



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

NOVA 2003

Atmosfærisk deposition, driftsrapport for luftforurening i 2003

Faglig rapport fra DMU, nr. 520

[Tom side]



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

NOVA 2003

Atmosfærisk deposition, driftsrapport for luftforurening i 2003

Faglig rapport fra DMU, nr. 520
2004

Thomas Ellermann

Ole Hertel

Carsten Ambelas Skjøth

Kåre Kemp

Christian Monies

Afdeling for Atmosfærisk Miljø

Datablad

Titel:	Atmosfærisk deposition, driftsrapport for luftforurening i 2003
Undertitel:	NOVA 2003
Forfattere:	Thomas Ellermann, Ole Hertel, Carsten Ambelas Skjøth, Kåre Kemp og Christian Monies
Afdeling:	Afdeling for Atmosfærisk Miljø
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 520
Udgiver:	Danmarks Miljøundersøgelser© Miljøministeriet
URL:	http://www.dmu.dk
Udgivelsestidspunkt:	December 2004
Redaktionen afsluttet:	November 2004
Faglig kommentering:	Ole Hertel
Finansiel støtte:	Ekstern finansiering
Bedes citeret:	Ellermann, T., Hertel, O., Ambelas Skjøth, C., Kemp, K. & Monies, C. 2004: Atmosfærisk deposition, driftsrapport for luftovervågning i 2003. NOVA 2003. Danmarks Miljøundersøgelser. 80 s.- Faglig rapport fra DMU, nr. 520. http://faglige-rapporter.dmu.dk
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.
Sammenfatning:	Kvælstofdepositionen til danske havområder, fjorde, vige og bugte er for 2003 blevet beregnet til 123 ktøns N, hvilket er på niveau med 2002. Tilsvarende er depositionen til landområderne beregnet til 85 ktøns N, hvilket ligeledes svarer til depositionen i 2002. Den samlede kvælstofdeposition til vand- og landområderne er vurderet til at være faldet med henholdsvis ca. 20 og 22 % i perioden 1990-2003. Årsagen til faldet er reduktion i emissionerne på europæisk plan. Depositionen af svovlforbindelserne til danske landområder er for år 2003 estimeret til ca. 20 ktøns S. Baseret på store og signifikante fald i koncentrationer og våddeposition vurderes, at svovldepositionen er faldet med ca. 80 % siden 1990. For fosfor vurderes, at der ikke er sket betydelige ændringer i koncentrationer og depositioner. Depositioner og koncentrationer af tungmetaller (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, og Pb) i 2003 adskiller sig ikke væsentligt fra de seneste år. Over de sidste 15 år er der sket et fald i tungmetalniveauerne på mellem en faktor to og tre; størst for Pb og Cd.
Emneord:	Atmosfærisk deposition og luftkvalitet, kvælstoforbindelser, svovl, fosfor, Tungmetal, tilførsel til hav og land, emissionskilder, udviklingstendenser
Layout:	Majbritt Ulrich
ISBN:	87-7772-844-0
ISSN (elektronisk):	1600-0048
Sideantal:	80
Internet-version:	Rapporten findes kun som PDF-fil på DMU's hjemmeside http://www2.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrapporter/rapporter/FR520.pdf
Supplerende oplysninger:	NOVA 2003 rapporter er en fortsættelse af rapporter om Vandmiljøplanens Overvågningsprogram som dækker årene 1989-1997 (udgivet 1990-1998).
Købes hos:	Miljøministeriet Frontlinien Rentemestervej 8 2400 København NV Tel. 70 12 02 11 frontlinien@frontlinien.dk www.frontlinien.dk

Indhold

1	Indledning	11
2	Atmosfærisk deposition af kvælstof	19
2.1	Våddepositionsmålinger på målestationerne	20
2.2	Bestemmelse af tørdeposition ved målestationerne	23
1.3	Samlet deposition ved målestationerne	31
1.4	ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultaterne	33
1.5	Deposition til havområderne	36
1.6	Deposition til landområder	39
1.7	Diskussion	41
3	Atmosfærisk deposition af fosfor	47
4	Atmosfærisk deposition af svovl	51
4.1	Våddeposition af sulfat	52
4.2	Bestemmelse af tørdepositionen ved målestationerne	54
4.3	Samlet deposition ved målestationerne	60
4.4	ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultater	61
4.5	Deposition til landområder	63
4.6	Diskussion og konklusion	64
5	Tungmetaldeposition	67
5.1	Våddeposition	67
5.2	Partikelkoncentrationer og tørdeposition	69
5.3	Udviklingen i den atmosfæriske deposition	70
5.4	Diskussion	72

Forord

Denne rapport er udarbejdet af Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) som et led i rapportering af atmosfæredelen af det Nationale Program for Overvågning af Vandmiljøet (NOVA), som fra 1998 afløste Vandmiljøplanens Overvågningsprogram, iværksat efteråret 1988. Rapporten er en driftsrapport, der præsenterer en del af de mange resultater, som i år 2003 er indsamlet af DMU i forbindelse med programmet. Rapporten er således et supplement til den indikatoragtige årsrapportering "Atmosfærisk deposition 2003" (*Ellermann et al., 2004*).

Summary

This report presents measurements and calculations from the atmospheric part of NOVA 2003 and covers results for 2003. It summarises the main results concerning concentrations and depositions of nitrogen, phosphorus and sulphur compounds related to eutrofication and acidification and selected heavy metals. Depositions of atmospheric compounds to Danish marine waters as well as land surface are presented.

Measurements

In 2003 the monitoring program consisted of nine stations. Wet deposition of ammonium, nitrate, phosphate (semi quantitatively) and sulphate were measured using bulk precipitation samplers at eight of the stations. At six stations additional measurements of atmospheric content of nitrogen, phosphorus, and sulphur compounds in gas and particulate phase were carried out using filter pack samplers. Filters were analysed at the National Environmental Research Institute. Finally, nitrogen dioxide was measured using nitrogen dioxide filter samplers and monitors at two monitoring stations and wet deposition and air concentrations of nine heavy metals were measured.

Model calculations

The measurements in the monitoring programme were supplemented with model calculations of concentrations and depositions of nitrogen and sulphur compounds to Danish land surfaces as well as marine waters, fjords and bays using the ACDEP model (Atmospheric Chemistry and Deposition). The model is a so-called trajectory model and simulates the physical and chemical processes in the atmosphere using meteorological and emission data as input.

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

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

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

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

are mainly based on the model calculations.

Acidifying and eutroifying nitrogen compounds

Nitrogen deposition to Danish waters

The model calculations for 2003 showed, that the total nitrogen deposition to the Danish waters, fjords and bays varied between 0.7 and 1.6 tonnes N/km² with an average of about 1.2 tonnes N/km² (Figure 2.13). This gives a total nitrogen deposition to the Danish waters of 123 ktonnes N.

2003 compared to 2002

In 2003 the nitrogen deposition was on the same level as in 2002. The calculated total depositions of nitrogen are given in Table 2.9 for the Danish main waters. Depositions to fjords and bays will later be available on the Internet (www.DMU.DK). The depositions are highest to the fjords and coastal waters. 75% and 25% of the nitrogen deposition to the Danish waters are wet and dry deposited, respectively.

Nitrogen deposition to land surface

The annual nitrogen deposition to Danish land surfaces was between 1.5 and 2.0 tonnes/N km² in 2003. The highest deposition is in Jutland and the lowest in the eastern part of Denmark. For the entire country the annual nitrogen deposition is calculated to 85 ktonnes, which is comparable to 2002. The geographical variation in the deposition is due to the geographical variation in the precipitation as well as differences in the distance to high emission areas in the northern part of the European continent and intensity of animal husbandry (and thereby ammonia emissions on a more local scale). The deposition per area is in general higher to land surfaces compared to the deposition to water surfaces, mainly due to higher depositions of ammonia emitted from local farms, higher deposition velocity of nitrogen dioxide to land surfaces compared to water surfaces and higher precipitation. In addition the turbulent transport to the surface is generally higher over land compared with the conditions over sea.

Land + water

The total deposition of nitrogen to the Danish land and water surfaces amounts in 2003 to 208 ktonnes N, which is somewhat larger than the total Danish emissions of nitrogen. In 2002 the total emission was estimated to 144 ktonnes N (*Illerup et al., 2004*), and there is therefore a significant net import of nitrogen to Denmark.

Seasonal variation in 2003

In 2003 there are large monthly variations in the nitrogen deposition as well as large variations between the different monitoring stations. In general the deposition is highest during spring and lowest during winter. The general picture of the seasonal variations averaged over the monitoring period (1989-2002) has not changed since the previous annual report (*Ellermann et al. 2002*).

Sources of nitrogen deposition

Model calculation shows that the nitrogen deposition to the Danish waters in 2003 originate from farming (about 50%) and combustion processes (about 50%). For areas located close to agricultural areas a somewhat higher contribution from farming is calculated. Some examples are Limfjorden where farming is responsible for about 56% of the deposition and Kattegat where farming is responsible for about 43% of the deposition. Moreover, the model calculations show that about 50% of the nitrogen deposition to land surfaces originate from farming. These results from the model calculations are in good agreement with the results from the monitoring stations, where the

measurements show that farming accounts for 47-63% of the deposition to the coastal waters and 39-64% of the deposition to an average land surface (10 cm high vegetation).

Danish sources

The model calculations shows that Danish sources contribute with 23% and 7% of the total nitrogen deposition to Kattegat and the Danish part of the North Sea, respectively. However, for some fjords and bays this contribution may be as high as 40%. The high Danish contribution to these areas is mainly due to deposition of locally emitted ammonia. On average the Danish contribution is calculated to 12% of the total nitrogen deposition to the Danish waters in 2003. On average the Danish sources contribute with 34% of the nitrogen depositions to land surfaces, which is comparable to the contributions to the waters. For the deposition to the land surfaces there are large geographical variations on a local scale due to emissions of ammonia from individual farms.

Long range transport

The majority of the nitrogen deposited in Denmark (58-88%) originates from foreign countries; this can be explained by the fact that nitrogen compounds can be transported over large distances in the atmosphere. Considering Denmark it is known from analyses of measurements and model calculations that the main part of the nitrogen compounds comes from the countries south of Denmark where there are high emissions of nitrogen compounds from farming as well as combustion processes.

Long term trends for the total nitrogen deposition

It is estimated that there has been a small decrease (about 20%) in the general total deposition of nitrogen to water surfaces for the period 1989-2003. This estimate is based on the fact that the total deposition of nitrogen mainly consists of wet deposition and that there has been a significant decrease in the average wet deposition to the Danish monitoring stations.

The total deposition to average Danish land surfaces (corresponding to 10 cm high vegetation) consists of roughly equal parts of wet and dry deposition. Due to the large variability in ammonia concentrations and trends it is difficult to extract general trends for the total depositions of nitrogen. However, calculation of the long term trends for the total deposition of nitrogen to the Danish monitoring stations shows that on average the deposition has decreased with about 22% during the period 1989-2003.

Local changes

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

Long term trends of concentrations

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

- For NH_x (sum of gas phase ammonia and particulate ammonium) statistically significant reductions of 26-42% have been observed over the period 1989-2003. The reductions are mainly due to decreases in concentrations of particulate ammonium, which has been reduced with 36-45% during the period. For ammonia there are large variations between the monitoring stations. At Tange

there has been a statistically significant decrease of 35%, while the trends at the other stations are insignificant.

- For sum-nitrate (sum of nitric acid and particulate nitrate) statistically significant decreases have been observed at all monitoring stations. The reductions were between 19 and 27% over the period 1989-2003.
- No long-term trends can be observed for nitrogen dioxide on the basis of the present time series. The large variations between the years conceal possible trends.

The long-term trends in particulate ammonia and sum-nitrate are at the same level for all monitoring stations. It is therefore estimated that these reductions are representative for Denmark as a whole. The decreases are mainly due to reductions in the emissions of ammonia and nitrogen dioxide in the northern part of the European continent. Also local Danish emission reductions contribute.

Ammonia

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

Uncertainties

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

Deposition of phosphorous

It is estimated that the deposition of inorganic phosphorous to the inner Danish waters (area 31,500 km²) is about 130 tonnes P in 2003. This estimate is based on optimised methods for sampling and analysis. This figure is regarded as an upper limit. It is estimated that the phosphorus deposition has not changed significantly during the period 1989-2003. The given estimate is supported by measurements of the atmospheric content of particulate phosphorous and measurements carried out by Fyns Amt (2004).

Deposition of acidifying sulphur

Deposition of sulphur

In 2003 the sulphur deposition to Danish land surfaces is calculated to 0.3-0.9 tonnes S/km². This leads to a total deposition of 36,000 tonnes S to Danish land surface. However, the model calculations give results, which are considerably higher than the measurements and it is therefore more realistic to estimate a total deposition of about 20,000 tonnes S. This is of the same magnitude as the annual Danish emissions of sulphur; 12,700 tonnes S (Illerup *et al.*, 2004). The model

calculations show a fairly even geographical distribution of the sulphur deposition, though higher depositions are calculated for the areas around the main cities and in areas with high precipitation. The lack of significant gradients in the deposition pattern is probably because sulphate originating from sea salt is not included in the ACDEP-model.

Sulphur from sea salt

The main part of the deposited sulphur arises from wet deposition (60% in average) of which 15-32% originates from sea salt. The largest contribution from sea salt is measured in the western part of Jutland due to the short distance to the North Sea. In the eastern part of Denmark only a minor part of the wet deposition is due to sea salt

Sources

The main part of the sulphur deposition originates from long range transport of sulphur from the northern part of the European continent, where the emissions for combustion processes are high. The ACDEP-calculations show that only about 5 % of the sulphur deposition are due to emissions from Danish sources.

Long term trends

The long term trends for the sulphur depositions are more pronounced than the trends observed for the nitrogen deposition. For the period 1989-2003 significant and high decreases in the atmospheric content of sulphur dioxide and particulate sulphate as well as in the wet depositions of sulphur were measured at all the monitoring stations. The decrease in the total sulphur depositions is calculated to about 80% during the period 1989-2003. The background for the decrease is the large reductions in the emissions of sulphur dioxide in Denmark and the majority of the European countries which has been carried out during the same period.

Uncertainty

As for the nitrogen deposition a considerable uncertainty is estimated for the model calculations. Based on the comparison of model calculations and measurements it is estimated that the ACDEP model calculates too high depositions. The uncertainty of the model calculations is estimated to 50%.

Deposition of heavy metals

In 2003 the annual average deposition of heavy metals to Danish background areas were Cr = 0.12, Ni = 0.23, Cu = 1.1, Zn = 6.2, As = 0.11, Cd = 0.04 and Pb = 0.9 (all in units of mg/m²).

The average concentration of particulate heavy metal (units of ng/m³) were for 2003: Cr = 0.5, Mn = 3.3, Fe = 93, Ni = 1.8, Cu = 1.9, Zn = 14, As = 0.7, Cd = 0.3 and Pb = 6.1. The concentrations are at the same level as in 2002, except for Fe, where a 40 % increase is observed.

During the period 1990 to 20003 there have been clear decreases in the concentrations and depositions of heavy metals. The levels of the heavy metals have decreased by a factor of two to three with the highest decreases for Pb and Cd. The decreases are due to the reductions in the emissions of heavy metals in Denmark and many of the European countries.

For year 2003 the deposition of heavy metals to the inner Danish waters with a total area of 31,500 km² has been estimated to Cr = 4 ton-

nes, Ni = 8 tonnes, Cu = 34 tonnes, Zn = 201 tonnes, As = 4 tonnes, Cd = 1 tonnes and Pb = 32 tonnes.

For year 2003 the deposition of heavy metals to Danish land surface (area of 43,000 km²) has been estimated to Cr = 6 tonnes, Ni = 13 tonnes, Cu = 49 tonnes, Zn = 288 tonnes, As = 6 tonnes, Cd = 2 tonnes and Pb = 49 tonnes

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

1 Indledning

NOVA - BOP

Denne rapport er et supplement til den indikatoragtige årsrapportering af atmosfæredelen af det Nationale Overvågningsprogram for Vandmiljøet (NOVA 2003) for 2003. Rapporten præsenterer en lang række af resultater fra atmosfæredelen af NOVA 2003, og fungerer dermed som driftsrapport for programmet.

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

Som udgangspunkt for præsentationen af resultaterne gives i dette kapitel en kort introduktion til BOP. En detaljeret gennemgang af måle- og analysemetoder samt modelopbygning og beregningsprocedure er givet i Ellermann *et al.* (1996) og Ellermann *et al.* (2000).

Formål og strategi

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

Målinger og modeller

Siden 1994 har beregninger med luftforureningsmodeller været en vigtig del af overvågningsprogrammet. Kombinationen af målinger og modelberegninger giver mulighed for at beskrive koncentrationer og depositioner for områder, som er svære at dække vha. målestationer; det gælder især havområderne. Modellerne giver en større geografisk opløsning samt mulighed for at vurdere årsager til de observerede niveauer og betydningen af bidrag fra de forskellige kilder til forureningen i Danmark.

Optimering af målenettet

I 2003 omfattede målenettet i BOP 9 målestationer (se Figur 1.2), fordelt over det danske baggrundsområde og opdelt på seks hovedstationer og tre nedbørsstationer.



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

Måleprogrammet

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

- Våddeposition af kvælstofforbindelser (ammonium og nitrat), sulfat, fosfat og en række udvalgte tungmetaller.
- Koncentrationer af kvælstofforbindelser i gas- og partikelfase (ammoniak, kvælstofdioxid, partikelbundet ammonium og sum af partikulært bundet nitrat og salpetersyre) samt svovldioxid og partikulært bundet sulfat.
- Indholdet af partikulært bundet fosfor og en række udvalgte tungmetaller.

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

Figur 1.2 Målestationer i BOP. (●) Station hvor der måles våddeposition af kvælstof, fosfor, sulfat og tungmetaller. Rød markering angiver målestationer, hvor der kun indgår Våddeposition af tungmetaller. Grøn markering angiver, hvor der kun indgår kvælstof, fosfor og sulfat. (▲) Station med måling af koncentrationer af de vigtigste kvælstof-, fosfor- og svovlforbindelser på partikel- og gasform. Endvidere bestemmes luftens indhold af udvalgte partikelbundene tungmetaller.



Målingerne af våddeposition af kvælstof, sulfat og fosfor foretages på halvmånedsbasis vha. bulkopsamlere (se Figur 1.1). En bulkopsamler har en åben nedbørstragt, hvilket betyder at bulkopsamlerne opsamler våddeposition plus et mindre bidrag fra tørdeposition af luftens indhold af luftforureningskomponenter. Nedbørsprøverne analyseres efterfølgende i laboratoriet på DMU-ATMI for bl.a. indhold af ammonium, nitrat, fosfat, sulfat og en række tungmetaller. Analysen for fosfat er dog kun semikvantitativ pga. store vanskeligheder med kontaminering af prøverne med fosfatholdigt biologisk materiale f.eks. fugleklatter (se Kapitel 3).

Våddeposition af tungmetaller

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

Gasser og partikelbundne komponenter

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

Tabel 1.1 Målestationer i BOP i 2003. Den geografiske placering er angivet i UTM-32-koordinater (Universal Transverse Mercator Grid). Endvidere angives landskabstype, lokale kilder, hvilke prøveopsamlere, der er på lokaliteten, samt tidspunktet for oprettelse af målestationen. Bemærk, at målestationerne ved Tange og Sepstrup Sande opfattes som en samlet målestation.

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

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

B. Suppleret med NO₂-opsamler.

C. Består af tætplacerede målestationer ved sydspidsen af Langeland.

D. Suppleret med monitor til måling af kvælstofdioxid

NO₂-målingerne

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

Internationale forpligtelser og programmer

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

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

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

Andre projekter

Endelig indgår en række af målestationerne i Overvågningsprogram for skov og naturlokaliteter ledet af Forskningscenter for Skov og Land. Måledata fra BOP anvendes desuden i mange forskningsprojekter på DMU, blandt andet i forbindelse med udvikling og verifikation af luftforureningsmodeller.

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

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

Sum-nitrat er summen af luftkoncentrationen af salpetersyre og partikulært bundet nitrat. * semikvantitativt. ** As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn.

Akkreditering

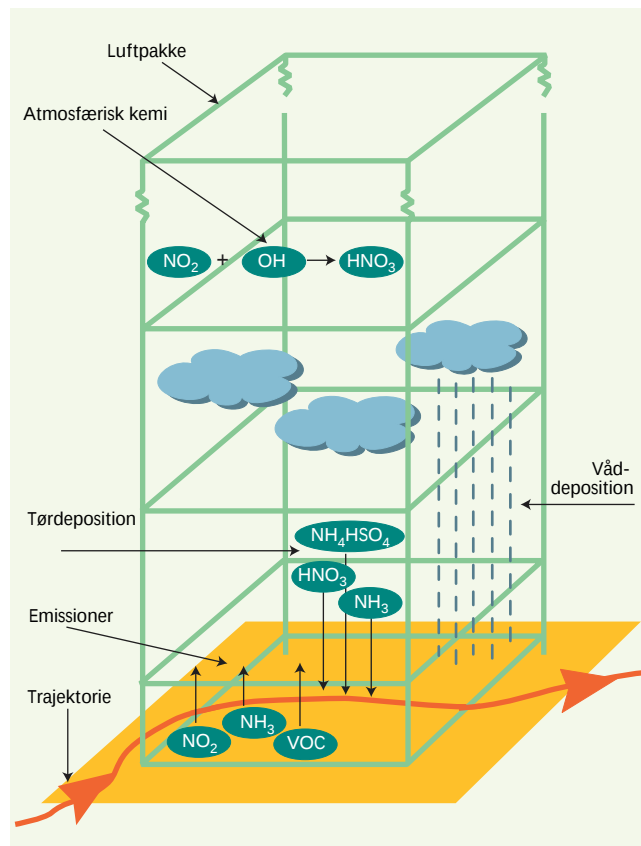
For at sikre høj kvalitet af overvågningsprogrammet har DMU-ATMI i de seneste år arbejdet hen mod en akkreditering af samtlige prøveopsamlinger og analyser. I 1999 blev DMU-ATMI akkrediteret under EN45001 til at foretage opsamlinger og analyser for en stor del af de komponenter, der måles i forbindelse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

dard for akkreditering af prøvningslaboratorier i Danmark. Data fra deltagelse i præstationsprøvnings m.m. bliver præsenteret andetsteds i forbindelse med den løbende kontrol af akkreditering.

ACDEP-modellen

Modelberegninger af luftkoncentrationer og depositioner foretages inden for BOP med DMUs transportmodel kaldet ACDEP (*Atmospheric Chemistry and Deposition*). Formålet er via sammenstilling af måleresultater og modelberegninger at opnå et bedre grundlag for vurdering af kvælstof- og svovlbelastningen til de danske hav- og fjordområder samt landområder. ACDEP-modellen er en trajektoriemodel, hvor luftpakker følges under fire døgns transport frem til et net af gitterfelter på 30 km x 30 km, som er repræsenteret ved midtpunktet betegnet receptorpunktet (Figur 1.3).

Figur 1.3 Opbygningen af trajektoriemodellen ACDEP (Atmospheric Chemistry and Deposition model). Under transporten modtager luftpakken udslip fra de kilder, som passerer, og stofferne omdannes kemisk, spredes i lodret retning og afsættes ved tør- eller våddeposition.



Under transporten modtager luftpakkerne emissioner, der foregår spredning af forureningen i vertikal retning, forbindelserne omdannes kemisk og fjernes ved våd- og tørdeposition. Modellen udregner således koncentrationer, tør- og våddepositions mængder til nettet af gitterfelter. Gitterfelterne dækker de danske hav- og fjordområder samt landområder. For samtlige receptorpunkter udregnes trajektorier 24 gange i døgnet. Alt i alt foretages beregninger af lidt over 2 millioner trajektorier til de 233 gitterfelter for hvert beregningsår. En detaljeret gennemgang af ACDEP-modellen er givet i Hertel *et al.* (1995), og en beskrivelse på dansk af model og beregningsprocedure er givet i Ellermann *et al.* (1996).

*Meteorologiske modeldata,
emissionsopgørelser*

Beregningerne for 2003 er udført med meteorologiske data baseret på Eta-modellen fra DMU-ATMI's THOR system (Brandt *et al.* 2000). Eta-data foreligger med betydelig højere geografisk og tidslig opløsning end de tidligere anvendte data fra EMEP. Overgang til Eta data, som fandt stede i 2001, har medført en væsentlig forbedring af resultaterne (Ambelas Skjøth *et al.*, 2002). Til modelberegningerne anvendes emissionsopgørelser på 16,67 km x 16,67 km for hele Europa (Hertel *et al.*, 2002). Disse er baseret på EMEP's emissionsopgørelser på 50 km x 50 km, en detaljeret opgørelse på 16,67 km x 16,67 km for EU's landområde og en detaljeret opgørelse for Danmark som bl.a. indeholder placering af ca. 70 større punktkilder. Emissionsopgørelserne omfatter udslip fra skibstrafik (udarbejdet af EMEP), som første gang blev medtaget i modelberegningerne i 2000. Disse emissioner udgør en væsentlig kilde til svovl- og kvælstofoxidemissionerne i Europa. Beregninger for år 2003 er udført på basis af de nyeste tilgængelige emissionsdata, som er sammenstillet ud fra nationale emissionsopgørelser for 2002 udarbejdet af DMU-SYS samt internationale opgørelser for 2000 samlet og distribueret af EMEP.

Ammoniak sæsonvariation

I løbet af 2001 og 2002 er der på DMU udviklet en ny og væsentligt forbedret parametrisering af sæsonvariationen af ammoniakemissionen (Gyldenkerne *et al.*, 2005; Ambelas Skjøth *et al.* 2003). Den nye parametrisering er baseret på faglig viden om dansk landbrugspraksis, en simpel vækstmodel for afgrøderne og temperatur. Parametriseringen har vist sig at give anledning til ændringer i sæsonfordelingen af ammoniakkoncentration og deposition, men ændrer ikke væsentligt på den beregnede totale årlige kvælstofdeposition til de danske hovedfarvande og amter.

Forbedret modelversion

Modelberegningerne for 2002 og 2003 er endvidere blevet udført med en ny og forbedret modelversion. Forbedringen ligger i, at tidsintervallerne mellem trajectoriernes ankomsttidspunkter er forkortet fra 6 timer til 1 time. Dette giver en væsentligt bedre overensstemmelse mellem målt og beregnet våddeposition i sommermånederne. Denne modelforbedring er muliggjort takket være udviklingen i regnehastighed på de tilgængelige computere.

2 Atmosfærisk deposition af kvælstof

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

- *Ammoniak* (NH_3), der er en gasart emitteret primært fra landbrugsproduktion, hvor navnlig husdyrgødning er en meget stor kilde. Derudover emitteres en mindre del fra benzindrevne biler med katalysator (omkring 5%).
- *Ammonium* (NH_4^+), der enten er bundet til små partikler (størrelsen fra 0,1-1 μm i diameter) eller opløst i regndråber, skydråber eller sne. Partikulært bundet ammonium dannes i atmosfæren ved reaktion mellem ammoniak og sure gasser eller partikler. Herved dannes partikulært bundne ammoniumsalte (f.eks. ammoniumsulfat og ammoniumnitrat). Ammonium i nedbøren dannes ved, at ammoniak eller den partikulært bundne ammonium opløses i regndråberne, skydråberne eller sneen. Da ammonium dannes i atmosfæren ud fra ammoniak stammer over 95% af ammonium fra landbrugskilder.
- *Kvælstofdioxid* (NO_2), der er en gasart, som næsten udelukkende stammer fra emission af kvælstofilter (NO og NO_2) fra forbrændingsprocesser (biler, kraftværker, oliefyr m.m.)
- *Salpetersyre* (HNO_3), der er en gasart dannet i atmosfæren ved omdannelse af kvælstofdioxid.
- *Nitrat* (NO_3^-), der enten er bundet til små partikler (0,1-10 μm i diameter) eller opløst i regndråber, skydråber eller sne. Partikulært bundet nitrat dannes i atmosfæren ved salpetersyres reaktion med eller optag i atmosfæriske partikler. Nitrat i nedbøren dannes ved, at salpetersyre eller den partikulært bundne nitrat opløses i regndråber, skydråber eller sne. I BOP måles salpetersyre og partikulært bundet nitrat kun som en sum (kaldet sum-nitrat), hvoraf omkring 10-20% udgøres af salpetersyre (andel af salpetersyre er baseret på data fra *Hovmand et al. 1993*). Da både salpetersyre og partikulært bundet nitrat dannes i atmosfæren ud fra kvælstofdioxid, stammer over 90% af sum-nitrat fra diverse forbrændingsprocesser. Tilsvarende gælder for nitrat i nedbøren.

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

2.1 Våddepositions målinger på målestationerne

Sammenligning med DMI

For at vurdere kvaliteten af nedbørsopsamlingerne i 2003 er DMU-ATMI's nedbørsmålinger sammenlignet med griddet nedbør fra DMI. Den griddede nedbør er et estimat af daglig middelnedbør for gridceller på 10 km X 10 km. Disse værdier er beregnet ved interpolation mellem DMI's nærmeste nedbørsstationer (Scharling, 1999). DMU-ATMI's målte årlige nedbør afviger mellem -14 til 2% i forhold til DMI's årlige nedbørsmængder for de felter, hvor målestationerne er placeret. Overensstemmelsen mellem DMU-ATMI's nedbørsmålinger og DMI's grittede værdier er rimelig, når det tages i betragtning, at DMI's værdier er interpolerede værdier bestemt for gitterfelterne på 10 km x 10 km.

Repræsentativitet, manglende værdier og estimer

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

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

Hvor det vurderes fagligt forsvarligt estimeres de manglende værdier for, at den årlige våddeposition kan bestemmes. Estimerne baseres på den griddede nedbør fra DMI og koncentrationer målt på nærliggende stationer eller ud fra gennemsnit af øvrige målinger på målestationen. I 2003 var der en del tilfælde af mangelfulde prøveopsamlinger, hvoraf de fire skyldtes manglende nedbørsprøve. Disse mangelfulde ½-måneder er således estimeret på basis af data fra DMI og middelværdi af kvælstofkoncentration for resten af året. Det vurderes, at de estimerede halvmånedsværdier kun har lille indflydelse på usikkerheden i de samlede årsopgørelser. Årsmiddelværdier med estimerede værdier er fremhævet med * i Tabel 2.1.

I 2003 var der endvidere forurening af opsamlinger fra fugleklatte i en række tilfælde; dette var navnlig et problem ved Keldsnor og Pedersker. For Keldsnor er resultater for våddeposition af ammonium, nitrat og sulfat baseret på resultaterne fra wet-only opsamlingerne. For Pedersker, hvor der ikke foretages målinger med wet-only opsamler, er de manglende værdier estimeret på basis af middelkoncentrationen for resten af året. Det vurderes derfor, at usikkerheden på bestemmelsen af den årlige våddeposition er forhøjet for Keldsnor og Pedersker.

Niveauer

I år 2003 varierede den årlige våddeposition af kvælstof mellem 600 og 1000 kgN/km² svarende til 6-12 kn N/ha (Tabel 2.1). For de fleste målestationer er våddepositionen lavere i 2003 end i 2001, hvilket skyldes mindre nedbørsmængde i 2003 i forhold til 2002. Som i de foregående år måles den største våddeposition ved målestationer med stor nedbør og kort afstand til områderne med høje emissioner i

bl.a. Tyskland, Holland og Belgien. Mest markant er dette for Lindet, hvor den maksimale våddeposition er målt. Lokale kilder spiller dog også en vis rolle. Våddepositionen fordeler sig i store træk ligeligt mellem ammonium (268-566 kgN/km²) og nitrat (330-439 kgN/km²).

Tabel 2.1 Årlig våddeposition i 2003 af ammonium, og nitrat på målestationerne. Endvidere angives den totale mængde våddeponeret kvælstof og den årlige nedbørsmængde. Årsværdier baseret på estimerede halvmåned er mærket med *. Bemærk at der er forhøjet usikkerhed på bestemmelse af våddeposition ved Keldsnor og Pedersker.

	Ammonium	Nitrat	Totalmængde kvælstof	Nedbør
	kg N/km ²	kg N/km ²	kg N/km ²	mm
Anholt	268	330	598	542
Frederiksborg	384	340	724	664
Hansted	379	407	786	784
Keldsnor	324*	287*	611*	387*
Lindet	566	439	1005	688
Pedersker	294*	319*	613*	422*
Sepstrup Sande	376*	373	749*	656
Ulborg	372*	363*	735*	754*

Tidslig udvikling i våddepositionen

Den tidslige udvikling i våddepositionen over perioden 1989-2003 er vist for udvalgte målestationer i Figur 2.2. Der er en tendens til en svagt faldende våddeposition af ammonium. Ændringerne i våddepositionen af nitrat er mindre end for ammonium, og for visse af stationerne ses til med en svag stigning. Det skal bemærkes, at variationerne fra år til år er store set i forhold til faldet over perioden.

Tabel 2.2 viser ændringerne i våddepositionen af ammonium og nitrat for de syv målestationer. For alle syv målestationer ses et fald i våddepositionen af ammonium, og ved Frederiksborg, Anholt og Ulborg er faldet statistisk signifikant. Ved at betragte de gennemsnitlige ændringer for de syv målestationer udjævnes en del af variationen fra år til år. Det gennemsnitlige fald på 25% for våddeposition af ammonium over perioden 1989-2003 bliver derfor statistisk signifikant.

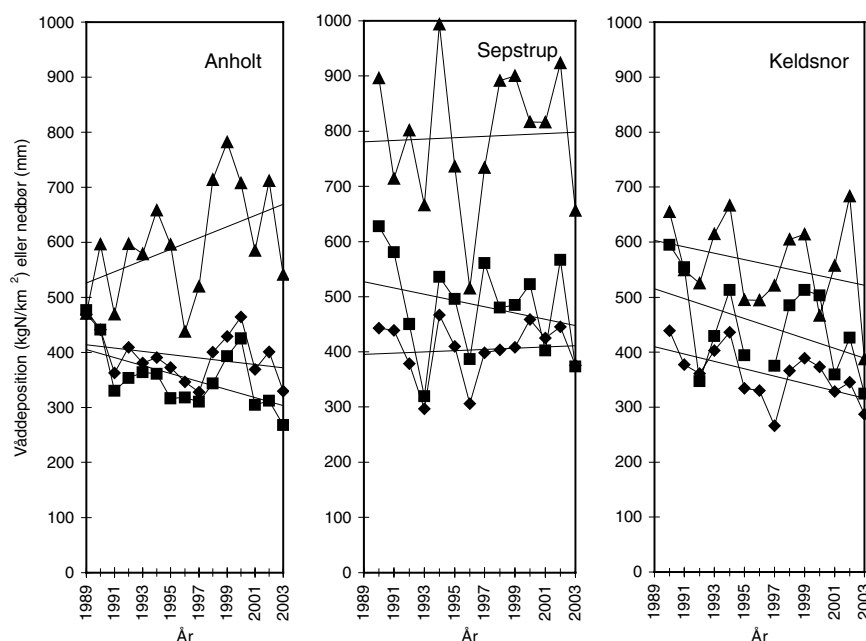
For våddepositionen af nitrat ses generelt mindre ændringer end for ammonium (Tabel 2.2). Kun for fem af de syv stationer ses fald større end 5% og kun ved Frederiksborg og Keldsnor er faldet statistisk signifikant. Det gennemsnitlige fald (10% i perioden fra 1989-2003) for de syv målestationer er ikke signifikant.

Koncentration i nedbøren

Årsagen til den manglende signifikans er bl.a. de store variationer, som observeres i nedbørsmængderne fra år til år. På hovedparten af målestationerne har der endvidere været en stigende nedbørsmængde over perioden 1989-2003; på Anholt måles en stigning på hele 25%, mens den ved Sepstrup Sande og Lindet kun er steget svagt (2-3 %). Kun på Keldsnor målttes en faldende nedbørsmængde over perioden (-13%). Da våddepositionen i høj grad afhænger af nedbørsmængderne så har tendensen til en stigende nedbørsmængde været medvirkende til, at ændringerne i våddepositionerne er små. Ved analyse af langtidsudviklingen i nedbørskoncentrationerne ses større fald i

koncentrationerne for de stationer, hvor der er sket en markant ændring i nedbørsmængden. For målestationerne Anholt, Frederiksborg og Ulborg måles statistisk signifikant fald i koncentrationen af ammonium og nitrat i nedbør.

Figur 2.1 Den årlige våddeposition af ammonium (■) og nitrat (◆) og den årlige nedbørsmængde (▲) på målestationerne på Anholt, ved Sepstrup Sande og ved Keldsnor i perioden 1989-2003. Målingerne ved Keldsnor er middel af målingerne ved Bagenkop og Føllesbjerg.



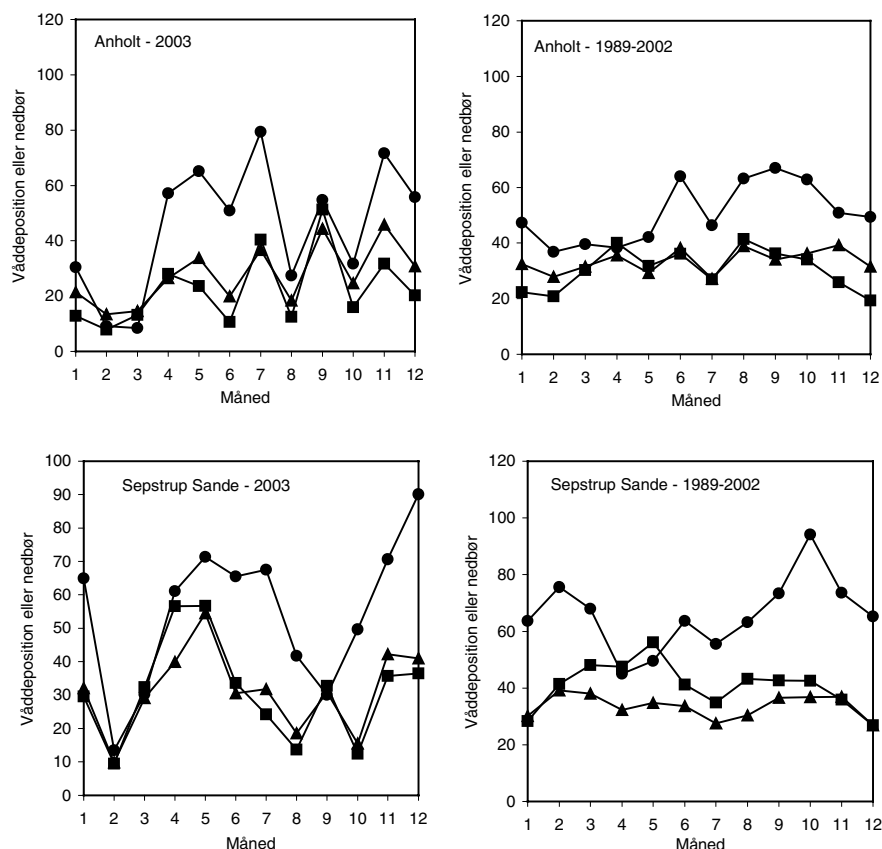
Tabel 2.2 Ændringer i våddepositions-mængden af ammonium og nitrat i perioden 1989-2003. Værdierne angiver relativt fald i % over måleperioden (15 år) beregnet ved lineær regression og med udgangspunkt i beregnet deposition for 1989. Signifikansniveauer for test af hældning forskellig fra nul er beregnet på basis af T-test. (Woodward et al. 1993). ** indikerer signifikansniveau på 1% og * angiver signifikansniveau på 5%.

	NH_4^+	NO_3^-	Nedbør
Anholt	-23*	-10	25
Frederiksborg	-34**	-18*	11
Keldsnor	-23	-21*	-13
Lindet	-17	-1	2,8
Pedersker	-7	-7	10
Sepstrup Sande	-14	4	2
Ulborg	-26*	-13	12

Sæsonvariation

Mængden af nedbør på en given lokalitet varierer meget fra år til år og det varierer også meget, hvornår på året nedbøren falder. Da nedbørsmængden har stor indflydelse på våddepositionen er sæsonvariationerne ligeledes varierende fra år til år. For år 2003 ses, at våddepositionen på Anholt er meget jævnt fordelt over året. Ved Sepstrup Sande ses den største våddeposition i forårmånederne, hvilket skyldes stor nedbørsmængde samtidigt med at ammoniakemission er højest i disse måneder (Figur 2.2). Når våddepositionen midles for perioden 1989-2003 ses, at variation mellem månederne næsten er forsvundet ved midlingen. For ammonium observeres dog en tendens til højere våddeposition i forårmånederne. Dette skyldes formentlig optag og udvaskning af luftens ammoniak, som netop findes i langt højere koncentrationer i denne periode (Figur 2.5).

Figur 2.2 Sæsonvariation for vådepositionen af ammonium og nitrat på Anholt og ved Sepstrup Sande. Dels vises resultaterne for 2003 og dels gennemsnit for perioden 1989-2002 (●) nedbør, mm. (■) ammonium, kgN/km², (▲) nitrat, kgN/km².



2.2 Bestemmelse af tørdeposition ved målestationerne

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

Koncentrationsmålingerne

Døgnmålingerne

Eksempler på døgnmålingerne af koncentrationerne af kvælstofforbindelserne på Anholt og ved Tange vises i Figur 2.3. Resultaterne fra de øvrige målestationer vil senere blive tilgængelige på internettet.

Ammoniak og ammonium

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

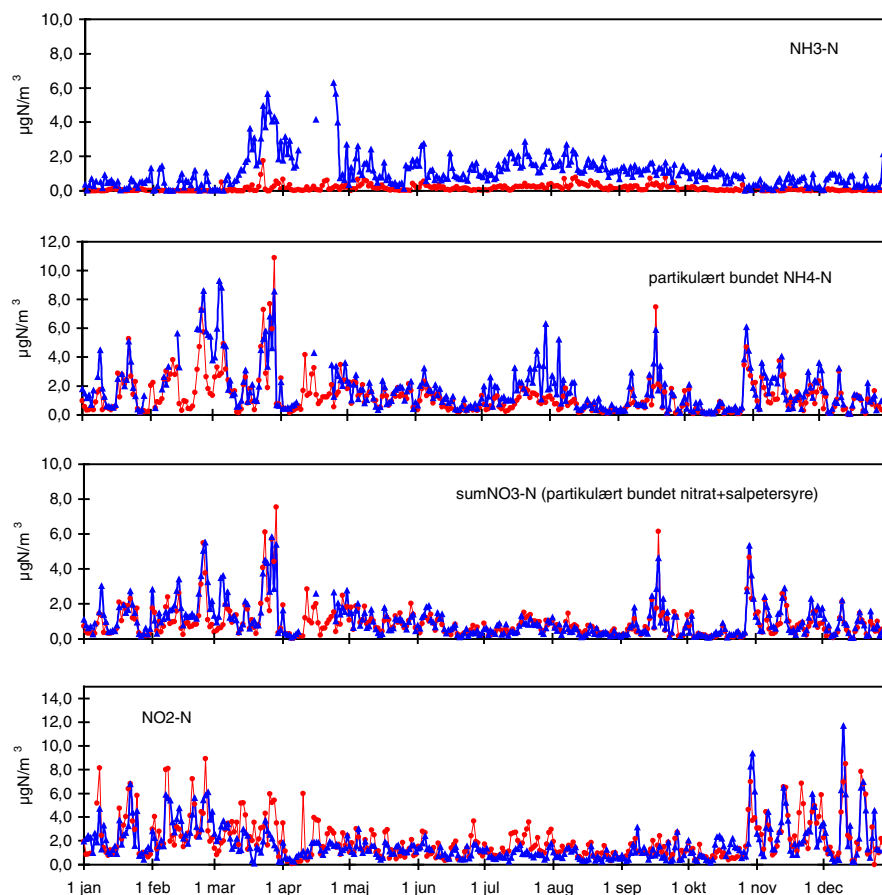
Sum-nitrat

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

Kvælstofdioxid

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

Figur 2.3 Koncentrationer af kvælstofforbindelser i atmosfæren målt på Anholt (rød) og ved Tange (blå) i år 2003. Da der ikke måles NO_2 ved Tange vises i stedet NO_2 -koncentrationer fra målestationen ved Ulborg (målt over trækrone i 36 m højde).



Koncentrationsniveauerne

Årsmiddelværdierne og 98%-fraktilerne for de seks danske hovedstationer gives i Tabel 2.3 sammen med værdier for kvælstofdioxid målt ved Lille Valby. Årsmiddelværdierne ligger 5-15% over niveauet for 2003, hvilket formentligt skyldes mindre nedbør i 2003 i forhold til 2002. For de enkelte stoffer ses følgende:

- For ammoniak målt årsmiddelværdier fra 0,14-1,57 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$. De laveste koncentrationer målt på målestationerne på Anholt og ved Frederiksborg, som er placeret langt fra landbrugsområder og de højeste koncentrationer målt på målestationerne ved Lindet og Tange, som er placeret i landbrugsområder.
- For partikulært bundet ammonium målt ikke nær så stor forskel mellem årsmiddelværdierne for de seks hovedstationer som for ammoniak; årsmiddelværdier varierer kun fra 1,27-2,20 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$. De højeste koncentrationer måles på de sydligste målestationer. Såvel den forholdsvis lille forskel mellem målestationerne og den geografiske fordeling hænger sammen med, at den største del af den partikulært bundne ammonium stammer fra langtransport.
- For sum-nitrat, ses et tilsvarende billede, som for partikulært bundet ammonium. Årsmiddelkoncentrationerne varierer mellem 0,85-1,41 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ igen med de højeste koncentrationer på de sydligste målestationer. Den relativt lille forskel mellem de seks målestationer skyldes igen, at store dele af den partikulært bundne nitrat er langtransporteret til Danmark fra områder i den nordlige

del af det europæiske kontinent med store emissioner af kvælstofoxider fra forbrændingsprocesser.

- Årsmiddelværdierne for kvælstofdioxid varierer mellem 1,72 og 3,72 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ med de højeste koncentrationer på målestationerne ved Lille Valby og Keldsnor. Da levetiden af kvælstofdioxid er relativt kort (typisk 20 timer) er koncentrationsniveauerne primært præget af emissionerne fra lokale og regionale kilder. De høje koncentrationer ved Lille Valby skyldes de store emissioner fra biler, industri, kraftværker mm. i København og Roskilde, mens de høje koncentrationer ved Keldsnor skyldes transport af luftforurening fra bl.a. den nordlige del af Tyskland.

Tabel 2.3 98%-fraktil og årsmiddelværdi for døgnmålinger af ammoniak, partikulært ammonium, sum-nitrat og kvælstofdioxid på de seks hovedstationer og Lille Valby i 2003. Enhederne i tabellen er $\mu\text{g N}/\text{m}^3$.

	Ammoniak		Ammonium		Sum-nitrat		Kvælstofdioxid	
	98%	Middel	98%	Middel	98%	Middel	98%	Middel
Anholt	0,66	0,14	5,18	1,27	3,99	0,91	6,98	2,02
Frederiksborg	0,87	0,19	4,85	1,34	3,23	0,85		
Keldsnor	3,05	0,94	9,24	2,20	5,75	1,41	10,60#	3,26#
Lindet	7,87	1,57	9,69	2,08	5,93	1,39		
Tange	4,07	1,07	6,17	1,75	4,33	1,02		
Ulborg	2,87	0,44	6,52	1,37	4,40	0,89	6,24*	1,72*
Lille Valby							10,31#	3,72#

*Målinger er foretaget i 36 m højde. #Målingerne er foretaget under det Landsdækkende Måleprogram (se Kemp & Palmgren 2004).

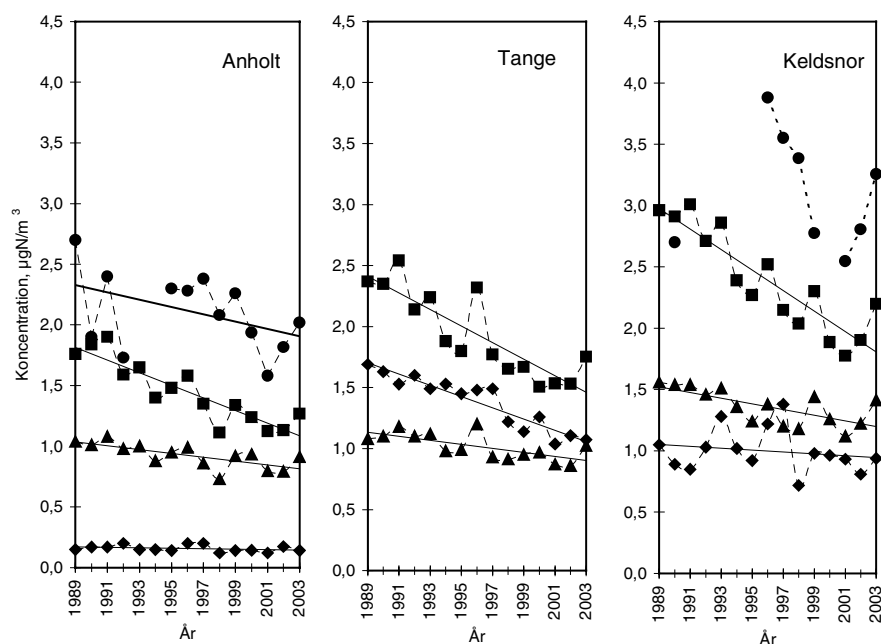
Udviklingstendenser

Af Figur 2.4 og Tabel 2.4 ses, at der på alle seks målestationer er målt et statistisk signifikant fald i NH_x (summen af gasformigt ammoniak og partikelbundet ammonium) på 26-42% i løbet af perioden 1989-2003. Af dette fald udgøres hovedparten af partikulært bundet ammonium, der i samme periode er faldet med 36-45% på alle målestationerne. For ammoniak varierer billedet meget fra målestation til målestation. Ved Tange observeres et statistisk signifikant fald på 35% i løbet af perioden, mens ændringerne på de øvrige målestationer er mindre og ikke statistisk signifikante. Vurderingerne af ændringen af de to forbindelser, hver for sig, skal tages med forbehold for, at opsamlingsmetoden ikke kan adskille de to forbindelser fuldstændigt (se Ellermann *et al.* 1996).

For sum-nitrat måles signifikante fald på alle målestationerne undtagen Lindet; 19-27% i perioden fra 1989-2003. Der er en vis korrelation mellem variationerne fra år til år for partikulært bundet ammonium og sum-nitrat. Dette er i overensstemmelse med den høje grad af korrelation som observeres på døgnmålingerne.

For kvælstofdioxid er tidsserierne ikke nær så komplette, som for de øvrige kvælstofforbindelser, og da tidsserierne er korte er der ikke lavet statistiske test. Det generelle billede er, at variationerne fra år til år er meget store, og at disse variationer overskygger eventuelle tendenser (Figur 2.4).

Figur 2.4 Årsmiddelniveauerne af koncentrationerne af ammoniak (◆), partikelbundet ammonium (■), sum-nitrat (▲) og kvælstofdioxid (●) på målestationerne på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor. Tendenslinier er beregnet ved simpel lineær regression. Målingerne af kvælstofdioxid på Keldsnor i perioden fra 1996-2003 er fortaget i forbindelse med LMP (se Kemp & Palmgren 2004).



Tabel 2.4 Ændringer i luftens indhold af NHx, ammoniak, ammonium og sum-nitrat i perioden 1989-2003. Værdierne angiver relativt fald i % over måleperioden (15 år) beregnet ved lineær regression og med udgangspunkt i beregnede værdier for 1989. Signifikansniveauer er beregnet på basis af T-test (Woodward *et al.* 1993). ** indikerer signifikansniveau på 1 % og * angiver signifikansniveau på 5 %.

	NHx	NH ₃	NH ₄ ⁺	Sum-nitrat
Anholt	-35**	-15	-37**	-20**
Frederiksborg	-42**	-18	-45**	-27**
Keldsnor	-29**	-9	-36**	-20**
Lindet	-26**		-41**	-19
Tange	-36**	-35**	-37**	-19**
Ulborg	-39**	-20	-45**	-26**

Sæsonvariation

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

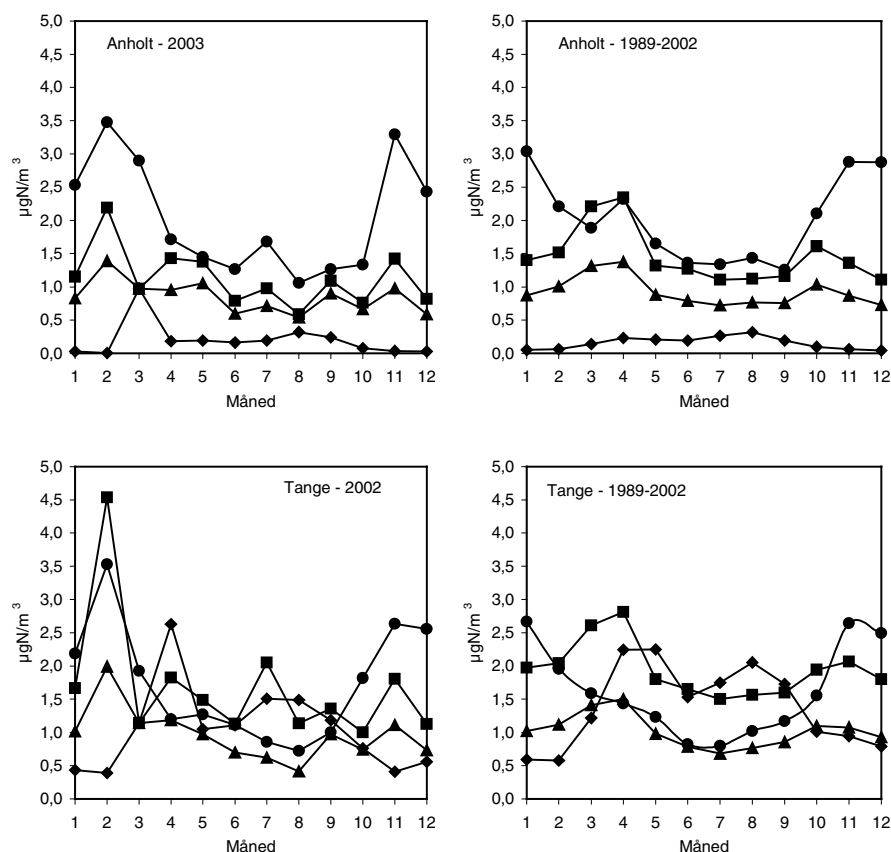
Ved Anholt og Tange ses for middel af perioden 1989-2002, at ammoniakkoncentrationen er højest i sommerhalvåret med lidt lavere koncentration midt på sommeren sammenlignet med forår og efterår (Figur 2.5). I år 2002 ses ligledes de højeste koncentrationer i sommerhalvåret. Ved Anholt ses en usædvanlig høj koncentration i marts, mens der ved Tange ses den højeste koncentration i april. Sæsonvariationen skyldes den lokale landbrugspraksis og afhænger i høj grad af tidspunkter for udbringning af husdyrgødning.

For partikulært bundet ammonium og sum-nitrat og kvælstofdioxid ses for år 2003 stor variation fra måned til måned uden et egentligt mønster.

I middel for perioden 1989-2002 observeres et tydeligt fælles mønster for sæsonvariationen af partikulært ammonium og sum-nitrat med højeste koncentrationer i det tidlige forår og et mindre lokalt maksimum i oktober-november. Det fælles mønster skyldes, at begge kvælstofforbindelser i stor udstrækning transporteres til Danmark med luft fra den nordlige del af det europæiske kontinent. Sæsonvariationen er derfor i høj grad præget af de meteorologiske forhold. Dette forstærkes endvidere af, at koncentrationer af luftforurening generelt er højere i vinterhalvåret end i sommerhalvåret, som følge af den naturlige variation i grænselagshøjden; om vinteren er grænselaget generelt lavt (100-500m), hvilket medfører høje koncentrationer (da der kun er et lille luftvolumen, som en given emission kan blive opblandet i) og om sommeren er grænselaget generelt højt (1-1,5 km), hvilket medfører lave koncentrationer. Sæsonvariationen for emissionerne af de tre forbindelser spiller også en vis rolle, men for disse forbindelser menes de meteorologiske forhold at være mest afgørende for sæsonvariationerne.

For kvælstofdioxid ses en tydelig sæsonvariation når der midles over månedsmiddelkoncentrationerne for perioden 1989-2002; koncentrationen er højest i vintermånederne, hvilket hænger sammen med sæsonvariation i emissionerne. Endvidere er kvælstofdioxids levetid betydeligt kortere end for de partikulært bundne forbindelser og levetiden er afhængig af årstiden. Om vinteren er levetiden af kvælstofdioxid betydeligt længere end om sommeren, hvilket er medvirkende årsag til den observerede sæsonvariation.

Figur 2.5 Sæsonvariation for koncentrationerne af ammoniak, partikulært bundet ammonium, sum-nitrat og kvælstofdioxid på Anholt og ved Tange. I graf for Tange vises kvælstofdioxid målt ved Ulborg. Der måles ikke kvælstofdioxid ved Tange. Dels vises resultaterne for 2003 og dels gennemsnit for perioden 1989-2002. (♦) ammoniak, (■) partikulært bundet ammonium, (●) sum-nitrat, (▲) kvælstofdioxid.



Bestemmelse af tørdeposition

For år 2003 er tørdepositionen estimeret på basis af de målte koncentrationer og tørdepositions-hastigheder beregnet ud fra aktuelle meteorologiske data samt viden om kvælstofforbindelsernes fysiske og kemiske egenskaber. Tørdepositionen beregnes som døgnmiddelværdier ved hjælp af et tørdepositionsmodul fra ACDEP-modellen (se Ellermann *et al.*, 1996), men er her aggregeret til måneds- og årsmiddelværdier. Da den maksimale tidsopløsning er et døgn er det vurderet, at meteorologiske data fra Beldringe (Miljøcenter Fyn/Trekantområdet I/S og Fyns Amt) er repræsentative for forholdene ved alle målestationer.

Tørdepositionen afhænger af karakteren af overfladen, f.eks. deponerer kvælstofdioxid til planter, mens det grundet sin ringe vandopløselighed stort set ikke deponerer til vandoverflader. For målestationerne ved kysterne (Anholt og Keldsnor) og ved sø (Tange) er tørdepositionen beregnet svarende til deposition på en vandoverflade. For målestationerne inde i landet (Ulborg, Lindet, Tange og Frederiksborg) og ved kysterne (Anholt og Keldsnor) beregnes også tørdepositionen svarende til 10 cm høj plantevækst, hvilket svarer til en gennemsnitlig overflade for danske forhold (Asman *et al.* 1994).

Niveauer af tørdepositionen

Årsmiddelværdier for tørdepositionen til vandoverflader ligger i år 2003 på 77-292 kgN/km^2 , hvilket er betydeligt mindre end tørdepositionerne til en gennemsnitlig landoverflade, der ligger på 398-1360 kgN/km^2 (Tabel 2.5 og 2.6). Ammoniak bidrager med en stor del af den samlede tørdeposition af kvælstof og variationerne mellem målestationerne skyldes primært forskelle i ammoniakkoncentrationer.

Den højeste tørdeposition beregnes således for målestationerne i landbrugsområderne, hvor koncentrationen er høj, mens den laveste tørdeposition beregnes til Anholt, som ligger fjernt fra landbrugskilder.

Tabel 2.5 Tørdeposition af kvælstofforbindelser i 2003 beregnet til vandoverflader ved kysterne på Anholt og ved Keldsnor og ved sø ved Tange.

	NO ₂ kgN/km ²	NH ₃ kgN/km ²	NH ₄ kgN/km ²	sum NO ₃ kgN/km ²	Samlet N kgN/km ²
Anholt	0	33	18	26	77
Keldsnor	0	197	33	40	270
Tange	0	230	29	33	292

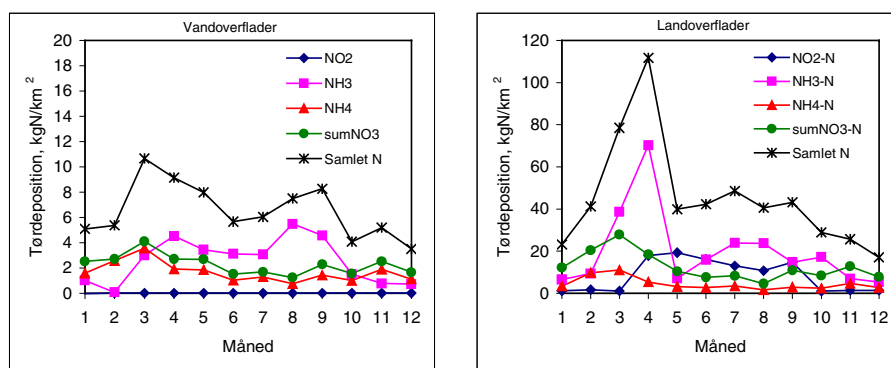
Tabel 2.6 Tørdeposition af kvælstofforbindelser beregnet til gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) ved de seks hovedstationer. Ved Frederiksborg, Tange og Lindet måles ikke kvælstofdioxid. Ved Frederiksborg er tørdeposition af kvælstofdioxid estimeret ud fra målinger på Lille Valby (Kemp & Palmgren 2004). Ved Tange og Lindet er tørdepositionen af kvælstofdioxid estimeret ud fra middelværdien af tørdepositionen til Keldsnor og Ulborg.

	NO ₂ kgN/km ²	NH ₃ kgN/km ²	NH ₄ kgN/km ²	sumNO ₃ kgN/km ²	samlet N kgN/km ²
Anholt	131	77	47	142	398
Frederiksborg	272	102	51	135	560
Keldsnor	252	500	80	215	1048
Lindet	192	858	80	230	1360
Tange	145	591	66	172	974
Ulborg	99	237	51	150	537

Sæsonvariationen

Variationen i tørdepositionen gennem året afbildes i Figur 2.7, hvor månedsmiddelværdier for år 2003 for tørdeposition, til respektiv en vand- og en landoverflade, er vist. Resultaterne viser, at tørdepositionen er størst, når ammoniakkoncentrationen er høj.

Figur 2.7 Månedsmiddelværdier for tørdepositionen af kvælstof til vandoverflader ved Anholt og en gennem-snitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) ved Ulborg i år 2003. Bemærk forskel på faktor 6 i y-skalaen.



2.3 Samlet deposition ved målestationerne

Vandoverfladerne

Den samlede kvælstofdeposition til vandoverflader er for år 2003 beregnet for målestationerne ved Keldsnor og Anholt, der er placeret ved kyster og for Tange, der ligger umiddelbart ved Tange Sø (bemærk dog, at våddepositionen er baseret på målingerne ved Sepstrup Sande). De samlede depositioner af kvælstof ligger på 675-1041 kgN/km², hvilket er knap 10% under værdierne for 2002. Af den samlede deposition af kvælstof udgøres 47-63% af bidrag fra ammoniumforbindelser og 72-89% stammer fra våddepositionen (se Tabel 2.7).

Tabel 2.7 Tørdeposition, våddeposition og samlet deposition af kvælstof til vandoverflader ved målestationerne ved Anholt, Keldsnor og Tange i 2003. Endvidere vises andelen af NHx i forhold til den samlede deposition og våddepositionens andel af den samlede deposition.

	Tør-deposition kgN/km ²	Våd-deposition kgN/km ²	Samlet deposition kgN/km ²	NHx-andel %	Våd-depositi- onsandel %
Anholt	77	598	675	47	89
Keldsnor	270	611	881	63	69
Tange	292	749	1041	60	72

Landoverfladerne

Den samlede deposition til landoverflader ligger på 996-2364 kgN/km² (se Tabel 2.8), hvilket er uændret set i forhold til depositionen i 2002. Depositionen er væsentligt højere til landoverflader end til vandoverflader og der er stor geografisk spredning over land. Størst er depositionerne til Lindet og Tange, der er præget af lokale landbrug. Ved Anholt og Frederiksborg ses lave depositioner, hvilket skyldes, at målestationerne ligger langt fra landbrugsområder. I 2003 ses den næst laveste deposition ved Ulborg, hvilket skyldes at målestationen er placeret i et større skovområde med relativt stor afstand til de nærmeste husdyrbrug og større byområder.

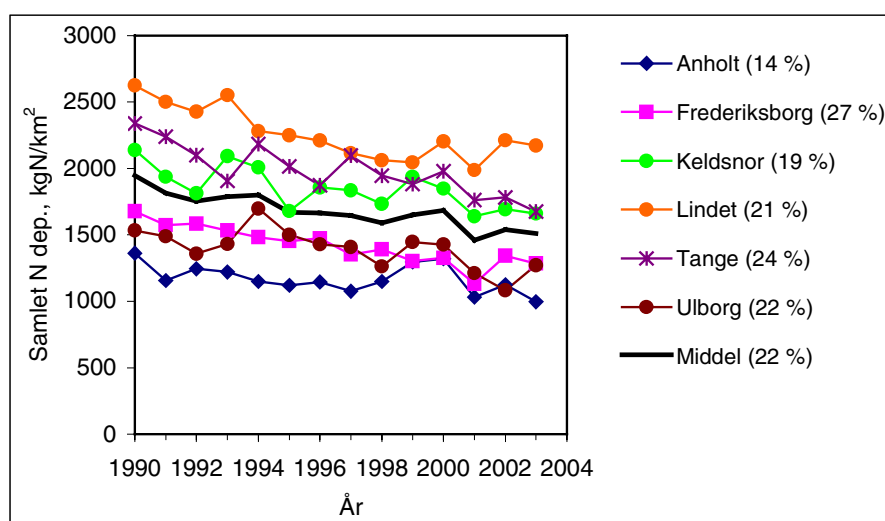
Det er ikke alene landbrugspåvirkningerne, der er skyld i de høje depositioner til Lindet og Tange. Disse to målestationer ligger i områder med store nedbørsmængder og der er derfor også en høj våddeposition. Af tabellen ses endvidere, at NHx-andelen udgør 39-64%, hvilket ikke er væsentligt forskelligt fra NHx-andelen af den samlede deposition til vandoverflader. Derimod udgør våddepositionen en betydeligt mindre andel af kvælstofdepositionen til landoverflader (37-60%) end det er tilfældet for vandoverflader. Årsagen er, at kvælstofforbindelserne tørdeponeres langsommere til vandoverflader end til landoverflader (planter, jord m.m.), samt at ammoniakkoncentrationen generelt er højere over land end over vand.

Tabel 2.8 Tør-, våd- og samlet deposition af kvælstof til landoverflader ved de seks hovedstationer i 2003. Endvidere vises andelen af NHx i forhold til den samlede deposition og våddepositionen andel af den samlede deposition. For Tange er våddepositions-mængderne baseret på målingerne fra Sepstrup Sande.

	Tør-deposition kgN/km ²	Våd-deposition kgN/km ²	Samlet deposition kgN/km ²	NHx – andel %	Våd-deposition – andel %
Anholt	398	598	996	39	60
Frederiksborg	560	724	1284	42	56
Keldsnor	1048	611	1659	55	37
Lindet	1360	1005	2364	64	42
Tange	974	749	1723	60	43
Ulborg	537	736	1272	51	58

Udviklingstendenser - land

Udviklingenstendenserne for den samlede kvælstofdeposition til landområderne ved målestationerne vises i Figur 2.8, og som det fremgår ses et fald i den samlede deposition ved alle målestationerne. Ved anvendelse af lineær regression ses, at faldet er statistisk signifikant på alle målestationer bortset fra Anholt, hvor også det mindste fald er observeret. Gennemsnitligt er kvælstofdepositionen faldet med ca. 22% i perioden 1990-2003.

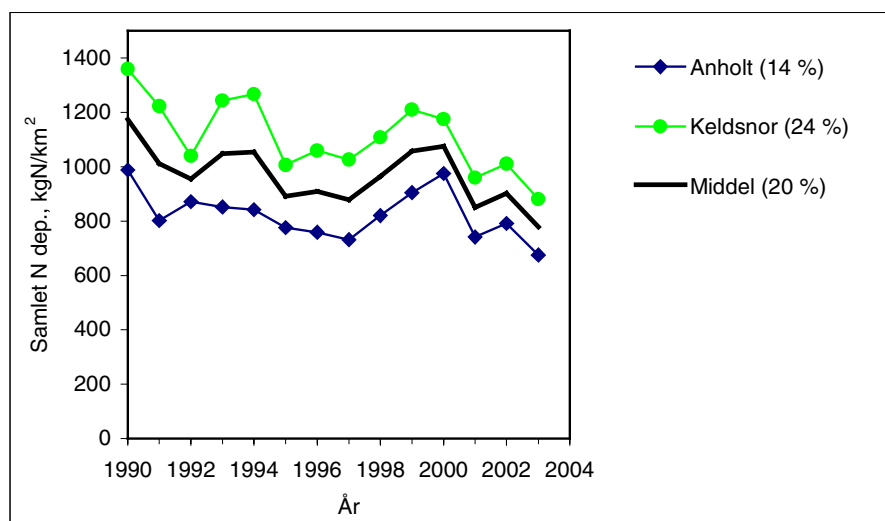


Figur 2.8 Udviklingstendenser for den samlede kvælstofdeposition til landområder ved de hovedstationer. Parenteser i figurforklaringen angiver det procentvise fald i perioden 1990-2003 beregnet ved lineær regression og med udgangspunkt i beregnede værdier for 1990. Signifikansniveauer er beregnet på basis af T-test (Woodward *et al.* 1993). Alle værdier er signifikante med signifikansniveau på 1% undtagen Anholt, som ikke er signifikant. Enkelte manglende delresultater er skønnet f.eks. på basis af sammenligning med andre målestationer.

Udviklingstendenser - vand

Udviklingenstendenserne for den samlede kvælstofdeposition til vandområderne ved Anholt og Keldsnor vises i Figur 2.9, og som det fremgår er der set et fald i den samlede deposition ved begge måle-

stationerne, men det er kun ved Keldsnor, at faldet er statistisk signifikant. Gennemsnitligt er kvælstofdepositionen faldet signifikant med ca. 20 % i perioden 1990-2003.



Figur 2.9 Udviklingstendenser for den samlede kvælstofdeposition til vandområder ved Anholt og Keldsnor. Parenteser i figurforklaringen angiver det procentvise fald i perioden 1990-2003 beregnet ved lineær regression og med udgangspunkt i beregnede værdier for 1990. Signifikansniveauer er beregnet på basis af T-test (Woodward *et al.* 1993). Alle værdier er signifikante med signifikansniveau på 1% undtagen Anholt, som ikke er signifikant. Enkelte manglende delresultater er skønnet f.eks. på basis af sammenligning med andre målestationer.

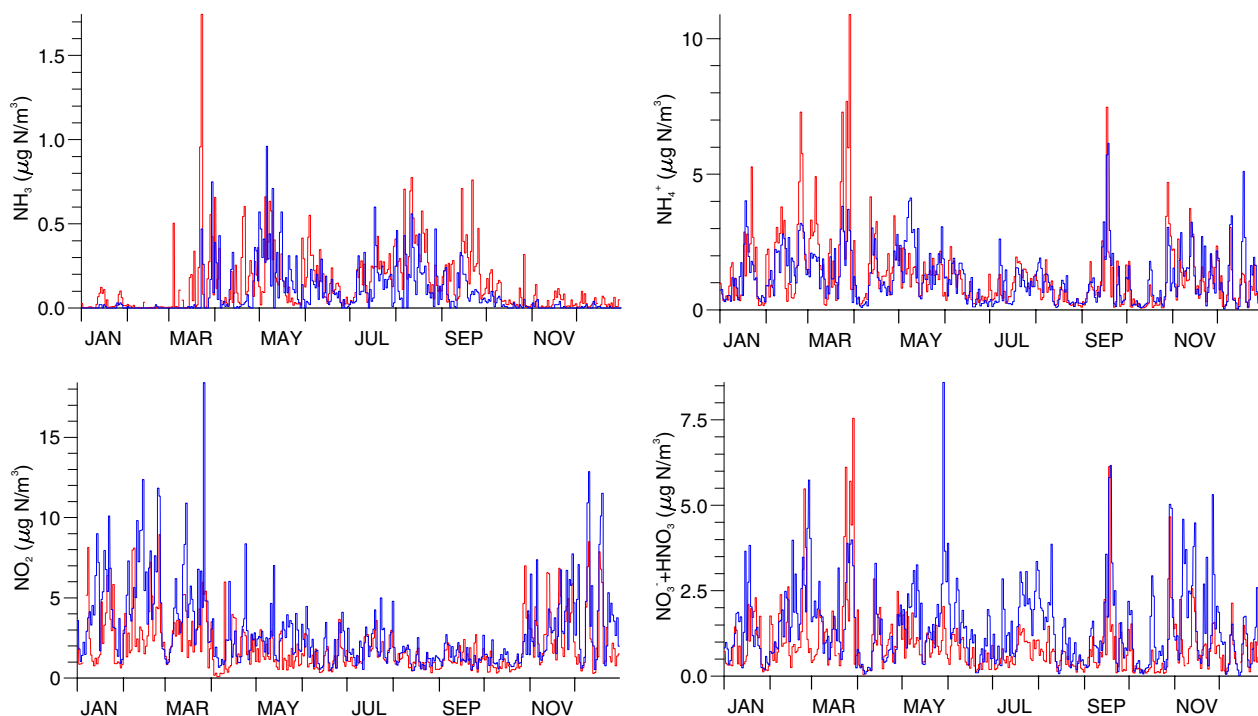
2.4 ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultaterne

Uændret modelversion

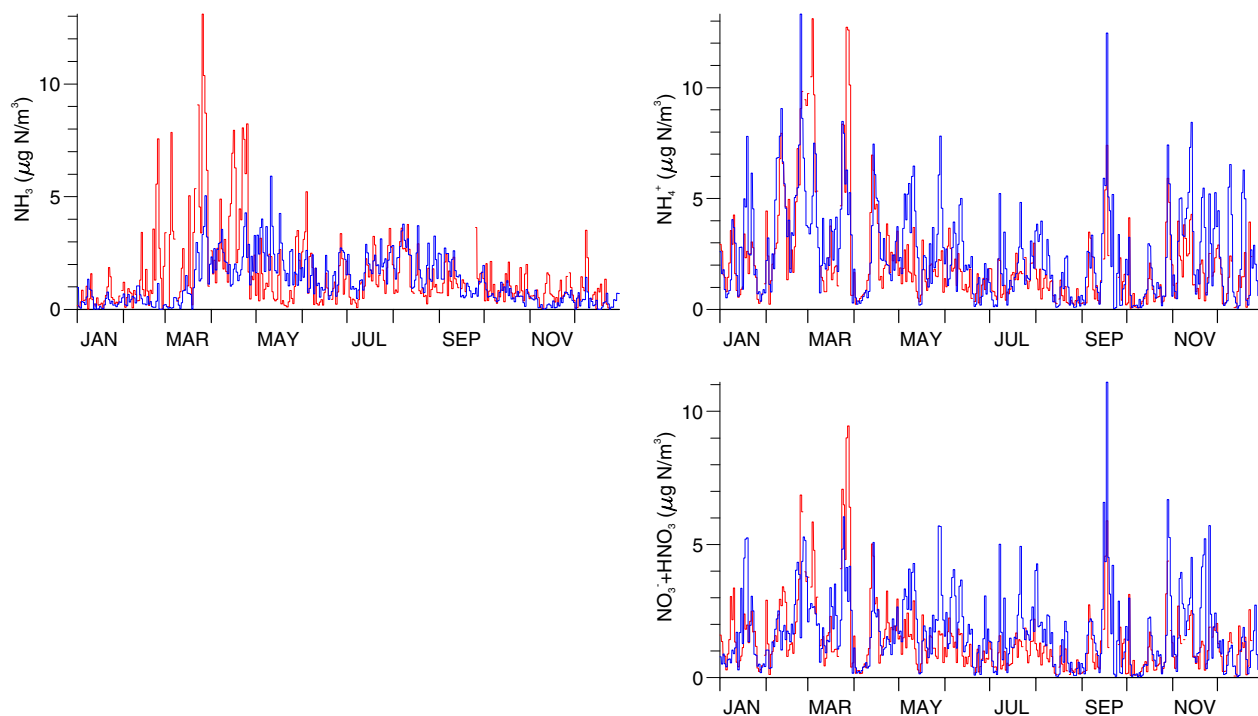
Beregningerne er foretaget med ACDEP-modellen på tilsvarende måde som de fire foregående år. Ændringerne, som er foretaget i perioden 1999-2003 er alle foretaget for at forbedre beregningerne, hvoraf de væsentligste er:

- Implementering af meteorologisk input fra DMUs THOR system (Brandt *et al.*, 2001) i ACDEP modellen (Ambelas Skjøth *et al.*, 2002).
- Skift af opløsningen i den Europæiske emissionsopgørelse fra 50 km x 50 km til 16,67 km x 16,67 km (Hertel *et al.*, 2002).
- Skift fra 4 trajectorier pr. døgn til 24 pr. døgn (Ellermann *et al.*, 2003); dvs. skift fra seks timers til én times opløsning i beregningerne.
- Implementering af dynamisk ammoniak emissions parameterisering, som reflekterer dansk landbrugspraksis (Ambelas Skjøth *et al.*, 2004).

Emissionsopgørelsen er endnu ikke opdateret for 2003. Emissionsdata er således gældende for 2002 for danske emissioner og for 2001 for emissioner fra øvrige europæiske lande (hvilket er de nyeste tilgængelige data).



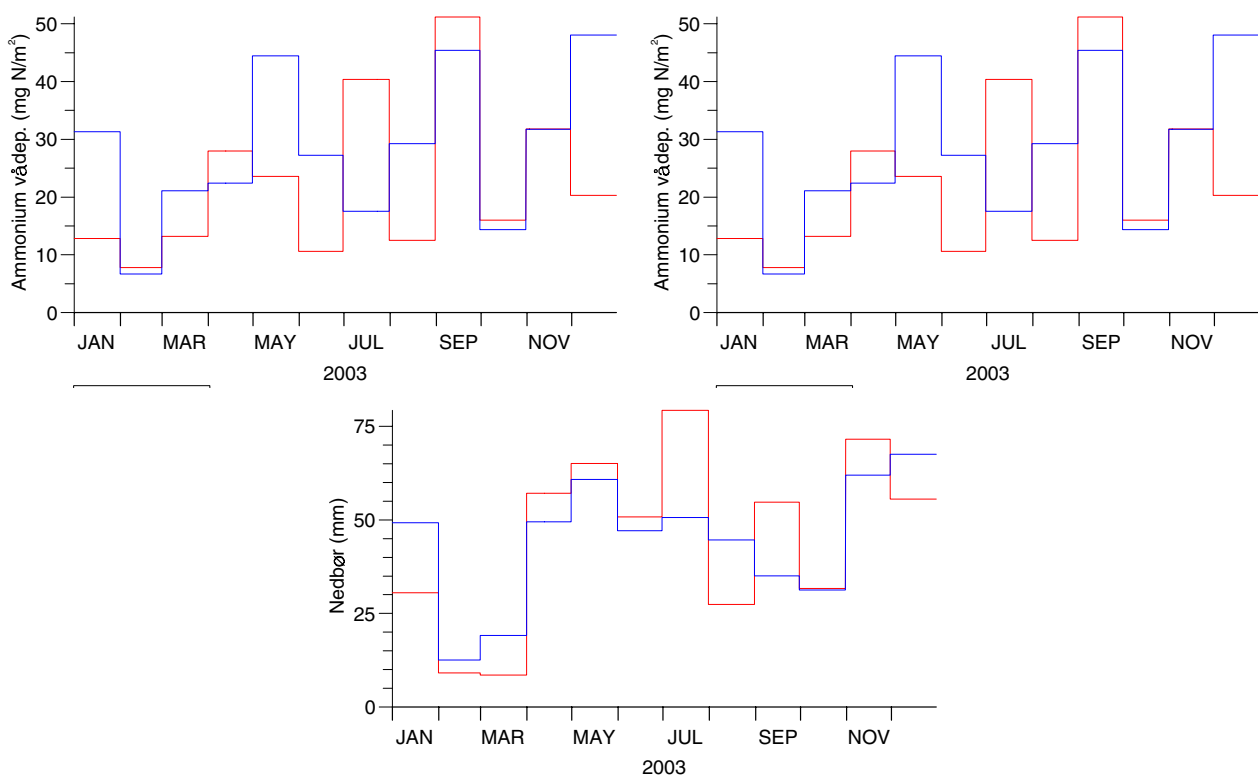
Figur 2.10 Sammenligning af målte (rød linie) af beregnede (blå linie) døgnmiddel koncentrationer af NH_3 , NH_4^+ , NO_2 og sum-nitrat ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3$) ved målestationen på Anholt i 2003.



Figur 2.11 Sammenligning af målte (rød linie) af beregnede (blå linie) koncentrationer af NH_3 , NH_4^+ , og sum-nitrat ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3$) ved målestationen ved Lindet i 2003.

Sammenligning af model med målinger

Sammenligningen med måledata viser, at modellen beskriver niveauerne af ammoniak, ammonium, sum-nitrat og kvælstofdioxid rimeligt godt for Anholt (Figur 2.10). Der er dog enkelte høje ammoniakkoncentrationer, som modellen ikke reproducerer. For målestationen på Lindet reproducerer modellen koncentrationsforløbet for ammoniak rimeligt med undtagelse af episodiske høje koncentrationer i februar-marts. (Figur 2.11). Årsagen hertil vurderes dels at være de nuværende ændringer i dansk landbrugspraksis, hvor en stadig voksende del af gylleudbringningen sker tidligere på året, og er af kortere varighed, dels at der tilsyneladende er en del transport sydfra i netop den periode. Den opdaterede NH_3 emission parameterisering tager i princippet højde for disse ændringer, men desværre er de seneste emissionsoplysninger baseret på 2002-data for Danmark og 2001-data for det øvrige Europa. Koncentrationerne af ammonium og sum-nitrat er ligeledes rimeligt godt beskrevet med modellen (der er ingen målinger af kvælstofdioxid for denne station). Når det gælder våddeposition (Figur 2.12), så er det generelle billede, at modellen reproducerer niveauet rimeligt godt for nitrat, hvorimod der er en tendens til underestimering af niveauet for ammonium. Nedbørmængderne fra Eta-modellen er i rimelig overensstemmelse med målingerne fra Anholt.

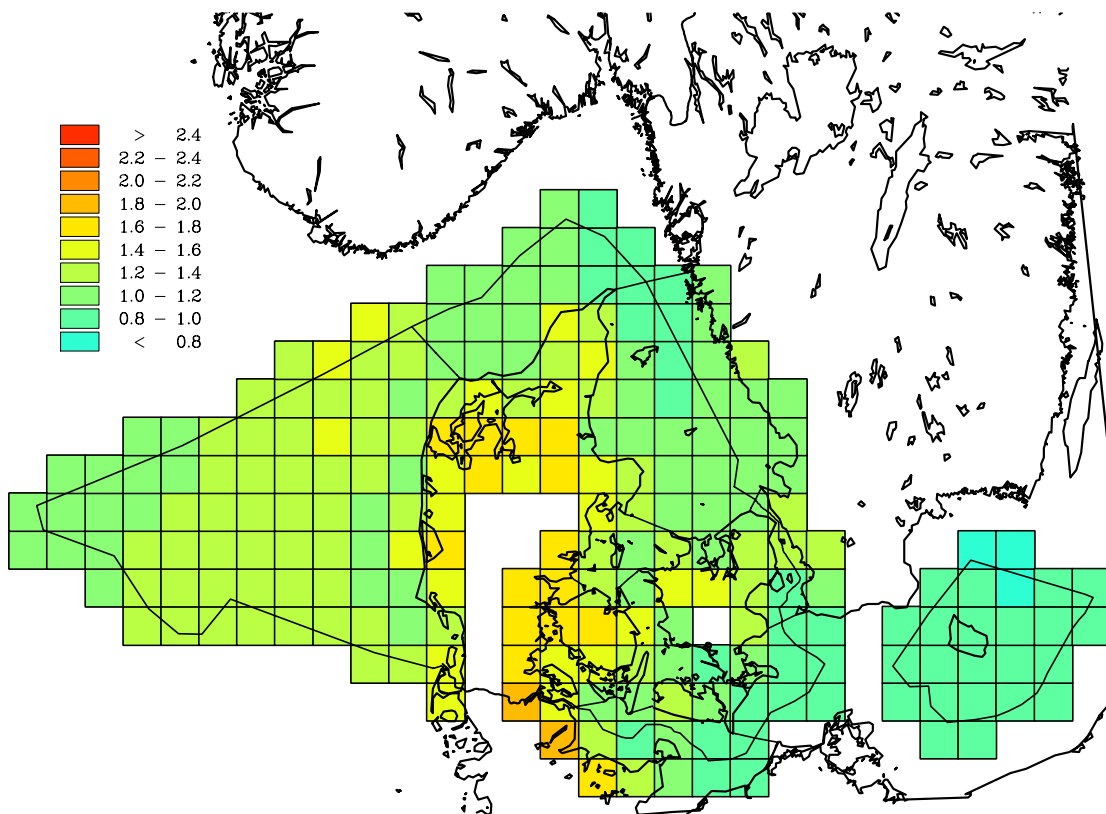


Figur 2.12 Sammenligning af målt (rød linie) og beregnet (blå linie) våddeposition af NH_4^+ , NO_3^- , samt nedbør for målestationen på Anholt i 2003.

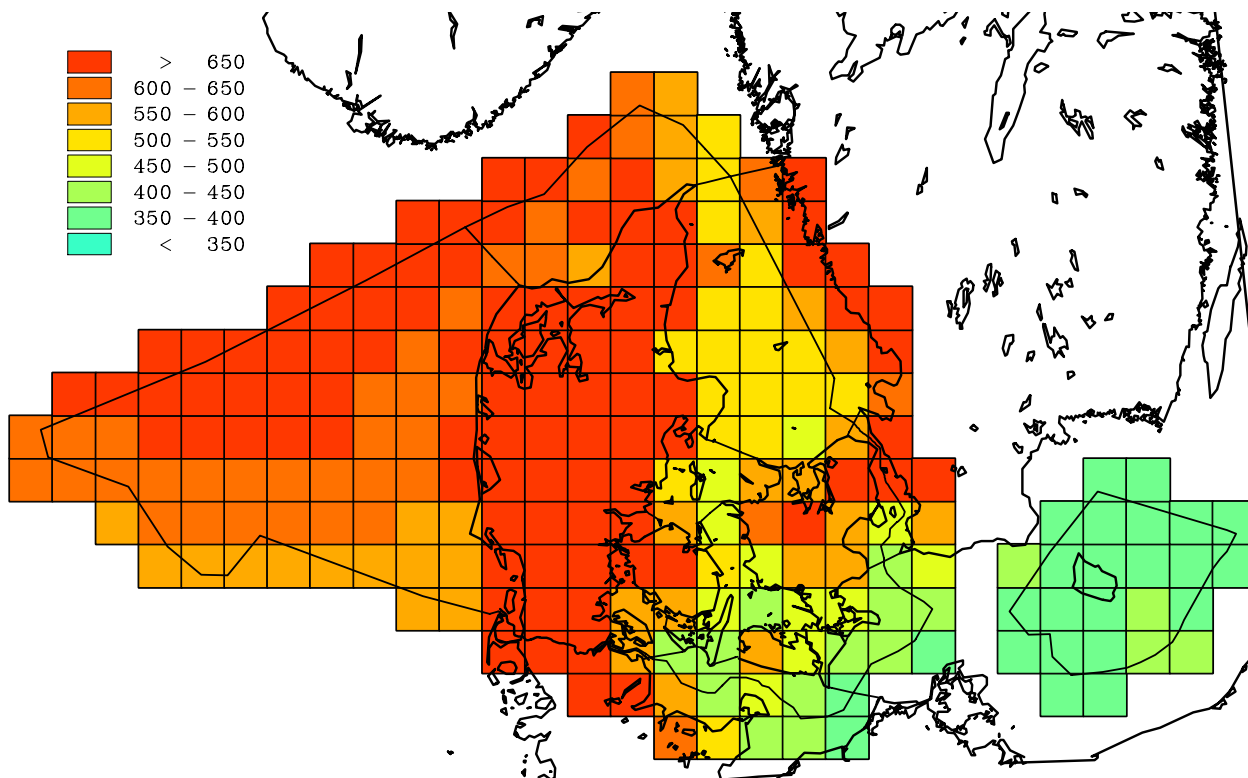
2.5 Deposition til havområderne

Højere kvælstofdeposition i 2003 end i 2002

Beregningerne viser en typisk kvælstofdeposition til danske havområder som varierer mellem ca. 0,7 og 1,6 tons N/km² (Figur 2.13). Den beregnede totale kvælstofdeposition til danske havområder på 123.000 tons N i 2003 (Tabel 2.9) er ca. 15% højere end rapporteret for 2002 (Ellermann *et al.*, 2003). De meteorologiske data til beregningerne er, som tidligere nævnt, genereret med Eta-modellen under DMU's THOR-system. Meteorologiske data for 2003 fra Eta (Figur 2.14) viser mindre nedbørsmængder end i 2002. Bemærk i øvrigt de store nedbørsmængder over Jylland sammenlignet med fx Sjælland og især Bornholm. Årsagen til de mindre nedbørsmængde over de østlige dele af landet er, at den fremherskende vindretning er vest, og at nedbøren afsættes over Jylland inden luften når frem til de mere østlige egne af landet. Denne nedbørsfordeling har naturligvis betydning for fordelingen af våddepositionen over landet.



Figur 2.13 Den totale deposition (tør+våd) af kvælstofforbindelser til havområder beregnet for 2003. Depositionen er givet i ton N/km². Depositionen gælder kun for vandoverflader i felterne.



Figur 2.14 Nedbørsmængder (mm) over Danmark i 2003 beregnet med Eta modellen og anvendt som input til ACDEP beregningerne.

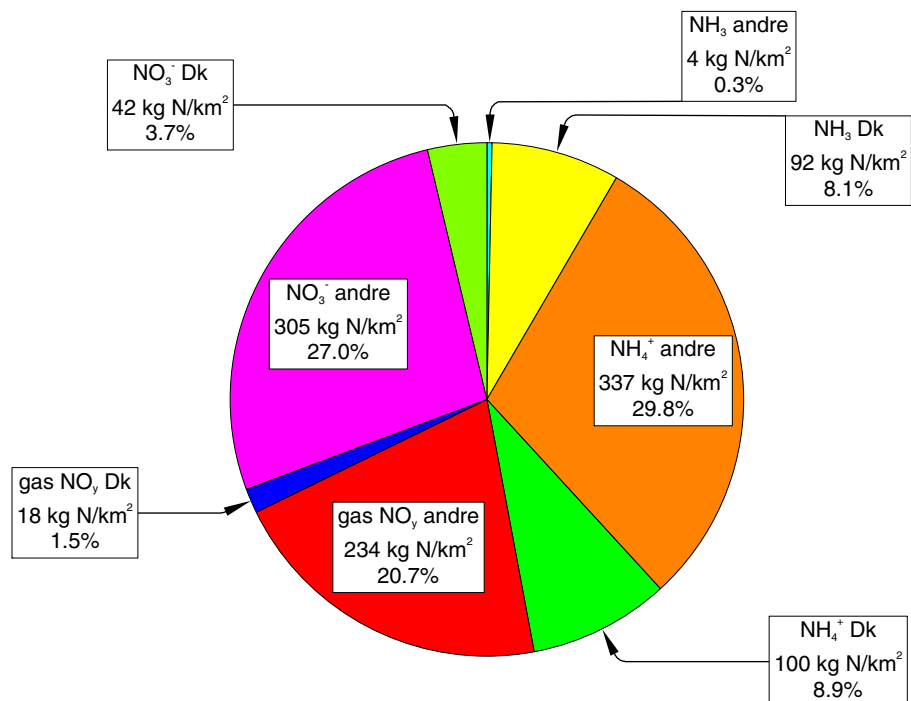
Kvælstoftilførsel fra atmosfæren

Fordeling på tør, våd og total kvælstofdeposition til danske hovedfarvande samt bidrag fra danske kilder er vist i Tabel 2.9. Depositionen afspejler fordelingen i nedbørsmængde, men også afstand til lokale kildeområder. Den beregnede kvælstofdeposition til 203 danske underfarvande omfattet af beregningerne er givet på: www.dmu.dk/AtmosphericEnvironment/ACDEP. For havområderne er bidraget fra landbrugskilder (i form af ammoniak) bestemt til ca. 43% og bidraget fra forbrændingskilder (kvælstofoxider) til ca. 57%.

Tabel 2.9 Kvælstofdeposition til de danske hovedfarvande (+ svensk del af Øresund og Kattegat) i 2003.

ID	Navn	Tørdeposition kton N	Våddeposition kton N	Total deposition kton N	Total deposition/areal tons N/km ²	Areal km ²	Andel fra danske kilder %
1	Nordsøen – Alle danske områder	13,8	48,3	62,1	1,3	48888	7
2	Skagerrak – Alle danske områder	2,3	8,7	11,0	1,1	10150	20
3	Kattegat – Svenske områder	1,4	5,8	7,2	1,1	6742	15
3	Kattegat – Alle danske områder	4,9	14,1	19,0	1,1	16841	22
4	Nordlige Bælthav – Alle danske områder	1,3	3,7	5,1	1,3	3931	23
5	Lillebælt – Alle danske områder	1,1	2,5	3,6	1,5	2321	20
6	Storebælt – Alle danske områder	1,7	3,6	5,3	1,2	4557	17
7	Øresund – Alle danske områder	0,4	1,2	1,5	1,1	1379	14
79	Øresund – Svenske områder	0,2	0,8	1,1	1,1	959	13
8	Sydlig Bælthav – Alle danske områder	0,9	1,7	2,6	1,0	2473	8
9	Østersøen – Alle danske områder	4,4	8,9	13,2	0,9	14831	9
	Alle danske farvandsområder	31	93	123	1,2	105372	12

Resultaterne kan naturligvis illustreres på en række forskellige måder. Figur 2.15 viser de forskellige bidrag til kvælstofdepositionen til Kattegat. Det ses, at for Kattegat bidrager landbrugskilder med ca. 52% af depositionen og danske kilder bidrager med ca. 26%. Bidraget fra danske kilder er omtrent det samme i 2003 som i 2002. Det på trods af, at forskelle i nedbørsmængder mellem de to år kan ændre fordelingen mellem bidraget fra langtransport og lokale kilder.



Figur 2.15 De forskellige bidrag til kvælstofdepositionen til Kattegat for år 2003. NO_y repræsenterer de oxiderede kvælstofforbindelser, hvoraf kvælstofoxider og salpetersyre er de vigtigste.

2.6 Deposition til landområder

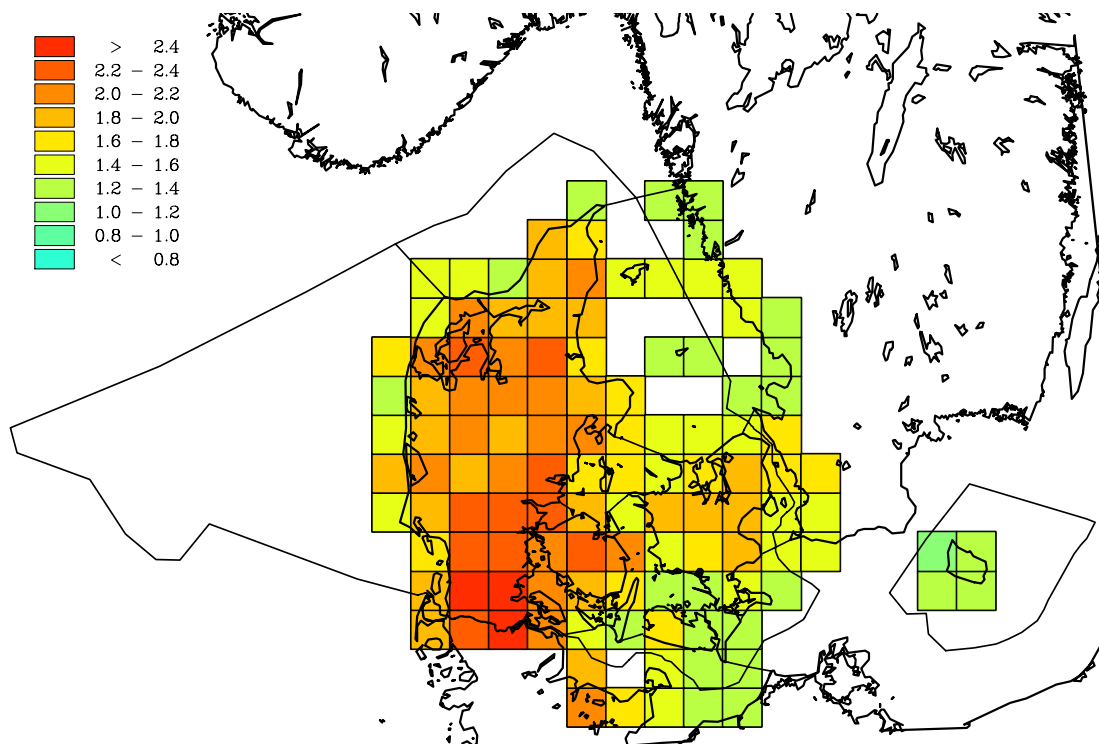
Den samlede kvælstofdeposition til danske landområder er beregnet til ca. 85.000 tons N i 2003 (Tabel 2.10), hvilket er ca. 6% højere end rapporteret for 2002. Den samlede deposition i Danmark er større til landoverflader (typisk omkring 2 tons N/km²) sammenlignet med havområderne (typisk omkring 1 tons N/km²). Årsagerne til forskellene er følgende:

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

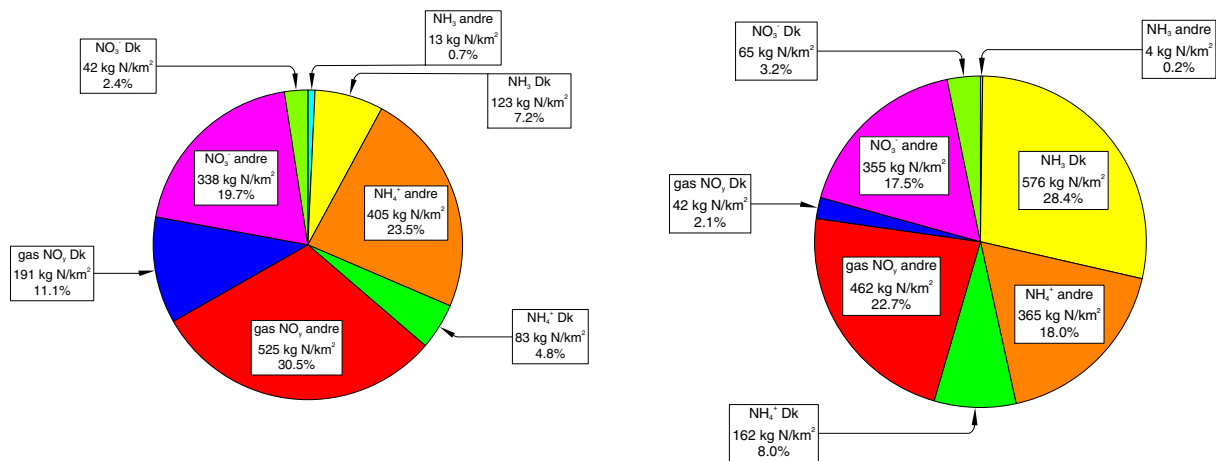
Tabel 2.10 Kvælstofdeposition i 2003 til danske landområder opdelt efter amter.

	Tør- deposition [kton N]	Våd- deposition [kton N]	Total deposition [kton N]	Deposition per areal [kgN/km ²]	Areal [km ²]	Andel fra Danske kilder [%]
Ribe	2,7	3,8	6,5	2,1	3137	33
Ringkøbing	4,2	5,5	9,7	2,0	4886	39
Sønderjylland	4,3	4,8	9,1	2,3	3878	28
Viborg	3,7	4,7	8,4	2,0	4145	42
Vejle	3,0	3,7	6,7	2,2	3009	40
Nordjylland	5,4	6,4	11,8	1,9	6194	41
Århus	4,1	5,0	9,1	2,0	4578	39
Fyn	3,1	3,9	7,0	2,0	3535	27
Storstrøm	2,5	2,8	5,3	1,5	3445	20
Vestsjælland	2,2	2,9	5,1	1,7	3012	28
Roskilde	0,8	0,9	1,7	1,9	903	28
Frederiksborg	1,0	1,3	2,4	1,7	1369	26
København	0,4	0,5	0,9	1,8	531	27
Frederiksberg Kommune	<0,1	<0,1	<0,1	1,5	9	22
København Kommune	0,1	0,1	0,1	1,6	90	23
Bornholm	0,4	0,3	0,7	1,2	594	12
Alle danske landområder	38	47	85	2,0	43312	34

Figur 2.16 viser den beregnede samlede kvælstofdeposition til danske landområder i 2003. Depositionen er størst i områderne med stor landbrugsaktivitet, hvor tørdepositionen af lokalt emitteret ammoniak er stor. Den typiske deposition ligger mellem 1,5 og 2,0 tons N/km². Depositionerne er størst over Jylland og falder når man bevæger sig til de mere østlige dele af landet. Årsagerne til denne fordeling er dels de større ammoniakemissioner og dels lidt større nedbørsmængder over Jylland (som tidligere nævnt) sammenlignet med de mere østlige dele af landet.



Figur 2.16 Den totale deposition (tør+våd) af kvælstofforbindelser til landområder beregnet for 2003. Depositionen er givet i ton N/km². Depositionerne gælder kun for landoverflader i felterne.



Figur 2.17 De forskellige bidrag til kvælstofdepositionen til en gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) i Frederiksborg Amt (venstre) og Viborg Amt (højre) i 2003. NO_y repræsenterer de oxiderede kvælstofforbindelser, hvoraf kvælstofoxider og salpetersyre er de vigtigste.

2.7 Diskussion

Usikkerheder på målingerne

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

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

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

- Salpetersyre antages at deponere som partikulært bundet nitrat,
- Landoverfladerne kan karakteriseres ved en overfladetype (10 cm høj plantevækst)
- Det antages, at der altid er tale om en deposition. Navnlig for ammoniak har feltundersøgelser vist, at tørdepositionsprocessen er meget kompleks, og at depositionen er afhængig af atmosfærens ammoniakkoncentration i forhold til bl.a. ammoniakkoncentrationen i planternes stomata.

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

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

Ændringer i våddeposition

Våddepositionen af ammonium og nitrat varierer meget fra år til år. Den væsentligste årsag til dette er de store naturlige variationer i nedbørsmængderne; således ses typisk stor våddeposition i år med stor nedbørsmængde (1990, 1994, 1998, 1999 og 2000) og den laveste våddeposition er målt i 1996, som var et meget tørt år. De store variationer mellem årene bevirker, at der i perioden 1989-2002 kun ved Frederiksborg er målt et statistisk signifikant fald i våddepositionen. Midles over alle målestationer ses dog et statistisk signifikant fald på ca. 18% for den samlede våddeposition af kvælstof.

For våddeposition af ammonium ses en tendens til et fald på alle målestationer, hvoraf det kun er ved Frederiksborg, Anholt og Ulborg, at faldet er signifikant. Midles over alle målestationerne ses et signifikant fald på ca. 25%.

For våddeposition af nitrat ses mindre ændringer end for ammonium. Kun på 5 ud af 7 målestationer ses tendens til et fald og det er kun signifikant ved Frederiksborg og Keldsnor. Selv ved midling over målestationerne opnåes der ikke nogen signifikant ændring i våddepositionen af nitrat.

Medvirkende til, at der ikke er sket større ændringer i våddepositionerne er ændringen i nedbørsmængderne. Ved anvendelse af simpel lineær regression ses en stigning i nedbørsmængderne i perioden 1989-2003 på hovedparten af målestationerne; mest markant på Anholt, hvor der måles en stigning på ca. 25%.

Derfor er ændringerne i koncentrationerne i nedbøren også blevet vurderet, for herved til dels at korrigere for effekten af ændringerne i nedbørsmængderne. Resultaterne viser, at der også for koncentrationerne i nedbøren er forskel mellem målestationerne. For de fleste af målestationerne ses mere markante ændringer i nedbørskoncentrationerne sammenholdt med ændringerne i våddepositionen, mens der

for Keldsnor ses mindre markante ændringer. Årsagen er, at ændringerne i nedbørsmængderne har været forskellige i de forskellige dele af landet. Ved vurdering af koncentrationsændringerne skal det tages i betragtning, at det kun delvis er muligt at korrigere for effekt af nedbørsmængde ved at vurdere koncentration i nedbør i stedet for våddeposition. Nedbørens intensitet og varighed er også meget vigtige faktorer for bestemmelse af koncentrationen i nedbøren og dermed den endelige våddeposition.

Ændringer i tørdepositionen

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

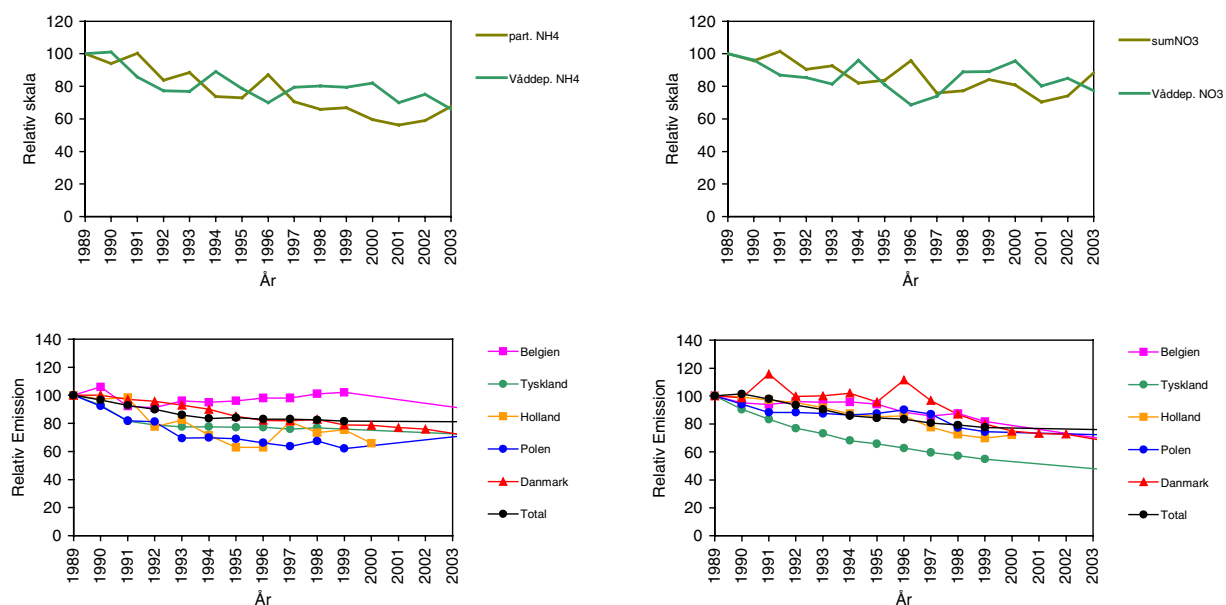
- Signifikante ændringer på 26-42% i luftens indhold af NH_x . Af dette fald udgøres hovedparten af et fald i mængden af partikulært bundet ammonium, mens koncentrationen af ammoniak, dels varierer mellem målestationerne og dels viser mindre markante og ikke signifikante ændringer. Kun på Tange observeres et tydeligt og signifikant fald. Det markante fald i NH_x skyldes reduktionen i emissionerne af ammoniak, som er blevet gennemført på landbrug i den nordlige del af det europæiske kontinent og i Danmark (EMEP 2004; Illerup, 2004; Figur 2.18). At faldet kun observeres på den partikulært bundne ammonium skal formentligt forklares med ændrede kemiske forhold i atmosfæren. Samtidigt med faldet i emissionerne af ammoniak er der sket en stor reduktion i indholdet af svovlholdige forbindelser i atmosfæren (se Kapitel 4). En væsentlig del af ammoniakken fjernes fra atmosfæren via reaktionen:



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

- Signifikante ændringer i indholdet af sum-nitrat på 19-26% i perioden 1989-2003. Sum-nitrat stammer primært fra langtransport og årsagen til ændringerne er faldet i emissionerne af kvælstofoxider i den nordlige del af det europæiske kontinent (EMEP 2002).
- For kvælstofdioxid er tidsserierne ikke nær så komplette, som for de øvrige kvælstofforbindelser, og derfor er der ikke udført statistisk analyse af ændringerne. Det generelle billede er imidlertid, at der ikke er sket væsentlige ændringer i niveauerne af kvælstofdioxid.

På basis af de observerede ændringer i koncentrationerne er det vanskeligt at vurdere, om der er sket ændringer i tørdepositionen af kvælstof. Et forsigtigt skøn er, at der på det generelle plan ikke er sket ændringer i tørdepositionen af kvælstof i perioden 1989-2003. Det er kun for de partikulært bundne kvælstofforbindelser, der er sket en markant ændring i luftens koncentrationer og tørdepositionen af disse udgør kun en lille del af den samlede deposition. Lokalt vil der formentligt kunne være sket betydelige ændringer grundet ændringer i de lokale ammoniakemissioner.



Figur 2.18 Relative ændringer i våddepositioner samt koncentrationer (øverst) og relative ændringer i udvalgte landes totalemissioner af ammoniak (venstre) og kvælstofoxider (højre) (EMEP 2001; DMU-SYS 2004). Våddepositioner og koncentrationer er gennemsnit for alle målestationer undtagen for kvælstofdioxid, hvor det grundet manglende data kun er gennemsnit for Anholt og Ulborg. Bemærk at gennemsnit for målingerne ikke er statistisk repræsentative, idet der for nogle år mangler data fra en eller flere målestationer.

Ændringer i samlet deposition tilfarvande, fjorde, vige og bugter

For den samlede deposition af kvælstof – summen af våddeposition og tørdeposition – vurderes, at der er sket et fald på ca. 20% i perioden 1989-2003 når man vurderer depositionen til vandoverflader og midler over resultaterne for målestationerne. To forskellige faktorer har modvirket effekten af ændringerne i emissionerne og betydet at ændringerne i depositionen ikke er blevet større. Den vigtigste faktor er ændringerne i nedbørsmængderne, som medfører store variationer i våddepositionen fra år til år. Variationerne mellem årene er større end ændringerne igennem hele perioden 1989-2003, hvilket gør det vanskeligt at observere en trend. Dernæst har de tre våde år i 1998-2000 på flere af målestationerne givet anledning til en stigning i nedbørsmængderne i perioden 1989-2003, hvilket har modvirket et muligt fald i våddepositionen. Den anden faktor er, at faldet i luftens indhold af svovlforbindelser formentligt har medført, at ammoniak omdannes langsommere i atmosfæren, og at koncentrationen af ammoniak derfor er faldet mindre end forventet på basis af reduktionen i emissionerne.

Deposition til land og lokale ændringer

Depositionerne til landoverflader i Danmark afhænger meget af tørdeponering af ammoniak. På målestationerne observeres et varieret billede mht. udviklingstendenser for ammoniak. Til eksempel er der ved Tange målt et signifikant fald i ammoniakkoncentrationen på 35% i perioden 1989-2003, mens der på andre stationer kun er sket meget små ændringer. Denne betydelige reduktion i ammoniakkoncentrationen ved Tange medfører et fald i tørdepositionen af ammoniak, der for Tange beregnes at udgøre lidt over en tredjedel af den samlede deposition. Udviklingstendenserne for den samlede kvælstofdeposition vil, som følge af forskellene i udviklingstendenserne for ammoniak, variere meget fra lokalområde til lokalområde alt afhængigt af ændringer i den lokale landbrugsproduktion.

På trods af de store lokale forskelle ses et statistisk signifikant fald på ca. 22% i den samlede kvælstofdeposition, når gennemsnittet for de seks målestationer beregnes. Det vurderes derfor, at den gennemsnitlige ændring i kvælstofdepositionen til danske landområder kan estimeres til ca. 22% for perioden 1989-2003.

Samlet deposition til danske land- og havområder

Beregningerne viser, at den samlede kvælstofdeposition til Danmark i år 2003 var på ca. 85.000 tons N til landområderne og 123.000 tons N til vandområderne. Dvs. en samlet deposition til danske områder på 208.000 tons N, hvilket kan sammenlignes med de danske atmosfæriske kvælstofemissioner på 144.000 tons N (83.000 tons $\text{NH}_3\text{-N}$ og 61.000 tons $\text{NO}_2\text{-N}$; Illerup, 2004). Samlet er der derfor tale om en netto import af kvælstof på ca. 60 tons N.

Sammenligning af måle- og beregningsresultater, herunder usikkerhederne på modelberegningerne

For år 2003 stemmer modellens totale kvælstofdeposition godt overens med den samlede "målte" deposition (målt våddeposition plus estimeret tørdeposition; Tabel 2.11). En af årsagerne til den gode overensstemmelse mellem målinger og modelresultater er formentlig de forbedringer, som er indført ved dette års modelberegninger.

De største afvigelser observeres for skovstationen ved Ulborg (32%), og på Anholt (32%). Afvigelsen ved Ulborg kan i et vist omfang tilskrives, at stationen repræsenterer lokale forhold i skoven, hvorimod modellens resultat repræsenterer en middeldeposition for et felt på 30 km x 30 km. Afvigelsen for Anholt skyldes, at modellen beregner såvel for høj tørdeposition som våddeposition. Det skal i øvrigt bemærkes, at den "målte" tørdeposition er estimeret vha. tilsvarende antagelser om en gennemsnitlig overflade (ca. 10 cm høj plantevækst). Med udgangspunkt i denne sammenligning kan den samlede usikkerhed i beregningerne af kvælstofdepositionen til land sættes til 50% (gennemsnit for 30 km x 30 km gitterfelterne).

Anholt og Keldsnor antages at repræsentere forholdene over hav. For Anholt ses, lige som for deposition til landoverflader, en stor afvigelse mellem "målt" og beregnet deposition. Til gengæld er der betydeligt bedre overensstemmelse mellem "målt" og beregnet deposition ved Keldsnor. På trods af den store forskel mellem målinger og modelresultater for Anholt vurderes det forsat, at usikkerheden i beregningerne for Kattegat er ca. 30%. For den danske del af Nordsøen har vi ikke måledata for nedbørsmængderne, som er meget vigtige for resultatet. Usikkerheden kan derfor være større for Nordsøområdet (op mod 50%).

Tabel 2.11 Sammenligning af modelberegnete og "målte" depositioner for de 6 hovedstationer. Angivet er tør-, våd- og total depositionen samt andelen fra hhv. NH_x og våddeposition. Depositionerne angives i kgN/km^2 . Bemærk at tabellen angiver depositioner til landoverflader undtagen for Anholt, hvor deposition til vandoverflader er vist.

	Tørdeposition		Våddeposition		Total deposition			NH _x andel		Våddep. andel	
	målte	model	målte	model	målte	model	afv. %	målte %	model %	målte %	model %
<i>Vand</i>											
Anholt	77	242	598	771	675	1013	40	47	44	89	76
Keldsnor	270	329	611	659	881	988	11	63	50	69	67
<i>Land</i>											
Anholt	398	600	598	771	996	1371	32	39	30	60	56
Frederiksborg	560	627	724	1079	1284	1706	28	42	37	56	63
Keldsnor	1048	745	611	659	1659	1404	-17	55	36	37	47
Lindet	1360	1035	1005	1414	2364	2449	4	64	59	42	58
Tange	974	947	749	1169	1723	2116	20	60	57	43	55
Ulborg	537	742	736	1008	1272	1750	32	51	53	58	58

Kildefordeling

Kvælstofforbindelserne kan alle relateres til to væsentlige kilder:

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

Både målingerne og modelberegningerne viser, at 30-64% af kvælstofdepositionerne stammer fra ammoniumforbindelser og dermed helt overvejende fra landbrug. Den højeste andel af ammoniumforbindelser ses i områderne i Jylland med høj påvirkning fra landbrug og den laveste andel ses i områderne fjernt fra landbrug f.eks. Anholt og Frederiksborg.

Ved modelberegningerne har det endvidere været muligt at estimere bidraget fra danske kilder. Beregningerne viser, at de danske kilder udgør ca. 34 og 12% af depositionerne til hhv. landoverfladerne og vandoverfladerne.

3 Atmosfærisk deposition af fosfor

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

Partikler

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

Kilder

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

Litteraturdata

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

Tabel 3.1 Måling af fosfordeposition.

Reference	År	Opsamler	Lokalitet	kg P/(km ² år)
Grundahl & Grønbech 1990 DMU	1989	bulk	Rabis Bæk (Midtjylland)	8
Hovmand et al 1993, DMU	1992	bulk	Anholt & Ulborg	6 ^A
Fyns Amt 2004	2003	bulk	Fyn	11-29 ^B
KNMI/RIVM 1990	1983-1987	bulk	Nordlige Holland	7,7
	1988	wet only ^C		4,6
Draaijers 1993		bulk	Holland	4
Graham & Duce 1982	1974-1975	bulk	Bermuda	6
Chen et al. 1985	1983	^D	New Zealand	15
Pareja et al. 1994	1987	bulk	Spanien	54,6
Gibson et al. 1995	1993	bulk	Nordlige Irland	22

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

B. Uorganisk fosfor udgør 5-19 kg P/(km² år).

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

D. Estimat af samlet tør- og våddeposition.

Deposition til sø - et eksempel

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

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

Partikelmålinger og tørdeposition af fosfor

I forbindelse med NOVA 2003 er fosfor i 2003 målt i partikler på de seks hovedstationer (se Figur 1.2 og Tabel 1.1). Partikelmålingerne foretages ved opsamling af partikler med filterpack-opsamlerne og direkte analyse af partikelfiltret vha. PIXE-analyse (Proton Induced X-ray Emission; se *Ellermann et al.* 1996 for yderligere detaljer). Med analysemetoden måles den samlede mængde fosfor og der skelnes ikke mellem uorganiske og organiske fosforforbindelser. Mængden af partikulært fosfor opsamlet med filterpack-opsamlerne er imidlertid lille i forhold til detektionsgrænsen, som er 20-50 ng P/m³; grundet interferensproblemer afhænger detektionsgrænsen af prøvens indhold af andre stoffer. I år 2003 var kun ca. 20-30% af målingerne over detektionsgrænsen. Et forsigtigt skøn på niveauet af partikelbundet fosfor kan gives ud fra årsmiddelværdierne for målingerne. Denne lå i år 2003 på 12 ng/m³, hvilket er det samme niveau, som estimeret tidligere.

Semikvantitativ

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

Våddeposition – nye tiltag

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

Resultater fra pilotundersøgelser

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

Samlet deposition

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

Sammenligning med målinger på Fyn

Våddepositionen af uorganisk opløseligt fosfor bestemt på DMU's stationer på Anholt og ved Ulborg ligger under våddeposition målt på fire målestationer i Fyns Amt. Fyns Amt har målt våddepositionen til 5-19 kgP/km² på de fire målestationer (*Fyns Amt 2004*). Forskellen i depositionen vurderes primært til at bero på de forskellige opsamlingsmetoder, hvor DMU's estimat er baseret på wet-only-nedbørsopsamling og Fyns Amt har anvendt bulk-nedbørsopsamling. DMU's bestemmelse af våddeposition med bulk-opsamlere er i overensstemmelse med resultaterne fra Fyns Amt, når man tager de lave koncentrationer og den høje risiko for kontaminering i betragtning.

Deposition til Indre Danske Farvande

Ellermann et al. (1996) estimerede den samlede uorganiske fosfatdeposition til de indre danske farvande til ca. 8 kg P/km², hvilket på basis af undersøgelser med de mere nøjagtigt metoder vurderes til at være ca. en faktor 2 for stort. Med et areal af de indre danske farvande på 31.500 km² og en deposition på 4 kgP/km² fås en samlet atmosfærisk deposition af uorganisk opløseligt fosfat på ca. 130 tons P. Usikkerheden på estimatet er stor, men grundet den store risiko for kontaminering af prøverne anses estimatet som en øvre grænse for den atmosfæriske deposition af uorganisk fosfat. Den organiske fosfordeposition er hidtil blevet vurderet til at være af samme størrelse som den uorganiske fosfordeposition (*Hovmand et al. 1993*). På basis af målingerne fra Fyns Amt (*Fyns Amt 2004*) og de tidligere estimater vurderes depositionen af organisk fosfor at være af samme størrelse som depositionen af uorganisk opløseligt fosfor.

Tidsudvikling

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

4 Atmosfærisk deposition af svovl

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

- *Svovldioxid* (SO_2 -S), der er en gasart, som primært emitteres fra forbrænding af svovlholdige brændsler (biler, kraftværker, oliefyr m.m.). Der findes dog også naturlige kilder til atmosfærisk svovldioxid. Ved nedbrydning af visse alger emitteres dimethylsulfid, der i atmosfæren omdannes til bl.a. svovldioxid. For svovldioxid er det ikke muligt at adskille de antropogene og naturlige kilder, men fra en række forskningsprojekter vides, at de naturlige kilder til svovldioxid kun udgør en mindre del i Danmark (*Hertel 1995*).
- *Sulfat* (SO_4^{2-}), der enten er bundet til små partikler (størrelsen fra 0,1-1,0 μm i diameter) eller opløst i regndråber, skydråber eller sne. Sulfat dannes i atmosfæren ved kemisk omdannelse af svovldioxid. Den primære kilde til atmosfærisk sulfat er derfor forbrændingsprocesserne. Udover de antropogene kilder er der også en række naturlige kilder til atmosfærisk sulfat. Den væsentligste er sulfat fra havet, der via "havsprøjt" kan bringes op i luften og transporteres hundrede af kilometer ind over land. Våddepositionen af sulfat er for år 2003 angivet både som den totale sulfat (forbrænding, havsalt m.m.) og i "non sea salt sulfate" (NSS-S), der i praksis angiver den antropogene sulfat. Opsplitningen foretages på basis af målinger af natriumindholdet i våddepositionen, idet natrium udelukkende stammer fra havet og forholdet mellem natrium og sulfat i havvand er kendt. Ligeledes angives atmosfærens indhold af partikulært sulfat i den samlede sulfat og NSS-S.

Udover ovenstående svovlforbindelser findes der række andre atmosfæriske svovlforbindelser. En af de vigtigste er methansulfonsyre, der er et produkt fra nedbrydning af dimethylsulfid i atmosfæren og som er bundet til partiklerne i atmosfæren. På basis af undersøgelser foretaget af *Granby et al. (1994)* vurderes imidlertid, at methansulfonsyre i Danmark kun udgør omkring 5-10 % af den partikulært bundne svovl. Før februar 2000 blev methansulfonsyre bestemt med som en del af den partikulært bundne svovl, men herefter bestemmes kun mængden af partikulært bundet sulfat. Da partikulært sulfat udgør over 95% af den partikulært bundne svovl skelnes der i det følgende ikke mellem resultaterne med og uden methansulfonsyre; dvs. fra før og efter februar 2000.

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

4.1 Våddeposition af sulfat

Målestationer, kvalitet, repræsentativitet

Våddepositionen af sulfat er i år 2003 målt på de seks hovedstationer og på nedbørsstationerne ved Pedersker og Hansted (se Figur 1.1 og Tabel 1.1). Kvaliteten og repræsentativitet af opsamlingerne i år 2003 var tilfredsstillende, undtagen ved Keldsnor og Pedersker, hvor der er forhøjet usikkerhed på årsmiddelværdierne (for flere detaljer se Afsnit 2.1).

Niveauer

I år 2003 varierede den årlige våddeposition af sulfat mellem 258 og 528 kg S/km² (Tabel 4.1), hvilket er over niveauet for 2002 (Figur 4.1). Størst våddeposition måles ved målestationerne i Jylland og mindst ved Frederiksborg og Pedersker. Årsagen til denne geografiske fordeling er navnlig bidragene af sulfat fra Nordsøen, som i Danmark er den væsentligste kilde til sulfat fra havet. Korrigeres våddepositionen for bidrag af sulfat fra havet (non sea salt sulfate, NSS-S) måles en våddeposition på 220-340 kg S/km². Sulfat fra havet udgør i 2003 32 % af våddepositionen ved Ulborg og Lindet, men kun 15-16 % ved Frederiksborg og Pedersker. De geografiske forskelle for NSS-S er mindre end for sulfat, men viser stort set samme geografiske tendens. Dette hænger sammen med nedbørsmængderne, som også er påvirket af Nordsøen. Således ses mest nedbør på målestationerne i den vestlige del af Jylland og mindre nedbør i den østlige del af landet.

Tabel 4.1 Årlig våddeposition i 2003 af sulfat på de syv stationer, hvor der måles nedbør. Endvidere angives den årlige nedbørsmængde. Manglende halvmåneder er estimeret og årsmiddelværdier er mærket med *.

	Sulfat kg S/km ²	NSS-S kg S/km ²	Nedbør mm
Anholt	402	253	542
Frederiksborg	334	281	664
Hansted	528	327	784
Keldsnor	293*	235*	387*
Lindet	500	340	688
Pedersker	258*	220*	422*
Sepstrup Sande	367	275	656
Ulborg	422*	285*	754*

Tidslig udvikling i våddepositionen

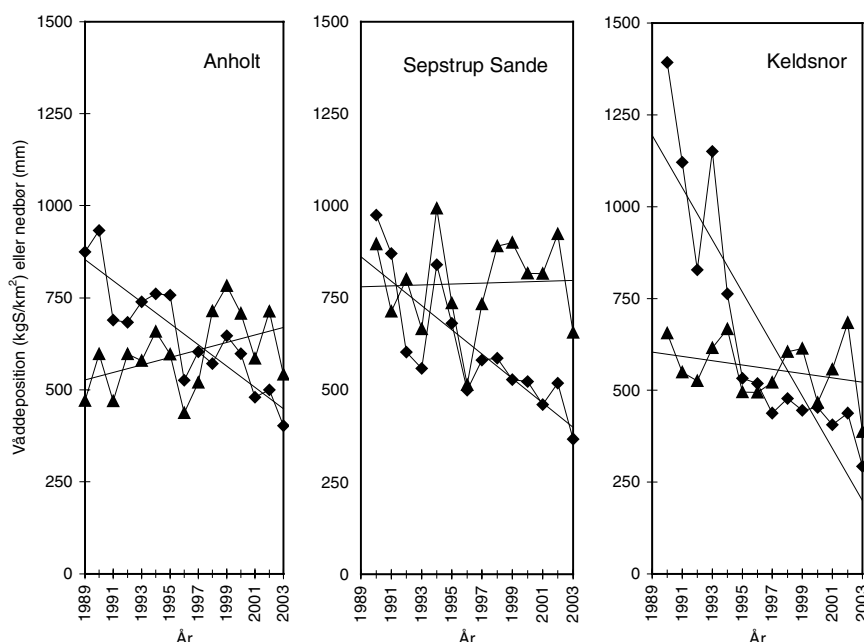
Den tidslige udvikling i våddepositionen i perioden 1989-2003 viser et tydeligt fald i våddepositionen af sulfat på målestationerne (Figur 4.1). En simpel statistisk analyse af resultaterne viser, at faldet er statistisk signifikant for alle målestationer. Baseret på simpel lineær regression beregnes faldet over perioden 1989-2003 til 44-78% i forhold til niveauet i 1989. Dette fald er i god overensstemmelse med reduktionerne i svovlemissionerne i Danmark og resten af Europa (EMEP 2004). Størst fald observeres på målestationen ved Keldsnor i perioden fra 1989-1997, hvorefter faldet i våddepositionen har været mindre. Udviklingstenden på Keldsnor skyldes formentligt ændringerne i emissionen af svovlforbindelser i Tyskland (se diskussionen).

Sæsonvariationen

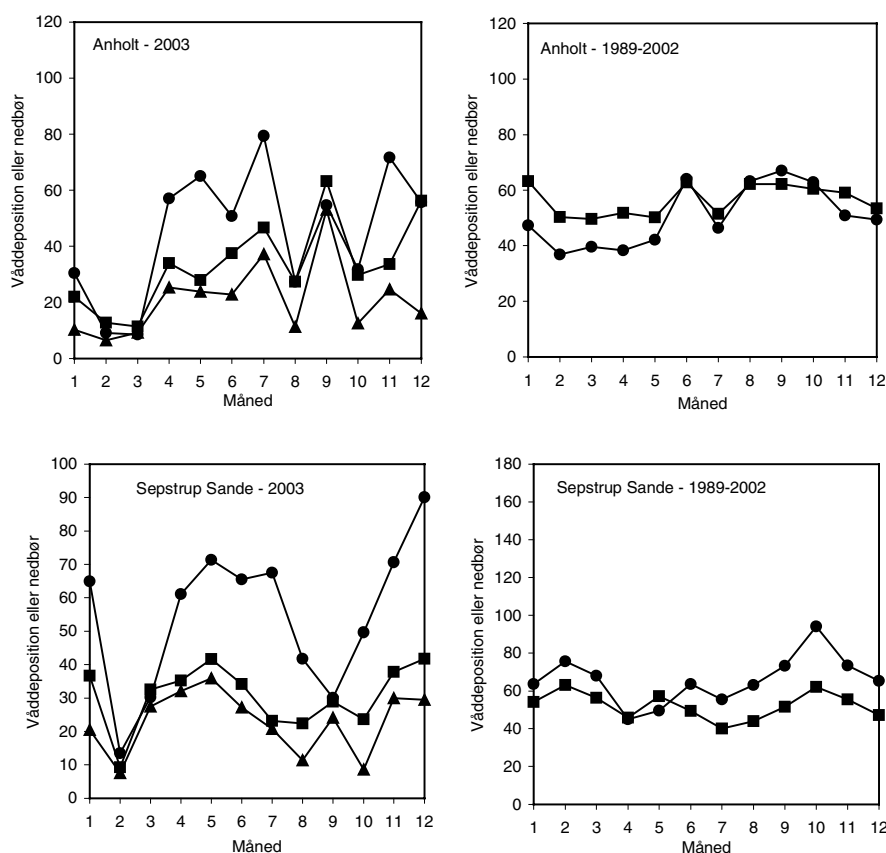
Ofte ses store variationer i nedbørsmængderne over året, hvilket fører til store variationer i våddepositionen fra måned til måned. Figur 4.2 viser eksempler på sæsonvariationen af sulfat og NSS-S fra Anholt og Sepstrup Sande. I 2003 varierer våddepositionen meget mellem de

enkelte måneder med stor deposition i månederne med stor nedbørsmængde; dvs. januar-februar, juni-august og oktober-november. Når våddepositionen og nedbørsmængderne midles over perioden 1989-2002 ses, at sæsonvariationen jævnes ud, så våddepositionen kun varierer lidt mellem de enkelte måneder.

Figur 4.1 Den årlige våddeposition af sulfat (◆) og den årlige nedbørsmængde (▲) på målestationerne på Anholt, ved Sepstrup Sande og ved Keldsnor i perioden 1989-2003. Målingerne ved Keldsnor er middel af målinger ved Bagenkop og Føllesbjerg.



Figur 4.2 Sæsonvariation for våddepositionen af sulfat og NSS-S på Anholt og ved Sepstrup Sande. Dels vises resultaterne for 2003 og dels gennemsnit for perioden 1989-2002 (dog ikke NSS-S). (●) nedbør, mm. (◆) sulfat, kgS/km². (▲) NSS-S, kgS/km².



4.2 Bestemmelse af tørdepositionen ved målestationerne

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

Koncentrationsmålingerne

Døgnmålingerne

Eksempler på døgnmålingerne af koncentrationerne af svovlforbindelser i år 2003 vises i Figur 4.3.

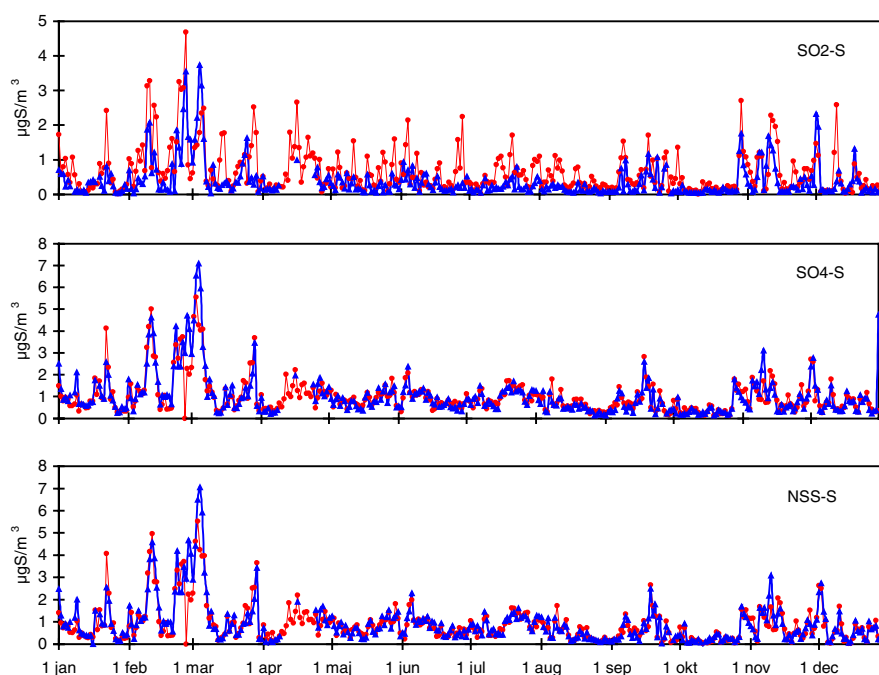
Svovldioxid

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

Sulfat

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

Figur 4.3 Koncentrationer af svovforbindelser i atmosfæren målt på Anholt (rød) og ved Tange (blå) i år 2003.



Koncentrationsniveauerne

Årsmiddelværdierne og 98%-fraktilerne for alle de seks danske hovedstationer gives i Tabel 4.2. Koncentrationsniveauerne for svovldioxid ligger i år 2003 for de fleste målestationer over niveauet fra 2002 (26% højere). Undtaget herfra er målestationen ved Lindet, hvor der kun er sket en stigning på ca. 4%. Ved Keldsnor og Lindet, de to sydligste målestationer, måles den næst- og tredje højeste koncentration, hvilket hænger sammen med transport af luftforurening fra emissionsområderne i bl.a. Tyskland og Holland. I år 2003 målt den højeste koncentration på Anholt, hvilket formentligt måske kan forklares med emissioner fra skibstrafik.

For partikulært bundet sulfat måles i år 2003 stort set samme årsmiddelværdi for alle de danske hovedstationer; årsmiddelværdierne ligger alle indenfor intervallet 0,67-1,15 $\mu\text{g S/m}^3$. Der ses, som for svovldioxid, en tendens til faldende koncentrationer fra syd mod nord, men forskellene mellem målestationerne er ikke stor. Årsmiddelværdierne for NSS-S ligger kun 7-13% under værdierne for sulfat, hvilket viser, at sulfat fra havsalt kun spiller en mindre rolle for den partikulært bundne sulfat.

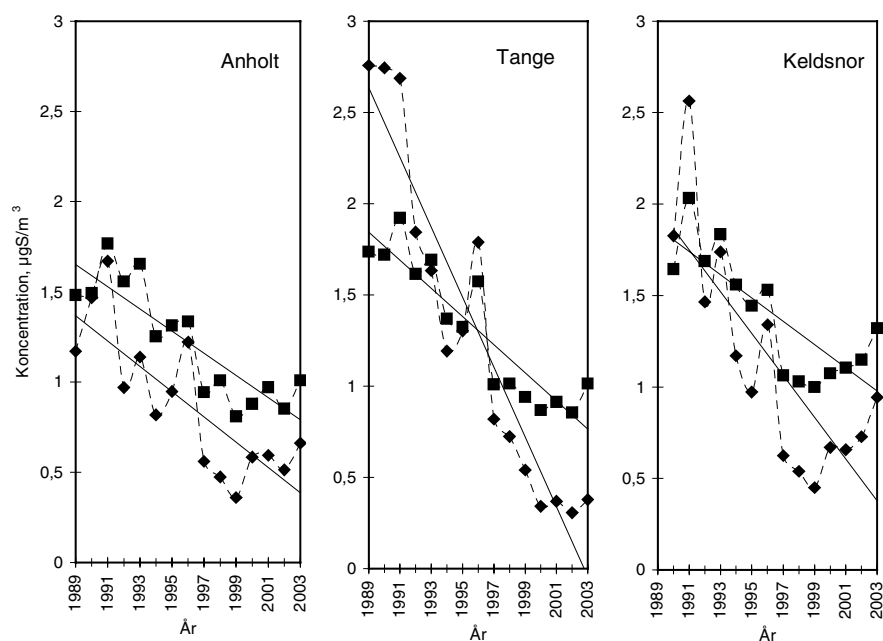
Udviklingstendenserne

Udviklingen i koncentrationerne af svovldioxid og partikulært bundet sulfat er afbildet i Figur 4.4 for målestationerne på Anholt og ved Tange og Keldsnor. I Tabel 4.3 angives ændringerne i koncentrationerne fra 1989 til 2003 beregnet som et lineært fald gennem perioden og med udgangspunkt i beregnet koncentration for 1989. Som det fremgår af Figur 4.4 og 4.3 er der sket betydelige fald i koncentrationerne af svovlforbindelser i atmosfæren. I perioden 1989-2003 ses på alle målestationerne signifikante fald af svovldioxid på 67-94% og af partikulært bundet sulfat på 44-58%. De betydelige fald i koncentrationerne er dog stagneret inden for de seneste seks år, hvilket navnlig ses ved Keldsnor. De meget betydelige fald i koncentrationerne hænger alle sammen med reduktionerne i svovlemissionerne i perioden

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

Tabel 4.2 98%-fraktil og årsmiddelværdi for døgnmålinger af svovldioxid, partikulært bundet sulfat og NSS-S på de seks hovedstationer i 2003. Enhederne i tabellen er $\mu\text{gS}/\text{m}^3$.

	SO ₂ -S 98%- fraktil $\mu\text{gS}/\text{m}^3$	Middel $\mu\text{gS}/\text{m}^3$	SO ₄ -S 98%- fraktil $\mu\text{gS}/\text{m}^3$	Middel $\mu\text{gS}/\text{m}^3$	SO ₄ -S 98%- fraktil $\mu\text{gS}/\text{m}^3$	Middel $\mu\text{gS}/\text{m}^3$
Anholt	2,64	0,66	3,95	1,01	3,88	0,88
Frederiks- borg	1,68	0,35	2,54	0,88	2,52	0,82
Keldsnor	2,54	0,73	2,94	1,15	2,79	1,00
Lindet	2,53	0,48	2,74	1,01	2,72	0,91
Tange	1,30	0,31	2,44	0,85	2,43	0,77
Ulborg	0,80	0,20	2,20	0,67	2,15	0,60



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

Tabel 4.3 Ændringer i luftens indhold af svovldioxid og partikulært bundet sulfat i perioden 1989-2003. Værdierne angiver relativt fald i % over måleperioden (15 år) beregnet på basis af lineær regression og med udgangspunkt i beregnede værdier for 1989. Signifikansniveauer er beregnet på basis af T-test (Woodward *et al.* 1993). Alle fald er signifikante med signifikansniveau på 1%.

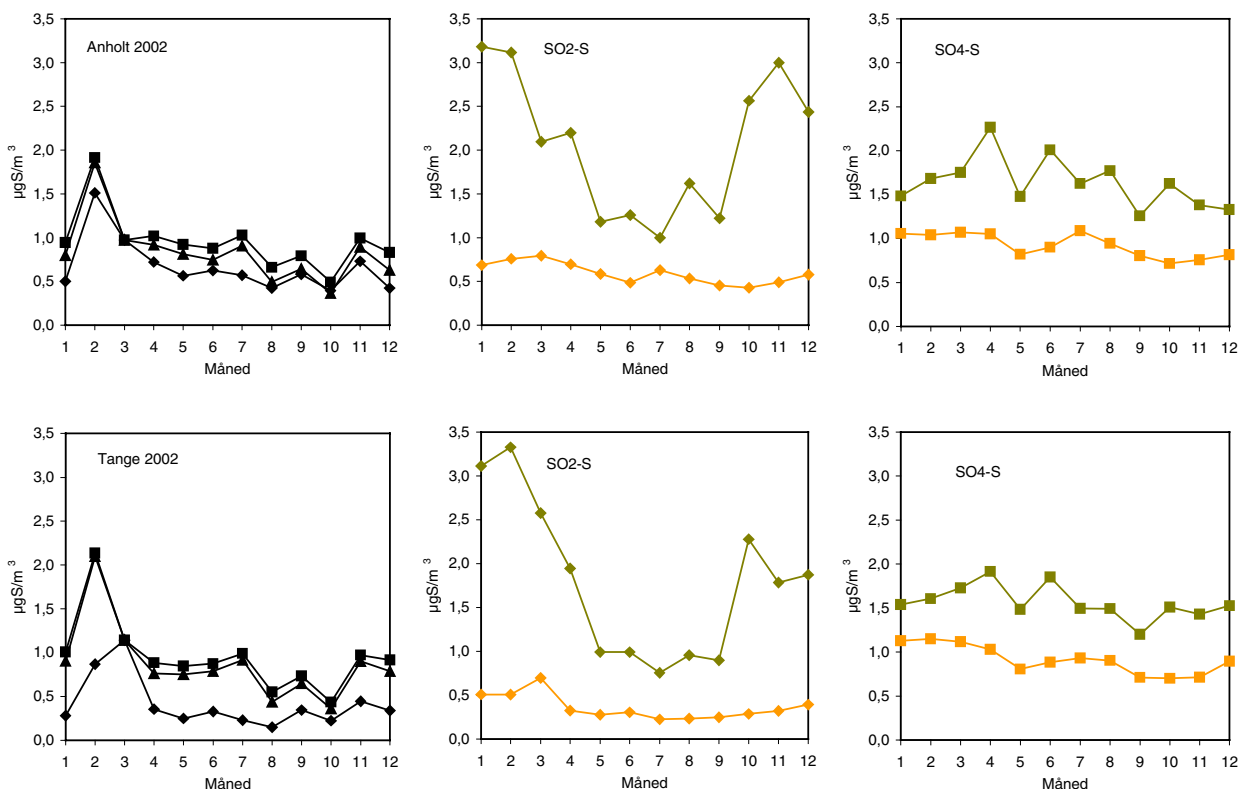
	SO ₂	SO ₄ ²⁻
Anholt	-67	-48
Frederiksborg	-81	-47
Keldsnor	-75	-44
Lindet	-91	-57
Tange	-94	-54
Ulborg	-90	-58

Sæsonvariation

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

For begge målestationer ses for år 2003 en del variation mellem månedsmiddelværdierne med høje koncentrationer både forår og efterår, samt en korrelation mellem koncentrationerne af svovldioxid og partikulært bundet sulfat.

For kvælstofforbindelserne blev målingerne for år 2003 sammenlignet med gennemsnitlige månedsmiddelkoncentrationer for perioden 1989-2002 (Figur 2.5). Imidlertid er der sket en meget betydelig reduktion af svovlkoncentrationerne i denne periode. Derfor er månedsmiddelkoncentrationer beregnet for en treårig periode fra 1989-1991 og fra 2001-2003 (Figur 4.5). For svovldioxid er der en tydelig sæsonvariation for gennemsnitlig månedsmiddel over perioden 1989-1991 med de højeste koncentrationer i vinterhalvåret. Dette hænger sammen med, at svovldioxid primært emitteres i forbindelse med forbrændingsprocesser, og at behovet for energi og opvarmning er størst om vinteren. Sæsonvariationerne i emissionerne forstærkes af kortere levetid af svovldioxid i sommerhalvåret end i vinterhalvåret, samt lavere grænselagshøjder i vinterhalvåret, som fører til højere koncentrationer sammenlignet med sommerhalvåret med højere grænselagshøjder. De gennemsnitlige månedsmiddelkoncentrationer for perioden 2001-2003 ligger betydeligt under værdierne for 1989-1991. Det er navnlig koncentrationerne i vinterhalvåret, som er faldet kraftigt, så der ikke længere ses en markant sæsonvariation for svovldioxid. For partikulært bundet sulfat ses ingen markant sæsonvariation.



Figur 4.5 Månedsmiddelkoncentrationer af svovldioxid (♦), partikulært bundet sulfat (■) og NSS-S (▲) målt på målestationerne på Anholt og ved Tange i 2003 (sort) og som gennemsnit af perioden 1989-1991 (grøn) og 2001-2003 (gul). NSS-S vises kun for 2003.

Bestemmelse af tørdeposition

For år 2003 er tørdepositionen estimeret ud fra de målte koncentrationer og tørdepositionshastigheder beregnet ud fra aktuelle meteorologiske forhold, viden om de forskellige svovlforbindelsers evne til at tørdeponere (d.v.s. fysiske og kemiske egenskaber) og forholdene ved målestationen (d.v.s. karakter af overfladen). Tørdepositionen beregnes som døgnmiddelværdier ved hjælp af et tørdepositionsmodul (se *Ellermann et al., 1996*), men præsenteres i det følgende udelukkende som måneds- og årsmiddelværdier. Da den maksimale tidsopløsning er et døgn er det vurderet, at meteorologiske data fra Beldringe (Miljøcenter Fyn/Trekantområdet I/S og Fyns Amt) er repræsentative for alle målestationerne.

Tørdepositionen afhænger af karakteren af overfladen. For alle seks hovedstationer beregnes tørdepositionen svarende til 10 cm høj plantevækst, hvilket svarer til en gennemsnitlig landoverflade for danske forhold (*Asman et al. 1994*). For målestationen ved Tange, der ligger ved en stor sø, er der endvidere beregnet tørdeposition svarende til deposition på en vandoverflade. For svovlforbindelserne er tørdepositionerne til hav ikke vurderet.

Niveauer af tørdepositionen

Årsmiddelværdier for tørdepositionen til en gennemsnitlig landoverflade ligger på 120-307 kgS/km^2 (Tabel 4.4). Tørdepositionen af partikulært bundet sulfat udgør under en tredjedel af den årlige tørdeposition og er praktisk taget ens på de seks målestationer. For svovldioxid varierer tørdepositionen svarende til den geografiske variation i koncentrationen. Endvidere ses, at tørdepositionen til vandoverfla-

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

Sæsonvariationen

Månedsmiddelværdier for tørdepositionen af svovlforbindelserne er for Anholt, Keldsnor og Tange angivet i Tabel 4.5. For svovlforbindelserne ses for år 2003 samme variation i månedsmiddelværdierne af tørdepositionen, som for månedsmiddelkoncentrationerne.

Tabel 4.4 Tørdeposition af svovlforbindelser i år 2003 beregnet til gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) ved de seks hovedstationer og til vandoverflade ved sø ved Tange.

	SO ₂ kgS/km ²	SO ₄ kgS/km ²	Samlet S kgS/km ²
Landoverflade			
Anholt	183	37	219
Frederiksborg	142	37	179
Keldsnor	259	47	307
Lindet	146	44	190
Tange	113	37	150
Ulborg	88	33	120
Vandoverflade			
Tange	80	15	95

Tabel 4.5 Månedsmiddelværdier for år 2003 for tørdeposition til gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) ved målestationerne på Anholt og ved Tange og Keldsnor. * estimeret ud fra middel af resten af året.

	Anholt		Tange		Keldsnor	
	SO ₂ -S kgS/km ²	SO ₄ -S kgS/km ²	SO ₂ -S kgS/km ²	SO ₄ -S kgS/km ²	SO ₂ -S kgS/km ²	SO ₄ -S kgS/km ²
Januar	12	3	7	3	19	3
Februar	31	6			35	7
Marts	23	6	20	6	39	7
April	17	3			28	5
Maj	13	3	6	3	20	3
Juni	14	3	8	3	17	3
Juli	13	3	6	3	14	4
August	10	2	4	2	15	2
September	13	2	9	2	16	3
Oktober	9	2	6	1	12	2
November	18	3	11	3	22	5
December	10	3	9	3	24	4

4.3 Samlet deposition ved målestationerne

Samlet deposition

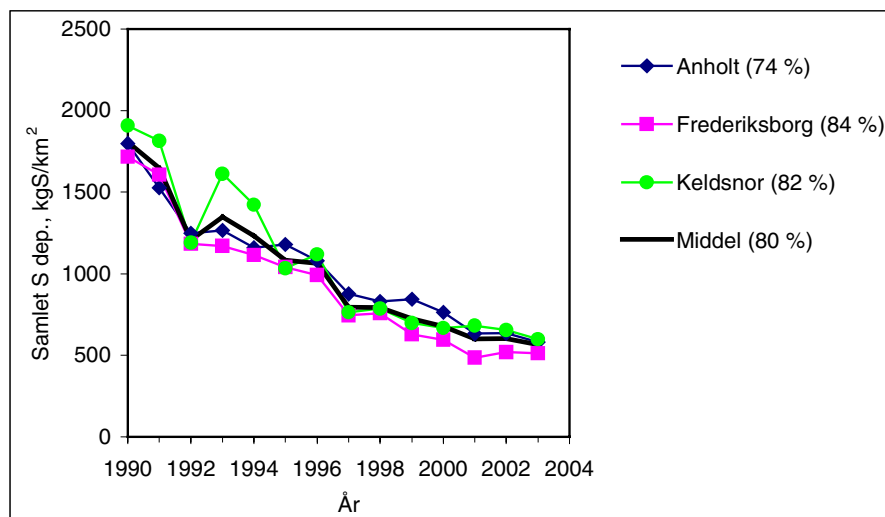
Den samlede deposition af svovlforbindelser til landoverflader ved de seks målestationer lå i år 2003 på 513-690 kgS/km², hvilket ligger ca. 10% lavere end i 2002. Våddepositionen udgør 65-78% og den største deposition af svovlforbindelser ses ved Lindet med en tydelig påvirkning af sulfat fra Nordsøen. Af den samlede svovldeposition udgøres 74-90% af svovl af primært antropogen oprindelse, mens resten kan relateres til sulfat fra havet. Når der korrigeres for bidraget af sulfat fra havsalt ses mindre forskel mellem deposition af svovlforbindelser på målestationerne (406-542 kgS/km²). Endvidere er der kun meget lille forskel på depositionen til en land- og en vandoverflade (sø) ved målestationen ved Tange, grundet det store bidrag fra våddepositionen. Tilsvarende vil formentligt gælde for andre dele af landet.

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

	Tør-deposition kgS/km ²	Våd-deposition kgS/km ²	Samlet deposition kgS/km ²	Samlet NSS-S kgS/km ²	Våd-dep.-andel %
Landoverflade					
Anholt	219	402	621	472	65
Frederiksborg	179	334	513	460	65
Keldsnor	307	293	599	542	49
Lindet	190	500	690	530	73
Tange	150	367	517	425	71
Ulborg	120	422	542	406	78
Vandoverflade					
Tange	95	367	462	370	79

Udviklingstendenser - land

Udviklingenstendenserne for den samlede svovldeposition til landområderne ved Anholt, Frederiksborg og Keldsnor vises i Figur 4.6, og som det fremgår er der set et betydeligt fald i den samlede deposition ved de tre målestationer. Faldet i svovldepositionen er statistisksignifikant ved alle hovedstationerne med signifikans niveau på 1%. Gennemsnitligt er svovldepositionen faldet signifikant med ca. 80 % i perioden 1990-2003.

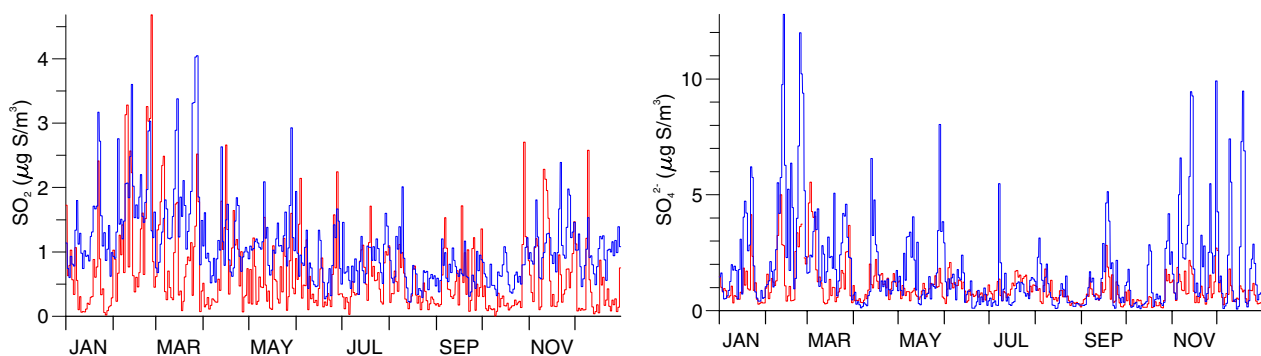


Figur 4.6 Udviklingstendenser for den samlede svovldeposition til landområder ved Anholt, Frederiksborg og Keldsnor. Parenteser i figurforklaringen angiver det procentvise fald i perioden 1990-2003 beregnet ved lineær regression og med udgangspunkt i beregnede værdier for 1990. Signifikansniveauer er beregnet på basis af T-test (Woodward *et al.* 1993). Alle værdier er signifikante med signifikansniveau på 1%. Enkelte manglende delresultater er skønnet f.eks. på basis af sammenligning med andre målestationer.

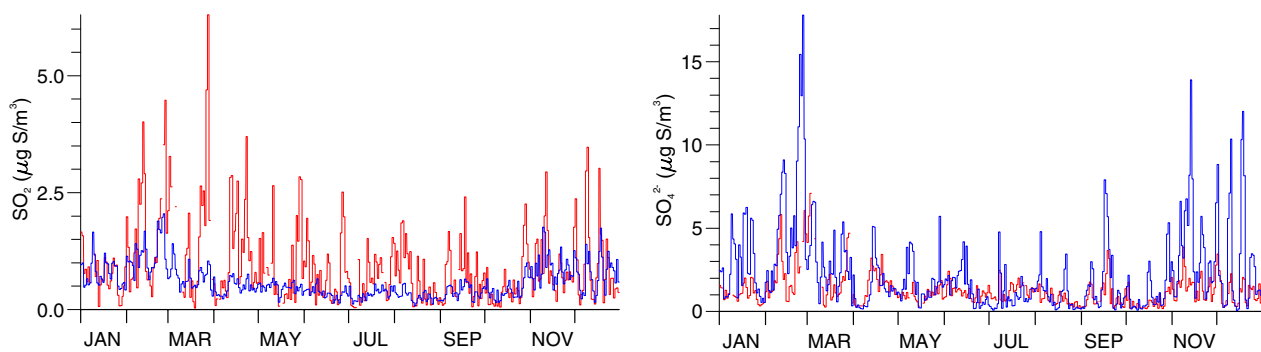
4.4 ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultater

Sammenligning med målinger

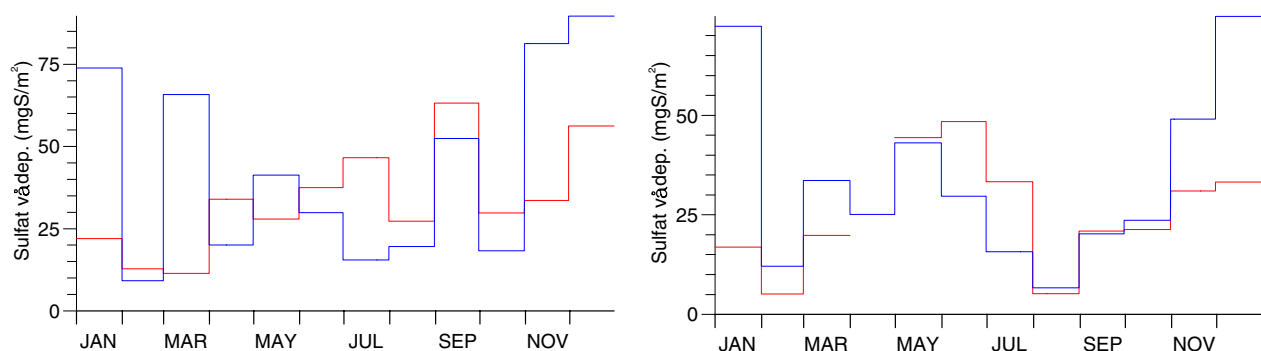
Ligesom for kvælstof er der foretaget sammenligninger af modellens resultater med observationer fra målestationerne (Figur 4.7-4.9). Koncentrationerne af sulfat er reproduceret ganske godt af modellen. Derimod kan en betragtelig afvigelse konstateres for svovldioxid, hvor modellen i middel overestimerer koncentrationerne med ca. en faktor to i forhold til målingerne, og i vintermånederne op til en faktor fire. Den beregnede våddeposition af sulfat (Figur 4.9) ligger generelt lidt under resultatet fra målingerne; i middel ligger modelberegningerne ca. 20% under målingerne, men der er stor forskel mellem de enkelt målestationer. Specielt for Anholt i vinterhalvåret er der store afvigelser.



Figur 4.7 Sammenligning af målte (rød) af beregnede (blå) døgnmiddelkoncentrationer af SO_2 og SO_4^{2-} ved målestationen på Anholt i 2003.



Figur 4.8 Sammenligning af målte (rød) af beregnede (blå) døgnmiddelkoncentrationer af SO_2 og SO_4^{2-} ved målestationen på Keldsnor i 2003.



Figur 4.9 Sammenligning af målt (rød) og beregnet (blå) månedsmiddelvåddeposition af SO_4^{2-} for målestationerne på Anholt (til venstre) og Keldsnor (til højre) i 2003.

4.5 Deposition til landområder

Landområder

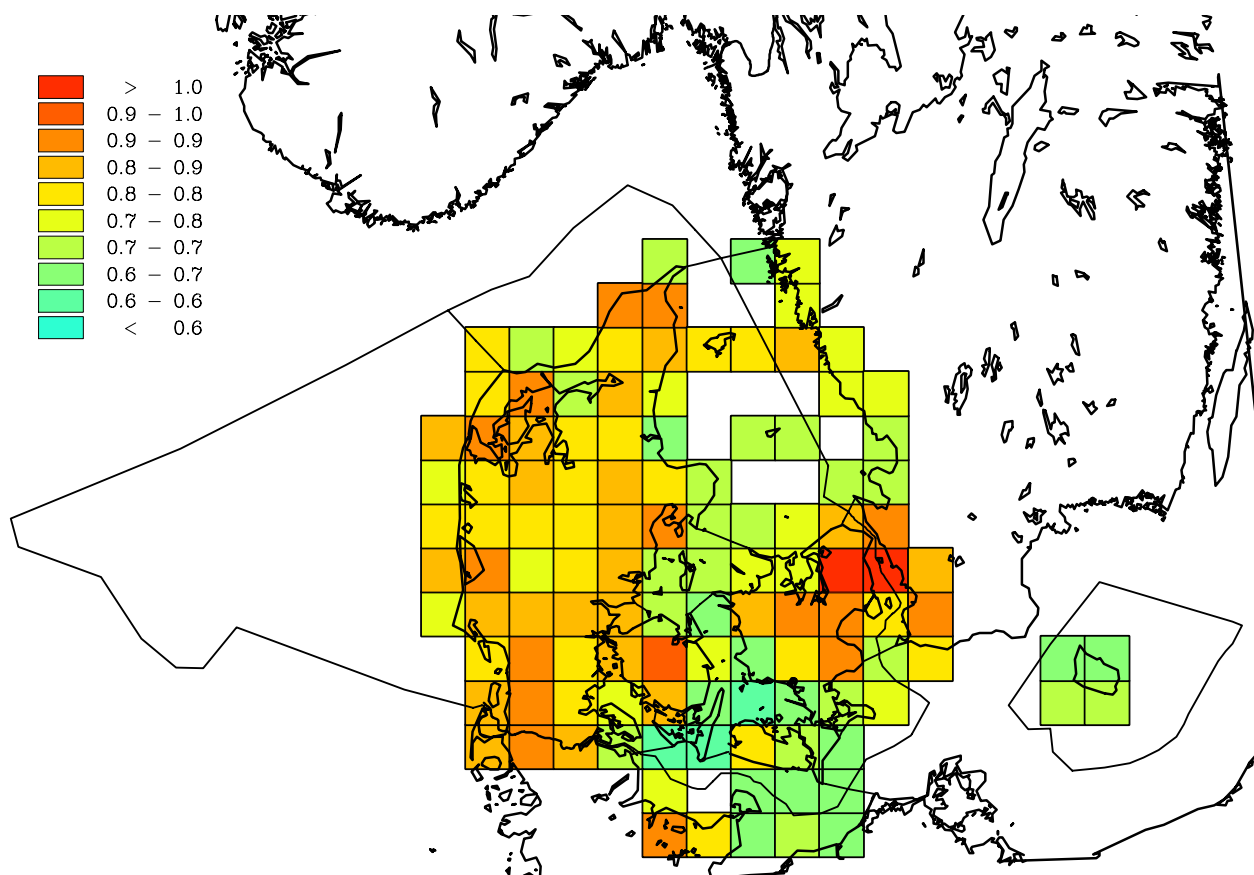
Den samlede antropogene svovldeposition til danske landområder er beregnet til ca. 36.000 tons S (Tabel 4.8). Depositionen domineres af våddeposition af sulfat og det er baggrunden for den meget jævne fordeling over landet (mellem 0,5 og 0,7 tons S/km²). Bidraget fra danske kilder er i dag kun ca. 5% af den samlede deposition til danske landområder.

Tabel 4.7 Den samlede antropogene svovldeposition til de danske amter beregnet for 2003. Endvidere vises fordeling mellem tør- og våddeposition samt den danske andel af depositionen. Bemærk at tabellen angiver såvel modelresultaterne som den estimerede svovldeposition. De estimerede værdier svarer til 56% af de beregnede værdier. Tørdepositionen og dermed den samlede deposition er beregnet for en gennemsnitlig landoverflade svarende til ca. 10 cm høj plantevækst.

	Tør-dep.	Våddep.	Samlet deposition	Samlet deposition	Dep. per areal	DK-andel	Areal
	%	%	Model kton S	Estimat kton S	Estimat kgS/ha	%	km ²
Ribe	21	79	2699	1501	4,8	3	3137
Ringkøbing	21	79	4015	2233	4,6	4	4886
Sønderjylland	23	77	3274	1821	4,7	3	3878
Viborg	20	80	3517	1956	4,7	4	4145
Vejle	22	78	2570	1429	4,8	6	3009
Nordjylland	27	73	5125	2850	4,6	5	6194
Århus	24	76	3713	2064	4,5	6	4578
Fyn	25	75	2898	1612	4,6	5	3535
Storstrøm	29	71	2613	1453	4,2	3	3445
Vestsjælland	28	72	2456	1366	4,5	5	3012
Roskilde	31	69	823	458	5,1	8	903
Frederiksborg	35	65	1278	711	5,2	8	1369
København	36	64	503	280	5,3	10	531
Frederiksberg Kommune	41	59	7	4	4,6	9	9
København Kommune	40	60	78	43	4,8	9	90
Bornholm	32	68	398	221	3,7	1	594
Alle danske landområder	25	75	35967	20000	4,6	5	43312

Geografisk fordeling

Figur 4.10 viser fordelingen af den beregnede samlede svovldeposition til danske landområder i 2003. Stor deposition optræder ikke overraskende omkring de danske byområder, hvor lokale udslip bidrager til SO₂ koncentrationerne. Endvidere forekommer stor deposition i Sønderjylland, hvilket skyldes stor nedbørsmængde i dette område (Figur 2.13).



Figur 4.10 Den totale deposition (tør+våd) af svovlforbindelser til landområder beregnet for 2003. Depositionen er givet i ton S/km².

4.6 Diskussion og konklusion

Svovl deposition til danske landområder

Beregningerne viser, at den samlede antropogene svovldeposition til Danmark i år 2003 var ca. 36.000 tons S for landområderne. Imidlertid er modellens beregninger overestimerede (se sidst i diskussionen) og et realistisk bud på den samlede antropogene svovldeposition til danske landområder vurderes derfor til ca. 20.000 tons S. Tabel 4.7 angiver derfor både de beregnede og estimerede depositioner til danske landområder. Tallet for den samlede deposition kan sammenlignes med de danske atmosfæriske svovlemissioner på 12.700 tons S (Illerup, 2004).

Anthropogene kilder

Kilderne til svovldepositionen er primært forbrændingsprocesser (kraftværker, biler, industri oliefyr m.m).

Naturlige kilder

Af de naturlige kilder til depositionen er sulfat fra havsprøjt langt den vigtigste. For den vestlige del af Danmark udgør bidraget fra havsalt ca. 20-30%, mens den for den østlige del af Danmark kun udgør omkring 10%. Denne geografiske fordeling afspejler afstanden til Nordsøen. Derudover forventes dimethylsulfid at bidrage med omkring 5-10% af depositionen, hvilket er baseret på målinger af methansulfonsyre i partikler i Danmark (Granby et al. 1994).

Langtransport

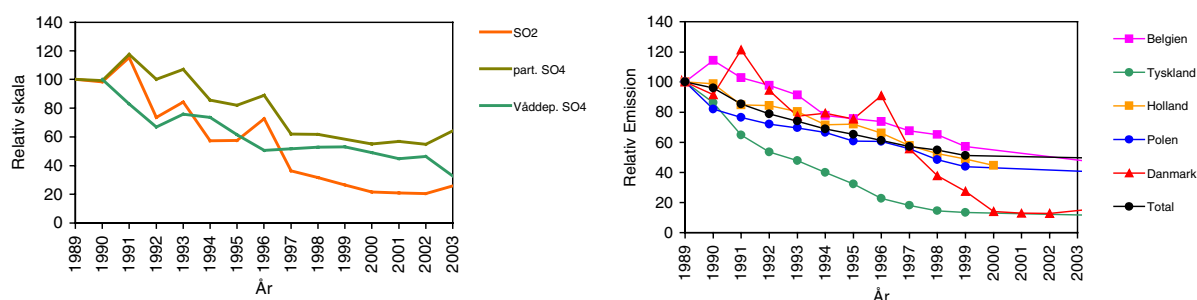
Størstedelen af depositionen udgøres af våddeposition af svovl, som bliver langtransporteret til Danmark fra industriområderne i bl.a. Tyskland, Holland og Belgien, hvor svovlemissionerne er betydelige. Af ACDEP-beregningerne fremgår således, at de danske kilder kun bidrager med ca. 5 % af den samlede deposition.

Udviklingstendenser

På alle målestationerne målt der i perioden 1989-2003 en stor og statistisk signifikant reduktion af våddeposition og koncentrationer af svovlforbindelser. Reduktionerne er af samme størrelsesorden på alle målestationer, og det vurderes derfor, at reduktionerne gælder generelt for hele Danmark. Da både koncentrationerne, og dermed tørdepositionen, og våddepositionen er faldet markant vurderes, at den samlede deposition af svovlforbindelser ligeledes er reduceret markant. Beregninger af den samlede deposition ved hovedstationerne viser da også et statistisk signifikant fald på ca. 80 % i perioden 1990-2003.

Reduktioner i emissionerne

Årsagen til de store reduktioner er uden tvivl de store fald i emissionerne af svovldioxid i Danmark og den nordlige del af det europæiske kontinent. Figur 4.11 viser dels relativt fald i målt våddeposition og koncentration af svovlforbindelserne og dels relativt fald i emissionerne. Faldet i målingerne svarer til reduktionerne i emissionerne. Endvidere har faldet i navnlig de tyske emissioner, der er de absolut største, været meget stort. Dette kan forklare, at det største fald i målingerne af svovlforbindelserne ses ved Keldsnor.



Figur 4.11 Relative ændringer i våddeposition eller koncentration (venstre) og relative ændringer i udvalgte landes samlede emissioner af svovldioxid (højre) (EMEP 2004, DMU-SYS 2004). Våddepositioner og koncentrationer er gennemsnit for alle målestationer. Bemærk at gennemsnit for målingerne ikke er statistisk repræsentative, idet der for nogle år mangler data fra en eller flere målestationer.

Usikkerheder på bestemmelse af deposition til målestationer

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

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

fejl, men feltundersøgelser tyder på, at tørdeposition af svovlforbindelser i bulkopsamlerne kun bidrager lidt (under 10%).

For tørdeposition er det vanskeligt at vurdere usikkerhederne, idet beregningerne er baseret på en lang række generaliseringer; en af de væsentligste er, at landoverfladerne kan karakteriseres ved én overfladetype (10 cm høj plantevækst). Usikkerheden for estimater af tørdepositionen til landoverfladerne er formentligt af størrelsesordenen $\pm 80\%$.

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

Sammenligning mellem måleresultaterne og modelberegninger

Ligesom for kvælstof er der foretaget en sammenligning mellem målt og modelberegnet deposition til landoverflader (Tabel 4.8). Resultaterne viser, at modellens resultater ligger noget over målt våddeposition og estimeret tørdeposition. Den største afvigelse er for Frederiksborg, hvor modellen ligger mere end en faktor 2 over det målte.

Tabel 4.8 Sammenligning mellem målt og modelberegnet svovldeposition til målestationerne - landoverflader. Endvidere angives våddepositionsandelen bestemt udfra målinger og modelberegninger. Enhed for depositionerne er kgS/km^2 . For målingerne angives våddeposition af NSS-S, da modelberegningerne ikke omfatter sulfat fra havsalt.

	Tørdeposition		Våddeposition		Total deposition		Afgivelse for total dep. %	Våddep. andel	
	målt	model	målt	model	målt	model		målt	model
Anholt	219	223	253	517	472	740	-44	54	56
Frederiksborg	179	363	281	644	460	1007	-75	61	63
Keldsnor	307	178	235	406	542	584	-8	43	47
Lindet	190	190	340	733	530	923	-54	64	58
Tange	150	169	275	641	425	810	-62	65	55
Ulborg	120	167	285	600	406	767	-62	70	58

Usikkerheder på modelberegningerne.

Sammenlignet med kvælstofdepositionen er afvigelsen for svovldeposition generelt noget større. Overensstemmelsen mellem målinger og modelberegninger er ikke særlig god for dette års beregninger.. Derfor vurderes usikkerheden på modelberegningerne til op mod en faktor to.

5 Tungmetaldeposition

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

5.1 Våddeposition

Bulkdeposition

Den atmosfæriske deposition af tungmetaller måles med bulkopsamlere (tilsvarende som for kvælstof, sulfat m.m. Figur 1.1), hvor tragten er eksponeret for nedfald hele tiden; altså også i perioder, hvor der ikke er nedbør. Der er ikke foretaget målinger til kvantificering af tørdepositionens andel af bulkprøverne. Tungmetaller af antropogen oprindelse må forventes at være knyttet til partikler på 1 µm eller mindre. For disse partikler vil depositionen til bulk-tragtene være sammenlignelig med den tilsvarende deposition af partikulært svovl, som bidrager med under 10% af våddepositionen (sml. Kapitel 4.6). Store partikler af især ikke-industriel oprindelse, så som partikler fra havsprøjt, jordstøv samt biogene partikler (pollen o.l.), kan ved tyngdekraftens påvirkning "falde" ned i tragten. Heller ikke denne størrelsesfraktion vil dog bidrage væsentligt til den samlede deposition til tragten. Tungmetalindholdet i disse materialer er lavt og en del af de sværtopløselige stoffer i mineraler vil ikke blive tilgængelige ved oplukning i svag syre. Månedlig og årlig våddeposition for 8 tungmetaller i 2003 er vist i Tabel 5.1.

Tabel 5.1 Månedlig og årlig våddeposition af tungmetaller for år 2003. Værdierne er angivet som gennemsnit af målinger fra otte stationer.

Måned	Nedbør mm	Cr µg/m ²	Ni µg/m ²	Cu µg/m ²	Zn µg/m ²	As µg/m ²	Cd µg/m ²	Pb µg/m ²	Fe µg/m ²
1	45	6,5	13	41	421	7,5	2,8	63	1382
2	15	2,4	7	35	185	2,3	0,9	30	454
3	17	7,5	12	58	653	6,9	2,1	55	2636
4	45	23,8	27	119	840	14,7	3,1	104	12468
5	80	13,9	25	142	658	13,1	3,4	109	4532
6	70	11,5	23	129	613	10,8	3,2	84	4475
7	70	9,3	22	90	433	8,8	6,2	81	3238
8	38	9,3	16	68	375	6,0	1,6	45	3972
9	48	12,8	25	46	557	11,2	7,1	108	5850
10	53	5,5	13	78	399	7,6	2,1	59	1918
11	62	6,0	15	59	409	9,5	2,8	77	2049
12	70	7,2	24	79	619	7,7	2,8	118	2315
Årsv.	613	115	222	994	6163	106	38	931	45287

*: Beregnet på grundlag af målinger fra syv stationer.

Estimering af deposition

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

Antallet af målestationer (Tabel 1.1) er for lille til at vurdere forskellen mellem nedfaldet på kystplacerede stationer og stationer placeret længere inde i landet, p.g.a. den tilfældige variation ved opsamling og analyse. Den samlede deposition af tungmetaller (summen af tør- og våddeposition) til de indre danske farvande og landområder kan estimeres ud fra målingerne af våddeposition, og beregning af tørdeposition ud fra målingerne af atmosfærens indhold af partikel-bundet tungmetal. Disse estimerer fremgår af tabel 5.2. Usikkerheden på estimerne af den samlede deposition vurderes til ± 30 -50 %. Årsagen til den betydelige usikkerhed er først og fremmest, at de målte tungmetalkoncentrationer, såvel i luft som i nedbør, er lave. Der er derfor en betydelig risiko for kontaminering. En anden årsag til usikkerheden er, at estimerne baseres på beregning af tørdeposition ud fra målingerne af atmosfærens indhold af partikelbundet tungmetal. Usikkerheden på estimering af tørdepositionen er derfor betydelig (op til $\pm 80\%$). Tørdepositionen udgør imidlertid kun en lille del af den samlede deposition (ca. 10% og 20-30% af depositionen til henholdsvis vand og land), således at den store usikkerhed på tørdepositionsbestemmelsen ikke slår fuldt igennem. Endelig "ekstrapoleres" resultaterne fra målestationerne til at dække de danske landområder

samt de indre danske farvande, hvilket bidrager til usikkerheden på estimerterne.

Tabel 5.2 Årlig deposition estimeret fra målinger af bulk-opsamlet våddeposition på otte stationer i Danmark. Endvidere deposition til landområder i Danmark og til de indre danske farvande estimeret på basis af målingerne i 2003. Sidste kolonne viser den antropogen emission af tungmetaller til atmosfæren fra danske kilder i 2001 (*Vestreng, 2003*).

Våddeposition	Gennemsnit for målestationerne		Estimeret deposition		Emission
	Deposition til land	Deposition til vand	Landområder (43.000 km ²)	Indre farvande (31.500 km ²)	Danske kilder
	µg/m ²	µg/m ²	tons/år	tons/år	tons
Cr, chrom	135	124	6	4	2,4
Ni, nikkel	291	251	12	8	12,8
Cu, kobber	1067	1025	46	32	9,3
Zn, zink	6717	6394	289	201	23
As, arsen	131	117	6	4	0,71
Cd, cadmium	48	42	2	1	0,72
Pb, bly	1164	1028	50	32	6
Fe, jern	48849	46773	2100	1473	-

5.2 Partikelkoncentrationer og tørdeposition

Årsgennemsnit for koncentrationerne i 2003 for 9 tungmetaller er vist i Tabel 5.3. Der er en syd til nord gradient, idet de laveste koncentrationer findes på Ulborg og Anholt. Målestationen ved Frederiksborg synes at være påvirket af nærheden af København; f.eks. findes den største koncentration af Cu, som normalt findes i forhøjede koncentrationer i byområder, ved Frederiksborg.

Kilder til tungmetaller

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

Tabel 5.3 Årsgennemsnit for koncentrationerne partikelbundne tungmetaller i luften i 2003. Beregningerne er baseret på 309 til 364 prøver pr. Station. Gennemsnittene er beregnet ud fra et fit til en logaritmisk normalfordeling Hvis mere end 10% af resultaterne er under detektionsgrænsen. Herved opnås en mere præcis vurdering af årsgennemsnittet (*Kemp, 2002*).

Enhed: ng/m ³	Lindet	Keldsnor	Tange	Ulborg	Anholt	Frederiksborg	Gennemsnit af stationer
Cr	0.5*	0.6*	0.6*	0.4*	0.4*	0.6*	0.6
Mn	3.9	3.3	5.7	2.0*	2.2	2.9	4.5
Fe	95.8	101.0	149.0	66.9	54.2	92.2	125.0
Ni	1.6	2.9	1.5	1.1	1.9	1.7	2.2
Cu	1.8	2.1	3.0	1.0*	1.1*	2.5	2.5
Zn	16.6	17.5	17.7	9.6	11.0	14.5	17.6
As	0.6	0.6*	1.0	0.3*	0.5	0.8	0.8
Cd	0.2*	0.3*	0.3*	0.2*	0.2*	0.3*	0.3
Pb	6.8	7.5	7.4	3.6	4.8	6.6	7.5

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

Tørdeposition

Tørdepositionen ved målestationerne er vurderet på grundlag af de målte koncentrationer og en beregning af depositionshastigheden med ACDEP modellens tørdepositionsmodul. Beregningerne er foretaget som beskrevet for kvælstofforbindelser (se kap.2.2). I modsætning til både kvælstof- og svovlforbindelserne, hvor tørdepositionen af gasserne er dominerende, er der for de her behandlede tungmetaller tale om stoffer, der kun findes på partikelform. En vigtig parameter for beregningen er partikelstørrelsesfordelingen for de partikler, som de enkelte stoffer findes i. Det kan antages at størsteparten af den antropogene emission af tungmetaller skyldes forbrændingsprocesser, hvor partikelstørrelsen typisk er mellem 0,1 og 1 µm. Partikler fra mekaniske processer, som ofte er større, deponerer hurtigere end de små partikler. Da tungmetaller i atmosfæren i Danmark for størstedelen stammer fra kilder udenfor Danmark vil partikelstørrelsesfordelingen være forskudt mod mindre partikler. Det er ved beregningerne antaget at partikelstørrelsen er 0,8 µm. Partikelaf-sætningen er meget afhængig af depositionsoverfladens beskaffenhed. Det er således beregnet, at depositionshastigheden over hav i gennemsnit er 0,05 cm/sek. og over land er 0,12 cm/sek.

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

5.3 Udviklingen i den atmosfæriske deposition

Emissioner og variabilitet

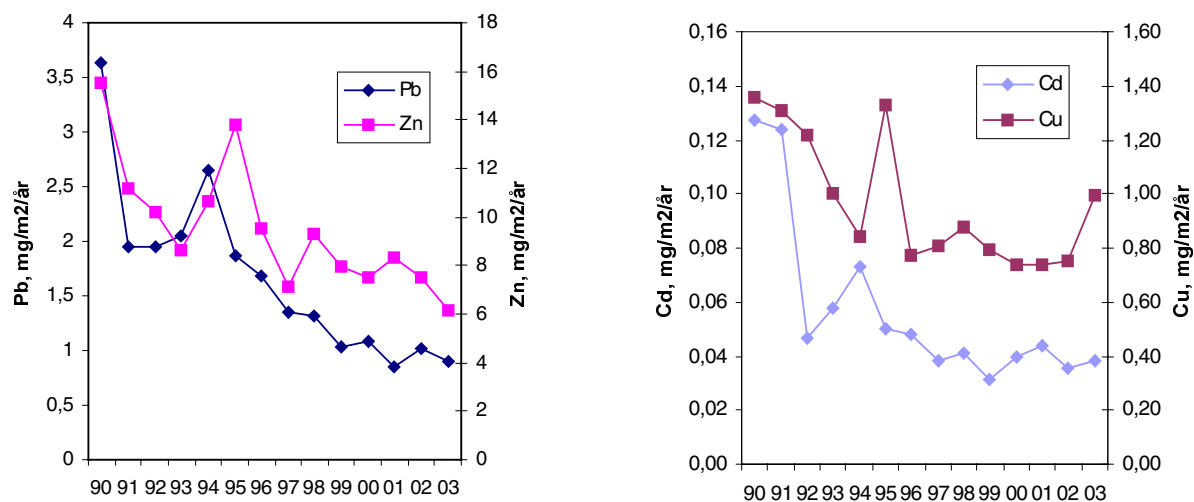
Variationen i depositionen fra år til år af et givent tungmetal afhænger af flere faktorer. For det første af de aktuelle emissioner fra de kildeområder, der via den atmosfæriske transport, bidrager med

tungmetalledfald over Danmark. Denne emission har givetvis været for nedadgående de sidste 10 år. Oplysningerne om tungmetalemission i Europa er imidlertid meget upræcise. En undtagelse er bly, hvor man kender den største kilde, der er forbruget af bly i benzin. En anden faktor, der medvirker til at depositionen varierer fra år til år, er den aktuelle meteorologi. Selv om Danmark ligger i vestenvindsbæltet, er der en variation i vindmønstre fra måned til måned og fra år til år. De nævnte to faktorer har både indflydelse på variationen i partikelkoncentrationer og i deposition. Men for våddeposition er der yderligere faktorer, der påvirker variationen. Disse er mængden af nedbør, antallet af byger, nedbørsintensiteten samt i hvilket omfang transport af luftmasser med høje koncentrationer af partikler falder sammen med regneperioder. Af disse grunde ser man ofte en større variation fra år til år i våddeposition end i den gennemsnitlige koncentration af partikelbundet tungmetal.

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

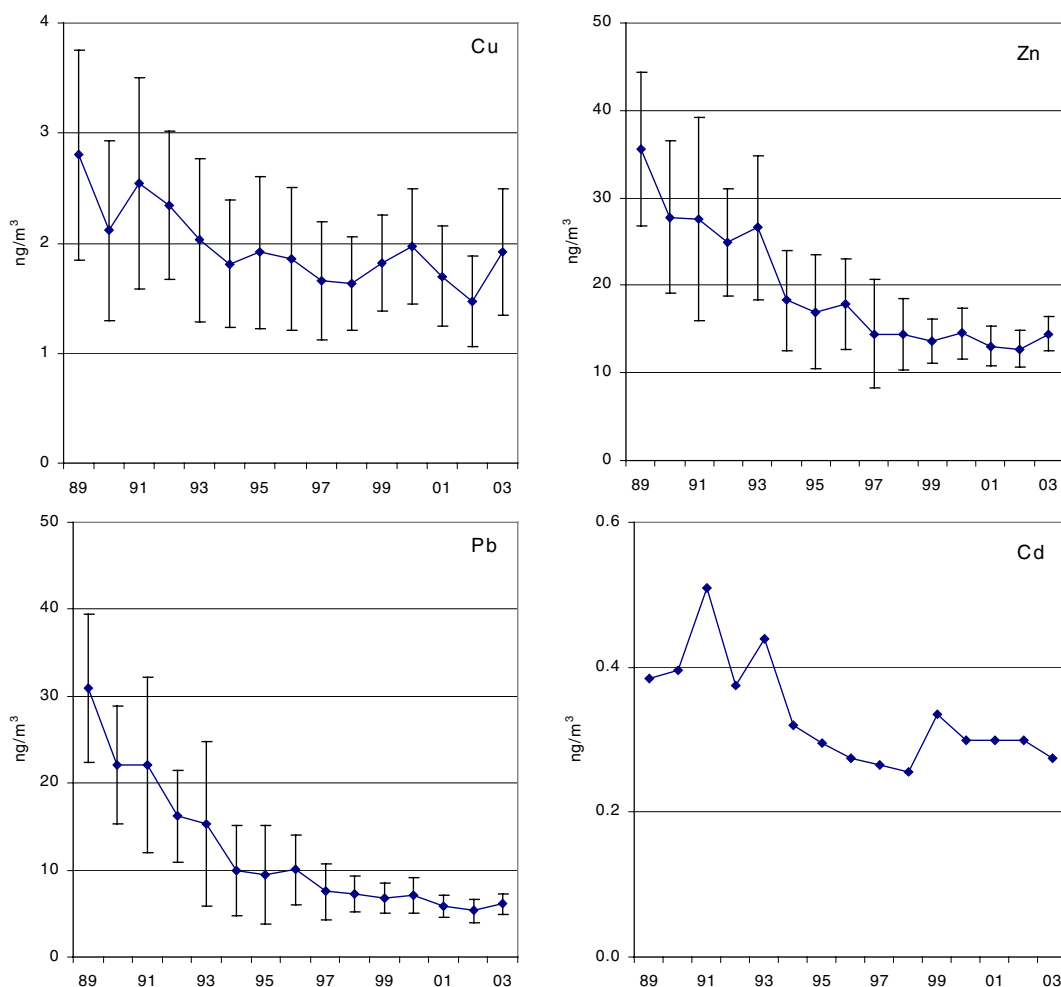
Udviklingstendens

Tungmetaldepositionen (målt som bulkdeposition) gengivet i Figur 5.1 viser en nedgang i depositionen af Zn, Pb, Cu og Cd for perioden 1990-2003. Den største nedgang, ca. en faktor 3, ses for Pb og Cd; en noget mindre nedgang ses for Zn og Cu.



Figur 5.1 Tidsudvikling i våddeposition over en 14 årig periode af Zn og Pb (venstre figur) og Cu og Cd (højre figur). Figuren viser gennemsnit for alle målestationer. Enhed er mg metal per m² per år, hvilket svarer til kg/km² pr. år.

Udviklingen i koncentrationen af partikulært bundet tungmetal er vist i Figur 5.2 for metallerne Cu, Zn, Pb og Cd. Det tydeligste fald ses for metallerne Pb og Zn. Usikkerhedslinierne angiver variationen mellem resultaterne for de forskellige målestationer. Denne variation skyldes navnlig geografiske forskelle i koncentrationerne i partikulært bundet tungmetal.



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

5.4 Diskussion

Den atmosfæriske tungmetaldeposition (målt som bulk deposition) og den atmosfæriske koncentration af partikelbundet tungmetal har været målt gennem en årrække på de danske målestationer. Resultater fra 2003 viser mængder og koncentrationer, der ikke adskiller sig væsentligt fra de seneste par år. Over en tiårig periode er der sket en reduktion både i atmosfærens indhold af tungmetaller og i depositionen. Den største reduktion er sket for bly.

Våd- og tørdeposition

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

Udledning fra landbaserede kilder

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

Kildebidrag

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

Udvikling for kildebidrag

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

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

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

Emissionsværdierne for Cu og Zn er de officielle nationale værdier for den antropogene emission indsamlet af EMEP's MSC-W (Meteorological Synthesizing Center- West) (Vestreng og Klein, 2002). Der er kun medtaget resultater til og med 2001/2002. Vesteuropa omfatter summen af emissioner fra Belgien, Danmark, Frankrig, Luxembourg,

Holland, Sverige, Schweiz, og Storbritannien, mens Østeuropa omfatter Hvide Rusland, Tjekkiet, Ungarn, Polen og Slovakiet. Selv om nogle af disse lande antagelig ikke bidrager væsentligt til tungmetalforurening i Danmark, er de alligevel medregnet, da de medvirker til at tegne "typiske" profiler for de to regioner.

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

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

Referencer

Ambelas Skjøth, C., Hertel, O., and Ellermann, T., 2002: Use of a Trajectory Model in the Danish nation-wide background Programme. *Phys. Chem. Earth.*, 27(35), 1469-1477.

Ambelas Skjøth, C., Hertel, O., Gyldenkerne, S., Ellermann, T., 2003: A dynamical ammonia emission parameterisation part II: Implementation in ACDEP and Test of Performance. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109: 1-13.

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

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

Fyns Amt 2004: Atmosfærisk nedfald 2003. Vandmiljøovervågning. - Odense: Fyns Amt, Miljø- og Arealafdelingen. 39 s.

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

Cappelen, J. 2000: The climate of Denmark - Key Climatic Figures, 1990-99. Danish Meteorological Institute, Copenhagen, Denmark, 47 pp. - Technical report (Online) 00-08.

Cappelen, J. 2001: Vejret 2000 – lokalt og globalt. *Vejret* 87: 1-11.

Cappelen, J. 2002: Et tilbageblik på vejret i 2001. *Vejret* 90: 1-12.

Cappelen, J. 2003: Et tilbageblik på vejret i 2002 – lokalt og globalt. *Vejret* 95: 1-15.

Cappelen, J. 2004: Et tilbageblik på vejret i 2003 – lokalt og globalt. *Vejret* 99: 17-28.

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

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

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

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

Ellermann, T., Hertel, O., Kemp, K., Manscher, O., and Skov, H., 1997: Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1996, Atmosfærisk deposition af kvælstof. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde, 88 s. - Faglig rapport nr. 212.

Ellermann, T., Hertel, O., Skjøth, C.A. 2000: Atmosfærisk deposition 1999. NOVA 2003. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde, 120 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 332.

Ellermann, T., Hertel, O., Skjøth, C. A., Kemp, K., Monies, C. 2003: Atmosfærisk deposition 2002. NOVA 2003. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde, 90 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 466.

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

EMEP 2004: www.EMEP.int

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

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

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

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

Gyldenkerne, S., Ambelas Skjøth, C., Hertel, O., Ellermann, T., 2005: A dynamical ammonia emission parameterization part I: Theoretical foundation with reference for Denmark. Submitted til Journal of Geophysical Research.

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

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

Hertel, O., Ambelas Skjøth, C., Frohn, L. M., Vignati, E., Frydendall, J., de Leeuw, G., Swarz, S., and Reis, S., 2002: Assessment of the Atmospheric Nitrogen and sulphur Inputs into the North Sea using a Lagrangian model. *Phys. Chem. Earth*, 27(35), 1507-1515.

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

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

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

Illerup, J.B., Nielsen, M., Winther, M., Mikkelsen, M.H., Lyck, E., Hoffmann, L., & Fauser, P., 2004: Annual Danish Emission Inventory Report to UNECE. Inventories from the base year of the protocols to year 2002. Reported to the UNECE LRTAP Convention May 2004. http://cdr.eionet.eu.int/dk/Air_Emission_Inventories/Submission/EMEP_UNECE/SUBM_date_Feb_12_04

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

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

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

Kemp, K., Palmgren, F. 2004: Air Quality Monitoring Programme. Annual Report for 2003. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde, 38 s. – Faglig rapport fra DMU, nr. 497.

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

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

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

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

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

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

Vestreng, V. 2003: Review and Revision. Emission data reported to CLRTAP, MSC-W Technical Report 1/03.

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

Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser – DMU – er en forskningsinstitution i Miljøministeriet.
DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning inden for natur og miljø.

Henvendelser kan rettes til:

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

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

*Direktion
Personale- og Økonomisekretariat
Forsknings-, Overvågnings- og Rådgivningssekretariat
Afd. for Systemanalyse
Afd. for Atmosfærisk Miljø
Afd. for Marin Økologi
Afd. for Miljøkemi og Mikrobiologi
Afd. for Arktisk Miljø*

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

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

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

Afdeling for Vildtbiologi og Biodiversitet

Publikationer:

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

Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

2003

- Nr. 480: Danske søer - fosfortilførsel og opfyldelse af målsætninger. VMP III, Fase II. Af Søndergaard, M. et al. 37 s. (elektronisk)
- Nr. 481: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Sewage Sludge and Wastewater. Method Development and validation. By Christensen, J.H. et al. 28 pp. (electronic)

2004

- Nr. 482: Background Studies in Nuussuaq and Disko, West Greenland. By Boertmann, D. (ed.) 57 pp. (electronic)
- Nr. 483: A Model Set-Up for an Oxygen and Nutrient Flux Model for Århus Bay (Denmark). By Fossing, H. et al. 65 pp., 100,00 DDK.
- Nr. 484: Satellitsporing af marsvin i danske og tilstødende farvande. Af Teilmann, J. et al. 86 s. (elektronisk)
- Nr. 485: Odense Fjord. Scenarier for reduktion af næringsstoffer. Af Nielsen, K. et al. 274 s. (elektronisk)
- Nr. 486: Dioxin in Danish Soil. A Field Study of Selected Urban and Rural Locations. The Danish Dioxin Monitoring Programme I. By Vikelsøe, J. (electronic)
- Nr. 487: Effekt på akvatiske miljøer af randzoner langs målsatte vandløb. Pesticidhandlingsplan II. Af Ravn, H.W. & Friberg, N. 43 s. (elektronisk)
- Nr. 488: Tools to assess the conservation status of marine habitats in special areas of conservation. Phase 1: Identification of potential indicators and available data. By Dahl, K. et al. 94 pp., 100,00 DKK
- Nr. 489: Overvågning af bæver Castor fiber i Flynder å, 1999-2003. Af Elmeros, M., Berthelsen, J.P. & Madsen, A.B. 92 s. (elektronisk)
- Nr. 490: Reservatnetværk for trækkende vandfugle. En gennemgang af udvalgte arters antal og fordeling i Danmark 1994-2001. Af Clausen, P. et al. 142 s. , 150,00 kr.
- Nr. 491: Vildtudbyttet i Danmark i jagtsæsonen 2002/2003. Af Asferg, T. 24 s. (elektronisk)
- Nr. 492: Contaminants in the traditional Greenland diet. By Johansen, P. et al. 72 pp. (electronic)
- Nr. 493: Environmental Oil Spill Sensitivity Atlas for the South Greenland Coasatl Zone. By Mosbech, A. et al. 611 pp. (electronic)
- Nr. 494: Environmental Oil Spill Sensitivity Atlas for the West Greenland (68o-72o N) Coasatl Zone. By Mosbech, A. et al. 798 pp. (electronic)
- Nr. 495: NOVANA. Det nationale program for overvågning af vandmiljøet og naturen. Programbeskrivelse - del 1. Af Danmarks Miljøundersøgelser. 45 s., 60,00 kr.
- Nr. 496: Velfærdøkonomiske forvridningsomkostninger ved finansiering af offentlige projekter. Af Møller, F. & Jensen, D.B. 136 s. (elektronisk)
- Nr. 497: Air Quality Monitoring Programme. Annual Summary for 2003. By Kemp, K. & Palmgren, F. 36 pp. (electronic)
- Nr. 498: Analyse af højt NO₂ niveau i København og prognose for 2010. Af Berkowicz, R. et al. 30 s. (elektronisk)
- Nr. 499: Anvendelse af Vandrammedirektivet i danske vandløb. Af Baattrup-Pedersen, A. et al. 145 s. (elektronisk)
- Nr. 500: Aquatic Environment 2003. State and Trends - technical summary. By Andersen, J.M. et al. 50 pp., 100,00 DDK
- Nr. 501: EUDANA - EUtrofiering af Dansk Natur. Videnbehov, modeller og perspektiver. Af Bak, J.L. & Ejrnæs, R. 49 s. (elektronisk)
- Nr. 502: Samfundsøkonomiske analyser af ammoniakbufferzoner. Udredning for Skov- og Naturstyrelsen. Af Schou, J.S., Gyldenkerne, S. & Bak, J.L. 36 s. (elektronisk)
- Nr. 503: Luftforurening fra trafik, industri og landbrug i Frederiksborg Amt. Af Hertel, O. et al. 88 s. (elektronisk)
- Nr. 504: Vingeindsamling fra jagtsæsonen 2003/04 i Danmark. Af Clausager, I. 70 s. (elektronisk)
- Nr. 505: Effekt af virkemidler på kvælstofudvaskning fra landbrugsarealer. Eksempel fra oplandet til Mariager Fjord. Thorsen, M. 56 s. (elektronisk)
- Nr. 506: Genindvandring af bundfauna efter iltsvindet 2002 i de indre danske farvande. Af Hansen, J.L.S., Josejson, A.B. & Petersen, T.M. 61 s. (elektronisk)
- Nr. 507: Sundhedseffekter af luftforurening - beregningspriser. Af Andersen, M.S. et al. 83 s. (elektronisk)
- Nr. 509: Persistent organic Pollutants (POPs) in the Greenland environment – Long-term temporal changes and effects on eggs of a bird of prey. By Sørensen, P.B. et al. 124 pp. (electronic)
- Nr. 510: Bly i blod fra mennesker i Nuuk, Grønland - en vurdering af blyhagl fra fugle som forureningskilde. Af Johansen, P. et al. 30 s. (elektronisk)
- Nr. 513: Marine områder 2003 – Miljøtilstand og udvikling. NOVA 2003. Af Ærtebjerg, G. et al. (elektronisk)
- Nr. 514: Landovervågningsoplande 2003. NOVA 2003. Af Grant, R. et al. (elektronisk)
- Nr. 515: Søer 2003. NOVA 2003. Af Jensen, J.P. et al. (elektronisk)
- Nr. 516: Vandløb 2003. NOVA 2003. Af Bøgestrand, J. (red.) (elektronisk)
- Nr. 517: Vandmiljø 2004. Tilstand og udvikling – faglig sammenfatning. Af Andersen, J.M. et al. 100,00 kr.
- Nr. 518: Overvågning af vandmiljøplan II – Vådområder. Af Hoffmann, C.C. et al. (elektronisk)
- Nr. 519: Atmosfærisk deposition 2003. NOVA 2003. Af Ellermann, T. et al. (elektronisk)
- Nr. 520: Atmosfærisk deposition. Driftsrapport for luftforurening i 2003. Af Ellermann, T. et al. (elektronisk)

Kvælstofdepositionen til danske havområder, fjorde, vige og bugte er for 2003 blevet beregnet til 123 ktons N, hvilket er på niveau med 2002. Tilsvarende er depositionen til landområderne beregnet til 85 ktons N, hvilket ligeledes svarer til depositionen i 2002. Den samlede kvælstofdeposition til vand- og landområderne er vurderet til at være faldet med henholdsvis ca. 20 og 22 % i perioden 1990-2003. Årsagen til faldet er reduktion i emissionerne på europæisk plan. Depositionen af svovlforbindelserne til danske landområder er for år 2003 estimeret til ca. 20 ktons S. Baseret på store og signifikante fald i koncentrationer og våddeposition vurderes, at svovldepositionen er faldet med ca. 80 % siden 1990. For fosfor vurderes, at der ikke er sket betydelige ændringer i koncentrationer og depositioner. Depositioner og koncentrationer af tungmetaller (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, og Pb) i 2003 adskiller sig ikke væsentligt fra de seneste år. Over de sidste 15 år er der sket et fald i tungmetalniveauerne på mellem en faktor to og tre; størst for Pb og Cd.