at denne information kan benyttes ved den senere vurdering af resultaternes validitet og prøvetagernes funktion. Derudover inspicerer DMU målestationerne regelmæssigt for at sikre, at de såvidt muligt følger retningslinierne vedrørende målestationers placering udsendt af EMEP (EMEP 1996). Det checkes, at omgivelserne ikke skifter karakter, og at prøvetagerne fungerer og anvendes korrekt. Om nødvendigt flyttes prøvetagerne for at tage højde for omkringliggende træers vækst, idet træerne ikke må blive for høje i forhold til prøvetagerne. Filterpack og NO ₂ -opsamlere checkes og kalibreres ca. hver anden måned, og hvis fejl opstår udskiftes/reparerer prøvetagerne så hurtigt som muligt.
<i>Modtagelse af prøver</i>	Ved hjemkomst til DMU kontrolleres udseendet af filter- og nedbørsprøverne og eventuelle observationer registreres. For filterprøverne fra NO ₂ -opsamler og filterpack kontrolleres det, om luftstrømmen har været konstant, og om luftvolumet har den rigtige størrelse.
<i>Analyser</i>	Næste trin er kontrol af, at analyserne er korrekte, og at usikkerheden på data ikke er for stor. Dette gøres ved hjælp af blindprøver, kontrolprøver, gentagelser og samkøring af analyseresultater.
<i>Blindprøver</i>	Over 5 % af de analyserede prøver er blindprøver; d.v.s. prøver, der ligner de egentlige prøver; men som ikke er blevet eksponeret. Det primære mål med blindprøverne er at sikre, at prøverne ikke er blevet kontamineret ved forbehandling, under transporten eller i forbindelse med analyserne. For NO ₂ -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 (se afsnit 2.4.1 og 2.4.2). For nedbørsprøverne er det svært at konstruere en lignende blindprøve, og derfor anvendes laboratoriets ionbyttede vand, som blindprøve.
<i>Detektionsgrænse</i>	Resultaterne for blindprøverne benyttes endvidere til bestemmelse af detektionsgrænsen for prøvetagning inklusive analyse; d.v.s. grænsen mellem en sikker måling og en tilfældig kontaminering af prøverne. Detektionsgrænsen beregnes ud fra tre gange spredningen på resultaterne fra blindprøverne, undtagen for analyserne v.h.a. PIXE, hvor detektionsgrænsen bestemmes ud fra spektrets baggrund. De i 1995 bestemte detektionsgrænser for de forskellige prøver og analyser er opført i tabel 2.3.
<i>Kontrolprøver</i>	Målet med kontrolprøverne er at undgå ændringer i niveauet på resultaterne f.eks. som følge af fejl ved fremstilling af standarderne. Kontrolprøverne, som er prøver med kendte koncentrationer af de relevante forbindelser, fremstilles uafhængigt af standardprøverne, der benyttes til den daglige kalibrering af analyseudstyret. Kontrolprøverne udgør ligeledes over 5 % af det samlede antal analyser. Figur 2.5 viser resultater fra hele 1995 for analyse af en nitratkontrolprøve indeholdende 2 mg-N/l. Analyserne af de mange kontrolprøver viser, at der er tilfredsstillende reproducerbarhed fra dag til dag, og at der ikke er niveauforskydninger af analyserne i 1995.

Den observerede variation kan forklares udelukkende ved tilfældige fejl på fremstilling og analyse af kontrolprøverne.

Tabel 2.3 Detektionsgrænser for analyserne af de forskellige komponenter i nedbørs- og luftprøver. Detektionsgrænserne er beregnet som $3 \times$ standardafvigelsen på koncentrationerne i samtlige blindprøver for 1995. For nedbørsprøver anvendes vand som blindprøve, medens blindfiltre anvendes for luftprøverne (ca. 300 blindfiltre af hver type). Detektionsgrænserne for PIXE beregnes ud fra spektrets baggrund.

Stof	Metode ^A	Detektionsgrænser	
		Nedbørsprøver mg/l	Luftprøver $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Kvælstofdioxid, $\text{NO}_2\text{-N}$	SFA		0,06
Ammonium, $\text{NH}_4^+\text{-N}$	SFA	0,02	0,05
Ammoniak, $\text{NH}_3\text{-N}$	SFA		0,04
Nitrat, $\text{NO}_3^-\text{-N}$	IC	0,04	
Nitrat, $\text{NO}_3^-\text{-N}$	SFA		0,05
Salpetersyre, $\text{HNO}_3\text{-N}$	IC		0,02
Sulfat, $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$	IC	0,02	
Svovldioxid, $\text{SO}_2\text{-S}$	IC		0,04
Klorid, Cl^-	IC	0,14	
Natrium, Na^+	AAS	0,05	
Magnesium, Mg^{2+}	AAS	0,05	
Kalium, K^+	AAS	0,05	
Kalcium, Ca^{2+}	AAS	0,05	
Brintioner, H^+	pH		
Fosfat, PO_4^{3-}	SFA	0,01	
Grundstoffer	PIXE		0,0001-0,1

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



Figur 2.5 Resultater fra 1995 for analyse af kontrolprøver for nitrat indeholdende 2 mg-N/l.

Gentagelser

Omkring 5 % af de analyserede prøver er egentlige nedbørs- eller filterprøver, som gentages for at sikre en god reproducerbarhed på analyserne. Generelt må resultaterne for de gentagne analyser ikke afvige med mere end 5 %, dog tillades en større afvigelse for resultater tæt på detektionsgrænsen; op til 10 %.

Analyser

Som beskrevet i detaljer nedenfor checkes analyseresultaterne for nedbørs- og filterprøverne ved at sammenligne resultater opnået for andre komponenter og/eller fra andre målestationer. For nedbørsprøver undersøges dels indholdet af fosfat i prøverne og dels ionbalancen (balancen mellem de målte værdier af positive- og negative ladninger). For filterprøverne sammenholdes bl.a. indholdet af svovl fra de enkelte stationer.

Fosfat, organisk forurening

Fosfatindholdet er en god indikator for en eventuel forurening af bulk-opsamlet nedbør med organisk materiale f.eks. fugleklatte. Denne type forurening giver, udover for høje fosfatværdier, også for høje værdier af pH, kalium og ammonium (Asman 1982); derfor udføres analyse for fosfat på samtlige nedbørsprøver (se afsnit 2.3). Analysen er kun semikvantitativ, idet det er svært at konservere prøverne til bevaring af fosfat uden at forstyrre analyserne af de øvrige komponenter. Hvis fosfatkoncentrationen er større end ca. 100 µg-P/l, sammenholdes oplysninger om prøvens udseende ved modtagelsen med observationerne i opsamlingsperioden. Ved indikation af forurening kasseres værdierne af pH, kalium og ammonium. Da resultaterne af analyserne primært anvendes til estimering af deposition, er det valgt at bibeholde værdierne for de øvrige komponenter, der ikke synes berørt af forureningen.

Ionbalance

Med de udførte analyser bliver hovedvægten af ionerne i nedbørsprøverne bestemt. Derfor skal måleresultaterne give en samlet mængde positive ladninger (der skal tages hensyn til, at nogle ioner har mere end én ladning), som inden for usikkerhedsgrænserne, er lige så stort som den samlede mængde negative ladninger; d.v.s. der skal være ionbalance. Ionbalancen for de enkelte prøver benyttes derfor til at vurdere om en eller flere analyser er gået galt. Kriteriet for accept af analyserne er, at der ikke må være mere end 20 % forskel mellem summen af positive ladninger og summen af negative ladninger. Ydermere vurderes de numeriske forskelle mellem antallet af positive- og negative ladninger, som et mål for prøvens indhold af ioner, der ikke er blevet målt. Den numeriske forskel må ikke være større end 0.11 meq/liter (eq. = ækvivalenter d.v.s. mol ladninger).

Sammenligning mellem målestationer, svovl

For filterprøverne sammenlignes den observerede svovlmængde på de forskellige målestationer. Luftens indhold af svovl forventes at være korreleret mellem stationerne, idet svovl hovedsageligt er transporteret til Danmark langvejs fra (Kemp 1996), og dermed kun har ringe geografisk variation. Sammenligningen af resultaterne for de enkelte stationer kan derfor give et fingerpeg om kvaliteten af opsamlingerne. Endvidere vurderes forholdet mellem de enkelte komponenter inden for samme dag.

Endelig checkes alle måleresultaterne igennem efter overførsel til databasen. Rimeligheden af måleresultaterne undersøges f.eks. for de prøver, som har koncentrationer, der afviger meget fra det øvrige billede (de såkaldte out-liers). Analyser, som på et af trinene i kvalitetskontrollen vurderes til at kunne være fejlbehæftede, gentages (hvis mere prøve haves) og om nødvendigt kasseres analyseresultatet. Ligeledes gælder det for selve prøvetagningen, at det for prøver, som eventuelt kan være fejlbehæftet, vurderes om prøven kan accepteres på trods af fejlen eller om prøven skal kasseres.

2.6 Interkalibrering

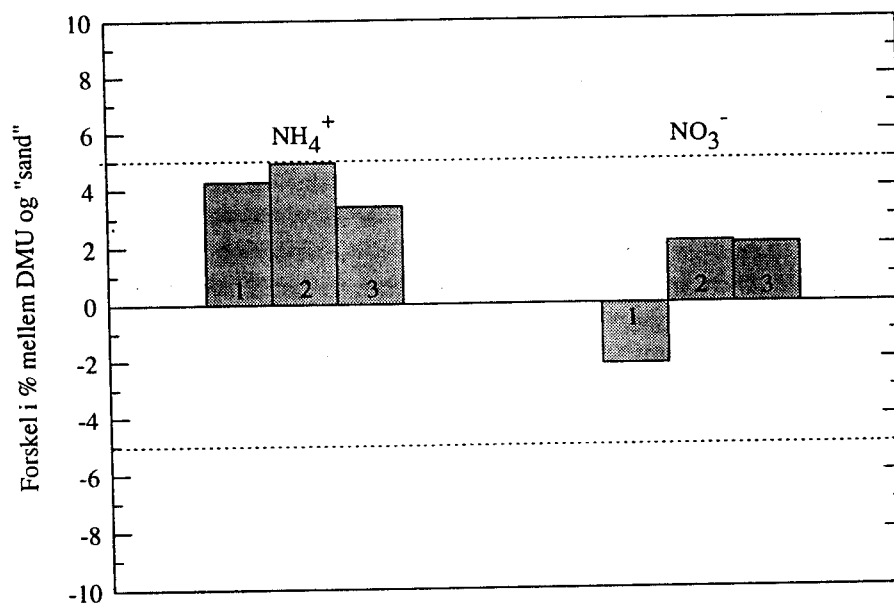
Udover det allerede beskrevne arbejde med kvalitetssikring af måleresultaterne deltager DMU i interkalibreringer af såvel prøvetagere som af analyser. Disse organiseres i forbindelse med internationale monitoringsprogrammer. Målet er at sikre konsistens i resultaterne, således at observerede koncentrationsforskelle ikke blot skyldes niveauforskelle i prøvetagning og analyser udført af de forskellige laboratorier. I 1995 deltog DMU i to interkalibreringer af analysemetoder, men da der ikke blev gennemført interkalibreringer af prøveopsamlere har det ikke været muligt at teste disse. Interkalibrering af analysemetoder blev dels organiseret af World Meteorological Organisation (WMO) og dels afholdt i forbindelse med Det Europæiske Monitorings og Evalueringsprogram (EMEP). I det følgende præsenteres resultaterne for de relevante kvælstofforbindelser fra de to interkalibreringer af analysemetoder.

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 for ammonium og nitrat er opført i tabel 2.4 sammen med de "sande" vær-

Tabel 2.4 Resultater fra deltagelse i WMO's interkalibrering i 1995. 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 på DMU. 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	0,117	0,122	0,140	0,137
Prøve 2	0,831	0,872	2,118	2,163
Prøve 3	0,472	0,488	1,789	1,826

dier opgivet af WMO. Figur 2.6 viser forskellen mellem koncentrationerne bestemt på DMU og de "sande" værdier opgivet af WMO. Forskellene ligger på under $\pm 5\%$, hvilket er tilfredsstillende.



Figur 2.6 Resultater fra WMO-interkalibreringen i 1995. 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 2.4).

EMEP interkalibrering

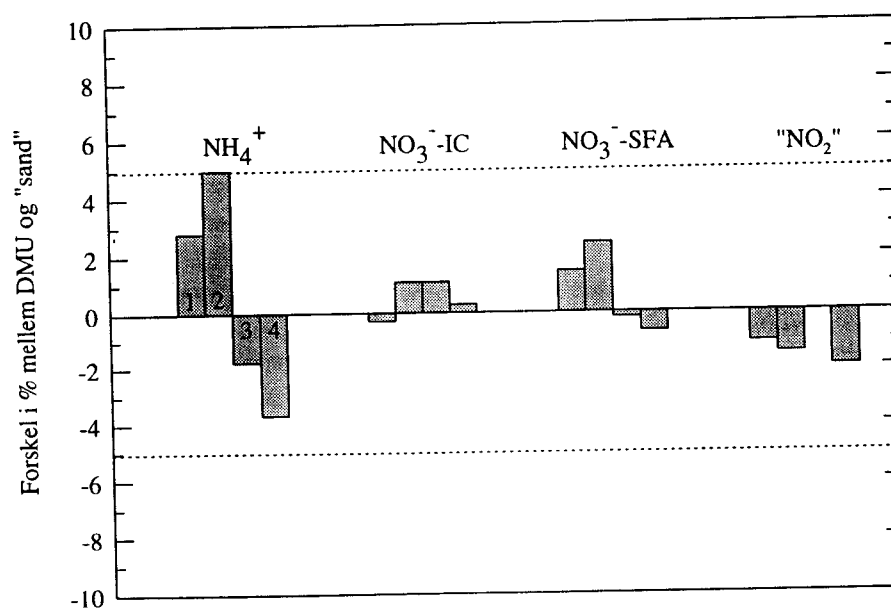
EMEP's interkalibrering af analysemetoder ledes af programmets Chemical Coordinating Center (CCC) ved NILU, som hvert år udsender syntetiske prøver til analyse på de deltagende laboratorier. I 1995 udsendtes fire syntetiske nedbørsprøver, som på DMU analyseredes for nitrat, klorid, sulfat, ammonium, natrium, kalium, calcium, magnesium og pH. Derudover udsendtes fire syntetiske kvælstofopløsninger, som analyseredes for nitrit (for kontrol af analyse i forbindelse med NO_2 -opsamler). Tabel 2.5 og 2.6 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 2.7 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 $\pm 5\%$ for alle resultaterne, hvilket af EMEP selv vurderes som absolut tilfredsstillende. De øvrige resultater fra interkalibreringen er opgivet i Hanssen og Skjelmoen (1996).

Tabel 2.5 Resultater fra deltagelse i EMEP's interkalibrering i 1995 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 af prøverne på DMU. Bemærk at prøverne har været analyseret for nitrat både v.h.a. af ionchromatografi (IC) og segmented flow analysis (SFA). IC og SFA anvendes til nedbørsprøverne og ekstrakterne fra NO₂-opsamlerne henholdsvis.

Syntetiske prøver	NH ₄ ⁺ , mg N/l		"sand"	NO ₃ ⁻ , mg N/l	
	"sand"	DMU		DMU, IC	DMU, SFA
Prøve 1	0,281	0,258	0,345	0,344	0,350
Prøve 2	0,201	0,189	0,283	0,286	0,290
Prøve 3	0,441	0,433	0,541	0,547	0,540
Prøve 4	0,561	0,540	0,607	0,609	0,603

Tabel 2.6 Resultater fra deltagelse i EMEP's interkalibrering i 1995 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.

Syntetiske NO ₂ -prøver	NO ₂ , mg N/l	
	"sand"	DMU
Prøve 1	0,609	0,602
Prøve 2	1,015	1,000
Prøve 3	0,541	0,541
Prøve 4	0,948	0,929



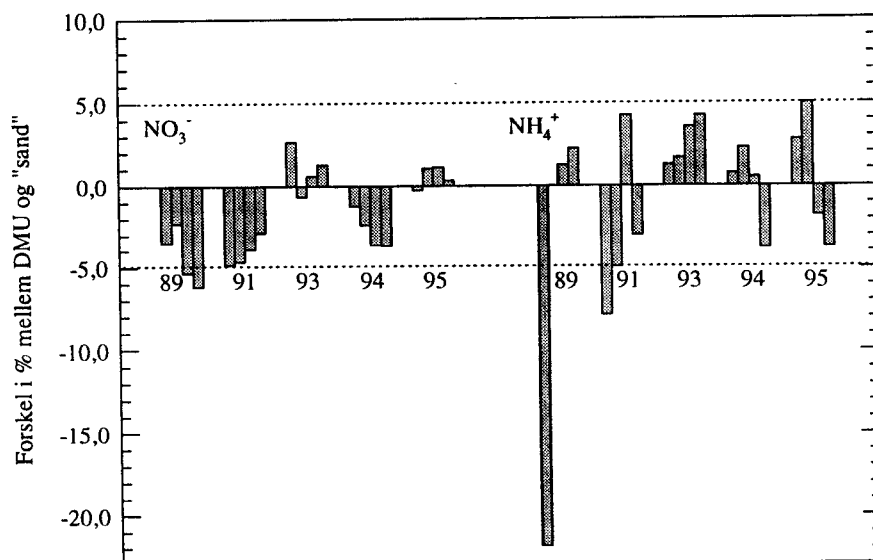
Figur 2.7 Resultater fra deltagelse i EMEP's interkalibrering i 1995. Figuren viser forskel i % mellem værdierne målt på DMU og opgivet af EMEP (lig "sand") for koncentrationerne af ammonium og nitrat i de syntetiske nedbørsprøver og af kvælstof i de syntetiske kvælstofopløsninger (repræsenterer kontrolprøver for NO₂-opsamleren og er derfor mærket med "NO₂"). Søjlerne repræsenterer resultaterne fra prøve 1, 2, 3, og 4, som angivet for den første gruppe af søjler. Resultater fra analyse af nitrat med både ionchromatografi (IC) og med segmented flow analysis (SFA) vises.

Samlet vurdering

Alt i alt betragtes resultaterne for kvælstofforbindelserne fra de to interkalibrering i 1995, som værende yderst tilfredsstillende. For både ammonium og nitrat er forskellen mellem de på DMU målte koncentrationer og de "sande" koncentrationer mindre end $\pm 5\%$, samtidig med at analyserne gav både for høje og for lave koncentrationer set i forhold til de "sande" koncentrationer. Derfor kan afvigelserne mellem resultaterne opnået på DMU og de "sande" koncentrationer forklares udelukkende ved de tilfældige fejl, som analyser altid er behæftet med. Eventuelle systematiske fejl er derfor ubetydelige for analyserne af ammonium v.h.a. SFA og nitrat målt v.h.a. ionkromatografi og SFA. For de syntetiske kvælstofopløsninger ses dog en systematisk underbestemmelse af koncentrationerne, hvilket kan indikere en systematisk fejl i forbindelse med analyserne for kvælstofdioxid. Forskellene er dog fortsat små; d.v.s. største afvigelse er på -2.5% .

Interkalibreringer fra 1988 til 1995

Da hovedrapporten præsenterer data for den tidlige udvikling af koncentration og deposition af kvælstofforbindelser præsenteres resultaterne fra DMU's deltagelse i EMEP-interkalibreringer fra de sidste syv år i figur 2.8 (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 $\pm 5\%$. For ammoniak er resultaterne for 1989 ikke tilfredsstillende, men analysekvaliteten er siden blevet forbedret, således at resultaterne for 1991 ligger inden for $\pm 10\%$ og for de sidste tre år indenfor $\pm 5\%$.



Figur 2.8 Resultaterne for ammonium og nitrat fra DMU's deltagelse i EMEP-interkalibreringer fra 1989 til 1995. De fire søjler for hvert år repræsenterer resultatet for hver sine syntetiske nedbørsprøve.

2.7 Vurdering af usikkerhed på monitoringsdata

Usikkerhed på analyser

Usikkerheden på monitoringsdata stammer primært fra opsamlingen af luft- og nedbørsprøverne, mens usikkerheden ved laboratorieanalyserne er små i sammenligning hermed. Generelt gælder for de i rapporten omtalte analyser at reproducerbarheden er god; d.v.s. den tilfældige usikkerhed er mindre end $\pm 5\%$. Nøjagtigheden på analyserne vurderes ud fra interkalibreringerne. I 1995 havde analyserne af ammonium og nitrat i nedbør og i de vandige ekstrakter en tilfredsstillende nøjagtighed, idet de systematiske fejl var ubetydelige; mindre end $\pm 1\%$. Analyserne af kvælstofdioxid absorberet på glasfilter kan have lidt større systematiske fejlkilder, idet disse estimeres til at være op til $\pm 2,5\%$. Alt i alt kan usikkerhederne på kvælstofanalyserne lades ude af betragtning ved vurdering af monitoringsresultaterne for 1995.

Våddeposition, systematiske fejlkilder

Usikkerheden ved bestemmelsen af våddepositionen er estimeret til hovedsageligt at komme fra turbulens omkring bulk-opsamlerne, tørdeposition til bulkopsamleren og tilfældige fejl i forbindelse med opsamlingen. Turbulensen omkring selve bulk-opsamleren vil give en underestimering af den egentlige regnmængde. Fejlen stiger ved stigende vind, idet turbulensen øges ved øgende vindhastighed. Allerup og Madsen (1979) undersøgte denne effekt og estimerede, at regnmængden vil være underestimeret med 10-15 % for bulkopsamlere placeret i 2 meters højde og derover. I dette måleprogram er de fleste bulkopsamlere placeret i ca. 0,5 meters højde eller i ca. 1,2 meters højde, og det estimeres derfor, at regnmængden underestimeres med op til 10 %, som følge af turbulens. Bulkopsamlerne på skovstationerne er placeret væsentligt højere, men skoven beskytter dem mod vinden, og det estimeres derfor at usikkerheden ligeledes er under 10 % (Hovmand, Kemp 1996). Tørdepositionen til bulkopsamlerne er undersøgt af Grundahl og Hansen (1990) v.h.a. "wet-only"-opsamlere, hvor tørdeposition kan adskilles fra våddeposition. Grundahl og Hansen estimerede, at depositionen af ammonium og nitrat kan være op til 30 % for høj, som følge af tørdeposition. Udover disse systematiske fejl vil der være mulighed for deposition af vandopløselige organiske nitrater, som ved analysen vil blive bestemt som uorganisk nitrat. Nielsen et al. (1996) har estimeret, at 30 % af gasfasens indhold af kvælstof kan bestå af organisk nitrat. Det er endnu ikke klarlagt, hvor stor en del af disse, som våddeponeres.

Tilfældige fejl

Udover de systematiske fejl vil der også være tilfældige fejl på de opsamlede regnmængder og på nedbørsprøvernes indhold. Ud fra resultater fra skovstationerne ved Ulborg og Frederiksborg estimeres det, at de tilfældige fejl ligger på $\pm 10-14\%$ (Hovmand, Kemp 1996). Dette estimat er baseret på parallel-opsamling med op til fire bulkopsamlere og vurderet ud fra resultaterne fra våddeposition af sulfat. Det inkluderer derfor også usikkerheden på analysen.

Samlet usikkerhed på våddeposition

Et konservativt estimat på den samlede usikkerhed på bestemmelse af våddeposition af ammonium og nitrat er, at usikkerheden maksimalt kan være overestimeret med op til 45 %. Oftest vil usikkerheden dog være lavere, idet fejl som følge af turbulens omkring bulk-

opsamlerne og fejl som følge af tørdeposition til bulk-opsamlerne ii nogen grad vil udligne hinanden.

Fejlkilder ved filterpack-metoden, "sum-nitrat"

Usikkerheden på bestemmelse af luftens kvælstofforbindelser v.h.a. filterpack-metoden opstår primært som følge af filterpack-metodens problemer med at adskille de forskellige komponenter. Filterpack-metoden vil som allerede nævnt give en betydelig underestimering af salpetersyre koncentrationerne (Andersen, Hilbert 1993). Derfor bestemmes kun sum-nitrat i denne sammenhæng, idet de systematiske fejlkilder ved bestemmelse af summen af salpetersyre og partikelbundet nitrat er få. Sum-nitrat vil dog inkludere eventuelle organiske nitrater, idet den uorganiske og organiske nitrat ikke kan separeres ved analysen.

Ammoniak og ammonium

Bestemmelse af ammoniak og partikelbundet ammonium med filterpack-metoden vil give usikkerheder i forbindelse med adskillelsen mellem de to forbindelser. Andersen og Hovmand (1994) har undersøgt problemet ved, at sammenligne filterpack-metoden med denuder-metoden, som giver en bedre adskillelse mellem gas- og partikel-fase. Undersøgelsen viste god overensstemmelse mellem de to metoder for summen af ammoniak og ammonium, hvilket indikerer ubetydelige systematiske fejl på denne størrelse; d.v.s. her estimeret til mindre end $\pm 10\%$. Derimod afhang filterpack'ens evne til at adskille ammoniak og ammonium af forholdene på målestationerne. På målestationerne ved Tange, Ulborg og på Anholt observeredes rimelig sammenhæng mellem de to metoders resultater for ammonium, mens filterpack-metoden i forhold til denuder-metoden gav en klar underestimering af luftens indhold af ammonium ved målestationen ved Lindet. For ammoniak observeredes god overensstemmelse mellem de to metoder ved Tange, mens der ved Ulborg og på Anholt observeredes en underestimering, og ved Lindet en overestimering, når filterpack-metoden vurderes i forhold til denuder-metoden. Forklaringen på forskellen mellem filterpack'ens evne til at adskille ammoniak og ammonium skal formentligt findes i de lokale forhold omkring målestationerne og de meteorologiske forhold under opsamlingerne (Andersen, Hovmand 1994). Underestimeringen af ammonium og overestimeringen af ammoniak på målestationen ved Lindet skyldes sandsynligvis afgangning af ammoniak fra partikelfiltret grundet de høje temperaturer under den pågældende målekampagne. Underestimeringen af ammoniak på Anholt og ved Ulborg kan derimod bedst forklares med den tætte beliggenhed på havområder, idet partiklerne herfra indeholder ringe mængder ammonium. Der vil derfor være mulighed for afsætning af en del ammoniak på partikelfiltret, som i filterpack'en er placeret før det filter, der opsamler ammoniak (Andersen, Hovmand 1994). Undersøgelsen illustrerer, at det ikke er muligt at give et entydigt bud på filterpack-metodens evne til at adskille ammoniak og partikelbundet ammonium, men at man må vurdere usikkerheden på resultaterne fra målestation til målestation og for årstid til årstid.

Reproducerbarhed af filterpack-målingerne

De tilfældige usikkerheder på filterpack-metoden ligger på 10-20 % for ammoniak og ammonium (Andersen, Hovmand 1994) og estimeres til at ligge på samme niveau for målingerne af sum-nitrat.

Kvælstofdioxid

For opsamling af kvælstofdioxid er de systematiske fejl få og disse estimeres til at ligge på 10-20 %. Reproducerbarheden af målingerne er estimeret til at ligge på samme niveau som for filterpack-målingerne. De tilfældige fejl estimeres derfor til $\pm 10-20$ %. Dermed estimeres den samlede usikkerhed på kvælstofdioxid målingerne til $\pm 20-40$ %.

Tørdeposition

Endelig beregnes tørdepositionen som en kombination af målinger af luftens indhold af de forskellige kvælstofforbindelser og modelberegninger. Usikkerheden på tørdepositionen stammer derfor dels fra usikkerheden på målingerne (se ovenfor), dels fra usikkerheden i forbindelse med beregningerne, hvor navnlig tørdepositionshastighederne er behæftet med stor usikkerhed; formodentligt op mod 40-50 % for ammoniak og for partikler op mod en faktor 10, idet størrelsesfordelingen på partiklerne ikke kendes (ved beregningerne antages alle partikler at have en diameter på 1 μm). Vigtigt er det imidlertid også, at målingerne ikke altid giver nøjagtig information om f.eks. forholdet mellem gasformig ammoniak og partikelbundet ammonium. Dette kan give store usikkerheder på beregning af tørdepositionen af de to forbindelser, idet forskellen på tørdepositionshastighederne er ca. en faktor 8 over hav og ca. en faktor 20 over land.

Referencer

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

Andersen, H.V., Hilbert, G. 1993: Measurements of $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ and $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ by denuder and filterpack.. Roskilde : National Environmental Research Institute. 67 pp. - NERI Technical Report No. 73.

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. 1982: Influence and Prevention of Bird droppings in Precipitation Chemistry Experiments. Water, Air and Soil Pollution. 17 : 415-420.

EMEP 1996: EMEP manual for sampling and chemical analysis. Kjeller : Chemical Co-ordination Centre of EMEP, Norwegian Institute of Air Research. - EMEP/CCC-Report 1/95

Fuglsang, K. 1986: A Filter Pack for Determination of total Ammonia, total Nitrate, Sulphur Dioxide and Sulfate in the Atmosphere. Roskilde : National Agency of Environmental Protection. Air Pollution Laboratory. 30 pp. - MST Luft A-103.

Grundahl, L., Hansen, J.G. 1990: Atmosfærisk nedfald af nærings-salte i Danmark.. København : Miljøstyrelsen. 69 s. - NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, nr A6

Hanssen, J.E., Skjelmoen, J.E. 1996: The Fifteenth Intercomparison of Analytical Methods within EMEP. Kjeller : Chemical Co-ordination Centre of EMEP, Norwegian Institute of Air Research. 72 pp. - EMEP/CCC-Report 2/96.

Hovmand, M.F., Kemp, K. 1996: Downward trends of sulphur deposition to danish spruce forest. Atmospheric Environment. 30(17): 2989-2999.

Kemp, K. 1996: Long term aerosol measurements. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 109(110): 530-535.

Skov, H., Ellermann, T., Hertel, O., Manscher, O.H., Frohn, L.M. 1996: Atmosfærisk deposition af kvælstof. Vandmiljøplanens Overvågningsrapport, 1995. Hovedrapport. Roskilde : Danmarks Miljøundersøgelser. 83 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 173.

3 Beregninger med ACDEP-modellen

Dette appendix giver en beskrivelse af ACDEP-modellen (Atmospheric Chemistry and Deposition), som anvendes til beregning af kvælstofdeposition til danske havområder, idet modelberegninger er et vigtigt værktøj til estimering af depositionen af atmosfærens kemiske forbindelser. Dette gælder især de geografiske områder, som af praktiske årsager er svære at dække v.h.a. målestationer. Gennemgangen af modellen er kortfattet, og bygger i store træk på beskrivelsen givet i Asman et al. (1994a). Henvisninger til uddybende rapporter og artikler kan findes i de enkelte afsnit.

3.1 Introduktion

Udvikling af ACDEP

ACDEP-modellen blev oprindeligt udviklet i forbindelse med Miljøstyrelsens Havmiljøforskningsprogram Hav90 med henblik på beregning af kvælstofdeposition til hav. Arbejdet mundede ud i en kortlægning af kvælstofdepositionen til Kattegat for 1990 opgjort i et net af gitterfelter på 45 km x 45 km (Asman et al. 1994a; Asman et al. 1995). Modellen er efterfølgende blevet trinvis introduceret i arbejdet med atmosfæredelen af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram. I rapporterne for 1992 og 1993 (Hovmand et al. 1993; Skov et al. 1994) blev et modul fra modellen anvendt til beregning af tørdepositions-hastigheder på baggrund af de aktuelle meteorologiske forhold. Tørdepositions-hastighederne blev så anvendt til at beregne tørdepositionen af kvælstof til hav ud fra observerede luftkoncentrationer fra målestationerne. Ved ekstrapolation af de beregnede tørdepositioner for målestationerne og de målte våddepositioner fra de samme stationer blev den samlede kvælstofdeposition til De Indre Danske Farvande estimeret. Ved rapporteringen for 1994 (Skov et al. 1995) blev der med selve ACDEP-modellen foretaget en kortlægning af kvælstofdepositionen til alle De Indre Danske Farvande, men beregningerne blev foretaget p.b.a. emissionsdata fra 1990, idet emissions-databasen endnu ikke var blevet opdateret.

Fjorde som tema i 1995

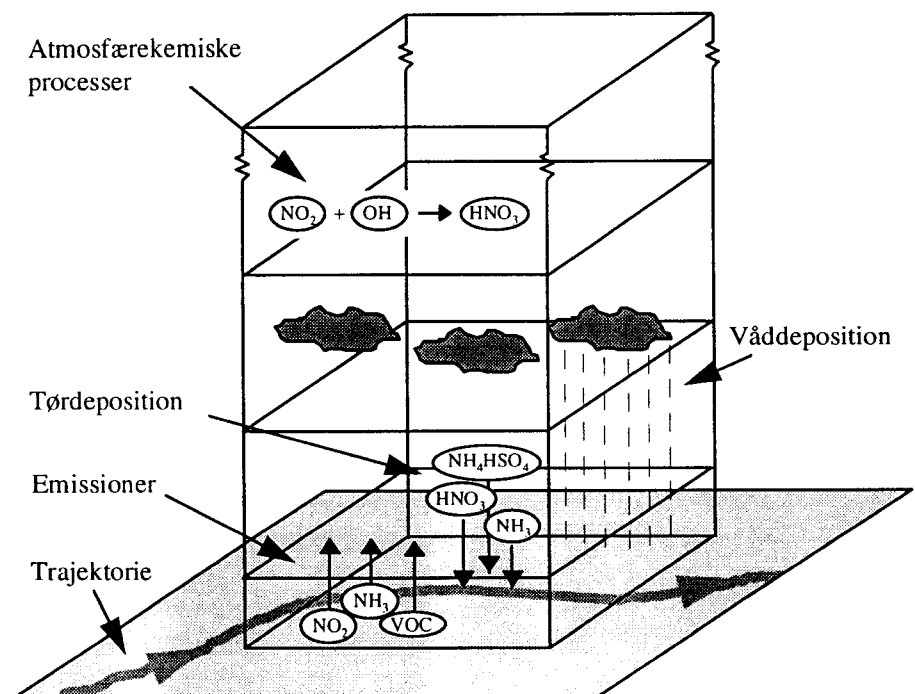
Ved rapporteringen for 1995 er ACDEP-modellen ligeledes blevet anvendt til to typer af beregninger. For det første er modellen blevet anvendt til at beregne tørdepositionen af kvælstofforbindelserne for de enkelte målestationer (resultater herfra præsenteres i Skov et al. 1996, kapitel 2). Hertil anvendes kun tørdepositionsmodul (se afsnit 3.8), samt de målte luftkoncentrationer fra målestationerne og meteorologiske observationer fra Sprogø. For det andet er modellen blevet anvendt til de langt mere omfattende beregninger af atmosfærens indhold af de forskellige kemiske forbindelser og tør- og våddepositionen af disse til havoverfladen (resultater herfra præsenteres i Skov et al. 1996, kapitel 3). Da de danske fjordsystemer er blevet tema for arbejdet i Vandmiljøplanens Overvågningsprogram i 1995 omfatter disse beregninger ikke alene de danske hovedfarvande, men inkluderer også danske fjorde, vige og bugter. Endvidere er der foretaget beregninger for årene 1989-95, med henblik på at studere udviklingstendenser i denne periode. Til disse beregninger anvendes

emissionsdata, som er opdateret for de enkelte beregningsår. Den nærmere fremgangsmåde ved disse beregninger fremgår af de kommende afsnit.

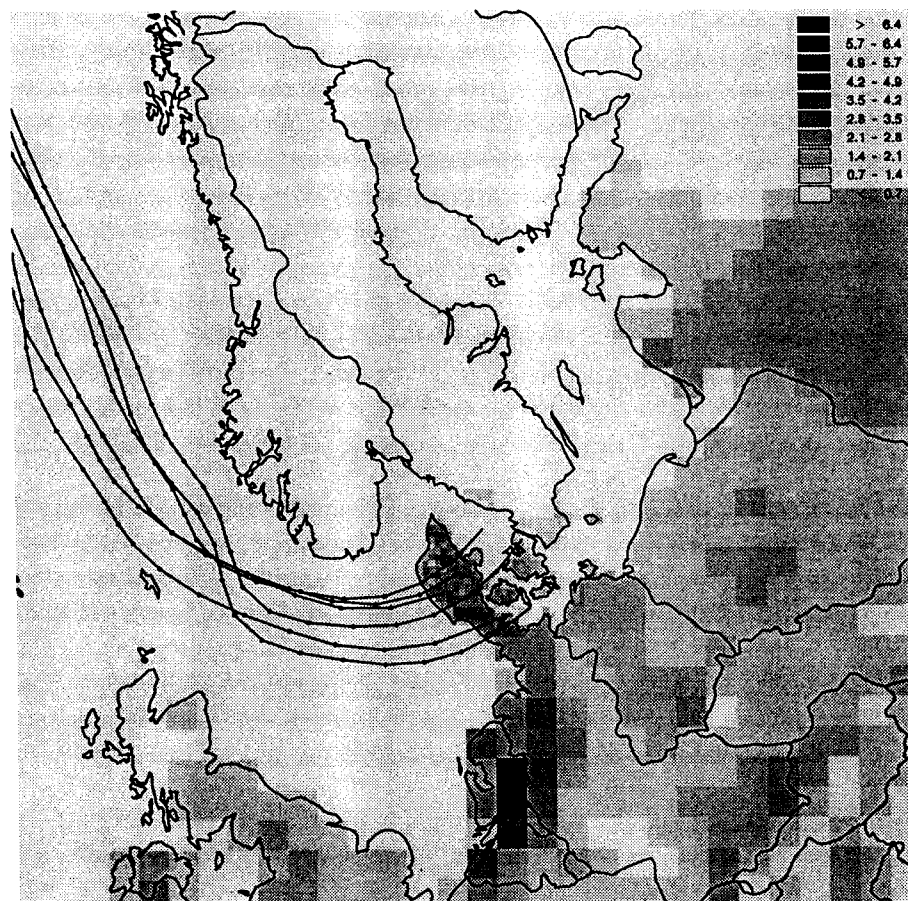
3.2 Opbygning af ACDEP-modellen

Trajektoriemodel

ACDEP-modellen er en trajektoriemodel, hvor koncentration og deposition af de forskellige kemiske forbindelser beregnes på basis af fire døgns transport af luftpakker frem til et net af receptorpunkter; også kaldet beregningsnettet (udddybes i afsnit 3.3). Receptorpunkterne repræsenterer det beregningsområde, hvortil koncentration og deposition af de forskellige kemiske forbindelser ønskes beregnet. Transportvejen, en såkaldt trajektorie, beregnes baglæns på basis af oplysninger om vindhastighed og vindretning (afsnit 3.6 og 3.11); d.v.s. fra et givet receptorpunkt til en given ankomsttid beregnes bagud til der, hvor luftpakken startede fire døgn tidligere. Herefter tildeles luftpakkerne nogle faste begyndelseskoncentrationer af de forskellige kemiske forbindelser (afsnit 3.10) og luftpakkerne transporteres forlæns fra startpunktet frem til receptorpunktet via den beregnede trajektorie. Under transporten modtager luftpakken emissioner fra de kilder som passeres (afsnit 3.4), og de enkelte kemiske forbindelser omdannes via kemiske reaktioner (afsnit 3.5), spredes i vertikal retning (afsnit 3.7), og fjernes fra luftpakken ved tør- og våddeposition (se figur 3.1 og 3.2; afsnit 3.8 og 3.9).



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



Figur 3.2 Eksempel på trajektorier beregnet med ACDEP-modellen. Bemærk, at figuren kun viser et udsnit af modelområdet og kun de sidste 44 timer af trajektorierne. Trajektorierne, som i dette tilfælde starter over Norske Havet, er beregnet for de 6 hovedstationer (Anholt, Tange, Ulborg, Lindet, Frederiksborg og Keldsnor) med ankomsttidspunkt ved midnat 1. januar 1995. Prikkerne på trajektorierne angiver luftpakkernes position for hver anden time. Endvidere vises den årlige ammoniakemission i ton N/km^2 for 1995. For Danmark angives emissionen i et net af gitterfelter på $15 km \times 15 km$, mens emissionen for det øvrige Europa angives i gitterfelter på $150 km \times 150 km$. Figurens drejning skyldes, at beregningerne foretages i EMEP's koordinatsystem.

Modelområdet

I de her anvendte versioner af modellen indbefatter beregningsområdet med receptorpunkter Danmark og de tilhørende farvande. Vertikalt dækker modellen de nederste to kilometer af atmosfæren, hvilket er almindeligt anvendt ved beregning af luftforurening på regional skala (f.eks. EMEP-modellen, Sandnes 1993). Selve beregningsområdet med receptorpunkter udgør dog kun en lille del af modellens område, idet luftforureningen ikke alene afhænger af udslip fra danske kilder, men ofte i lige så høj grad af den forurening, som bliver transporteret til Danmark med vinden. Derfor beregnes de sidste fire døgn transport af luft frem til Danmark v.h.a. trajektorierne. Da disse ofte kan være flere tusind kilometer lange, er det samlede område langt større end selve beregningsområdet med receptorpunkter. Det samlede område for modellen dækker derfor ca. $5.000 km \times 5.000 km$ og inkluderer hele Europa. For området uden for beregningsområdet med receptorpunkter beregnes dog kun

trajektorier og ændringer i luftpakkernes indhold. Tidsopløsningen for trajektorierne er på seks timer og der beregnes derfor trajektorier med ankomsttidspunkt kl. 0.00, 6.00, 12.00 og 18.00 GMT for hvert eneste receptorpunkt for hele den valgte beregningsperiode, hvilket resulterer i beregning af ca. 300.000 trajektorier pr. beregningsår. De beregnede koncentrationer og depositioner er øjebliksværdier beregnet ved luftpakkernes ankomst til receptorpunkterne. For at estimere niveauer og depositioner er der interpoleret lineært mellem øjebliksværdierne.

*Input-data og øvrige
fysisk-kemiske parametre*

Modelberegningerne baseres på emissionsopgørelser og meteorologiske data fra Det Europæiske Monitorings og Evaluerings Program (EMEP) (se afsnit 3.4 og 3.11). Disse data, som dækker hele modelområdet og de aktuelle beregningsår, er stillet til rådighed af Sophia Mylona og Helge Styve ved EMEP's Meteorological Synthesizing Centre-West (MSC-W) ved Det Norske Meteorologiske Institut (DNMI). Tidsopløsningen på de meteorologiske data er på seks timer, hvilket begrænser beregningerne af trajektorierne til den ovenfor nævnte tidsopløsning. Foruden disse input-data anvendes en lang række forskellige parametre, der indgår i parametriseringen af de fysiske og kemiske processer i modellen. Dette gælder f.eks. hastighedskonstanter for de kemiske reaktioner og depositionshastigheder (se afsnit 3.5 og 3.8).

3.3 Beregningsnet og vertikal lagdeling

*Gitterfelter på 30 km x 30
km*

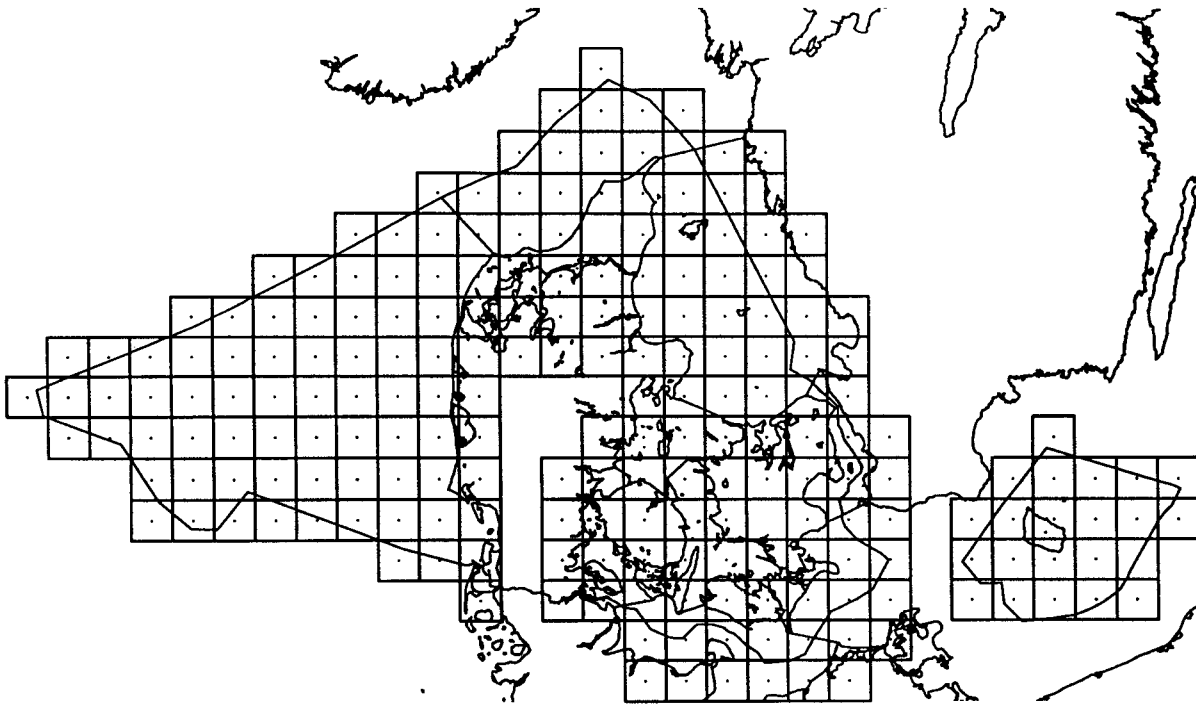
Til brug for beregningerne i forbindelse med Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram er der udlagt et net af gitterfelter på 30 km x 30 km over hele Danmark og omkringliggende områder (se figur 3.3). For at kunne opdele beregningsnettet i forhold til de enkelte farvande er koordinater for disse anskaffet i GIS-format (Geografisk Informations System) fra Danmarks Geologiske Undersøgelser (DGU). Ved hjælp af GIS-systemet er det ligeledes for hvert gitter kortlagt, hvor stor en del af feltet, der tilhører de enkelte farvande.

Fjorde, vige og bugter

For fjorde, vige og bugter var GIS-data ikke til rådighed. For disse farvande er en manuel kortaflæsning blevet foretaget for at fastlægge, hvor stor en del af de enkelte felter, der ligger i hvilken fjord, vig eller bugt. Aflæsningen er afstemt med de af amterne opgivne overfladearealer.

To versioner

Udover den horisontale opdeling er ACDEP-modellen opdelt i en række lag i den vertikale retning. Årsagen hertil er, at en beskrivelse af depositionen af atmosfærens kemiske forbindelser kræver beregning af den vertikale fordeling af de kemiske forbindelser. Ved beregningerne præsenteret i Skov et al. (1996) anvendes to modelversioner med forskelligt antal lag i den vertikale retning: en 2-lags- og en 10-lags-version (se figur 3.4), hvor 10-lags-versionen er den oprindelige udgave af modellen. Baggrunden for at anvende to-lags-versionen er dels et ønske om at spare regnetid og dels, at en følsomhedsanalyse har vist, at modellens resultater for kvælstofdepositionen til de åbne danske farvande kun er lidt følsomme over for modellens vertikale opløsning (Hertel et al. 1996). Årsagen hertil er,



Figur 3.3 Det anvendte beregningsnet i 30 km x 30 km for de danske farvande. Prikkerne angiver receptorpunkterne. Farvandsgrænserne for de danske hovedfarvande er ligeledes angivet. Koordinater for beregningsnettet samt information om hvilket farvand de enkelte felter tilhører er trukket ud fra GIS-systemet ArcInfo af Henning Steen Hansen ved DMU's systemanalyseafdeling.

at havområderne generelt ligger langt fra emissionsområderne og at de kemiske forbindelser derfor er fuldt opblandede i grænselaget. For at spare regnetid beregnes depositionen til farvandene med 2-lags-versionen af modellen (163 beregningsfelter), mens beregninger til fjorde, vige og bugter foretages med 10-lags-versionen (49 beregningsfelter), idet disse områder ligger tættere på emissionsområderne. Den samlede regnetid på en SUN Sparc-station Ultra 1 er trods denne besparelse forsat mere end en uge per beregningsår, når alle input-data er tilrettelagt.

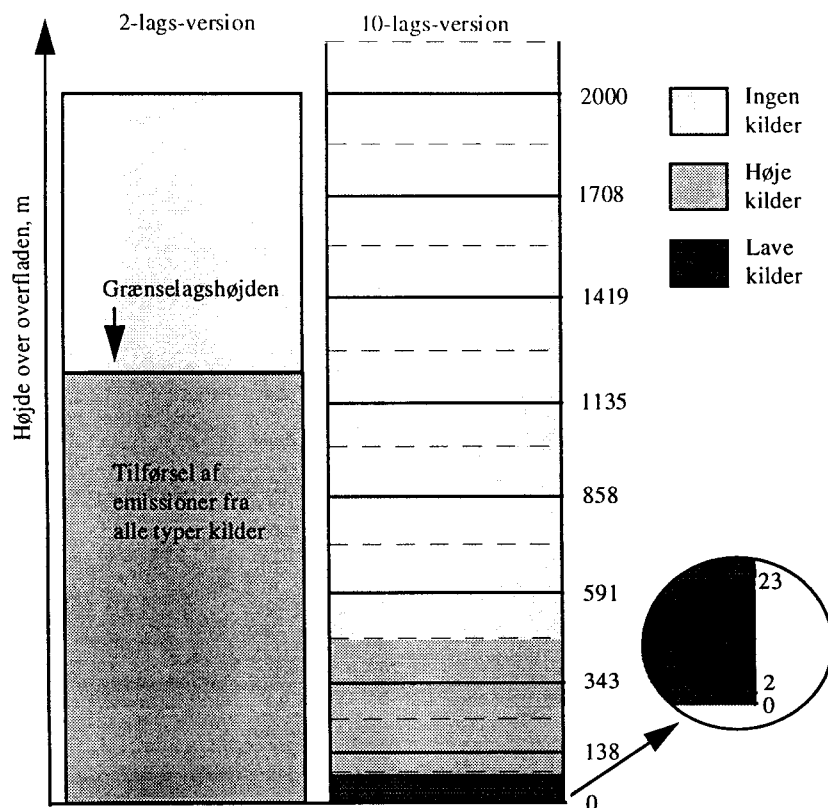
3.4 Emissioner

Emissionsopgørelser

Til beregning af kvælstofdepositionen til de danske farvande, fjorde, vige og bugter kræves relativt detaljerede emissionsopgørelser for at opnå pålidelige modelresultater. Emissionsopgørelserne skal dække de relevante kemiske forbindelser samtidig med, at de dels skal have en detaljeret geografisk opdeling, dels skal være opdateret for årene fra 1989 til 1995. På nuværende tidspunkt har det imidlertid ikke været muligt at fremskaffe emissionsopgørelser, som opfylder alle disse krav. De i Skov et al. (1996) præsenterede beregninger med ACDEP-modellen er derfor baseret på en simpel opdatering af de bedst dækkende emissionsopgørelser.

Menneskeskabte udslip

De anvendte emissionsopgørelser angiver de menneskeskabte udslip af de kemiske forbindelser, som spiller den største rolle for beskrivelsen af atmosfærens kvælstofforbindelser; d.v.s. ammoniak, kvælstofdioxid (95 % NO ; 5 % NO_2), svovlforbindelser (95 % SO_2 ; 5 % SO_4^{2-})



Figur 3.4 Illustration af lagdelingen i 2-lags- og 10-lags-versionen af ACDEP-modellen. Den indsatte cirkel viser en forstørrelse af lagdelingen for de nederste 25 m. Tallene angiver højden over overfladen i meter. I 2-lags-versionen er grænsen mellem de to lag variabel og bestemmes af den aktuelle grænselagshøjde. Emissionerne fra alle kilder tilføres i nederste lag undtagen for meget lave grænselagshøjder, hvor en del af emissionerne tilføres direkte til øverste lag. For 10-lags-versionen er opdelingen mellem lagene fast; de fuldt optrukne vandrette linier angiver de højder hvortil koncentrationerne beregnes og de stiplede linier angiver adskillelsen mellem lagene. Emissioner fra lave og høje kilder tilføres henholdsvis til de to nederste lag og til lag 3-4 (bemærk, at signaturerne kun gælder til 10-lags-versionen). Grænselagshøjden vælges, på baggrund af de meteorologiske data, til nærmeste lagdeling.

og den samlede mængde ikke-metan kulbrinter (NMVOC: Non-Methane Volatile Organic Compounds; metan spiller ingen rolle i denne sammenhæng). Den geografiske opdeling af udslippene af disse kemiske forbindelser er relativt detaljeret for Danmark og de nærliggende områder (gitterfelter på 15 km x 15 km), således at der opnås bedst mulig beskrivelse af den geografiske variation ved beregning af koncentrationerne og depositionerne for selve beregningsområdet med receptorpunkter. For det øvrige modelområde, d.v.s. resten af Europa, anvendes en mindre geografisk detaljeringsgrad (gitterfelter på 150 km x 150 km), hvilket er fuldt tilstrækkeligt grundet den lange transportvej mellem emissionskilder og receptorpunkter.

Danmark og nærliggende områder

Den del af emissionsopgørelserne, som i et net af gitterfelter på 15 km x 15 km dækker Danmark og nærliggende områder, er baseret på emissionsopgørelserne fremstillet for 1990 i forbindelse med HAV90-

projektet, hvor man ud fra antagelse om uændret kildefordeling (geografisk og kildekategori; se nedenfor) opdaterede tidligere opgørelser fra 1985 (Asman et al. 1994a og referencer deri). Disse opgørelser er, ud fra de samme simple antagelser, blevet yderligere justeret til at gælde for årene 1989-1994; d.v.s. for et givet år og et givet gitterfelt er emissionen estimeret ved at gange gitterfeltets emission fra 1985 med forholdet mellem EMEP's totalemission for Danmark for det givne år og 1985 (se tabel 3.1). For 1995 foreligger der endnu ikke emissionsdata fra EMEP og beregningerne for 1995 er derfor baseret på opgørelsen for 1994.

Tabel 3.1 De ved beregningerne anvendte årlige totalemissioner for Danmark. Opgivelserne for 1989-1994 svarer til de officielle danske opgivelser (Mylona 1996). For 1995 er emissionerne antaget uændret fra 1994.

År	NO _x ^A kt N	NH ₃ kt N	SO ₂ ^B kt S	NMVOC kt CH
1989	83	120	97	161
1990	82	115	90	165
1991	97	110	121	168
1992	83	107 ^C	95	166
1993	80	104	79	148
1994	83	104	78	161
1995	83	104	78	161

A. 95 % kvælstofmonoxid og 5 % kvælstofdioxid. B. 95% svovldioxid og 5% sulfat. C. Middelværdi mellem emissionen for 1991 og 1993.

Det øvrige Europa

Emissionsopgørelserne for det øvrige Europa (150 km x 150 km) baseres dels på emissionsfordelingerne fra EMEP's opgørelser fra 1990 (Sandnes 1993) og dels på EMEP's opdaterede opgørelser for den samlede emission for de enkelte lande for årene 1989-1995 (Mylona 1996). Årsagen er, at EMEP's nyere emissionsopgørelser er opgjort i et net af gitterfelter på 50 km x 50 km, som ikke umiddelbart kan passes ind i ACDEP-modellens net af gitterfelter på 150 km x 150 km. De anvendte emissionopgørelser er derfor baseret på antagelsen om uændret geografisk fordeling og uændret fordeling på kildekategori i årene fra 1989-1995. Herefter er EMEP's emissionsopgørelse fra 1990 (gitterfelter på 150 km x 150 km) blevet justeret til at gælde for årene 1989 til 1995 ved at tage hensyn til de enkelte landes samlede emission for de respektive år (samme procedure som beskrevet ovenfor). For 1995 er anvendt samme emissioner som for 1994.

Naturlige kulbrinter

For de biogene (naturlige) udslip af NMVOC eksisterer der på nuværende tidspunkt ikke nogen detaljeret emissionsopgørelse for de relevante geografiske områder. Derfor anvendes nogle empiriske udtryk udviklet af Lübkert og Schöpp (1989). Disse udtryk giver udslippene fra skovområderne. På nuværende tidspunkt indgår der ikke emissioner fra f.eks. korn og græsmarker.

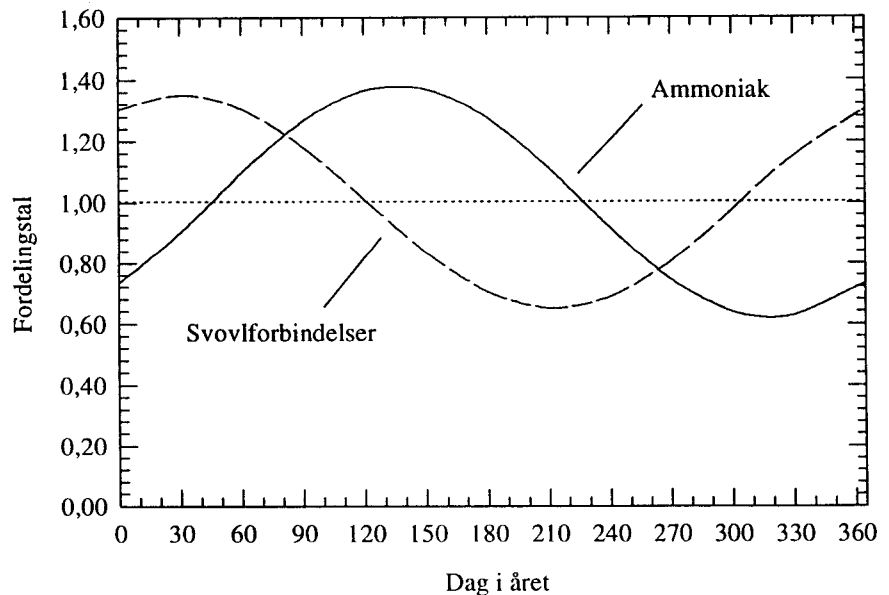
Høje og lave kilder

Udover den geografiske fordeling er emissionerne opdelt på høje og lave kilder (punkt- og arealkilder). Dette er navnlig relevant for emissionerne af kvælstofoxider og svovlforbindelser, som i modellen er opdelt i både lave kilder (repræsenterende trafik, individuel

boligopvarmning mm.) og høje kilder (repræsenterende kraftværker, større industriskorstene mm.). Emissionen af ammoniak (hovedsageligt fra husdyrgødning) og NMVOC (hovedsageligt fra trafik) foregår derimod primært fra lave kilder og i modellen sker emissionen af disse udelukkende fra lave kilder. I 10-lags-versionen af modellen er emissioner fra lave kilder fordelt fra lag nr 1 til 2, mens emissioner fra høje kilder er fordelt fra lag nr 3 til 4 (se figur 3.4). I 2-lags-versionen afhænger fordelingen af emissionerne af grænselagets tykkelse (som er identisk med nederste lag i 2-lags versionen). Generelt tildeles alle emissionerne til det nederste lag, men ved meget lav grænselagshøjde tildeles en del af emissionerne fra de høje kilder til det øverste lag.

Årstidsvariation

Da de anvendte emissionsopgørelser gælder på årsbasis anvendes i modellen nogle simple fordelinger af emissionerne for at give en realistisk beskrivelse af sæson og døgnvariation. For kvælstofoxiderne og NMVOC antages en ligelig fordeling af emissionen over året, mens døgnvariationen beskrives ved en tre gange højere emission om dagen end om natten. EMEP-modellen anvender lignende fremgangsmåde (Sandnes 1993). For svovlforbindelserne og ammoniak antages derimod ingen døgnvariation, men en udpræget fordeling over året (se figur 3.5). For svovlforbindelserne har fordelingen maksimum i februar og minimum i juli, hvilket svarer til det generelle mønster i energiforbruget. For ammoniak har fordelingen maksimum i maj og minimum i november, hvilket er baseret på det generelle mønster for landbrugspraksis. De anvendte døgn- og årsfordelinger er antaget at gælde for hele modelområdet.



Figur 3.5 Årsfordelingen for ammoniak (Asman 1992) og for svovlforbindelserne (Iversen et al. 1990). Fordelingen af svovlforbindelserne er antaget at gælde for både lave og høje kilder. Den aktuelle emission til et gitterfelt beregnes ved at gange fordelingsstallet med årsemissionen for gitterfeltet.

3.5 Kemiske reaktioner

CBM-IV mekanismen

I enhver luftkvalitetsmodel er det nødvendigt at foretage forenklinger af de kemiske processer i atmosfæren, idet antallet af kemiske forbindelser (indtil videre kendes ca. 3.000) og reaktioner simpelthen er for stort til at håndtere ved computerberegningerne. Dette på trods af den høje regnekapacitet for moderne computere. Forenklingerne af de kemiske reaktionsmekanismer i atmosfæren er i ACDEP-modellen baseret på en modificeret version af den såkaldte Carbon-Bond-Mechanism-IV (CBM-IV) (Gery et al., 1989a,b). CBM-IV skemaet 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 kemiske forbindelser eller en reaktiv kemisk gruppe indeholdt i forskellige kemiske forbindelser. Et eksempel er gruppen af aldehyder, hvor CBM-IV indeholder formaldehyd eksplicit og derudover en modelforbindelse, som repræsenterer alle større aldehyder. Tilsvarende repræsenteres hovedparten af alkenerne ved modelforbindelsen "OLE" (olefiner; kemisk betegnelse for alkener) og hovedparten af alkanerne ved modelforbindelsen "PAR" (parafiner; kemisk betegnelse for alkaner). Fordelen ved denne fremgangsmåde er, at der spares regnetid ved at begrænse antallet af kemiske forbindelser og reaktioner i modellen.

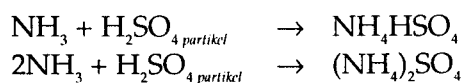
Modifikationer

CBM-IV mekanismen er i ACDEP-modellen blevet modificeret således, at den bedre kan beskrive omsætningen af kvælstofforbindelser i atmosfæren. De væsentligste ændringer ligger i tilføjelsen af ammoniak og ammonium og en beskrivelse af disses heterogene reaktioner. Dette har været nødvendigt fordi ammoniak og ammonium udgør en væsentlig del af den samlede kvælstofdeposition til de danske farvande (Asman et al. 1994a; Hertel og Skov 1996). Beskrivelsen af de heterogene reaktioner (d.v.s. reaktioner, der implicerer partikler) er dog yderst simplificeret, hvilket bl.a. illustreres af at størrelsesfordelingen af partiklerne ikke beskrives, men at det blot antages at alle partikler har en diameter på 1 μm . Alt i alt indeholder ACDEP-modellens reaktionskema ca. 80 reaktioner og 37 kemiske forbindelser, hvoraf kvælstofforbindelserne er repræsenteret ved ammoniak (NH_3), ammoniumnitrat (NH_4NO_3), ammoniumbisulfat (NH_4HSO_4), ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), salpetersyre (HNO_3), kvælstofdioxid (NO_2), kvælstofmonoxid (NO), nitratraddikalet (NO_3), dinitrogenpentoxid (N_2O_5), salpetersyring (HNO_2), peroxysalpetersyre (HNO_4), PAN (peroxyacetylnitrat ($\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$)), organiske nitrater samt uorganiske nitrater forskellige fra ammoniumnitrat (det komplette reaktionsskema kan findes i Hertel et al. 1995).

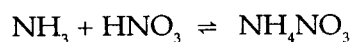
Ammonium og ammoniak

Som nævnt er der udviklet en særlig procedure til håndtering af ammoniak og ammonium i modellen (Asman et al. 1994a). I modellen reagerer gasformig ammoniak med gasformig salpetersyre eller partikelformig svovlsyre (H_2SO_4), hvorved der dannes ammoniumholdige aerosoler. Derfor forekommer ammonium i modellen i form af ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), ammoniumbisulfat (NH_4HSO_4) og ammoniumnitrat (NH_4NO_3). Reaktionen mellem ammoniak og svovlsyre foregår hurtigt ved en irreversibel proces, idet dannet

ammoniumsulfat ikke fordamper tilbage til gasformig ammoniak og svovlsyre:



Reaktionen mellem ammoniak og salpetersyre er derimod en reversibel proces (Seinfeld, 1986):



I modellen beskrives reaktionssystemet ud fra ligevægten mellem ammoniak og salpetersyre på gasfase og ammoniumnitrat på partikelform. Reaktionshastighederne afhænger af luftens fugtighed og temperatur og beskrives i modellen ud fra ligevægtskonstanten (for flere detaljer se Asman et al. 1994a, Hertel et al. 1995). Udover ammoniumnitrat indeholder modellen en simpel beskrivelse af andre uorganiske nitrater via omdannelse af salpetersyre på eller i partikler.

Matematisk løsning af kemi

Til den matematiske løsning af det kemiske system er der udviklet en ny numerisk metode, Euler Backward Iterative (EBI), som har vist sig at være både præcis og effektiv set i relation til regnetid (Hertel et al. 1993). Dette er essentielt da regnetiden, som anvendes til løsning af de kemiske ligninger, udgør næsten 90% af beregningstiden i både ACDEP-modellen og flere andre transport-kemi-modeller. De kemiske omdannelser i modellen beregnes uafhængigt af spredning, transport og afsætning. Tidsopløsningen for beregning af de kemiske omdannelser er 900 s. (for flere detaljer se Hertel et al. 1993).

3.6 Horisontal transport og spredning

Beregning af trajektorier

Som allerede nævnt i afsnit 3.2 beregnes den horisontale transport af de kemiske forbindelser ved at transportere model-luftpakker langs trajektorier, der beregnes ud fra information om vindretninger og -hastighed v.h.a. et program udviklet ved DNMI og som ligeledes anvendes i EMEP-modellen (Iversen et al., 1990). De kemiske forbindelser i de enkelte luftpakker transporteres sammen med disse medmindre de omdannes kemisk eller afsættes via tør- eller våddeposition. Under transporten modtager luftpakken endvidere emissioner fra de kilder som trajektorierne passerer. Luftpakkerne har i princippet ikke nogen egentlig horisontal udstrækning og de kan derfor bedst beskrives ved en én-dimensional luftsøjle med en højde på 2 km. Beregning af horisontal transport med denne procedure giver selvfølgelig et forenklet billede, men set i forhold til regnetiden opnås ofte gode resultater. De vigtigste tilnærmelser bilver kort beskrevet i det følgende.

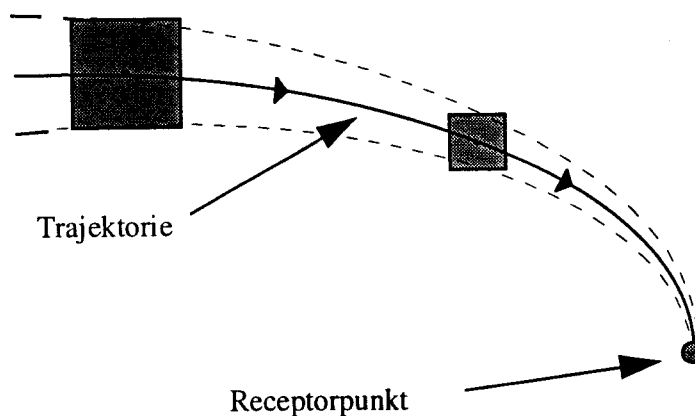
Vinddrejning med højden

Hele den én-dimensionale luftsøjle transporteres i modellen i den samme retning og ved samme hastighed. Modellen kan derfor ikke tage højde for, at luftmassernes horisontale hastighed og retning ofte varierer med højden over overfladen, hvilket klart er en forenkling af de virkelige forhold. Imidlertid anses de vindfelter, som benyttes til beregning af trajektorierne (se afsnit 3.11), for at være repræsentative

for den nederste kilometer af atmosfæren. Det kan derfor formodes, at den gennemsnitlige bevægelse af luftmasserne beskrives rimeligt godt, selv med en så forenklet model. Der kan dog forekomme situationer, hvor luftmassernes bevægelser varierer så meget med højden, at den anvendte procedure ikke er en god tilnærmelse.

Horisontal spredning

I ACDEP-modellen beregnes trajektorier med ankomst til receptorpunkterne for hver 6. time, hvilket er fastlagt ud fra tidsopløsningen af de meteorologiske data. Ofte vil en tidsopløsning på 6 timer give anledning til usikkerheder ved beregningerne, idet de luftmasser, som ankommer til et receptorpunkt indenfor en seks timers periode, ikke har bevæget sig langs samme trajektorie. Snarere er der tale om en "vifte" af trajektorier, som alle ender i samme punkt, men starter forskellige steder. Dette fænomen kaldes horisontal spredning, eller horisontal diffusion. For at reducere usikkerhederne forbundet hermed beregnes den emission, som tilføres model-luftpakken, som gennemsnit over et område, hvis udstrækning øges med afstanden fra receptorpunktet. Udstrækningen af det midlede emissionsområde er $1/10$ af afstanden til receptorpunktet regnet langs trajektorien (se figur 3.6). Afstanden til receptorpunktet afgør således, hvor mange gitterfelter emissionen midles over.



Figur 3.6 Illustration af fremgangsmåden ved simulering af horisontal spredning (set ovenfra). Den fuldtotrukne kurve er model-luftsøjle's trajektorie. De grå kvadrater illustrerer de områder over hvilke emissionen midles og tilføres til model-luftsøjlen.

Usikkerhed på trajektorierne

Usikkerheden ved bestemmelse af den horisontale transport kommer endvidere fra selve beregningen af trajektorierne. Når trajektorierne beregnes opsummeres usikkerheden fra de enkelte data om vindretning og vindhastighed, og jo længere der beregnes tilbage i tiden, jo større bliver usikkerheden på trajektoriens startpunkt. Nøjagtigheden af trajektorien afhænger derfor af detaljeringsgraden og kvaliteten af de meteorologiske data. For de nærværende beregninger anvendes de meteorologiske data, som også anvendes til beregning-

erne i forbindelse med EMEP. De meteorologiske data foreligger med seks timers tidsopløsning og med den nuværende kvalitet begrænses længden af trajektorien til fire døgn. Beregning længere tilbage i tiden vil føre til for store usikkerheder. Usikkerheden ved beregning af trajektorierne vil dog reduceres i nogen grad ved den ovennævnte procedure for simulering af horisontal spredning. Til en vis grad gælder dette også den førstnævnte forenkling angående repræsentativitet af vindfelter i kun én højde for transporten af hele model-luftsojlen. Drejningen af vindretningen med højden kan tilnærmelsesvis sidestilles med horisontal spredning.

3.7 Vertikal spredning

Udveksling mellem lagene

Den vertikale opblanding af atmosfærens kemiske forbindelser afhænger dels af de vertikale koncentrationsforskelle og dels af de meteorologiske forhold, hvor navnlig den atmosfæriske turbulens er vigtig. I modellen beregnes den vertikale spredning, som er vigtig i forbindelse med beregning af koncentrationer og depositioner, på basis af udvekslingen af kemiske forbindelser mellem de forskellige modellag.

Diffusionsligning

Udvekslingen af kemiske forbindelser mellem modellagene er mest detaljeret beskrevet i 10-lags-versionen af modellen, hvor diffusionsligningen anvendes til beregningerne. Diffusionsligningen udtrykker, at hastigheden, med hvilken stofferne spredes i vertikal retning, afhænger af koncentrationsgradienten, dvs. forskellen mellem koncentrationen i to nærliggende punkter, og af størrelsen af den turbulente diffusionskoefficient (K_z). Den vertikale diffusion beregnes uafhængigt af kemien (v.h.a. en såkaldt splitting), men samtidig med tørdepositionen (se afsnit 3.8). Diffusionsligningen løses numerisk, og således at spredning i vertikal retning beregnes hver gang luftsojlen er transporteret horisontalt i en periode på 450 s. Størrelsen af dette tidsskridt er bestemt af kravene til nøjagtighed og stabilitet i den anvendte numeriske metode.

Diffusionskoefficienten

Den turbulente diffusionskoefficient (K_z) er et udtryk for atmosfærisk turbulens, d.v.s. luftens evne til at opblande de kemiske forbindelser. (K_z er udelukkende en meteorologisk parameter, som også anvendes til beskrivelse af opblandingen af andre atmosfæriske parametre f.eks. varme og vanddamp.) Turbulensens størrelse afhænger primært af de meteorologiske forhold og varierer med højden. Derfor bliver K_z i modellen fastsat ud fra højden over overfladen og de meteorologiske forhold (bl.a. grænselagshøjden, varme- og momentumfluxen). Specielt er højden af grænselaget en vigtig parameter ved bestemmelse af K_z . Derfor indgår grænselagshøjden ved beregning af højdefafhængigheden af K_z , som over grænselaget er praktisk talt nul, idet turbulensen er meget svag. For flere detaljer omkring beregning af K_z henvises til Hertel (1991) og Hertel et al. (1995).

Vertikal spredning i 2-lags-versionen

2-lags versionen af ACDEP-modellen kan kun give et simpelt indtryk af den vertikale fordeling, idet den kun er opdelt i to lag med fuld opblanding af den enkelte kemiske forbindelse inden for hvert modellag, som strækker sig fra h.h.v. overfladen og op til grænselaget og fra grænselaget og op til 2 km højde. I modellen anvendes

derfor en simpel beskrivelse af den vertikale opblanding mellem lagene, hvor udvekslingen mellem lagene kun finder sted når højden af grænselaget ændres.

3.8 Tørdeposition

Koncentrationsændringer og afsætning

I tørdepositionsdelens af ACDEP-modellen beregnes koncentrationsændringerne i model-luftsøjlen som følge af tørdepositionen, efterhånden som model-luftsøjlen trin for trin bliver transporteret frem mod receptorpunkterne. Desuden beregnes den mængde af de kemiske forbindelser, som afsættes til de enkelte receptorpunkter. Beregning af hvor stor en del, der fjernes under transporten og ved receptorpunkterne er principielt ens, men det er kun data vedrørende mængden af de kemiske forbindelser, som er afsat til receptorpunkterne, der gemmes.

Fysiske og kemiske egenskaber, meteorologi og overflade

Mængden af en given kemisk forbindelse, som afsættes til overfladen ved tørdeposition afhænger primært af koncentrationen og de fysiske og kemiske egenskaber af den kemiske forbindelse, overfladens beskaffenhed og de meteorologiske forhold. Navnlig den atmosfæriske turbulens spiller en stor rolle, idet turbulensen angiver, hvor hurtigt "nye" luftmasser bringes ned til overfladen og dermed, hvor hurtigt de kemiske forbindelser får mulighed for at blive afsat på overfladen. I ACDEP-modellen (og andre luftforureningsmodeller) udtrykkes tørdepositionen per tidsenhed ($T_{dep,i}$) ved ligningen:

$$T_{dep,i} = v_{di} c_i$$

c_i er koncentrationen af den kemiske forbindelse "i" og v_{di} er tørdepositionshastigheden af "i".

Parameterisering af tørdepositionshastighed

Tørdepositionshastigheden, som er specifik for den enkelte kemiske forbindelse, beregnes ud fra de fysiske og kemiske egenskaber for den kemiske forbindelse, de meteorologiske forhold og beskaffenheden af overfladen. For de fysiske og kemiske egenskaber er det navnlig gassernes opløselighed, der spiller en stor rolle, hvilket er medvirkende til de høje depositionshastigheder for ammoniak og salpetersyre (se tabel 3.2). For de meteorologiske forhold er vindhastigheden en af de vigtigste parametre, hvor faldende vindhastighed giver stigende turbulens og dermed stigende depositionshastighed. Med hensyn til overfladens beskaffenhed er det den såkaldte overfladeruhed der er vigtig; f.eks. er depositionshastighederne generelt lavere over vand end over land, idet den relativt glatte vandoverflade er mindre "ru" end landoverfladen. Dette giver mindre turbulens og hermed lavere tørdepositionshastigheder over hav end over land. Betydningen af de forskellige landskabstyper forenkles dog meget i ACDEP-modellen, idet der ikke skelnes mellem typen af landoverflade (skov, mark, bebyggede områder etc.). Parametriseringen af de meget forskelligartede faktoreres betydning for tørdepositionshastighedens størrelse foretages v.h.a. den såkaldte resistansmetode, som er beskrevet nærmere i Asman et al. (1994a,b).

Partikler

På indeværende tidspunkt indeholder ACDEP-modellen kun en meget simpel beskrivelse af processerne relateret til partikelbundet

kvælstof. Derfor anvendes også kun en simpel beskrivelse af tørdepositionen af partikler, hvor det antages at alle partikelbundne kemiske forbindelser har samme tørdepositionshastighed, svarende til en given partikelstørrelse; 1 μm . Selve beregningen af tørdepositionshastighederne til hav bygger på Slinn og Slinn (1980), som fortsat regnes for den bedste parametrisering af disse processer.

Fjernelsesrate

Effekten af tørdepositionen af de forskellige kvælstofforbindelser er illustreret i tabel 3.2 som dels angiver en række depositions-hastigheder for en række udvalgte kvælstofforbindelser og dels angiver fjernelsesraten som følge af tørdeposition; d.v.s. hvor stor en del af luftens indhold, der fjernes per tidsenhed. For at estimere fjernelsesraten antages det, at de kemiske forbindelser er jævnt fordelt i et 1000 m tykt grænselag (bemærk at den procentuelle fjernelsesrate bliver større når grænselagshøjden bliver mindre).

Tabel 3.2 Beregnede tørdepositionshastigheder og fjernelsesrate for udvalgte stoffer for henholdsvis hav- og landoverflader for en vindhastighed i 10 m's højde på 5 m/s. Grænselaget er antaget til 1000 m og der antages fuld opblanding.

Stof	Tørdepositionshastigheder mm/s		Fjernelsesrate, % per time	
	hav	land	hav	land
NO	0,00035	0,98	0,00013	0,4
NO ₂	0,0022	6,1 dag 2,7 nat	0,000079	2,2 dag 1,0 nat
PAN	1,0	1,9	0,4	0,7
NH ₃	7,6	22	2,7	7,9
HNO ₃	6,4	65	2,3	23
Aerosoler	1,0	1,2	0,4	0,4

3.9 Våddeposition

Koncentrationsændringer og afsætning

I lighed med tørdepositionsdelen beregner våddepositionesdelen af ACDEP-modellen dels ændringer i koncentrationen af de kemiske forbindelser efterhånden som model-luftstøjlens transporteres hen mod receptorpunktet, dels våddepositionen af de kemiske forbindelser til receptorpunktet.

In-cloud og below-cloud scavenging

I modellen tages hensyn til de to forskellige "typer" af våddeposition; "in-cloud scavenging", som dækker optagelse af de kemiske forbindelser i skydråber, og "below-cloud scavenging", som repræsenterer optagelsen af de kemiske forbindelser i faldende regndråber (Asman og Jensen, 1993). "In-cloud scavenging" finder sted så snart der er skydråber til stede, men oftest vil de optagne kemiske forbindelser ikke våddeponeres, idet der fortættes og fordampes skydråber syv til ti gange for hver gang dannelsen af skydråber fører til nedbør (levetiden for en skydråber er typisk ca. 20 min). Udenfor regnepisoderne vil de optagne kemiske forbindelser i mange tilfælde blot frigøres igen når skydråberne fordampes. Derfor kan man tilnærmelsesvis antage, at de kemiske forbindelser kun fjernes effektivt fra

atmosfæren i forbindelse med nedbørsepisoder. I begge versioner af ACDEP-modellen antages "in-cloud scavenging" at finde sted i lagene mellem 250 m højde og toppen af modelområdet (2 km), mens "below-cloud scavenging" antages at finde sted under 250 m højde. Studier af de to typer af processer af Asman og Jensen (1993) har vist, at "in-cloud scavenging" har den største betydning for fjernelsen af de kemiske forbindelser fra atmosfæren.

Processer i skydråber

Udover at være den mest betydelige proces i forbindelse med våddeposition, så har "in-cloud scavenging" også betydning for de kemiske processer i atmosfæren. Skydråber, som fordamper i stedet for at blive til nedbør, vil ofte frigive kemiske forbindelser, som er blevet omdannet inde i eller på overfladen af skydråberne. Et eksempel herpå er dannelsen af sulfat, som via efterfølgende reaktioner med ammoniak er tæt knyttet til kvælstofforbindelsernes kemi. Svovldioxid optages i skydråber og omdannes heri til svovlsyre, som ved fordampning af skydråberne frigives som sulfatforbindelser. Denne form for omdannelse og betydningen heraf er ligeledes inkluderet i modellen, dog ved en forenklet beskrivelse.

Parametrisering af våddeposition

Mængden af kemiske forbindelser, som fjernes fra atmosfæren via våddeposition, afhænger primært af nedbøren (intensitet og mængde) og af de fysiske og kemiske egenskaber af de kemiske forbindelser. Dette parametriseres i ACDEP-modellen ved hjælp af følgende udtryk:

$$\Delta W_{dep_i} = R_{korr} c_{i,z} (1 - \exp(-\lambda_{ij} \Delta t))$$

W_{dep_i} er våddepositionen af den kemiske forbindelse "i", R_{korr} er en korrektionsfaktor for nedbørsintensiteten, $c_{i,z}$ er koncentrationen af den kemiske forbindelse "i" i højden z , λ_{ij} er en stofs specifik optagskoefficient (kaldet scavengingkoefficient) og Δt er perioden over hvilken våddepositionen beregnes. Bemærk at våddepositionen i modelberegningerne aftager eksponentielt med tiden, hvilket afspejler, at våddepositionen igennem en regneperiode aftager efterhånden, som luftens kemiske forbindelser er blevet regnet ud med nedbøren.

Optagskoefficienterne

Optagskoefficienterne λ_{ij} afhænger dels af de fysiske og kemiske egenskaber af de kemiske forbindelser (navnlig vandopløselighed) og dels af nedbøren. For at tage hensyn til "in-cloud scavenging" og "below-cloud scavenging" anvendes i modellen forskellige optagskoefficienter for de to forskellige processer; deraf indekset j . For den del af model-luftsøjlen, som ligger under 250 m højde anvendes optagskoefficienterne for "below-cloud scavenging" og for den del der ligger over 250 m anvendes optagskoefficienterne for "in-cloud scavenging". Den samlede våddeposition fås ved at summere de to bidrag. Eksempler på optagskoefficienter og på effektiviteten af våddepositionen for forskellige kvælstofforbindelser er opført i tabel 3.3.

Korrektionsfaktor, R_{korr}

Den anvendte korrektionsfaktor R_{korr} i udtrykket for våddepositionen er en empirisk størrelse, som på forenklet vis tager højde for, at det meget sjældent regner på en gang i et helt gitterfelt som nedbørsdata foreligger på. Denne simple korrektion er udviklet af DNMI og an-

vendes også i EMEP's modeller (Iversen et al. 1990). Korrektionsfaktorerne er opført i tabel 3.4.

Tabel 3.3 Optagskoefficienter og fjernelsesrate for udvalgte stoffer for henholdsvis "in-cloud scavenging" og "below-cloud scavenging". Grænselaget er antaget til 1.000 m og nedbørsintensiteten er sat til 1 mm pr. time.

Stof	Optagskoefficienter s ⁻¹		Fjernelsesrate, % per time	
	"in-cloud"	"below-cloud"	"in-cloud"	"below-cloud"
NO	1,9x10 ⁻¹¹	0,0	6,8x10 ⁻⁶	0,0
NO ₂	1,4x10 ⁻¹⁰	0,0	5,0x10 ⁻⁵	0,0
PAN	1,3x10 ⁻⁷	0,0	4,7x10 ⁻²	0,0
NH ₃	1,4x10 ⁻³	9,5x10 ⁻⁵	99,4	29
HNO ₃	1,4x10 ⁻³	6,2x10 ⁻⁵	99,4	20
Partikler ^A	1,3x10 ⁻³	5,0x10 ⁻⁶	99,1	1,8

A. Der anvendes en forenklet metode til beregning for partikler/aerosoler, idet det antages at alle partikler har samme scavengingkoefficient, uanset aerosolernes størrelse og kemiske sammensætning.

Tabel 3.4 R_{kor} for forskellige regnmængder (Iversen et al. 1990).

Nedbørsmængde mm per 6 timer	0	3	6	12	20	50	90	150
R _{kor}	0,0	0,31	0,48	0,66	0,72	0,80	0,85	0,91

3.10 Begyndelseskoncentrationer

Valg af begyndelseskoncentrationer

Begyndelseskoncentrationerne er de koncentrationer, som tildeles de 37 kemiske forbindelser i luftpakken ved trajektoriens start; d.v.s. fire døgn før ankomst til receptorpunkterne. Valget af begyndelseskoncentrationer afhænger bl.a. af de kemiske forbindelsers levetider, der bestemmes af, hvor hurtigt de kemiske forbindelser omdannes kemisk eller fjernes ved deposition. For langt de fleste af de kemiske forbindelser i ACDEP-modellen er levetiden betydeligt kortere end transporttiden langs trajektorien og begyndelseskoncentrationen har derfor ringe indflydelse på de beregnede koncentrationer ved receptorpunkterne. Derfor sættes disse kemiske forbindelsers begyndelseskoncentration til nul. Undtaget herfor er de partikulært bundne svovl- og kvælstofforbindelser samt ozon.

Partikulært bundet kvælstof

Partiklerne og de kemiske forbindelser bundet hertil kan have levetider, som overstiger trajektoriernes tidslængde og i disse tilfælde vil de beregnede koncentrationer og depositioner afhænge af begyndelseskoncentrationerne. Partiklerne tørdeponeres generelt langsomt (specielt over land) og den eneste effektive fjernelsesmekanisme for partiklerne er derfor våddeposition. I de tilfælde, hvor der ikke har

været nedbør eller kun meget ringe nedbør langs trajektorien, afhænger de beregnede koncentrationer og depositioner i receptorpunkterne derfor i høj grad af begyndelseskoncentrationerne for de respektive forbindelser. En følsomhedanalyse foretaget af Hertel og medarbejdere (Hertel et al. 1996) har vist, at det ofte er op mod 50% af ankomstkoncentrationen af de partikulært bundne kvælstofforbindelser i receptorpunktet, som stammer fra begyndelseskoncentrationerne. I ACDEP-modellen antages en initialkoncentration af både ammonium og nitrat i form af ammoniumnitrat på $0,6 \mu\text{g-N}/\text{m}^3$. Tilsvarende antages en ammoniumkoncentration i form af ammoniumsulfat på $1,25 \mu\text{g-N}/\text{m}^3$ og sulfatkoncentrationer i form af ammoniumsulfat på $1,4 \mu\text{g-S}/\text{m}^3$. Disse begyndelseskoncentrationer blev i forbindelse med Hav90-projektet vurderet til at give den bedste overensstemmelse mellem målinger og modelberegninger (Asman et al. 1994a).

Ozon

Ozon har via de kemiske reaktioner med bl.a. kvælstofoxiderne direkte betydning for omsætningen af kvælstof i atmosfæren, og det er derfor vigtigt at begyndelseskoncentrationen af ozon i modellen er realistisk. Levetiden for ozon afhænger af mængderne af sollys og koncentrationen af kvælstofoxider og NMVOC, og levetiden kan derfor variere fra helt ned til under én time og op til at være af samme størrelsesorden som tidslængden af trajektorierne. I de tilfælde, hvor transporten finder sted over områder med små emissioner af kvælstofoxider og NMVOC er levetiden for ozon lang og de beregnede koncentrationer af ozon vil i høj grad være bestemt af de valgte begyndelseskoncentrationer. Dette gælder f.eks. for luftpakker fra Nordsøen eller det nordlige Skandinavien. Modsvarende vil den beregnede ozonkoncentrationen stort set være uafhængig af begyndelseskoncentrationerne i de tilfælde, hvor luften kommer fra syd. Her passerer emissionsområder for kvælstofoxider og NMVOC, således at levetiden for ozon reduceres kraftigt. For de nærværende beregninger er ozonkoncentrationen imidlertid kun vigtig via ozons indflydelse på den kemiske omdannelse af kvælstofforbindelserne; d.v.s. der er ikke tale om at simulere ozonkoncentrationen. Derfor er begyndelseskoncentrationerne for ozon valgt således, at den gennemsnitlige ozonkoncentration i luftpakkerne svarer bedst muligt til de gennemsnitlige ozonniveauer i Europa. De anvendte ozonkoncentrationer er baseret på målinger (Seinfeld 1986), der repræsenterer modelområdet og de typiske sæsonvariationer for ozon (se tabel 3.5).

Tabel 3.5 Årstidsvariation af initialkoncentrationer for ozon i ppbv (1 ppbv $\text{O}_3 \cong 2 \mu\text{g O}_3/\text{m}^3$).

Måned	Jan	Feb	Mar	Apr	Maj	Jun	Jul	Aug	Sep	Okt	Nov	Dec
O_3 , ppbv	22	30	40	54	50	42	32	25	22	17	18	20

3.11 Meteorologiske parametre

Beregninger med ACDEP-modellen kræver udover emissionsdata (afsnit 3.3) en række forskellige meteorologiske parametre opgjort i et gitternet (opløsning 150 km x 150 km) for hele modelområdet; d.v.s. Europa. Ved de nærværende beregninger anvendes de data, som oprindeligt er tilrettelagt for beregninger med EMEP-modellen, og disse er derfor opgjort i et gitternet på 150 km x 150 km. Tabel 3.6 angiver de forskellige typer af meteorologiske data og deres væsentlige anvendelser i forbindelse med de nærværende beregninger med ACDEP-modellen.

Tabel 3.5 Meteorologiske data og deres væsentligste anvendelse i forbindelse med ACDEP-modellen. De meteorologiske data foreligger for hver 6. time (kl. 0.00, 6.00, 12.00 og 18.00 GMT) bortset fra blandingshøjderne, som kun foreligger for kl. 0.00 og 12.00.

Parameter	Anvendelse
Vindhastighed og -retning ved grænse-lagshøjden (ca. 750 m)	Trajektorier
Vindhastighed og -retning ved overfladen (10 m)	Tørdeposition
Grænse-lagshøjden	Vertikal opblanding
Nedbør; akkumuleret nedbør i de sidste seks timer	Våddeposition
Skydække	Kemiske omdannelseshastigheder ^A
Relativ fugtighed	Kemiske omdannelseshastigheder ^A
Temperatur ved overflade og i grænse-lagshøjden	Kemiske omdannelseshastigheder ^A
Varmefluxen	Vertikal opblanding og tørdeposition
Momentumfluxen	Vertikal opblanding og tørdeposition

A. De kemiske omdannelseshastigheder kan afhænge af solindstråling, temperatur og luftfugtighed.

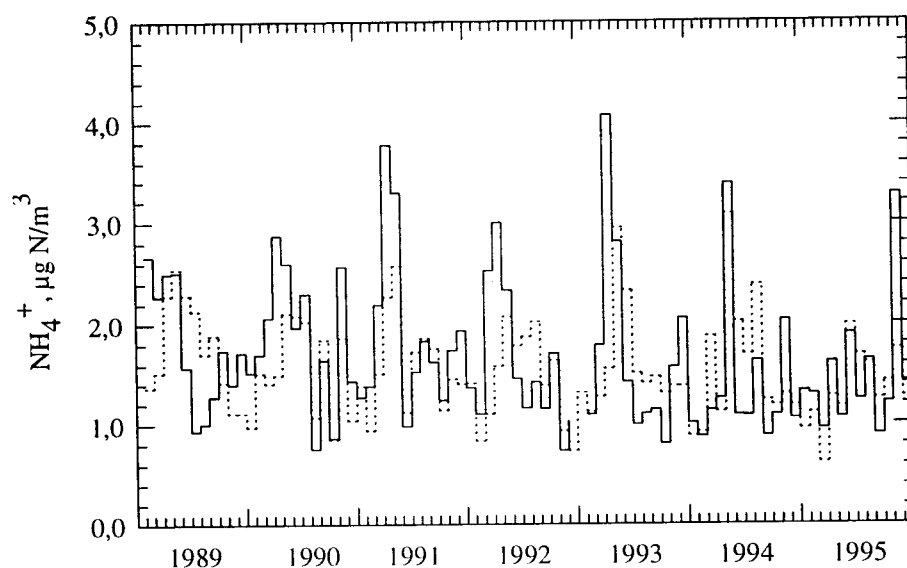
Korrektion af nedbør over hav

I forbindelse med Hav90-projektet blev det konstateret, at EMEP's nedbørsdata ikke repræsenterede forholdene over de danske farvande på en tilstrækkelig god måde. Derimod viste en analyse af måledata, at de målte nedbørsmængder over Anholt repræsenterede Kattegat rimeligt godt (Allerup et al. 1992). Ved beregningerne til Hav90-projektet blev nedbørsdata fra EMEP derfor korrigeret efter målinger fra monitoringsstationen på Anholt. En tilsvarende procedure anvendes i forbindelse med nærværende beregninger, men da beregningsområdet nu er udvidet til alle danske farvande, har det været nødvendigt med yderligere korrektioner. Således er nedbøren for Kattegat korrigeret efter de målte nedbørsmængder på målestationen på Anholt, nedbøren for Østersøen omkring Bornholm korrigeret efter de målte nedbørsmængder fra målestation ved Pedersker, og nedbøren i det Sydfynske Øhav efter de målte nedbørsmængder fra målestationen ved Keldsnor.

Beregningerne i forbindelse med rapporteringen for 1994 viste skarpe gradienter for våddepositionen bla. i det danske Nordsø område (se Skov et al. 1995). Disse gradienter skyldes det grovmaskede EMEP-gitter på 150 km x 150 km. For at undgå disse skarpe og ufyysiske gradienter er der foretaget en udglatning med et simpelt filter. Dette gøres ved at underopdele alle EMEP-nedbørsfelter i 10 x 10 felter. Disse felter er til at starte med tildelt samme nedbørsmængde som det oprindelige felt. Herefter er hvert felt udglattet efter feltets egen nedbørsmængde og de 8 omkringliggende felters nedbørsmængder. Udglatningen er vægtet efter feltets fordeling mellem hav og land. Hav-delen af feltet er udglattet efter middelværdien af de 9 felters nedbør til hav, og tilsvarende for landdelen af feltet. Denne fremgangsmetode er anvendt for at undgå udglatning mellem havområder og landområder, hvor skarpe gradienter rent faktisk forekommer (nedbøren til land er normalt betydeligt større end til hav).

3.12 Test af modellen

For at sikre at ACDEP-modellen giver realistiske koncentrations- og depositions niveauer, er modellen testet ved at sammenligne modelresultater med målinger fra en række målestationer. I forbindelse med Hav90-projektet blev der foretaget sammenligninger mellem modelresultater og målinger fra 6 danske og en svensk målestation på både døgn- og månedsmiddelværdier (Asman et al. 1994a). Senere er modellens resultater endvidere sammenlignet med målinger fra en række europæiske stationer (Hertel et al. 1995). Endelig har modellen været anvendt til simulering af fotokemiske episoder observeret ved DMU's og Risøs målestation ved Lille Valby, Roskilde. For mange af de fotokemiske produkter observeredes en rimelig god overensstemmelse mellem modellens resultater og de målte koncentrationer (Nielsen et al. 1996).



Figur 3.6 Eksempel på sammenligning mellem målinger (—) og modelberegninger (·····). Kurverne angiver månedsmiddelværdier for Anholt for 1995 og viser luftens indhold af ammoniak.

Sammenligning for 1989-1995

I forbindelse med Vandmiljøplanens Overvågningsprogram er der gennemført en sammenligning mellem målinger og beregninger for hele perioden 1989-95 for 6 af de danske målestationer (se Skov et al. 1996, kapitel 4). Et eksempel på disse sammenligninger er givet i figur 3.6.

Usikkerheder

Det er meget vanskeligt at estimere usikkerheder på beregningsresultater. I forbindelse med anvendelsen af ACDEP-modellen under Vandmiljøplanens Overvågningsprogram arbejdes der på at udvikle en procedure for verificering af modellen og estimering af usikkerheder ved beregningerne. Resultatet af dette arbejde vil blive publiceret andetsteds.

Referencer

Allerup, P., Jørgensen, H., Overgaard, S., Vejen, F., Asman, W.A.H. 1992: Nedbørsforhold over Kattegat. København : Miljøstyrelsen. 110 s. - Havforskning fra Miljøstyrelsen, nr. 13.

Asman, W.A.H. 1992: Ammonia emission in Europe: Updated emission and emission variation. Bilthoven : National Institute of Public Health and Environmental Protection. 88 pp. - Report no. 22841008.

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

Asman, W.A.H., Jensen, P.K. 1993: Processer for våddeposition. København : Miljøstyrelsen. 110 s. - Havforskning fra Miljøstyrelsen, nr. 26.

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.

Asman, W.A.H., Sørensen, L.L., Berkowicz, R., Granby, K., Nielsen, H., Jensen, B., Runge, E., Lykkelund, C., Gryning, S.E., Sempreviva, A.M. 1994b: Processer for tørdeposition. København : Miljøstyrelsen. 115 s. - Havforskning fra Miljøstyrelsen, nr. 35.

Gery, M.W., Whitten, G.Z., Killus, J.P. 1989a: 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.

Gery, M.W., Whitten, G.Z., Killus, J.P., Dodge, M.C. 1989b: A photochemical kinetics mechanism for urban and regional computer modelling. *J. Geophys. Res.* 94D: 12925-12956.

- Hertel, O. 1991: Kemiske reaktioner i atmosfærens grænselag. Modeller for afsætning af kvælstofforbindelser ved jordoverfladen. Roskilde : Danmarks Miljøundersøgelser. 28 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 34.
- Hertel, O., Berkowicz, R., Christensen, J., Hov, Ø. 1993: Tests of two Numerical Schemes for use in Atmospheric Transport-Chemistry models. *Atmospheric Environment*. 27A(16): 2591-2611.
- 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., 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., Skov, H. 1996: Evaluation of the aerosol contribution to atmospheric nitrogen load to Danish coastal waters 1990-95. *J. Aerosol Sci.*, 27(Suppl.1): 59-60.
- Hovmand, M.F., Grundahl, L., Runge, E.H., Kemp, K., Aistrup, W. 1993: Atmosfærisk deposition af kvælstof og fosfor. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1992. Roskilde : Danmarks Miljøundersøgelser. 96 s. - 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. 00 pp. - EMEP/MSC-W Report 2/90.
- Lübker, B., Schöpp, W. 1989: A model to calculate natural VOC emissions from forests in Europe. Laxenburg, Austria : IIASA. 00 pp. - Working paper, WP-89-082.
- 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. 182 pp. - EMEP/MSC-W Report 1/96.
- Nielsen, T., Hertel, O., Christensen, C.S., Egeløv, A., Granby, K., Hansen, A.B., Platz, J., Skov, H. 1996: Comparison of measurements and modelling of Ozone, other Photochemical Oxidants, Precursors and Atmospheric Reaction Products during a Summer high pressure episode in Denmark. *Proceedings of the EUROTRAC Symposium on "Transport and transformation of pollutants in the troposphere"*, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 25-29 March, 1996. In press.

Sandnes, H. 1993: Calculated budgets for airborne acidifying components in Europe, 1985, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991 and 1992. Oslo : Meteorological Synthesizing Centre-West, Norwegian Meteorological Institute. 22 pp. - EMEP/MSC-W Report 2/90.

Seinfeld, J.H. 1986: Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. New York : Wiley Interscience Publication. 738 pp.

Skov, H., Ellermann, T., Hertel, O., Manscher, O.H., Frohn, L.M. 1996: Atmosfærisk deposition af kvælstof. Vandmiljøplanens Overvågningsrapport, 1995. Hovedrapport. Roskilde : Danmarks Miljøundersøgelser. 83 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 173.

Skov, H., Hertel, O., Manscher, O.H., Hovmand, M.F., Grundahl, L., Kemp, K., Heidam, N.Z. 1995: Atmosfærisk deposition af kvælstof. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1994. Roskilde : Danmarks Miljøundersøgelser. 83 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 144.

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.

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

National Environmental Research Institute

The National Environmental Research Institute - NERI - is a research institute of the Ministry of Environment and Energy. NERI's tasks are primarily to do research, collect data and give advice on problems related to the environment and Nature.

Addresses:

National Environmental Research Institute	<i>Management</i>
Frederiksborgvej 399	<i>Personnel and Economy Secretariat</i>
P.O.Box 358	<i>Research and Development Secretariat</i>
DK-4000 Roskilde	<i>Department of Atmospheric Environment</i>
Denmark	<i>Department Environmental Chemistry</i>
Tel: +45 46 30 12 00	<i>Department Policy Analysis</i>
Fax: +45 46 30 11 14	<i>Department of Marine Ecology and Microbiology</i>

National Environmental Research Institute	<i>Department of Lake and Estuarine Ecology</i>
Vejlsøvej 25	<i>Department of Terrestrial Ecology</i>
P.O.Box 413	<i>Department of Streams and Riparian areas</i>
DK-8600 Silkeborg	
Denmark	
Tel: +45 89 20 14 00	
Fax: +45 89 20 14 14	

National Environmental Research Institute	<i>Department of Landscape Ecology</i>
Grenåvej 12, Kalø	<i>Department of Coastal Zone Ecology</i>
DK-8410 Rønde	
Denmark	
Tel: +45 89 20 17 00	
Fax: +45 89 20 15 14	

National Environmental Research Institute	<i>Department of Arctic Environment</i>
Tagensvej 135, 4	
DK-2200 København N	
Denmark	
Tel: +45 35 82 14 15	
Fax: +45 35 82 14 20	

Publications:

NERI publishes professional reports, technical instructions, reprints of scientific and professional articles, a magazine of game biology and the Annual Report.

Included in the annual report is a review of the publications from the year in question. The annual reports and an up-to-date review of the years' publications are available on application to NERI.

