



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

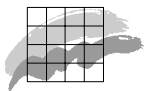
NOVA-2003

Atmosfærisk deposition

*Faglig rapport fra DMU, nr. 418
2002*



[Tom side]



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

NOVA-2003

Atmosfærisk deposition

*Faglig rapport fra DMU, nr. 418
2002*

*Thomas Ellermann,
Ole Hertel,
Kåre Kemp,
Christian Monies*

Datablad

Titel:	Atmosfærisk deposition 2001
Undertitel:	NOVA 2003
Forfattere: Afdeling:	Thomas Ellermann, Ole Hertel, Kåre Kemp & Christian Monies Afdeling for Atmosfærisk Miljø
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 418
Udgiver:	Miljøministeriet Danmarks Miljøundersøgelser©
URL:	http://www.dmu.dk
Udgivelsestidspunkt:	December 2002
Faglig kommentering:	Niels Zeuthen Heidam
Layout:	Majbritt Ulrich
Finansiell støtte:	Eksterne finansiering
Bedes citeret:	Ellermann, T., Hertel, O., Kemp, K., Monies, C. 2002: Atmosfærisk deposition 2001. NOVA 2003. Danmarks Miljøundersøgelser. 82s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 418. http://faglige-rapporter.dmu.dk Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.
Sammenfatning:	Kvælstofdepositionen til danske havområder, fjorde, vige og bugte er for 2001 blevet beregnet til 118 ktøns N, hvilket er ca. 20 % lavere end i 2000. Tilsvarende er depositionen til landområderne beregnet til 87 ktøns N, hvilket svarer til deposition i 2000. Den primære årsag til den højere deposition for 1999-2001, i forhold til tidligere år, er ændringer i beregningsmetoden. Den samlede kvælstofdeposition til farvandene er faldet svagt i perioden 1989-2001. Depositionen til landoverflader skønnes ikke ændret betydeligt. Depositionen af svovlforbindelser til danske landområder er for 2001 estimeret til ca. 20 ktøns S. Baseret på store og signifikante fald i koncentrationer og våddeposition af svovl vurderes, at den samlede svovldeposition er faldet med ca. 50% siden 1989. For fosfor vurderes, at der ikke er sket betydelige ændringer i koncentrationer og depositioner. Depositioner og koncentrationer af tungmetaller (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, og Pb) i 2001 adskiller sig ikke væsentligt fra det seneste år. Over de sidste ti 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, tørdeposition, våddeposition, kvælstofforbindelser, svovl, fosfor, tungmetal, tilførsel til hav og land, emissionskilder
ISBN: ISSN elektronisk:	87-7772-700-2 1600-0048
Sideantal:	82
Internet-version:	Rapporten findes kun som PDF-fil på DMU's hjemmeside http://www.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrapporter/rapporter/FR418.pdf
Supplerende oplysninger:	Forsidebillede: Målestation ved Keldsnor, Langeland.
Købes hos:	Miljøbutikken Læderstræde 1-3 1201 København K Tlf. 33 95 40 00 Fax 33 92 76 90 Miljøbutikkens Netboghandel WWW.mim.dk/butik

Indhold

Forord	5
Sammenfatning	7
English Summary	13
1 Indledning	19
1.1 Overvågningsprogrammet	19
1.2 Vejret i 2001	25
2 Atmosfærisk deposition af kvælstof	29
2.1 Våddepositionsmaalinger på målestationerne	30
2.2 Bestemmelse af tørdeposition ved målestationerne	33
2.3 Samlet deposition ved målestationerne	40
2.4 ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultaterne	42
2.5 Deposition til havområderne	43
2.6 Deposition til landområder	46
2.7 Diskussion	49
3 Atmosfærisk deposition af fosfor	55
4 Atmosfærisk deposition af svovl	59
4.1 Våddeposition af sulfat	60
4.2 Bestemmelse af tørdepositionen ved målestationerne	62
4.3 Samlet deposition ved målestationerne	68
4.4 ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultater	68
4.5 Deposition til landområder	70
4.6 Diskussion og konklusion	71
5 Tungmetaldeposition	75
5.1 Våddeposition	75
5.2 Partikkelkoncentrationer	77
5.3 Udviklingen i den atmosfæriske deposition	78
5.4 Diskussion	80
Referencer	83
Danmarks Miljøundersøgelser	86
Faglige rapporter fra DMU	87

Sammenfatning

Denne rapport sammenfatter de vigtigste konklusioner fra atmosfæredelen af NOVA 2003 og opsummerer hovedresultaterne vedrørende måling og beregning af koncentrationer af atmosfæriske kvælstof-, fosfor-, svovlforbindelser og tungmetaller samt deposition til danske hav- og landområder for året 2001.

Koncentrationer og depositioner bestemmes på basis af en kombination af målinger og modelberegninger for derved at udnytte fordelene ved de to metoder bedst muligt. Konklusioner vedrørende:

- aktuelle koncentrationsniveauer ved målestationerne,
- depositionen ved målestationerne,
- sæsonvariationer og
- udviklingstendenser for koncentrationer og depositioner

er således hovedsageligt baseret på målingerne, som også er anvendt til vurdering af resultaterne fra modelberegningerne. Beregninger og konklusioner vedrørende:

- depositioner til de enkelte farvands- og landområder,
- kildefordeling og
- det danske bidrag til depositionen

baseres på modelberegningerne, som netop anvendes for at kunne ekstrapolere resultaterne fra de enkelte målestationer ud til større geografiske områder og for at kunne vurdere bidraget fra forskellige kilder.

Forsurende og eutrofierende kvælstofforbindelser

Kvælstofdeposition til farvande

For 2001 viser modelberegningerne, at den samlede kvælstofdeposition til de danske farvande, fjorde, vige og bugte varierer fra 0,8 til 1,5 tons N/km² med et gennemsnit på omkring 1,1 tons N/km² (se Figur 2.10). Dette giver en samlet kvælstofdeposition til de danske farvandsområder på 118 ktons N, hvilket er ca. 20% lavere end i 2000 og på niveau med depositionen for 1999.

Opdatering af model

For 1999-2001 viser beregningerne en tydeligt højere deposition til de danske farvande end hidtil rapporteret for perioden 1989-1998. Årsagen er, at ACDEP-modellen er blevet opdateret. I 1999 var vi tvunget til at indføre en ny type meteorologiske input data og disse har resulteret i, at den beregnede våddeposition generelt er blevet højere (se *Ellermann et al. 2000* for flere detaljer).

2001 i forhold til 2000

Kvælstofdepositionen i år 2001 er beregnet til at være ca. 20% lavere end for 2000. Årsagen til dette fald er navnlig lavere nedbørsmængder over hovedparten af farvandene. Undtaget herfra er Østersøen omkring Bornholm, hvor der faldt relativt høje nedbørsmængder og hvor depositionen er uændret fra 2000 til 2001. Deposition opdelt på de forskellige danske farvandsområder kan ses i Tabel 2.10. En mere detaljeret opgørelse inkluderende fjorde, vige og bugte vil senere

blive tilgængelig på internettet. Depositionen er størst til fjorde og kystnære områder. Kvælstofdepositionen til de danske farvande fordeles sig med 80% tilført som våddeposition og 20% som tørdeposition.

Kvælstofdeposition til landområder

Beregningerne viser at kvælstofdepositionen til landområderne ligger mellem 1,4 og 2,4 tons N/km² med højest deposition i Jylland og med lavest deposition i den østlige del af landet. For landet som helhed beregnes en kvælstofdeposition på 87 ktøns N, hvilket svarer til de positionerne i 2000. Den geografiske variation i de positionen skyldes fordelingen af nedbør, forskelle i afstand til områder med høje emissioner i den nordlige del af det europæiske kontinent og intensitet af husdyrbrug og dermed ammoniakemission på mere lokal skala. Depositionen pr. areal-enhed er generelt højere til land end til vand, hvilket primært skyldes deposition af ammoniak fra lokale landbrug og større deposition af kvælstofdioxid til landoverflader end til vandoverflader.

Landområder + farvande

Den samlede deposition af kvælstof til danske landområder og farvande i 2001 bliver sammenlagt 205 ktøns N, hvilket betyder, at de positionen er af samme størrelsesorden som emissionen. For 2000 er den samlede emission af kvælstof estimeret til 148 ktøns N (*Illerup, 2002*). Der er derfor en betydelig netto import af kvælstof til Danmark, idet emissionen forventes at være på ca. samme størrelse i 2001 og 2000.

Sæsonvariation i år 2001

For år 2001 ses store variationer i kvælstofdepositionen for de enkelte måneder ligesom der er stor variation i sæsonvariationen for de forskellige målestationer. Generelt gælder dog for 2001, at de positionerne er højest i forårsmånederne og lavest i vintermånederne. Billedet af de gennemsnitlige sæsonvariationer for hele overvågningsperioden 1989-2001, har ikke ændret sig siden år 2000 (*Ellermann et al. 2001*).

Kilder til kvælstofdeposition

Modelberegningerne viser, at den atmosfæriske deposition af kvælstof til danske farvande i 2001 stammer stort set ligeligt fra landbrug (ca. 40%) og forbrændingsprocesser (ca. 60%). For områder tæt på landbrugskilder ses dog et lidt højere bidrag fra landbruget. Således bidrager landbrugskilder med godt 53% af de positionen til Limfjorden og godt 46% af de positionen til Kattegat, mens diverse forbrændingsprocesser er kilde til resten. Endvidere viser modelberegningerne, at landbrug tilsvarende er kilde til ca. halvdelen af kvælstofdepositionen til landoverflader. Disse beregningsresultater er i god overensstemmelse med resultaterne fra målestationerne, som viser at andelen fra landbrug svarer til 47-62% for deposition til vandoverflader ved kyster og til 40-62% for deposition til en gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst).

Danske bidrag

Af den samlede deposition til farvandene bidrager danske kilder med 30% til Kattegat og 9% til Nordsøen. Derimod udgør det danske bidrag mere end 40% for nogle fjorde, vige og bugte. Det høje danske bidrag i disse områder skyldes helt overvejende deposition af lokalt emitteret ammoniak. I gennemsnit udgør det danske bidrag omkring 16% af den atmosfæriske kvælstoftilførsel til de danske farvande i år 2001. De danske kilder udgør i gennemsnit 40% af de positionen til

landområderne, hvilket er betydeligt højere end for de danske farvande. For depositionerne til landområderne er der store lokale variationer grundet bidragene fra de enkelte landbrug.

Langtransport

Hovedparten (60-84%) af kvælstofdepositionen i Danmark stammer fra udlandet, hvilket hænger sammen med, at kvælstofforbindelserne kan transporteres med luften over store afstande. I Danmark kommer den største del af luftforureningen fra den nordlige del af det europæiske kontinent, hvor emissionerne fra både landbrug og forbrændingsprocesser er høje.

Udviklingstendenser for den samlede kvælstofdeposition til farvande m.m.

Den samlede deposition af kvælstof til de danske farvande består for størstedelen af våddeposition (75-85%). Da våddepositionen af kvælstof, som middel for målestationerne, er faldet (ca. 15%) vurderes at der ligeledes har været et fald i den samlede kvælstofdeposition til de danske farvande (tørdepositionen udgør kun en lille del af den samlede deposition til farvandene og der er ikke set betydelige stigninger i tørdepositionen). Ændringerne fra år til år er ofte betydelige og kan være større end den samlede ændring over perioden. Endvidere er ændringerne af våddepositionen kun statistisk signifikant på en ud af de 7 målestationer.

Ændringer i samlet deposition til landområder

Kvælstofdepositionen til danske landområder består af ca. 50% våddeposition og ca. 50% tørdeposition. Med et forsigtigt skøn vurderes det at der ikke er sket væsentlige ændringer over perioden 1989-2001. Denne vurdering bygger på, at der kun er sket et lille fald i våddepositionen og at tørdepositionen ikke er ændret betydeligt. Tørdepositionen udgøres for en stor del af deposition af ammoniak og for ammoniak ses for hovedparten af målestationerne ikke nogen statistisk signifikant ændring (se nedenfor).

Lokale ændringer

Ovenstående vurdering gælder for Danmark, som helhed. Lokalt vil der uden tvivl kunne forekomme ændringer i kvælstofdepositionen i lighed med situationen ved målestationen ved Tange, hvor der er målt en signifikant reduktion i ammoniakkoncentrationen på 33% over perioden 1989-2001. Denne betydelige reduktion i ammoniakkoncentrationen forventes at medføre et fald i tørdepositionen af ammoniak, der for Tange beregnes at udgøre lidt over en tredjedel af den samlede deposition.

Udviklingstendenser for koncentration

Ændringerne i luftkoncentrationerne af kvælstofforbindelserne på målestationerne viser samme billede, som ved tidligere rapporter:

- For NH_x (summen af gasformig ammoniak og partikelbundet ammonium) måles signifikante fald på alle målestationer på 30-43% i løbet af perioden 1989-2001. Af dette fald udgøres hovedparten af partikulært bundet ammonium, der i samme periode er faldet med 37-48% på alle målestationerne. For ammoniak varierer billedet meget fra målestation til målestation. Ved Tange observeres et statistisk signifikant fald på 33% i løbet af perioden, mens ændringerne på de øvrige målestationer er mindre og ikke statistisk signifikante.

- For årsmiddelkoncentrationen af sum-nitrat observeres signifikante fald på alle målestationer. Faldet ligger på 20-30% for perioden 1989-1999.
- For kvælstofdioxid ses på basis af de nuværende tidsserier ingen udviklingstendens for perioden 1989-2001. Variationer fra år til år er store og overskygger eventuelle tendenser.

Da ændringerne i koncentrationerne af partikulært bundet ammonium og sum-nitrat er meget ens på målestationerne gælder de målte reduktioner formodentligt for landet som helhed.

Emissionsændringer

Ændringerne i koncentrationer og våddeposition skyldes fald i emissionerne af ammoniak og kvælstoffilter i den nordlige del af det europæiske kontinent. Lokale danske kilder påvirker også koncentrationniveauerne og reduktionen i emissionen i Danmark har derfor også betydning.

Mere nedbør og ændret kemi

Visse af de observerede ændringer er mindre end forventet på basis af faldet i emissionerne. Årsagen til at ændringerne i emissionerne ikke har haft større effekt er formodentligt, at to faktorer har modvirket et fald i depositionerne. Den ene faktor er ændringerne i nedbørsmængderne, som medfører store variationer i våddepositionen fra år til år, 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 gennemsnitlig stigning i nedbørsmængderne i løbet af perioden 1989-2001. Den anden faktor er, at faldet i luftens indhold af svovlforbindelser efter alt at dømme 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.

Usikkerhed på beregningerne

Usikkerheden i beregning af deposition af kvælstof til de danske land- og vandområder er meget svær at bestemme. Med udgangspunkt i sammenligning mellem modelberegningerne og målingerne estimeres den samlede usikkerhed i beregningerne af kvælstofdepositionen til land til 50%. Anlægges igen en forsigtig betragtning kan usikkerheden i beregningerne for Kattegat estimeres til ca. 30%, hvilket også skønnes at gælde for resten af de Indre Danske Farvande. For den danske del af Nordsøen har vi ikke måledata for nedbørsmængderne, som er meget vigtige for resultatet, og usikkerheden kan derfor være større for Nordsøområdet (op mod 50%).

Fosfordeposition

Fosfordeposition og udviklingstendenser

Det estimeres, at den uorganiske fosfordeposition til de Indre Danske Farvande (areal 31.500 km²) er på ca. 130 tons uorganisk opløseligt P i 2001. Dette estimat bygger på måling af våddeposition af fosfor med optimerede metoder. Estimateret angiver en øvre grænse. Det vurderes forsat, at der ikke er sket ændringer i fosfordepositionen, idet ændringerne skyldes anvendelse af bedre metoder. Denne vurdering støttes af målinger udført af Fyns Amt (*Bendixen og Krüger 2002*).

Forsurende svovlforbindelser

Svovldeposition

For svovlforbindelserne er der for år 2001 beregnet en samlet deposition til en gennemsnitlig landoverflade på 0,7-0,9 tons S/km², hvilket resulterer i en samlet deposition til de danske landområder på ca. 33.000 tons. Imidlertid er modellens beregninger væsentligt overestimerede og et realistisk bud på den samlede svovldeposition til danske landområder vurderes derfor til ca. 20.000 tons S. Tallet kan sammenlignes med de danske atmosfæriske svovlemissioner på ca. 13.750 tons S i 2000 (*Illerup, 2002*). På basis af modelberegningerne ses en meget jævn fordeling over landet. Dog ses høje koncentrationer ved de store byer og i områder med meget nedbør. Den jævne fordeling skyldes, at det i ACDEP på nuværende tidspunkt ikke er muligt at inkludere sulfatbidrag stammende fra havsalt.

Sulfat fra havsalt

Hovedparten af depositionen udgøres af våddeposition af sulfat (64-83%), hvoraf 10-25% er naturligt og stammer fra havsalt. Størst sulfatbidrag fra havsalt ses i den vestlige del af Jylland pga. kort afstand til Nordsøen, mens havsalt kun bidrager med en lille del af sulfatdepositionen i den østlige del af landet. Den store indflydelse af havsalt i den vestlige del af Jylland bevirker, at den samlede svovldeposition er størst i Vestjylland og mindst i den østlige del af landet.

Kilder

Hovedparten af svovldepositionen i Danmark stammer fra langtransport af svovlforbindelser fra den nordlige del af det europæiske kontinent, hvor emissionerne fra diverse forbrændingsprocesser er høje. ACDEP beregningerne viser således, at kun ca. 10% af svovldepositionen stammer fra danske kilder.

Udviklingstendenser

Udviklingstendenserne for svovldepositionen er langt klarere end for kvælstofdepositionen. For perioden 1989-2001 ses for alle målestationerne signifikante og kraftige fald i våddeposition af sulfat, og i koncentrationerne af svovldioxid og partikulært bundet sulfat. Reduktionen i den samlede svovldeposition estimeres til ca. 50% baseret på reduktionerne i våddepositionen, der udgør den største del af depositionen. Årsagen til de store reduktioner er uden tvivl de store fald i emissionerne af svovldioxid i Danmark og i den nordlige del af det europæiske kontinent.

Usikkerhed på beregningerne

Som for kvælstof skønnes usikkerheden på beregningerne til at være betydelige. På basis af sammenligning mellem depositionerne bestemt med ACDEP og målingerne ved målestationerne vurderes, at ACDEP overestimerer svovldepositionen med op til 80% og det estimeres, at modelberegningerne kan være usikre med op til en faktor 2.

Tungmetaldeposition

Deposition

Den gennemsnitlige deposition (mg/m²) for det danske baggrundsområde var i 2001: Cr = 0,11, Ni = 0,20, Cu = 0,7, Zn = 8,3, As = 0,12, Cd = 0,04 og Pb = 0,8. Dette svarer i store træk til niveauerne for 2000.

Koncentration

Den gennemsnitlige koncentration af partikulært bundet tungmetal (ng/m³) var for 2001: Cr = 0,5, Mn = 2,6, Fe = 68, Ni = 1,6, Cu = 1,7, Zn = 13, As = 0,6, Cd = 0,2 og Pb = 5,8, hvilket er lidt under niveauerne for 2000.

Trends og emissionsændringer

Udviklingen i depositionen og i det atmosfæriske koncentrationsniveau af tungmetaller har for perioden 1990 til 2001 været stadig fallende. Nedgangen i tungmetalniveauerne har været mellem en faktor to og en faktor tre, størst nedgang er målt for stofferne Pb og Cd. Udviklingstendenserne følger ændringerne i emissionerne af tungmetallerne. I Danmark og mange andre europæiske lande er der sket betydelige reduktioner i emissionerne. For enkelte tungmetaller er der dog ikke sket nævneværdige reduktioner i danske udledninger og de observerede ændringer skyldes derfor navnlig emissionsreduktioner i den nordlige del af det europæiske kontinent.

Deposition til farvande

For 2001 er tungmetaldepositionen til de indre danske farvande med et samlet areal på 31.500 km² estimeret til : Cr = 3 tons, Ni = 6 tons, Cu = 23 tons , Zn = 261 tons, As = 4 tons, Cd = 1,4 tons og Pb = 27 tons. Estimaterne er baseret på en middelværdi af målinger fra alle 7 målestationer. Usikkerhederne i depositionsverdierne for de enkelte tungmetaller er ca. 30%. Sammenlignes med værdier for landbaserede udledninger af tungmetaller, er det atmosfæriske bidrag af samme størrelsesorden som disse og i nogle tilfælde større.

English Summary

This report presents measurements and calculations from the atmospheric part of NOVA 2003 and covers results for 2001. It summarises the main results concerning concentrations and depositions of nitrogen, phosphorus and sulphur compounds related to eutrophication and acidification. Depositions of atmospheric compounds to Danish marine waters as well as land surface are presented.

Measurements

In 2001 the monitoring program consisted of eight stations where wet deposition of ammonium, nitrate, phosphate (semi quantitatively) and sulphate were measured using bulk precipitation samplers. Six of the stations had in addition measurements of atmospheric content of nitrogen, phosphorus, and sulphur compounds in gas and particulate phase carried out by use of filter pack samplers. Filters were analysed at the National Environmental Research Institute. Finally, nitrogen dioxide were 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 surface, 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 is obtained. 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. Calculations and conclusions concerning

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

are mainly based on the model calculations.

Acidifying and eutrophying nitrogen compounds

Nitrogen deposition to Danish waters

The model calculations for 2001 showed, that the total nitrogen deposition to the Danish waters, fjords and bays varied between 0,8 and 1.5 ton N/km² with an average of about 1.1 ton N/km² (Figure 2.10). This gives a total nitrogen deposition to the Danish waters of 118

ktonnes N, which is about 20% lower than reported for 2000 (*Ellermann et al. 2001*). The newest calculations show for both years a significantly higher deposition to the Danish waters than so far reported.

Update of model

It is important to emphasise that the high deposition figures given for 1999-2001 are not caused by an increase in the nitrogen deposition over these years. These high figures are a result of an update of the ACDEP-model. In 1999 we were forced to introduce a new type of meteorological input data and as a consequence the calculated wet depositions are higher. The new meteorological input data are from the Eta-model in NERI's prognostic system THOR and has a higher geographical and temporal resolution. For the years 1999-2001 this has resulted in better accordance between model calculations and measurements, than previously achieved for the years 1989-1998, where the meteorological data came from EMEP. However, so far we have only meteorological data from the Eta-model for two years and due to the large natural variations in the weather conditions, a longer time series is needed in order to carry out a thorough evaluation of the new meteorological input data compared to the previous ones.

2001 compared to 2000

In 2001 the nitrogen deposition was calculated to be 20% lower compared to 2001 (both with Eta-meteorologi and ship emissions). The reason for this decrease is mainly less precipitation in 2001 compared to 2000. The Baltic Sea around Bornholm is an exception from this; due to high precipitation the deposition is unchanged from 2000 to 2001 for this area. 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. The depositions are highest to the fjords and coastal waters. 80% and 20% of the nitrogen deposition to the Danish waters are wet and dry deposited, respectively.

Nitrogen deposition to land surface

The annual nitrogen depositions to Danish land surfaces were in 2000 between 1.4 and 2.4 tonnes/N km². 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 87 ktonnes, which is comparably to 2000. The geographical variation of the deposition is due to the geographical variation in the precipitation, 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 compared to water, mainly due to higher depositions of ammonia emitted from local farms, higher deposition of nitrogen dioxide to land surface compared to water surfaces and higher precipitation.

Land + water

The total deposition of nitrogen to the Danish land and water surfaces amounts in 2001 to 205 ktonnes N, which is some what larger than the Danish emission of nitrogen. In 2000 the total emission was estimated to 148 ktonnes N (*Illerup, 2002*), and there is therefore a significant net import of nitrogen to Denmark.

Seasonal variation in 2001

In 2001 there are large monthly variations in the nitrogen deposition as well as large variations between the different monitoring stations.

In general the depositions are highest during spring and lowest during winter. The general picture of the seasonal variations averaged over the monitoring period (1989-2001) has not changed since the previous annual report (*Ellermann et al. 2001*).

Sources of nitrogen deposition

Model calculations show that the nitrogen deposition to the Danish waters in 2001 originates approximately equally from farming (about 40%) and combustion processes (about 60%). For areas close to agricultural areas a somewhat higher contribution from farming is calculated. Some examples are Limfjorden where farming is responsible for about 53% of the deposition and Kattegat where farming is responsible for about 46% of the deposition. Moreover, the model calculations show that about 50% of the nitrogen deposition to land surfaces originates from farming. These results from the model calculations are in good agreement with the results from the monitoring stations, where the measurements show that farming accounts for 47-62% of the deposition to the coastal waters and 40-62% of the deposition to an average land surface (10 cm high vegetation).

Danish sources

The model calculations show that Danish sources contributes with 30% and 9% of the total nitrogen depositions to Kattegat and the Danish part of the North Sea, respectively. However, to some fjords and bays the 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 16% of the total nitrogen deposition to the Danish waters in 2001. On average the Danish sources contribute with 40% of the nitrogen depositions to the land surfaces, which is comparable to the contributions to the waters. For the depositions to the land surfaces there are large geographical variations on a local scale due to the emissions of ammonia from the individual farms.

Long range transport

The main part of the nitrogen deposition (60-84%) comes from foreign countries; this can be explained by the fact that nitrogen compounds can be transported over large distances by the atmosphere. For Denmark it is known from analyses of measurements and model calculations that the main part of the nitrogen compounds comes from the northern part of the European continent 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 15%) in the general total deposition of nitrogen to water surfaces for the period 1989-2001. 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 deposition to the Danish monitoring stations.

The total deposition to average land surfaces (about 10 cm vegetation) consist 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, a conservative estimate is that no clear changes has occurred for the general deposition to Danish land surfaces during the period 1989-2001. The reason for this is most likely that the decrease

in the emissions has been counter balanced by increase in precipitation and atmospheric sulphur content. The years 1998-2000 have been very wet and on many of the monitoring stations a tendency for an increase in the amount of precipitation has been measured during the period 1989-2001. In general this will lead to an increase in the depositions of nitrogen. Besides this there has been a very large decrease in the sulphur emissions during the last decades. This may result in a longer lifetime of ammonia in the atmosphere and thereby to an increase in the ambient ammonia concentration and subsequently in the total nitrogen deposition. The changes in precipitation and sulphur emissions will therefore diminish the large effort, which has been carried out in order to reduce nitrogen depositions by reducing the emissions.

Local changes

On local scale the nitrogen depositions may of course be significantly modified due to local changes in mainly farming activities. To an example there has been measured a statistical significant reduction of 33% in the ammonia concentration at the monitoring station at Tange during the period 1989-2001. This marked reduction in ammonia has led to a significant reduction of the dry deposition of ammonia, which for Tange accounts for about one third of the total deposition.

Long term trends of concentrations

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

- For NH_x (sum of gas phase ammonia and particulate ammonium) statistically significant reductions of 30-43% have been observed over the period 1989-2001. The reduction is mainly due to reduction in concentrations of particulate ammonium, which has been reduced with 37-48% during the period. For ammonia there are large variations between the monitoring stations. At Tange there has been a statistically significant reduction of 33%, while the trends at the other stations are insignificant.
- For sum-nitrate statistically significant reductions have been observed on all monitoring stations. The reductions were between 20 and 30% over the period 1989-2001.
- No long-term trends can be observed for nitrogen dioxide on the basis of the present time series. The large variations between the years hide possible trends.

The long-term trends in particulate ammonia and sum-nitrate is at the same level for all the monitoring stations. It is therefore estimated that these reductions are representative for Denmark as a whole. The reductions 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 other compounds. This may be due to the pronounced decrease in atmospheric sulphur content or because local conditions around the six monitoring stations do not reflect the general picture for Denmark as a whole.

Uncertainties

The uncertainty on the model calculations of the nitrogen deposition to Danish land and water surfaces is very difficult to estimate. On the basis of the comparison between model calculations and measurements it is estimated, that the total uncertainty for the calculations of the nitrogen deposition to land 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 Danish inner waters (area 31,500 km²) is about 130 tonnes P in 2001. This estimate is based on optimised methods for sampling and analysis. This is regarded as an upper estimate. It is important to note that the decrease in the number for the phosphorous deposition is due to changes in the methods and not in the actual deposition. It is still estimated that the phosphorus deposition has not changed significantly during the period 1989-2001. This estimate is supported by the measurements of the atmospheric content of particulate phosphorous and the measurements carried out by Fyns Amt (*Bendixen and Krüger 2002*).

Deposition of acidifying sulphur

Deposition of sulphur

In 2001 the sulphur deposition to Danish land surfaces is calculated to 0.7-0.9 tonnes S/km². This leads to a total deposition of 33,000 tonnes S to Danish land surface. However, the model calculations give results, that are considerably higher than the measurements and it is 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; 13,750 tonnes S (Illerup 2002). 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 because the ACDEP-model does not include sulphate originating from sea salt.

Sulphur from sea salt

The main part of the deposition of sulphur is wet deposition (64-83%) of which 10-25% 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 10% of the sulphur deposition are due to Danish sources. The emission of sulphur from ship traffic has also been included in the calculations presented this year. The calculations show that ship traffic only contributes with about 14% of the total depositions. This despite the fact that ship emissions are of considerable size even compared to the total Danish sulphur emissions.

Long term trends

The long term trends for the sulphur depositions are more pronounced than observed for the nitrogen deposition. For the period 1989-2001 significant and high reductions in the atmospheric content of sulphur dioxide and particulate sulphate and the wet depositions of sulphur were measured at all the monitoring stations. The reductions in the total sulphur depositions are estimated to be about 50% during the period 1989-2001. This estimate is based on the reductions measured for the wet deposition, which account for the main part of the total deposition of sulphur. The background for the large reductions is the large reductions in the emissions of sulphur dioxide in Denmark and the northern part of the European continent which has been carried out during the period 1989-2001.

Uncertainty

As for the nitrogen deposition a considerably uncertainty is estimated for the calculations. Based on the comparison of model calculations and measurements it is estimated that the ACDEP model calculates too high depositions. The error may be as high as 80% and it is therefore estimated that the uncertainty may be as high as a factor of two.

Deposition of heavy metals

In 2001 the annual average deposition of heavy metals to Danish background areas were Cr = 0,11, Ni = 0,20, Cu = 0,7, Zn = 8,3, As = 0,12, Cd = 0,04 and Pb = 0,8 (all in units of mg/m²).

The average concentration of particulate heavy metal (units of ng/m³) were for 2001: Cr = 0,5, Mn = 2,6, Fe = 68, Ni = 1,6, Cu = 1,7, Zn = 13, As = 0,6, Cd = 0,2 and Pb = 5,8.

During the period 1990 to 2001 there have been clear reductions 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 reductions for Pb and Cd. The reductions are due to the reductions in the emissions of heavy metals in Denmark and many of the European countries.

For year 2001 the deposition of heavy metals to the inner Danish waters with a total area of 31,500 km² has been estimated to: Cr = 3 tonnes, Ni = 6 tonnes, Cu = 23 tonnes, Zn = 261 tonnes, As = 4 tonnes, Cd = 1,4 tonnes and Pb = 27 tonnes. These estimates are based on measurements from three monitoring stations placed close to the coasts. The uncertainty of the estimates of the 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 magnitude and for some of the compounds the atmospheric contributions are larger than the runoff.

1 Indledning

NOVA - BOP

Årets rapport præsenterer resultater fra atmosfæredelen af det Nationale Overvågningsprogram for Vandmiljøet (NOVA 2003) for 2001 og omfatter resultater fra bestemmelse af luftkoncentrationer og depositionsmængder 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 1989-2001, hvor Vandmiljøplanens Overvågningsprogram og NOVA 2003 har været i funktion. Endvidere fremlægges resultater fra modelberegninger af depositionsmængder for 2001. 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)*. Efter introduktion til BOP gives en kort beskrivelse af de danske meteorologiske forhold i år 2001, idet disse spiller en afgørende rolle for niveauer og depositioner af luftforureningskomponenter. Endelig afsluttes indledningen med en kort gennemgang af rapportens opbygning.

1.1 Overvågningsprogrammet

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, 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 2001 omfattede målenettet i BOP 9 målestationer (se Figur 1.2), fordelt over det danske baggrundsområde og opdelt på seks hovedstationer og tre nedbørsstationer. I forhold til 2000 er der derfor kun sket en mindre ændring, idet målingerne af våddeposition af tungmetaller ved Husby udgår.



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 fire 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 for enden 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. 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 kun måles våddeposition af tungmetaller. Ved Lille Valby måles våddeposition af nærings- og forsurende stoffer og koncentration af kvælstofdioxid (i forbindelse med det Landsdækkende Måleprogram for byer).

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 partikelbundne tungmetaller.



Våddeposition

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 luftforureningskomponenterne. 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. fugleklatte (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 fire 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. Bemærk at filterpackmetoden ikke giver 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 2001. Den geografiske placering er angivet i UTM-32-kordinater (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. ^D	85.05.23
Lille Valby ^D	696, 6177	mark	landbrug	nedb.,		luftp. ^D	96.01.01
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 med NO₂-opsamlere (findes kun på Anholt) og NO_x-monitører. En NO₂-opsamler opkoncentrerer luftens kvælstofdioxid på et imprægneret glasfilter, og ved den efterfølgende analyse i laboratoriet bestemmes koncentrationen ud fra analyseresultat og luftvolumen. Desuden måles kvælstofdioxid med kemiluminescensmonitor ved Ulborg, Frederiksborg, Lille Valby og Keldsnor i forbindelse med Ionbalanceprogrammet og det Landsdækkende Måleprogram (LMP). 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:

- Det Europæiske Monitorings- og Evalueringsprogram (EMEP), som fokuserer på den grænseoverskridende luftforurening i Europa.
- Luftmonitoring under Oslo-Paris-Kommissionen (OSPAR) til overvågning af luftforureningens belastning af Nordsøen.
- Luftmonitoring 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 endvidere til den nødvendige kvalitetssikring af en række af de andre målinger.

Andre danske programmer

Endvidere indgår en række af målestationerne i Ionbalanceprogrammet (koordineret af Mads F. Hovmand, DMU-ATMI), som er en del af 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 metoder (opsamling inklusiv analyse), som blev akkrediteret i 1999.

	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

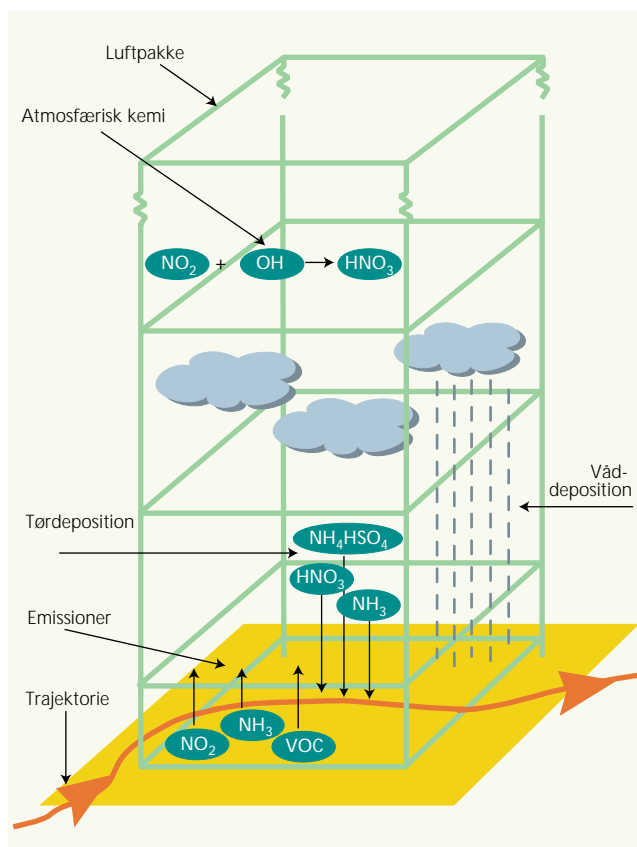
For at sikre høj kvalitet af overvågningsprogrammet har DMU-ATMI i de seneste år arbejdet hen mod en akkreditering af samtlige prøveopsamlinger og analyser. I 1999 blev DMU-ATMI akkrediteret under EN45001 til at foretage opsamlinger og analyser for en stor del af de komponenter, der måles i forbindelse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

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 DMU-ATMI's model kaldet ACDEP (*Atmospheric Chemistry and Deposition*). Formålet er via sammenstilling af måleresultater og modelberegninger at opnå et bedre grundlag for vurdering af kvælstofbelastningen primært til de danske hav- og fjordområder. ACDEP-modellen er en trajektoriemodel, hvor luftpakker følges under fire døgn 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 4 gange i døgnet. Alt i alt foretages beregninger af lidt over 340.000 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 *Eltermann et al. (1996)*.

Meteorologiske modeldata, emissionsopgørelser

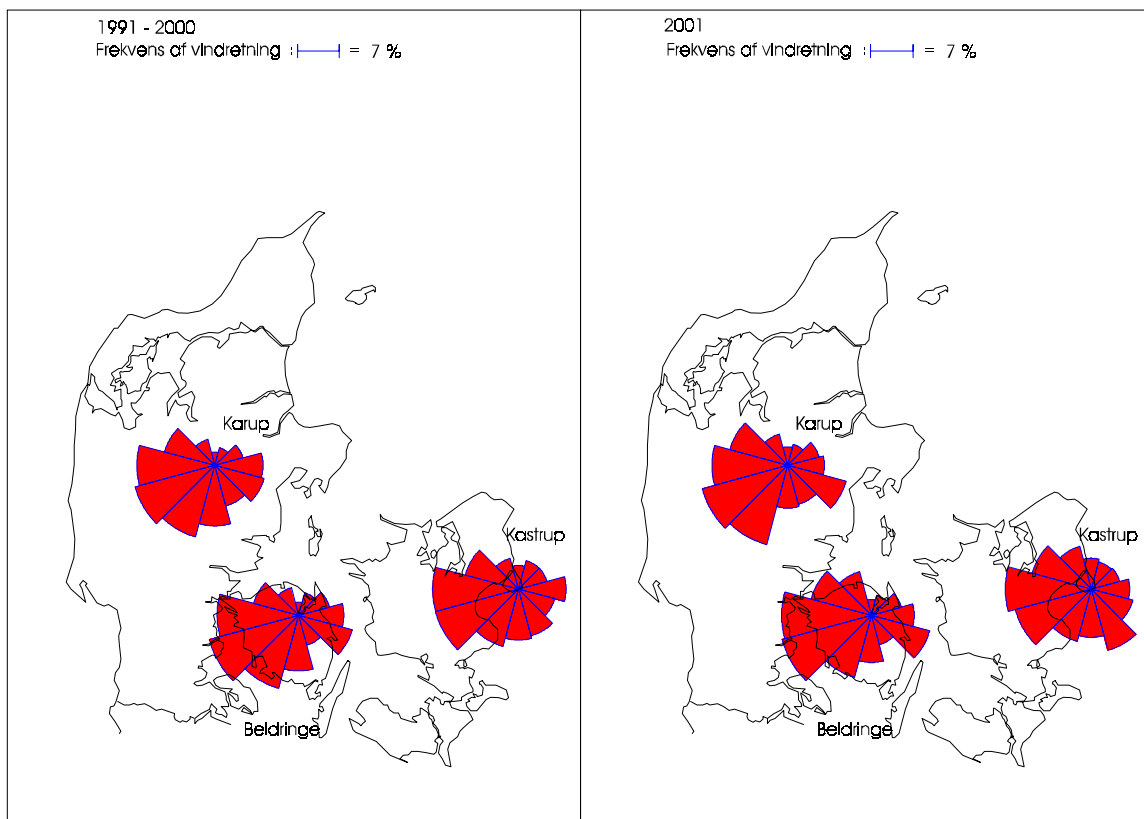
Beregningerne for 1999-2001 er udført med meteorologiske data baseret på Eta-modellen fra DMU-ATMI's Thor system (*Brandt et al. 2000*). Eta-data foreligger med betydelig højere geografisk og tidslig opløsning end de tidligere anvendte data fra *EMEP*. Overgang til Eta data har medført en væsentlig forbedring af resultaterne (*Ambelas Skjøth et al., 2002*). Til modelberegningerne anvendes *EMEPs* emissionsopgørelser på 50 km x 50 km samt en detaljeret opgørelse på 16,67 km x 16,67 km for hele Europa (*U. Schwarz, personlig meddelelse 1999, se også Hertel et al., 2002*), hvor der tidligere kun blev anvendt en detaljeret opgørelse for Danmark og omkringliggende områder. Emissionsopgørelserne omfatter udslip fra skibstrafik (udarbejdet af *EMEP*), som første gang blev medtaget i modelberegningerne i 2000. Disse emissioner udgør en meget væsentlig kilde til svovl- og kvælstofoxidemissionerne i Europa.

1.2 Vejret i 2001

De meteorologiske forhold spiller en afgørende rolle for niveauer og depositioner af luftforureningskomponenterne. Derfor opsummeres her nogle nøgletal for de mest relevante meteorologiske forhold i 2001.

Vindretning

En af de vigtigste parametre for niveauerne af luftforurening er vinden, som bestemmer hvor luftmasserne transporteres hen. For baggrundsområder i Danmark ses typisk høj luftforurening ved transport af luft til Danmark fra den nordlige del af det europæiske kontinent, hvor emissionerne af luftforurening er høj. Figur 1.4 viser vindroser for Kastrup, Karup og Beldringe lufthavne. Af figuren ses, at vinden i 2001 har været meget lig resten af perioden 1989-2000. Vindretningen i Danmark giver dog kun et fingerpeg om oprindelse af luftmasserne, idet transporten af luftforurening er et resultat af luftmassernes samlede bevægelser igennem de døgn, som det har taget at transportere luftforureningen til Danmark.



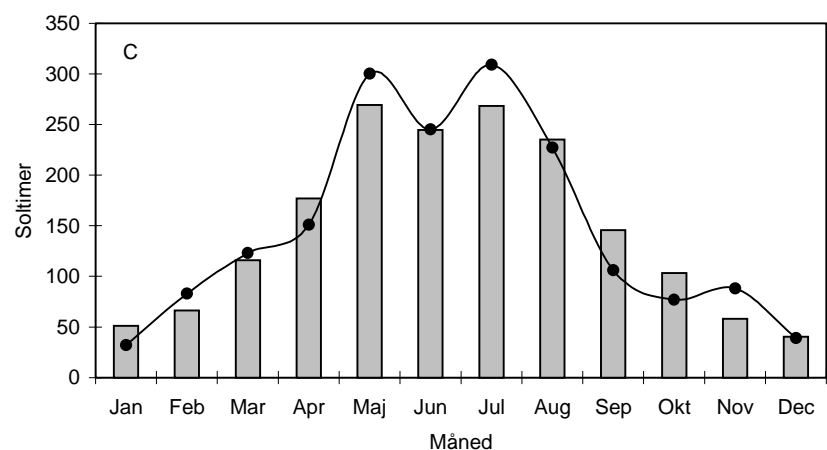
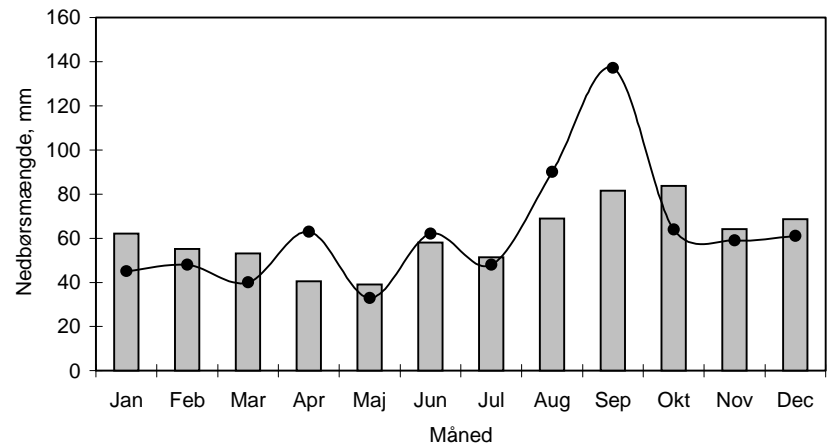
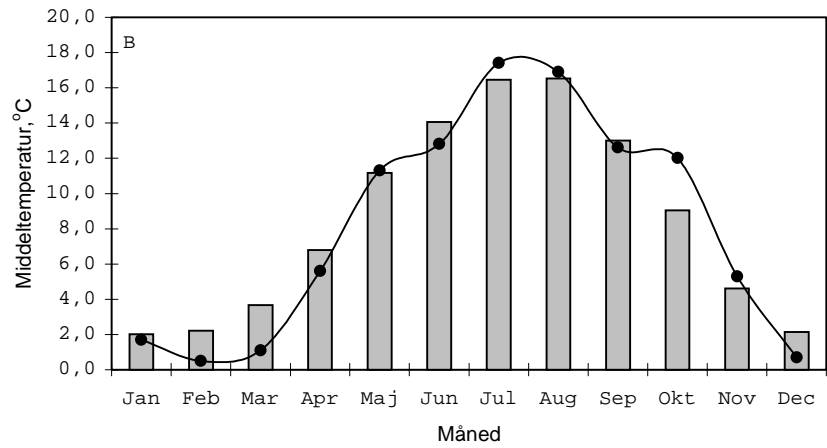
Figur 1.4 Vindroser for Karup, Beldringe, og Kastrup . Til venstre vises gennemsnit for perioden 1989-2000, mens der til højre vises gennemsnit for 2001. Beregningerne er foretaget for vindhastigheder større end 1,5 m/s. Måling af vindretning er udført af Danmarks Meteorologiske Institut (DMI).

Nedbør, temperatur og soltimer

Udover vindretning indvirker nedbørsmængde, temperatur og solindstråling (Figur 1.5) også på mængden af deponerede luftforureningskomponenter. År 2001 var med 751 mm nedbør til Jylland og Øerne kun lidt mere våd end normalen for 1961-1990 (712 mm) og gennemsnit af perioden 1989-2001 (726 mm) (Cappelen 2000; 2001; 2002). Nedbøren var jævnt fordelt over året (Figur 1.5 A) med undtagelse af september, der var særdeles våd (137 mm). Igen i år 2001 var der store geografiske forskelle med de største nedbørsmængder i midt Vestjylland og betydeligt mindre nedbør på de østlige øer. Bemærk at disse nedbørsmængder kun er repræsentative for nedbør over land. De meteorologiske beregninger fra Eta-modellen (Brandt et al., 2000), som er anvendt i ACDEP, viser at nedbørsmængden over Nordsøen og de indre farvande var lavere i 2001 end i 2000 (se Kapitel 2). Tilgængæld ses i 2001 en væsentlig højere nedbør over Østersøen omkring Bornholm end i 2000. Den årlige middeltemperatur i 2001 var 8,2 °C, hvilket kun er lidt over normalgennemsnittet for 1961-1990 (7,7 °C; Cappelen, 2002), mens det er lidt under gennemsnit (8,5 °C) for perioden (1989-2001), hvor måleprogrammet har været i funktion. Sæsonvariationen i temperaturen i 2001 fulgte i store træk gennemsnit for perioden 1989-2001. Vinteren var dog lidt mildere og foråret lidt køligere end gennemsnittet. Den væsentligste undtagelse var oktober måned, hvor der målt den højeste gennemsnitstemperatur nogensinde (12 °C; Cappelen, 2002). Den første nattefrost indtraf først i november. Året afsluttedes med frost og store mængder sne mellem jul og nytår. Antallet af soltimer (Figur 1.5 C) var på 1780 timer, hvil-

ket er noget over normalen for perioden 1961-1990 (1701 timer) og tæt på middel for perioden 1989-2001 (1776 timer).

Figur 1.5 Månedlig nedbør (A); gennemsnitstemperatur (B) og antal soltimer (C). Areal-vægtede gennemsnit for Jylland og Øerne. Kurverne angiver resultater for 2001, mens søjlerne angiver middel for 1989-1999. Data er fra Cappelen (2000; 2001; 2002)



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 jordoverfladen, 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. Sekundært emitteres en mindre del fra biler (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 (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 deposition af kvælstof, og måles derfor ikke i overvågningsprogrammet.

2.1 Våddepositionsmålinger på målestationerne

Sammenligning med DMI

For at vurdere kvaliteten af nedbørsopsamlingerne i 2001 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 -17 til -1% i forhold til DMI's årlige nedbørsmængder for de felter, hvor målestationerne er placeret. For seks af målestationerne er afvigelse mindre end 10%. Kun for Lille Valby og Pedersker er afvigelse højere; henholdsvis 13 og 17%. Årsagerne til afvigelse er navnlig sne ved nytår 2001 og overløb (mere regn end der kan være i opsamlingsflaskerne). Begge dele kan føre til måling af en for lav årsnedbør. Afvigelser under 10% vurderes at være tilfredsstillende når det tages i betragtning, at DMI's værdier er interpolerede værdier for gitterfelterne på 10 km x 10 km. For Lille Valby skyldes den store afvigelse formentligt at nedbørsopsamlerne har været utilstrækkeligt lidt afskærmet mod vind og for Pedersker skyldes afvigelse overløb under kraftig regn i august og september. Afvigelse pga. overløb er i det følgende blevet korrigeret på basis af tal fra DMI.

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 fugleklatter, insekter m.m. Uregelmæssig skiftning af nedbørsopsamlere kan desværre også være et problem. Kriterierne for, hvornår målingerne er repræsentative, er følgende:

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

Hvor det vurderes fagligt forsvarligt estimeres de manglende værdier for, at den årlige våddeposition kan bestemmes. Estimererne baseres på den griddede nedbør fra DMI og koncentrationer målt på nærliggende stationer eller ud fra gennemsnit af øvrige målinger på målestationen. I 2001 var der seks tilfælde af mangelfulde prøveopsamlinger, hvoraf de tre skyldtes de ovenfor omtalte overløb. For Keldsnor og Anholt var der endvidere en ½-måned med ammoniumforurening (fugleklatter m.m.). Disse manglende ½-måneder er estimeret på basis af data fra henholdsvis Lindet og Frederiksborg. Det vurderes, at de estimerede halvmånedsværdier kun har lille effekt på usikkerheden for de samlede årsopgørelser. Årsmiddelværdier med estimerede værdier er fremhævet med * i Tabel 2.1.

Niveauer

I år 2001 varierede den årlige våddeposition af kvælstof mellem 600 og 1000 kgN/km² (Tabel 2.1), hvilket for de fleste målestationer er lavere end i 2000. Dette skyldes dels en lavere nedbørsmængde i 2001 i forhold til 2000 og dels lavere koncentration i nedbøren. Kun for Pedersker ligger depositions høje i 2001 end i 2000. Stigningen kan for størstedelen forklares med en markant højere nedbørsmængde i Pedersker. Som i de foregående år måles den største våddeposition

ved målestationer med stor nedbør og kort afstand til områderne med høje emissioner i den nordlige del af det Europæiske kontinent. 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 (277-542 kgN/km²) og nitrat (322-459 kgN/km²).

Tabel 2.1 Årlig våddeposition i 2001 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 *.

	Ammonium kg N/km ²	Nitrat kg N/km ²	Totalmængde kvælstof kg N/km ²	Nedbør mm
Anholt	304*	369	673	585
Frederiksborg	277	325	602	669
Keldsnor	359*	329	688	557
Lille Valby	474	360	840	551
Lindet	542	459	1001	787
Pedersker	453*	322*	775*	647*
Sepstrup Sande	403*	425*	828*	816*
Ulborg	394	381	775	954

Tidslig udvikling i våddepositionen

Den tidslige udvikling i våddepositionen over perioden 1989-2001 er afbildet for udvalgte målestationer i Figur 2.1, der viser en tendens til en svagt faldende våddeposition af ammonium, mens ændringerne i sum-nitrat er mindre og for visse af stationerne ses en svag stigning. Det skal dog bemærkes, at variationerne fra år til år er meget store set i forhold til faldet over perioden.

Tabel 2.2 viser ændringerne i våddepositionen af ammonium og nitrat for de syv målestationer. For seks ud af syv målestationer ses et fald i våddepositionen af ammonium, men kun for Frederiksborg er faldet statistisk signifikant. Ved at betragte de gennemsnitlige ændringer for de seks målestationer udjævnes en del af variationen for år til år. For våddeposition af ammonium bliver det gennemsnitlige fald (22% over perioden 1989-2001) derfor statistisk signifikant.

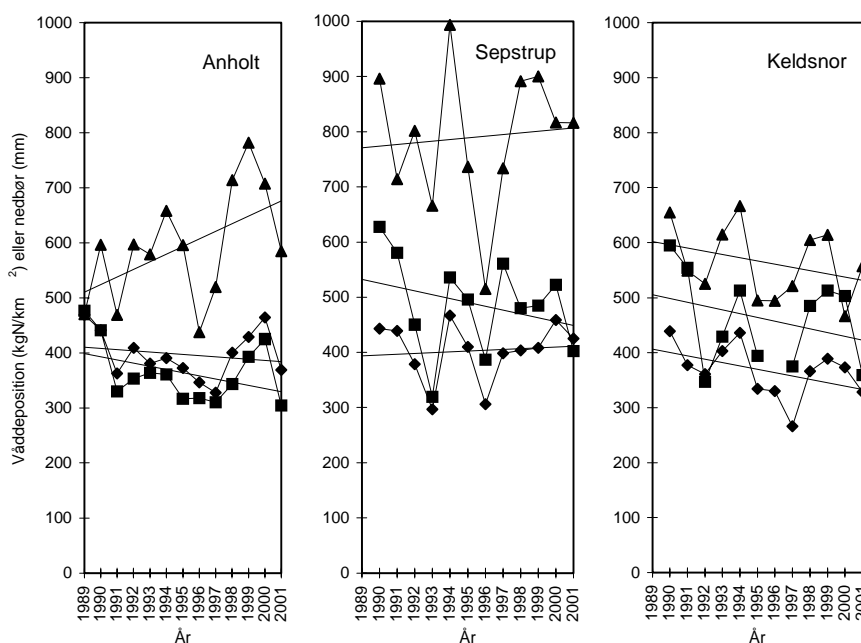
For våddepositionen af nitrat ses generelt mindre ændringer end for ammonium (Tabel 2.2). Kun for 5 ud af de syv stationer ses fald og igen er det kun ved Frederiksborg at faldet er statistisk signifikant. Det gennemsnitlige fald (10% i perioden fra 1989-2001) for de syv målestationer er ikke signifikant.

Koncentration i nedbøren

Årsagen til den manglende signifikans er bl.a. de store variationer, som observeres i nedbørsmængderne fra år til år. På syv af målestationerne har der endvidere været en stigende nedbørsmængde over perioden 1989-2001; på Anholt måles en stigning helt op til 32% mens den ved Sepstrup Sande kun er steget svagt (5%). Kun på Keldsnor målt en faldende nedbørsmængde over perioden (-12%). Da våddepositionen i høj grad afhænger af nedbørsmængderne har tendensen til en stigende nedbørsmængde været medvirkende til, at ændringerne i våddepositionerne er små. Ved analyse af langtidsudviklingen i nedbørskoncentrationerne ses betydeligt større fald i kon-

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

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 1989-2001. Målingerne ved Keldsnor er middel af målingerne ved Bagenkop og Føllesbjerg.



Tabel 2.2 Ændringer i våddepositions mængden af ammonium og nitrat i perioden 1989-2001. Værdierne angiver relativt fald i % over måleperioden (12 år) beregnet ved af 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%.

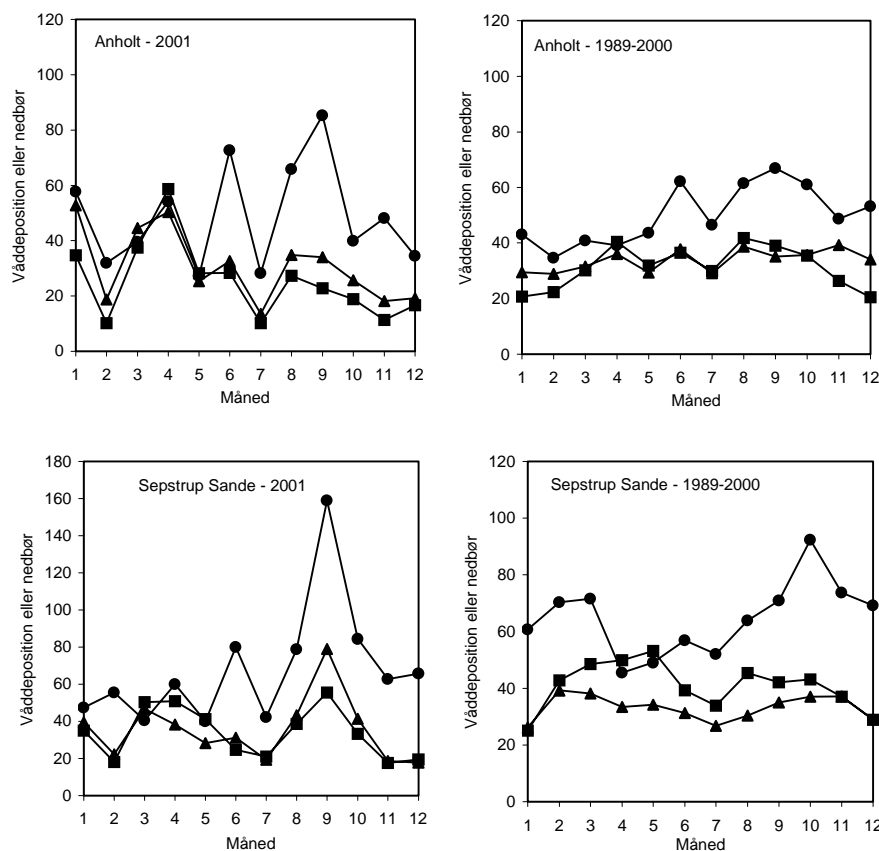
	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Nedbør
Ulborg	-20	-8	21
Sepstrup Sande	-16	4,3	5
Lindet	-17	0,7	8
Anholt	-17	-6	32
Frederiksborg	-40**	-19*	8
Keldsnor	-16	-18	-12
Pedersker	5	-8	20

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 2001 ses, at hovedparten af våddepositionen faldt forår og efterår med meget stor variation mellem våddepositionen for de enkelte måneder (Figur 2.2). Når våddepositionen midles for perioden 1989-2001 ses, at variation mellem månederne næsten er forsvundet som følge af midlingen. For ammonium observeres dog en tendens til højere våddeposition i for-

års- og sommermånederne. Dette skyldes formodentlig optag og udvaskning af luftens ammoniak, som netop findes i langt højere koncentrationer i denne periode, samt høj nedbør i efteråret (Figur 1.5).

Figur 2.2 Sæsonvariation for vådepositionen af ammonium og nitrat på Anholt og ved Sepstrup Sande. Dels vises resultaterne for 2001 og dels gennemsnit for perioden 1989-2000. (●) 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 af 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 udvikes 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.

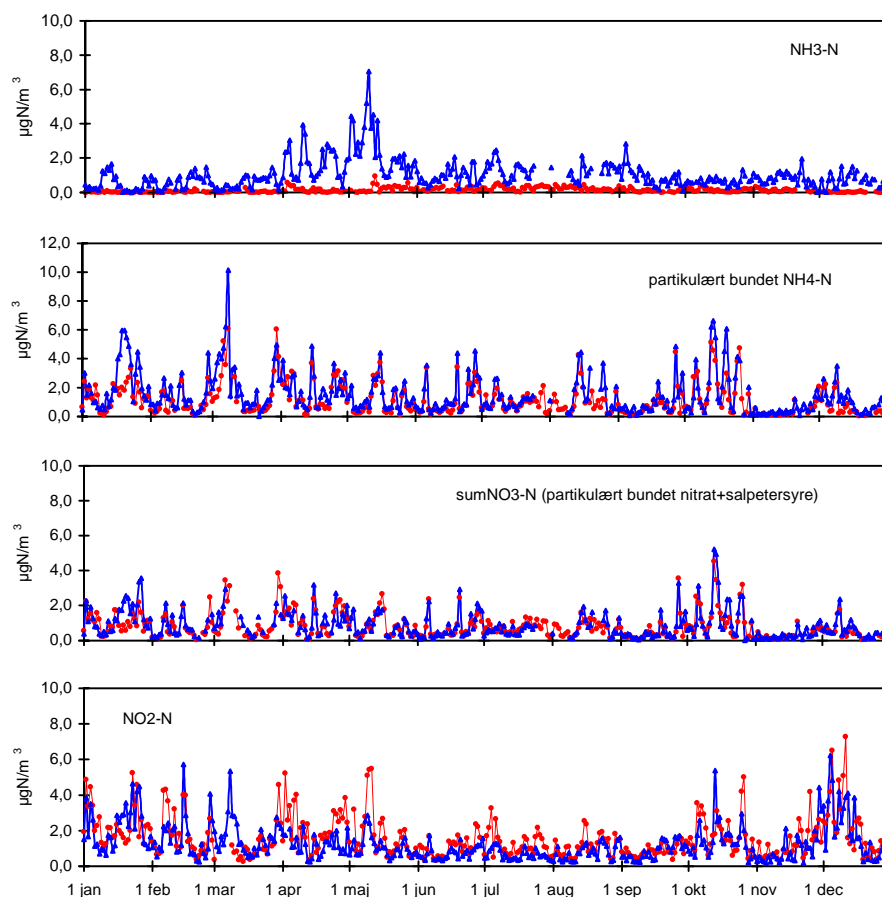
Sum-nitrat

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 kvælstofoxidemissioner 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 2001. 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).



Koncentrationniveauerne

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 lidt under værdierne for 2000:

- For ammoniak målt årsmiddelværdier fra 0,12-1,12 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$. 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; årsmiddelværdier varierer kun fra 1,12-1,77 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$. 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. Årsmiddelværdierne varierer mellem 0,67-1,12 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ 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 1,3 og 3,4 $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ med de højeste koncentrationer på målestationerne ved Frederiksborg og Lille Valby. Levetiden af kvælstofdioxid er relativt kort (typisk 20 timer) og koncentrationsniveauerne er derfor præget af lokale og regionale kilder. De høje koncentrationer ved Frederiksborg og Lille Valby skyldes de store emissioner fra biler, industri, kraftværker mm. i København, Roskilde og Hillerød. For de tre øvrige målestationer, hvor der er målt kvælstofdioxid, ses nogenlunde ens årsmiddelværdier.

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 2001. 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	0,45	0,12	4,29	1,12	3,07	0,80	5,08	1,58
Frederiksborg	0,65	0,20	4,39	1,12	2,97	0,68	7,53	3,37
Keldsnor	3,57	0,93	5,34	1,77	3,37	1,12	6,72	2,55
Lindet	4,91	1,12	5,79	1,64	3,40	1,03		
Tange	3,83	1,04	5,56	1,53	3,15	0,87		
Ulborg	1,67	0,36	4,89	1,13	2,79	0,67	4,36*	1,26*
Lille Valby							7,88#	3,15#

*Målinger er foretaget i 36 m højde. #Målingerne er foretaget under det Landsdækkende Måleprogram (se Kemp & Palmgren 2002).

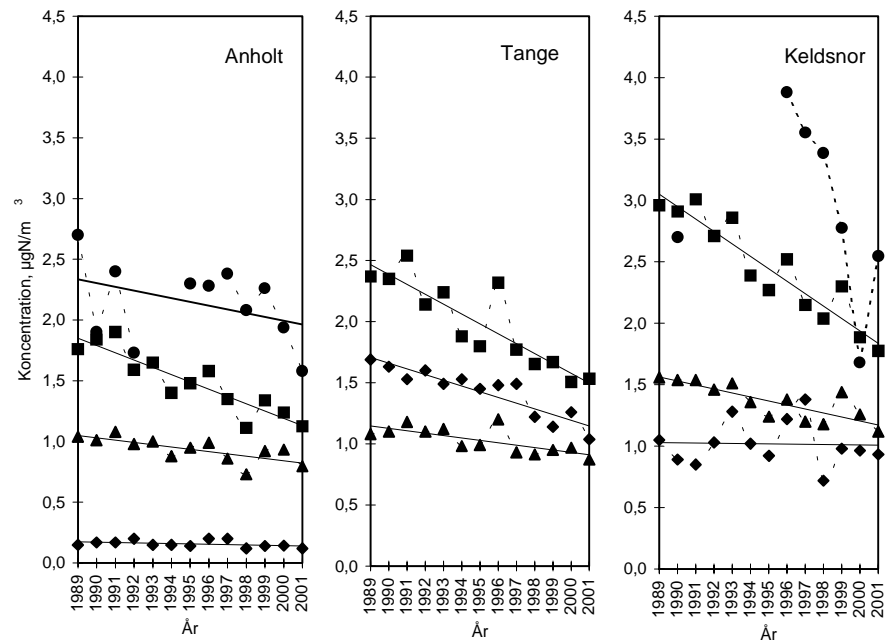
Udviklingstendenser

Af Figur 2.4 og Tabel 2.4 ses, at der på alle seks målestationer er målt et statistisk signifikant fald i NH_x (summen af gasformigt ammoniak og partikelbundet ammonium) på 30-43% i løbet af perioden 1989-2001. Af dette fald udgøres hovedparten af partikulært bundet ammonium, der i samme periode er faldet med 37-48% på alle målestationerne. For ammoniak varierer billedet meget fra målestation til målestation. Ved Tange observeres et statistisk signifikant fald på 33% 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; 20-30% i perioden fra 1989-2001. 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. Undtaget herfra er resultaterne ved Keldsnor, hvor der de seneste seks år er målt et fald. Koncentrationen i 2001 er dog ikke meget forskellig fra koncentrationen målt i 1990 (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 1996-2001 er fortaget i forbindelse med LMP (se Kemp & Palmgren 2002).



Tabel 2.4 Ændringer i luftens indhold af NH_x, ammoniak, ammonium og sum-nitrat i perioden 1989-2001. Værdierne angiver relativt fald i % over måleperioden (12 år) beregnet ved lineær regression og med udgangspunkt i beregnede værdier for 1989. Signifikansniveauer er beregnet på basis af T-test (Woodward et al. 1993). ** indikerer signifikansniveau på 1% og * angiver signifikansniveau på 5%.

	NH _x	NH ₃	NH ₄ ⁺	Sum-nitrat
Ulborg	-37**	-12	-37**	-25*
Tange	-37**	-33**	-37**	-20**
Lindet	-36*		-48**	-30*
Anholt	-37**	-19	-39**	-21**
Frederiksborg	-43**	-20	-46**	-28**
Keldsnor	-30**	-2	-40**	-25**

Sæsonvariation

Variationen over året for kvælstofforbindelserne er i Figur 2.5 illustreret ved måleresultaterne fra Anholt og Tange. Generelt gælder, at sæsonvariationen skyldes sæsonvariation 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.

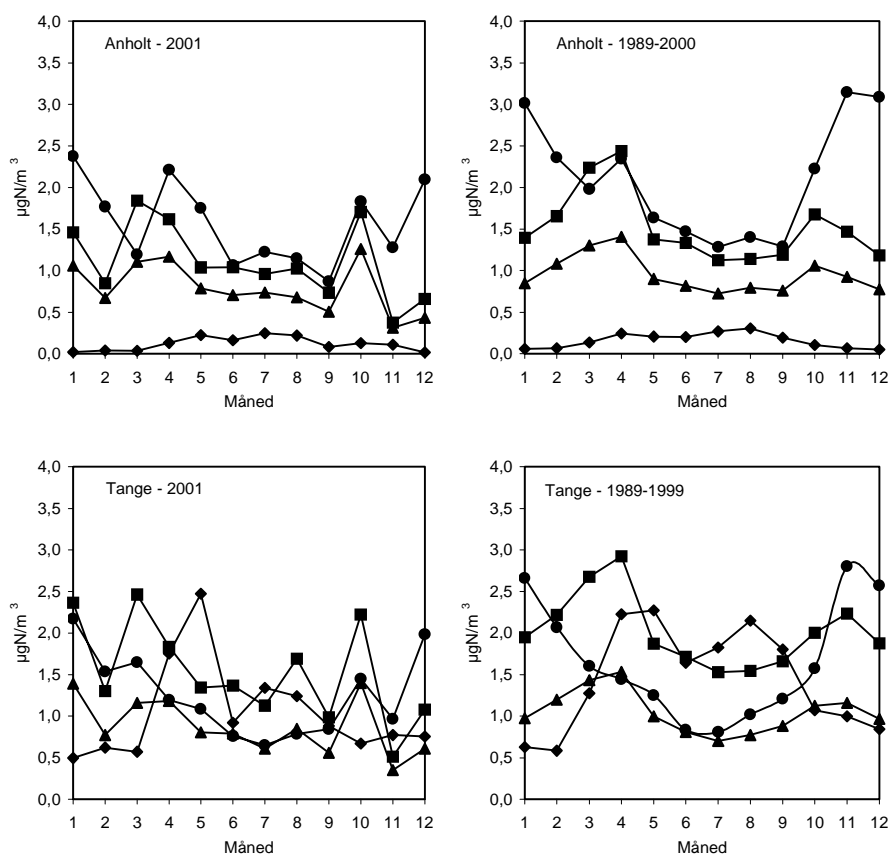
For ammoniak ved Anholt ses for både 2001 og for middel af perioden 1989-2000, at koncentrationen er højest i sommerhalvåret med lidt lavere koncentration midt på sommeren end i forår og efterår (Figur 2.5). Samme årsvariation ses ved Tange for perioden 1989-1999, mens år 2001 varierer tydeligt fra dette med de højeste koncentrationer af ammoniak målt i april-maj. 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 samme tendenser for år 2001 karakteriseret ved lave koncentrationer i sommermånederne og februar og november. Det fælles mønster skyldes, at de begge 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 af 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 afgørende for sæsonvariationerne.

For middel af perioden 1989-2000 observeres det fælles mønster tydeligt for partikulært ammonium og sum-nitrat med højeste koncentrationer i det tidlige forår og et mindre lokalt maksimum i oktober.

For kvælstofdioxid ses en tydelig sæsonvariation når der midles over en lang årrække; koncentrationen er højest i vintermånederne, hvilket hænger sammen med sæsonvariation i emissionerne. Endvidere er kvælstofdioxids levetid betydeligt kortere end levetiden 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 plot for Tange vises kvælstofdioxid målt ved Ulborg. Der måles ikke kvælstofdioxid ved Tange. Dels vises resultaterne for 2001 og dels gennemsnit for perioden 1989-2000. (♦) ammoniak, (■) partikulært bundet ammonium, (▲) sum-nitrat. (●) kvælstofdioxid.



Bestemmelse af tørdeposition

For år 2001 er tørdepositionen estimeret ud fra de målte koncentrationer og tørdepositions hastigheder beregnet ud fra de aktuelle meteorologiske forhold, viden om de forskellige kvælstofforbindelsers 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 måned- og årsmiddelværdier. Da den maksimale tidsopløsning er et døgn er det vurderet at meteorologiske data fra målestationen ved Ulborg (Afdeling for vindenergi, Risø) er repræsentative for forholdene på målestationerne ved Ulborg, Lindet, og Tange, mens meteorologiske data fra Beldringe (Miljøcenter Fyn/Trekantområdet I/S og Fyns Amt) er repræsentative for målestationerne ved Frederiksborg, Keldsnor og på Anholt.

Tørdepositionen afhænger af karakteren af overfladen, f.eks. deponerer kvælstofdioxid til planter, mens det grundet sin manglende 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 2001 på 67-284 kgN/km², hvilket er betydeligt mindre end tørdepositionerne til en gennemsnitlig landoverflade, der ligger på 356-1014 kgN/km² (Tabel 2.5 og 2.6). Ammoniak bidrager med en stor del af den samlede tørdeposition af kvælstof og variationerne mellem målestationerne skyldes primært forskelle i ammoniakkoncentrationer; den højeste tørdeposition beregnes til 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 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	26	17	24	67
Keldsnor	0	209	28	35	272
Tange	0	232	24	28	284

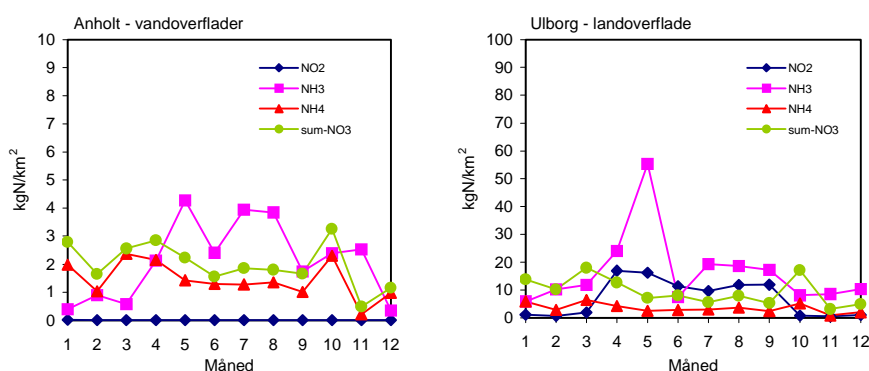
Tabel 2.6 Tørdeposition af kvælstofforbindelser beregnet til gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) ved de seks hovedstationer. Ved Tange og Lindet måles ikke kvælstofdioxid. Derfor er tørdepositionen af kvælstofdioxid estimeret ud fra middelværdien af tørdepositionen til Keldsnor og Ulborg.

	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	127	65	42	123	356
Frederiksborg	255	118	42	115	530
Keldsnor	184	522	66	18	952
Tange	134	593	57	150	935
Ulborg	84	197	42	114	437
Lindet	134	641	61	178	1014

Sæsonvariationen

Variationen i tørdepositionen gennem året afbildes i Figur 2.7, hvor månedsmiddelværdier for år 2001 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 gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) ved Ulborg i år 2001. Bemærk forskel på faktor 10 i y-skalaen.



2.3 Samlet deposition ved målestationerne

Vandoverfladerne

Den samlede deposition til vandoverflader er for år 2001 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 740-1112 kgN/km², hvilket ligger ca. 20% under værdierne for 2000. Af den samlede deposition af kvælstof udgøres 47-62% af ammoniumforbindelser og 73-91% 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. Endvidere vises andelen af NHx i forhold til den samlede deposition og våddepositionens andel af den samlede deposition.

	Tør- deposition kgN/km ²	Våd- deposition kgN/km ²	Samlet de- position kgN/km ²	NHx-andel %	Våd- deposition- andel %
Anholt	67	673	740	47	91
Keldsnor	272	688	960	62	72
Tange	284	828	1112	59	74

Landoverfladerne

Den samlede deposition til landoverflader ligger på 1029-2015 kgN/km² (se Tabel 2.8), hvilket er 10-20% under depositionen i 2000. Depositionen er væsentligt højere til landoverflader end til vandoverflader og der er størst geografisk spredning over land. Størst er depositionerne til Lindet og Tange, der er præget af lokale landbrug og mindst er depositionerne til Anholt og Frederiksborg, som ligger langt fra landbrugsområder. Det er dog 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 40-62%, 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 (47-67%) end 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.

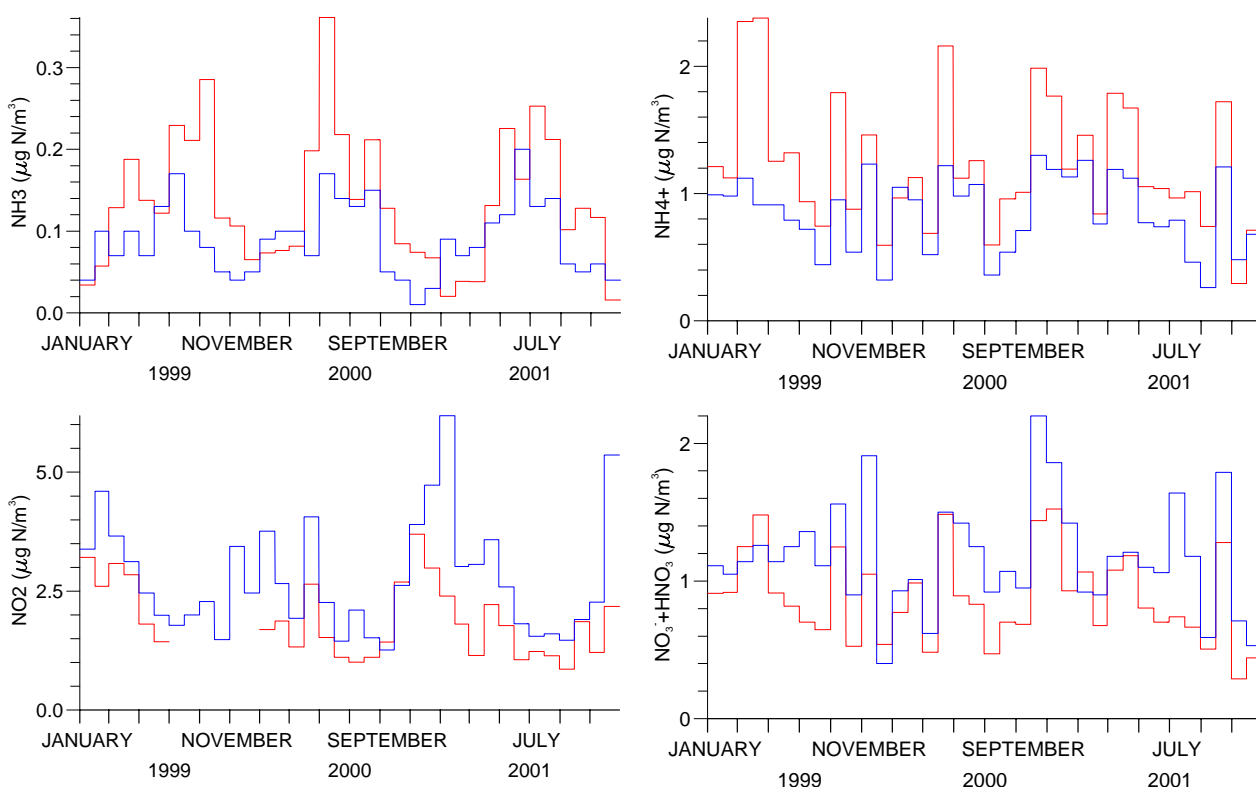
Tabel 2.8 Tørdeposition, våddeposition og samlet deposition af kvælstof til landoverflader ved de seks hovedstationer. Endvidere vises andelen af NHx i forhold til den samlede deposition og våddepositionens andel af den samlede deposition. For Tange er våddepositions-mængderne baseret på målingerne fra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

	Tør- deposition kgN/km ²	Våd- deposition kgN/km ²	Samlet deposition kgN/km ²	NHx - andel %	Våd- deposition - andel %
Anholt	356	673	1029	40	65
Frederiksberg	530	602	1132	34	53
Keldsnor	952	688	1640	58	42
Tange	935	828	1763	60	47
Ulborg	437	775	1212	52	64
Lindet	1014	1001	2015	62	50

2.4 ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultaterne

Uændret modelversion

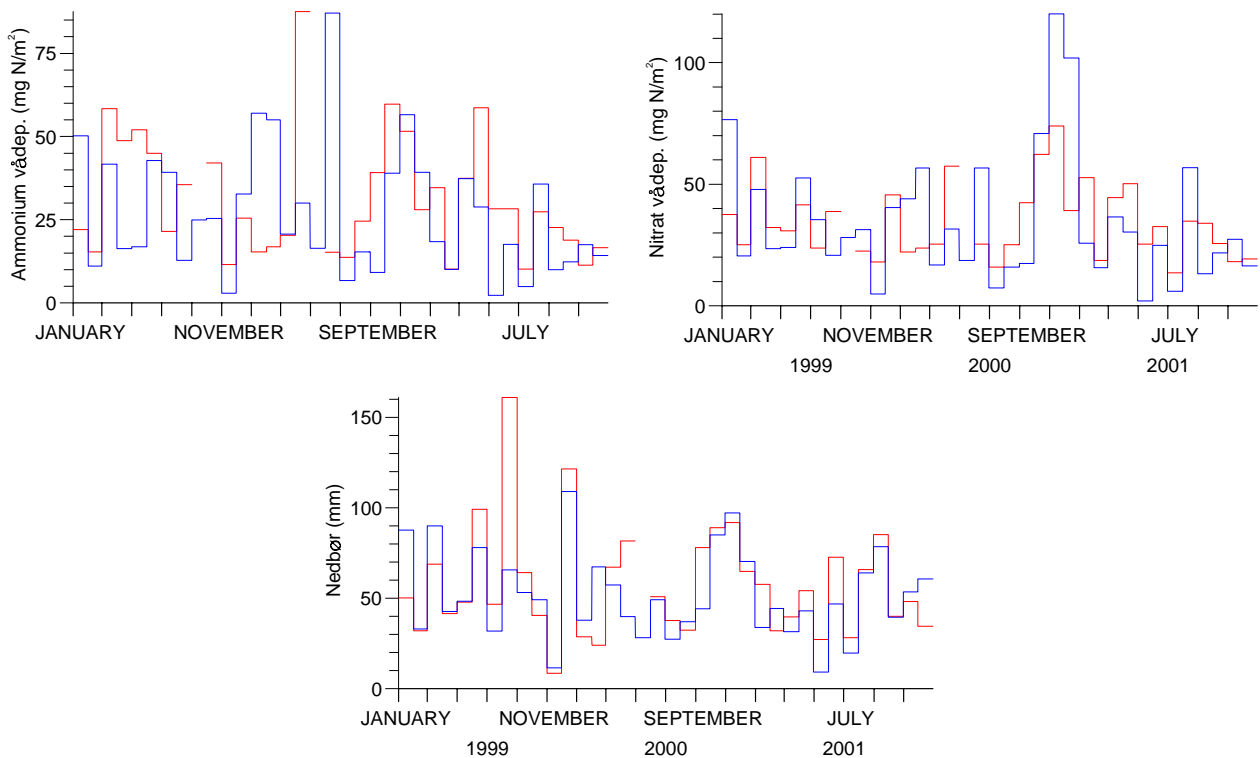
Beregningerne er foretaget med samme modelversion af ACDEP som har været anvendt de seneste to år. Denne modelversion benytter meteorologiske data fra kørsler med vejrprognosemodellen Eta under DMU's prognosesystem THOR (Brandt et al. 2000). Det skal bemærkes, at emissionsopgørelsen endnu ikke er opdateret for 2000 og 2001. Emissionsdata er således gældende for 1999.



Figur 2.8 Sammenligning af målte (rød linie) af beregnede (blå linie) koncentrationer af NH_3 , NH_4^+ , NO_2 og sum-nitrat ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3$) ved målestationen på Anholt i perioden 1999 til og med 2001.

Sammenligning af model med målinger

Sammenligningen med måledata viser, at modellen har en tendens til underestimering af de reducerede kvælstofforbindelser (NH_3 og NH_4^+), men til gengæld overestimeres kvælstofoxiderne (NO_2 og sum-nitrat ($\text{NO}_3^- + \text{HNO}_3$)) (Figur 2.8). Når det gælder våddeposition, så er det generelle billede at modellen reproducerer niveauet rimeligt godt for nitrat, hvorimod der er en tendens til underestimering af niveauet for ammonium. Nedbørsmængderne fra Eta-modellen er i rimelig overensstemmelse med målingerne fra Anholt.

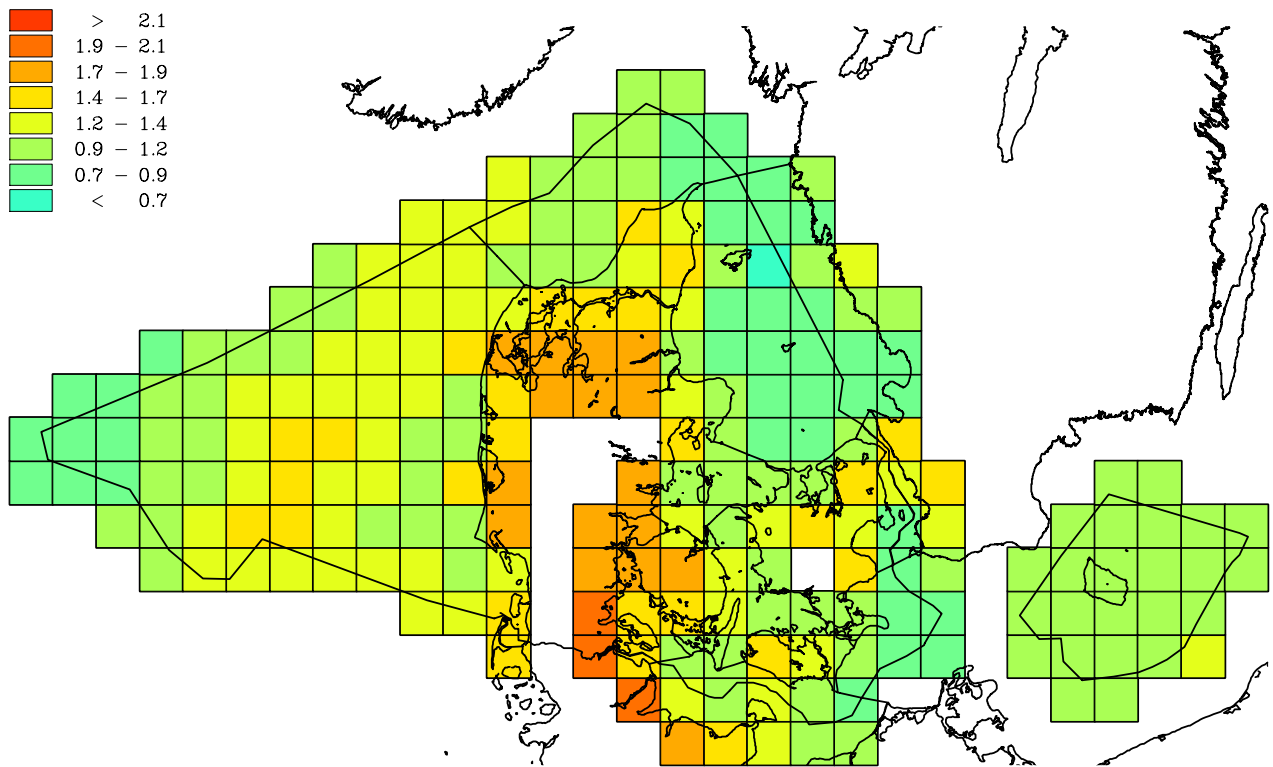


Figur 2.9 Sammenligning af målt (rød linie) og beregnet (blå linie) våddeposition af NH_4^+ , NO_3^- , samt nedbør for målestationen på Anholt i perioden 1999 til og med 2001.

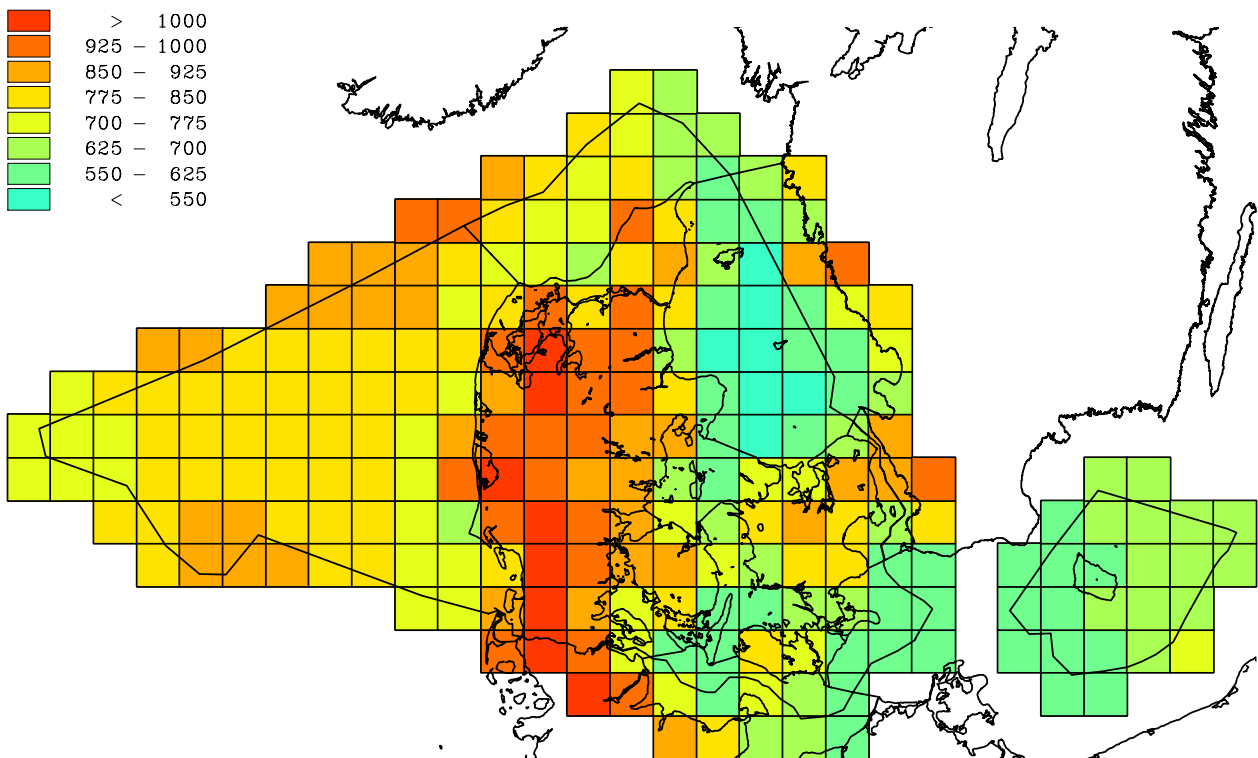
2.5 Deposition til havområderne

Lavere kvælstofdeposition i 2001 end i 2000

Beregningerne viser en typisk kvælstofdeposition til danske havområder som varierer mellem ca. 1,0 og 1,9 tons N/km² (Figur 2.10). Den beregnede totale kvælstofdeposition til danske havområder på 118.000 tons N i 2001 (Tabel 2.9) er ca. 10% mindre end rapporteret for 2000 (Ellermann et al., 2001). De meteorologiske data til beregningerne er, som tidligere nævnt, genereret med Eta-modellen under DMU's THOR-system. Meteorologiske data for 2001 fra Eta viser lidt mindre nedbørsmængder end i 2000. Bemærk i øvrigt de store nedbørsmængder over Jylland sammenlignet med fx Sjælland og især Bornholm. Årsagen til den mindre regn 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 2.10 Den totale deposition (tør+våd) af kvælstofforbindelser til havområder beregnet for 2001. Depositionen er givet i ton N/km². Depositionen gælder kun for vandoverflader i felterne.



Figur 2.11 Nedbørmængder (mm) over Danmark i 2001 beregnet med Eta modellen og anvendt som input til ACDEP beregningerne.

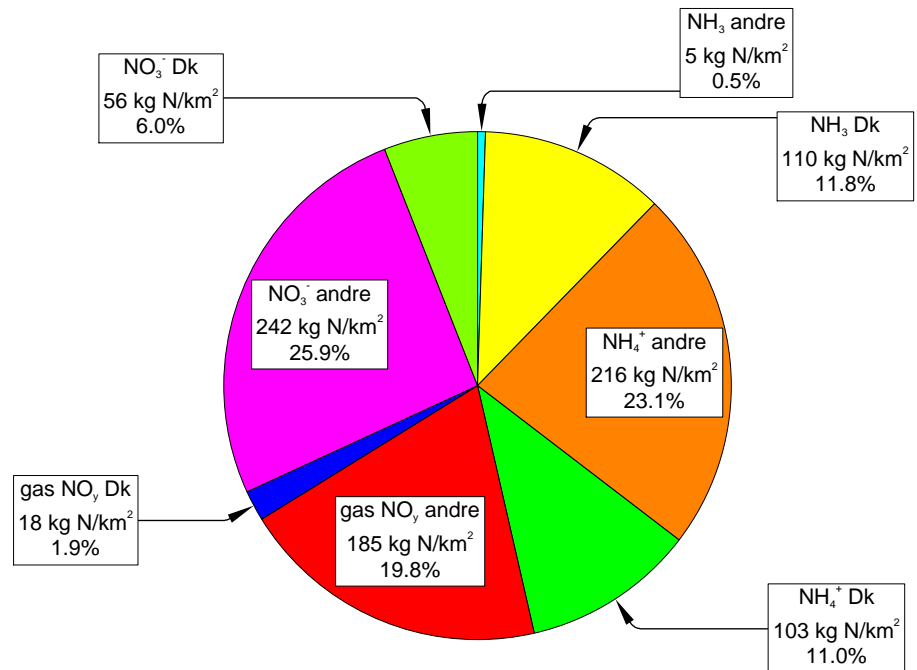
Kvælstoftilførsel fra atmosfæren

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 nedbørsfrekvens/mængde, 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. 40% og bidraget fra forbrændingskilder (kvælstofoxider) til ca. 60%.

Tabel 2.9 Kvælstofdeposition til de danske hovedfarvande (+ svensk del af Øresund og Kattegat) i 2001.

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	8,7	50,6	59,3	1,2	48888	9
2	Skagerrak - Alle danske områder	1,6	8,9	10,4	1,0	10150	22
3	Kattegat - Alle danske områder	3,9	11,9	15,7	0,9	16841	31
3	Kattegat - Svenske områder	1,1	4,6	5,7	0,8	6742	21
4	Nordlige Bælthav - Alle danske områder	1,1	3,5	4,6	1,2	3931	31
5	Lillebælt - Alle danske områder	1,4	2,7	3,6	1,5	2321	26
6	Storebælt - Alle danske områder	1,3	3,8	5,1	1,1	4557	23
7	Øresund - Alle danske områder	0,4	1,3	1,6	1,1	1379	20
79	Øresund - Svenske områder	0,2	0,9	1,1	1,1	959	19
8	Sydlig Bælthav - Alle danske områder	0,6	2,0	2,6	1,1	2473	15
9	Østersøen - Alle danske områder	3,2	11,7	14,9	1,0	14831	11
Alle danske farvandsområder		22	96	118	1,1	105372	16

Resultaterne kan naturligvis illustreres på en række forskellige måder. Figur 2.12 viser de forskellige bidrag til kvælstofdepositionen til Kattegat. Det ses, at for Kattegat bidrager landbrugskilder med ca. 46% af depositionen og danske kilder bidrager med ca. 31%. Bidraget fra danske kilder er relativt større i 2001 end i 2000. Det skyldes primært forskelle i nedbørsmængder som ændrer fordelingen mellem bidraget fra langtransport og lokale kilder.



Figur 2.12 De forskellige bidrag til kvælstofdepositionen til Kattegat for år 2001. NO_y repræsenterer de oxiderede kvælstofforbindelser, hvoraf kvælstofoxider og salpetersyre er de vigtigste.

2.6 Deposition til landområder

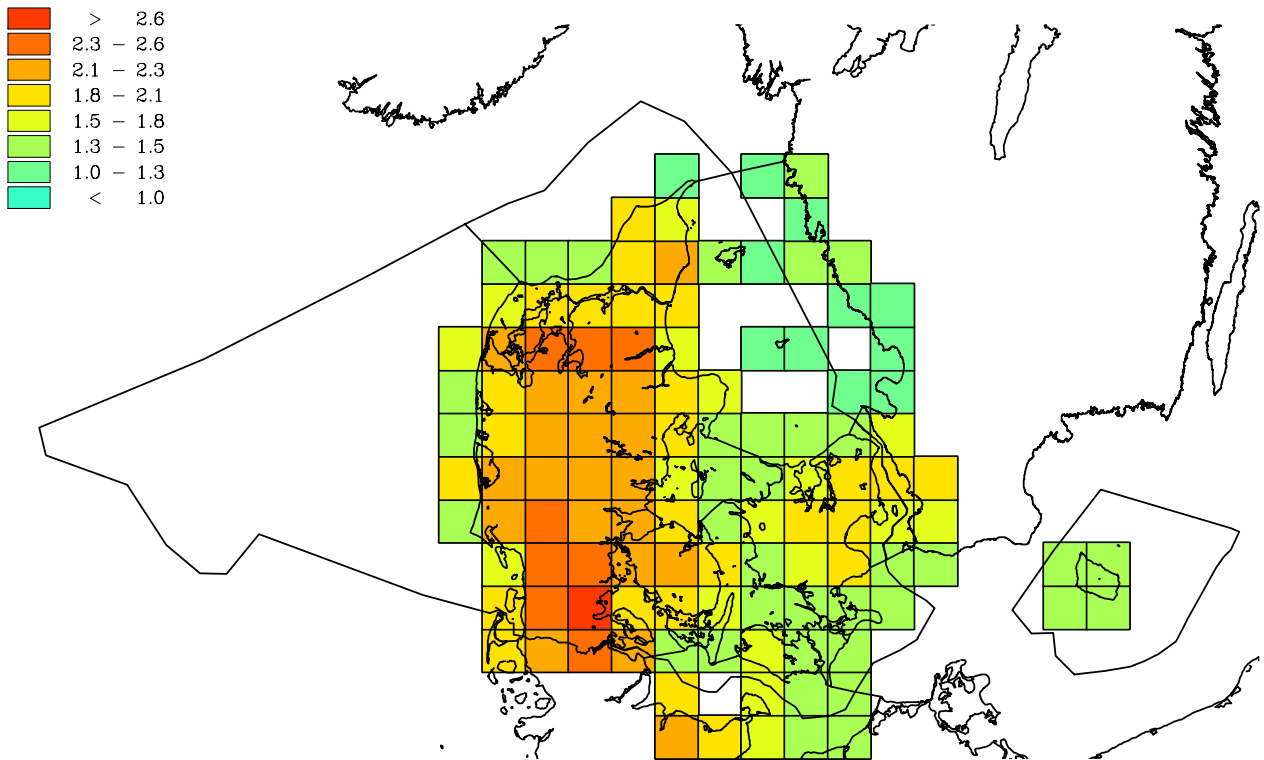
Den samlede kvælstofdeposition til danske landområder er beregnet til ca. 87.000 tons N (Tabel 2.10). Den samlede deposition i Danmark er større til landoverflader (typisk omkring 2 tons N/km²) sammenlignet med havområderne (typisk omkring 1,3 tons N/km²). Årsagerne til forskellene er følgende:

- 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.

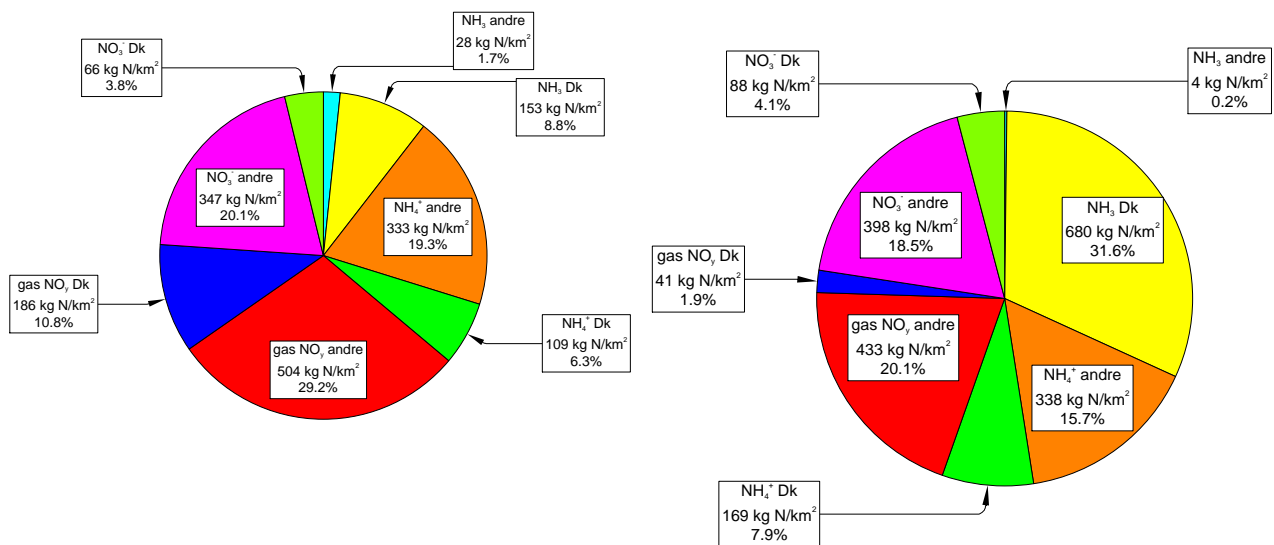
Tabel 2.10 Kvælstofdeposition i 2001 til danske landområder opdelt efter amter.

	Tør- deposition [kton N]	Våd- deposition [kton N]	Total deposition [kton N]	Deposition per areal [tons N/km ²]	Areal [km ²]	Andel fra Danske kilder [%]
Ribe	2,8	4,3	7,1	2,3	3137	38
Ringkøbing	4,1	6,1	10,2	2,1	4886	42
Sønderjylland	3,9	5,5	9,4	2,4	3878	34
Viborg	3,6	5,3	8,9	2,2	4145	46
Vejle	3,0	3,8	6,7	2,2	3009	46
Nordjylland	5,4	6,7	12,0	2,2	6194	47
Århus	4,1	4,8	8,9	2,2	4578	46
Fyn	2,8	4,2	7,0	2,0	3535	33
Storstrøm	2,3	3,3	5,6	1,6	3445	24
Vestsjælland	2,1	3,0	5,1	1,7	3012	32
Roskilde	0,7	1,0	1,7	1,9	903	33
Frederiksborg	1,0	1,4	2,4	1,7	1369	30
København	0,4	0,5	1,0	1,8	531	31
Frederiksberg Kommune	<0,1	<0,1	<0,1	1,6	9	25
København Kommune	0,1	0,1	0,1	1,6	90	26
Bornholm	0,3	0,5	0,8	1,4	594	12
Alle danske landområder	36,6	50,5	87,1	2,0	43312	39

Figur 2.13 viser den beregnede samlede kvælstofdeposition til danske landområder i 2001. Depositionen er størst i områderne med stor landbrugsaktivitet, hvor tørdepositionen af lokalt emitteret ammoniak er stor. Den typiske deposition ligger mellem 1,8 og 2,3 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 2.13 Den totale deposition (tør+våd) af kvælstofforbindelser til landområder beregnet for 2001. Depositionen er givet i ton N/km². Depositionerne gælder kun for landoverflader i felterne.



Figur 2.14 De forskellige bidrag til kvælstofdepositionen til en gennemsnitlig landoverflade (10 cm høj plantevækst) i Frederiksborg Amt (venstre) og Viborg Amt (højre). 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 tørafsættes nitrat til opsamlerne.

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

- Salpetersyre antages at deponere som partikulært bundet nitrat,
- Landoverfladerne kan karakteriseres ved en overfladetype (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 er afhængig derfor af de faktiske forhold på 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 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 1989-2001 kun for Frederiksborg er målt statistisk signifikante fald i våddepositionen. For ammonium ses en tendens til et fald på 7 ud af de 8 målestationer, hvoraf det kun er på Frederiksborg at faldet er signifikant. Midles over alle målestationerne ses et signifikant fald på ca. 20%.

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

En af de medvirkende årsager til at der ikke er sket større ændringer i våddepositionerne er ændringen i nedbøren. Således ses en stigning i nedbørsmængderne i perioden 1989-2001 på hovedparten af målestationerne; mest markant på Anholt, hvor der måles en stigning på 32%.

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 nogle af målestationerne ses mere markante ændringer i nedbørskoncentrationerne sammenholdt med ændringerne i våddepositionen (Anholt, Ulborg, og Lindet), mens der for andre ses mindre markante ændringer (Keldsnor og Frederiksborg). Årsagen er, at ændringerne i nedbørsmængderne har været forskellige i de forskellige dele af landet. Ved vurdering af koncentrationsændringerne skal det tages med i betragtning, at det kun delvis er muligt at korrigere for effekt af nedbørsmængde ved at vurdere koncentration i stedet for våddeposition. Nedbørens intensitet og varighed er også meget vigtige faktorer for bestemmelse af koncentrationen i nedbøren og dermed den endelige våddeposition.

Ændringer i tørdepositionen

Ændringerne i tørdepositionen er ikke vurderet direkte, idet tørdepositionen beregnes ud fra tørdepositions-hastigheder og målte koncentrationer af luftens kvælstofforbindelser. I perioden 1989-2001 ses følgende ændringer i koncentrationerne:

- Signifikante ændringer på 30-43% 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, mens der ikke er målt tydelige ændringer ved Ulborg og Keldsnor. 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 2002; Illerup, 2002; Figur 2.15). At faldet kun observeres på den partikulært bundne ammonium skal formentlig forklares med ændrede kemiske forhold i atmosfæren. Samtidigt med faldet

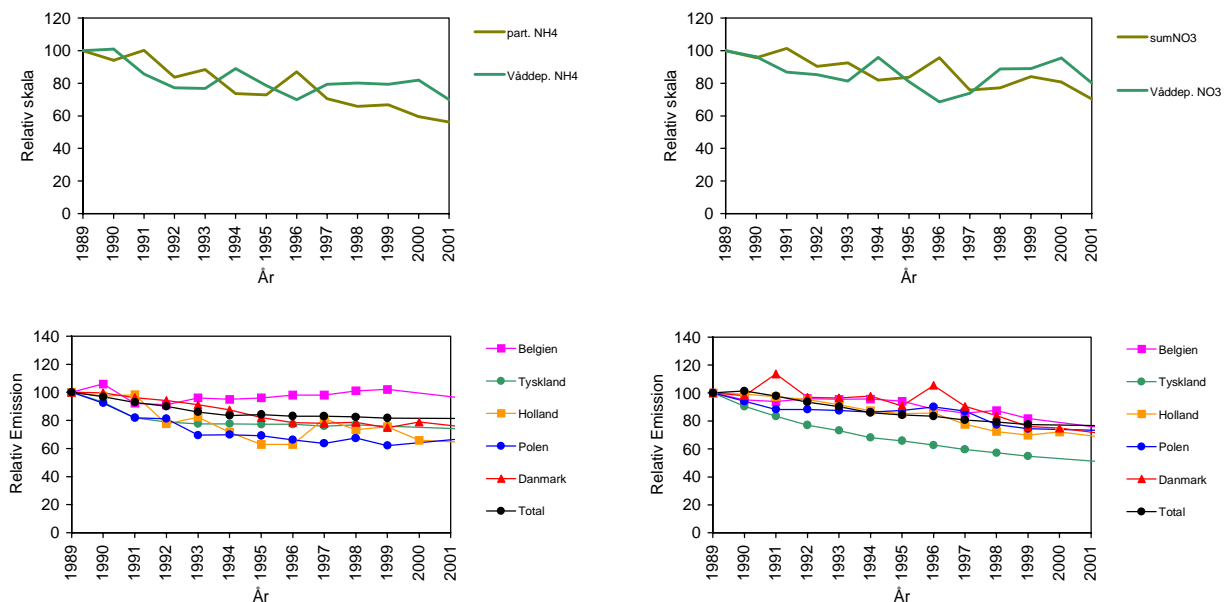
i emissionerne af ammoniak er der sket en stor reduktion i indholdet af svovlholdige forbindelser i atmosfæren (se Kapitel 4). En væsentlig del af ammoniakken fjernes fra atmosfæren via reaktionen:



hvorved der dannes partikler indeholdende ammoniumsulfat. En reduktion af svovlforbindelserne i atmosfæren vil derfor føre til en langsommere omdannelse af ammoniak til ammonium, hvilket kan resultere i at faldet i emissionerne af ammoniak endnu kun er slået igennem for partikulært bundet ammonium. En anden mulig forklaring er, at ammoniak er en lokal forureningskilde og at ændringerne på de seks målestationer afspejler 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 20-30% i perioden 1989-2001. Sum-nitrat stammer primært fra langtransport og årsagen til ændringerne er formentlig 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 koncentrationerne 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 vil være, at der på det generelle plan ikke er sket ændringer i tørdepositionen af kvælstof i perioden 1989-2001. 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 formentlig kunne være sket betydelige ændringer grundet ændringer i de lokale ammoniakemissioner.



Figur 2.15 Relative ændringer i våddepositioner eller koncentrationer (øverst) og relative ændringer i udvalgte landes totalemissioner af ammoniak (venstre) og kvælstofoxider (højre) (EMEP 2001). 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 lille fald på 13% i perioden 1989-2001 når man vurderer depositionen til vandoverflader og midler over resultaterne for målestationerne (faldet er ikke signifikant på de enkelte målestationer). Når ændringerne ikke er større skyldes det formentligt ikke, at ændringerne i emissionerne ikke har haft effekt, men at to faktorer har modvirket faldet i depositionerne. 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 1989-2001, 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 1989-2001, 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. Dette betyder, at det på nuværende tidspunkt ikke er muligt at vurdere ændringer for Danmark som helhed. Lokalt vil der uden tvivl kunne forekomme ændringer i kvælstofdepositionen; både stigninger og fald. Til eksempel er der ved Tange målt et signifikant fald i ammoniakkoncentrationen på 33% i perioden 1989-2001. Denne betydelige reduktion i ammoniakkoncentrationen forventes at medføre et fald i tørdepositionen af ammoniak, der for Tange beregnes at udgøre lidt over en tredjedel af den samlede deposition.

Samlet deposition til danske land- og havområder

Beregningerne viser, at den samlede kvælstofdeposition til Danmark i år 2000 var på ca. 87.000 tons N til landområderne og 118.000 tons N til vandområderne. Dvs. en samlet deposition til danske områder på 205.000 tons N, hvilket kan sammenlignes med de danske atmosfæriske kvælstofemissioner på 148.000 tons N (85.000 tons NH₃-N og 63.000 tons NO₂-N; *Illerup, 2002*). Samlet er der derfor tale om en netto import af kvælstof på ca. 57.000 tons N.

Sammenligning af måle- og beregningsresultater, herunder usikkerhederne på modelberegningerne

Modellens totale kvælstofdeposition stemmer mindre godt overens (afvigelse helt op til 72%) med den samlede "målte" deposition (målt våddeposition plus estimeret tørdeposition; Tabel 2.11) sammenlignet med resultaterne for 2000, hvor afvigelserne var inden for 33%. Den største afvigelse er observeret for skovstationerne Frederiksborg (72%) og Ulborg (50%), hvor afvigelsen i et vist omfang kan tilskrives at stationerne repræsenterer meget lokale forhold i skoven, hvorimod modellens resultat repræsenterer en middeldeposition for et felt på 30 km x 30 km. For Frederiksborg kan en del af afvigelsen tilskrives Eta-modellens overestimering af nedbøren i den østlige del af landet. Det skal i øvrigt bemærkes, at den "målte" tørdeposition er estimeret vha. tørdepositions-hastigheder beregnet med et modul fra modellen under 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 antages at repræsentere forholdene over hav. Der ses en relativt stor afvigelse (56%) mellem "målt" og beregnet tørdeposition. Anlægges igen en forsigtig betragtning kan usikkerheden i beregningerne for Kattegat estimeres til 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/km².

	Tørdeposition		Våddeposition		Total deposition			NH _x andel		Våddep. andel	
	målte	model	målte	model	målte	model	afv. %	målte %	model %	målte %	model %
Anholt	356	557	673	524	1029	1081	-5	40	26	65	48
Frederiksborg	530	698	602	1246	1132	1944	-72	34	37	53	64
Keldsnor	952	684	688	703	1640	1387	15	58	37	42	51
Tange	935	1020	828	1267	1763	2287	-30	60	59	47	55
Ulborg	437	734	775	1075	1212	1809	-50	52	54	64	59
Lindet	1014	963	1001	1530	2015	2493	-24	62	57	50	61

Kildfordeling

Kvælstofforbindelserne kan alle relateres til to væsentlige kilder:

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

Både målingerne og modelberegningerne viser, at 30-65% af kvælstofdepositionerne stammer fra ammoniumforbindelser og dermed 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. 39 og 16% for 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 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 på vidt forskellig måde og i et tilfælde er der kun målt ortofosfat (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
Bendixen & Krüger 2002	2001	bulk	Fyn	15-26 ^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 5-14 kg P/(km²år).

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

D. Estimat af samlet tør- og våddeposition.

Deposition til sø - et eksempel

I en enkelt undersøgelse 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

fosfordepositionen 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 afhænger af, hvor denne grænse sættes.

Partikelmålinger og tørdeposition af fosfor

I forbindelse med NOVA 2003 er fosfor i 2001 blevet målt i partikler på de seks hovedstationer (se Figur 1.2 og Tabel 1.1). Partikelmålingerne foretages ved opsamling af partikler med filterpackopsamlerne og direkte analyse af partikelfiltret vha. PIXE-analyse (Proton Induced X-ray Emission; se *Ellermann et al. 1996* for flere detaljer). Med analysemetoden måles den samlede mængde fosfor og der skelnes ikke mellem uorganiske eller organiske fosforforbindelser. Mængden af partikulært fosfor opsamlet med filterpackopsamlerne 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 2001 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 2001 på 12 ng/m³, hvilket er det samme niveau, som estimeret for 1996 (*Ellermann et al. 1997*).

Semikvantitativ

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

Våddeposition – nye tiltag

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

Resultater fra pilotundersøgelser

Pilotundersøgelserne er afsluttet i august-september 2002 efter et års opsamling. Resultaterne af undersøgelserne viser at våddepositionen af fosfor ved målestationerne på Anholt og ved Ulborg er lavere end hidtil bestemt med de semikvantitative metoder. For perioden fra september 2001-2002 blev der målt en våddeposition på 1-2 kgP/km² med wet-only-nedbørsopsamlerne, mens bulk-nedbørsopsamlerne gav en våddeposition på 3-4 kgP/km². Forskellen mellem resultaterne fra wet-only- og bulk-nedbørsopsamlingerne er dels 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 blevet 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 en samlet deposition på 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 af DMU på Anholt og ved Ulborg ligger under våddeposition målt på fire målestationer i Fyns Amt. Fyns Amt har målt våddepositionen til 5-14 kgP/km² på de fire målestationer (*Bendixen og Krüger, 2002*). Forskellen vurderes primært til at ligge i 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 deposition af uorganisk opløseligt forfat 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 på samme størrelse som den uorganiske fosfordeposition (*Hovmand et al. 1993*). På basis af målingerne fra Fyns Amt (*Bendixen & Krüger 2002*) og de tidligere estimater vurderes depositionen af organisk P at være af samme størrelse, som depositionen af uorganisk opløseligt P.

Tidsudvikling

Det er vigtigt at understrege, at det lavere resultat præsenteret i denne rapport ikke skyldes ændringer i den egentlige deposition, men ændringer i den anvendte metoder. Baseret på DMU's målinger og resultaterne fra Fyns Amt (*Bendixen & Krüger 2002*) vurderes, at der ikke er sket målelige ændringer i den atmosfæriske deposition af fosfor i perioden 1989-2001.

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 forbrændingsprocesser (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 2000 opdelt i "non sea salt sulfate" (NSS-S) og "sea salt sulfate" (SS-S). NSS-S stammer primært fra de antropogene kilder. 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 opdeles atmosfærens indhold af partikulært sulfat i NSS-S og SS-S.

Udover ovenstående svovlforbindelser findes er række andre atmosfæriske svovlforbindelser. En af de vigtigste er methansulfonsyre, der er et produkt fra nedbrydning af dimethylsulfid. Methansulfonsyre er bundet til partiklerne i atmosfæren og bliver ved DMU's målinger bestemt som en del af den partikulært bundne svovl (kun for perioden 1989-februar 2000). Undersøgelser foretaget af *Granby et al. (1994)* har imidlertid vist, at methansulfonsyre i Danmark kun udgør omkring 5% af den partikulært bundne svovl. I det følgende omtales partikulært svovl, som partikulært sulfat, idet dette udgør de resterende ca. 95%.

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 2001 målt på de seks hovedstationer, på nedbørsstationen ved Pedersker og på den eksperimentelle målestation ved Lille Valby (se Figur 1.1 og Tabel 1.1). Kvaliteten og repræsentativitet af opsamlingerne i år 2001 var tilfredsstillende (for flere detaljer se Afsnit 2.1).

Niveauer

I år 2001 varierede den årlige våddeposition af sulfat mellem 331 og 556 kg S/km² (se Tabel 4.1), hvilket er under niveauet for 2000. Størst våddeposition måles ved Lindet og Ulborg, og mindst ved Frederiksborg og Lille Valby. Årsagen til denne geografiske fordeling er navnlig bidragene fra sulfat fra havet. Ulborg og Lindet ligger begge tæt ved Nordsøen, som i Danmark er den væsentligste kilde til sulfat fra havet, mens Frederiksborg og Lille Valby ligger langt fra Nordsøen. Korrigeres våddepositionen af sulfat for bidraget af sulfat fra havet ses våddeposition på 285-406 kg S/km². Sulfat fra havet udgør ca. 50% af våddepositionen ved Ulborg og Lindet, men kun ca. 15% ved Frederiksborg, Lille Valby og Pedersker. De geografiske forskelle for NSS-S er mindre end for sulfat, men viser stort set samme 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. Pedersker adskilte sig i 2001 fra denne tendens, idet nedbørsmængderne og sulfatdepositionen var relativ stor.

Tabel 4.1 Årlig våddeposition i 2001 af sulfat på de otte stationer, hvor der måles nedbør. Endvidere angives den årlige nedbørsmængde. Manglende halvmåned er estimeret og årsmiddelværdier er mærket med *.

	Sulfat kg S/km ²	NSS-S kg S/km ²	Nedbør mm
Anholt	480	306	585
Frederiksborg	331	285	669
Keldsnor	406	322	557
Lille Valby	376	324	551
Lindet	556	383	787
Pedersker	464*	406*	647*
Sepstrup Sande	460*	363*	816*
Ulborg	498	325	954

Tidslig udvikling i våddepositionen

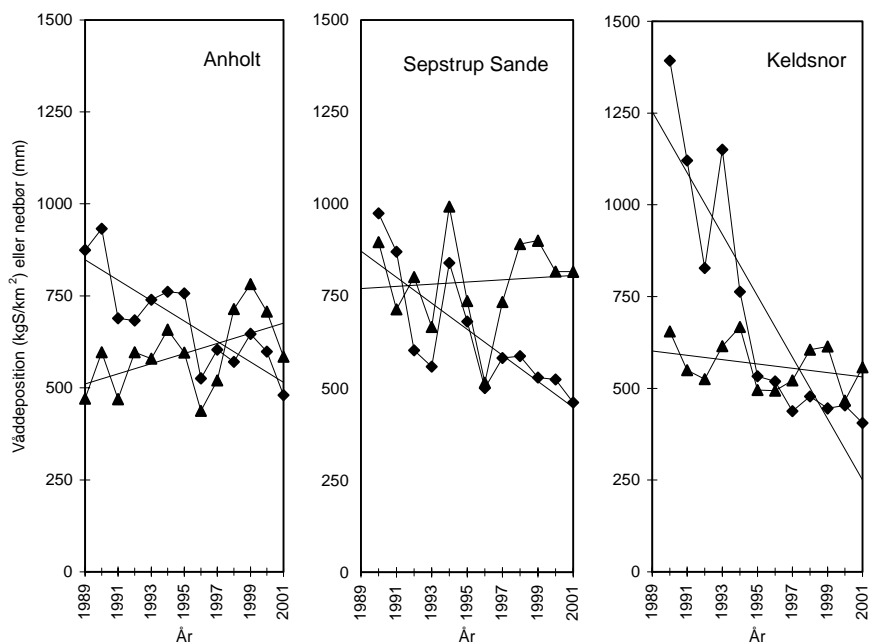
Den tidslige udvikling i våddepositionen i perioden 1989-2001 viser et tydeligt fald i våddepositionen af sulfat på målestationerne (Figur 4.1). En simpel statistisk analyse af resultaterne viser, at faldet er statistisk signifikant for alle målestationer. Baseret på simpel lineær regression beregnes faldet over perioden 1989-2001 til 40-80% i forhold til niveauet i 1989. Dette fald er i god overensstemmelse med reduktionerne i svovlemissionerne i Danmark og resten af Europa (EMEP 2002). Størst fald observeres på målestationen ved Keldsnor formentlig pga. af det store fald i emissionen af svovlforbindelser i Tyskland (se diskussionen).

Sæsonvariationen

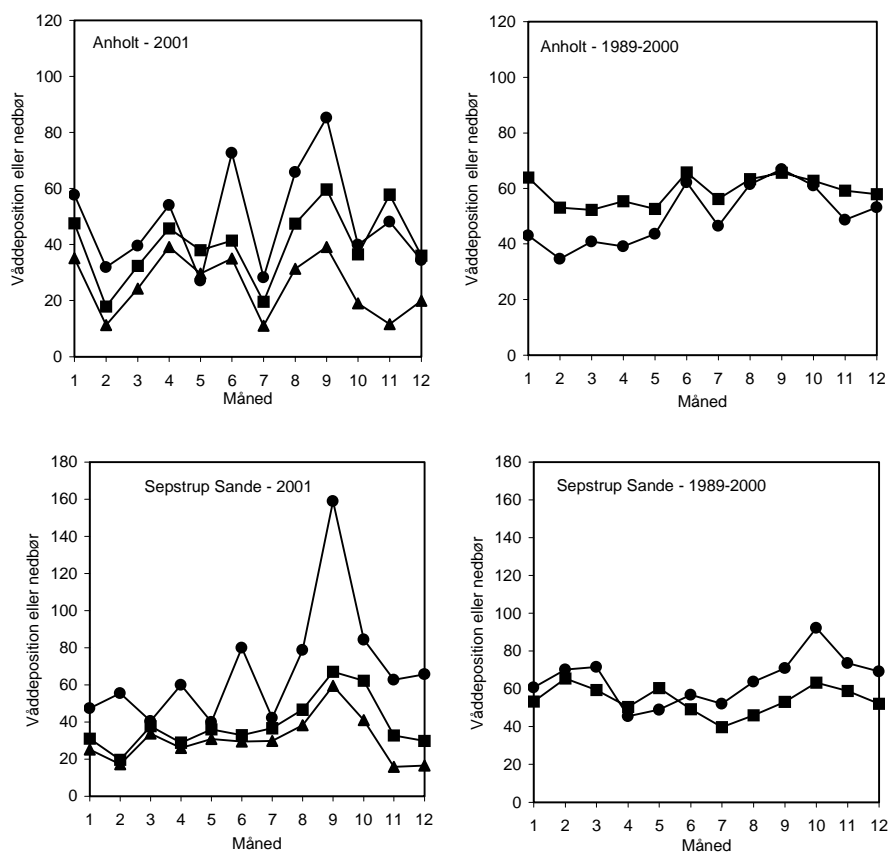
Ofte ses store variationer i nedbørsmængderne over året, hvilket fører til store variationer i våddepositionen fra måned til måned. Figur 4.2 viser eksempler på sæsonvariationen af sulfat og NSS-S fra Anholt og Sepstrup Sande. I 2001 varierer våddepositionen meget mel-

lem de enkelte måneder, og for det meste er der sammenhæng mellem nedbørsmængder og våddeposition. Når våddepositionen og nedbørsmængderne midles over perioden 1989-2001 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 1989-2001. Målingerne ved Keldsnor er middel af målingerne 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 2001 og dels gennemsnit for perioden 1989-2000 (dog ikke NSS-S). (●) nedbør, mm. (◆) sulfat, kgS/km². (▲) NSS-S, kgS/km².



4.2 Bestemmelse af tørdepositionen ved målestationerne

I lighed med kvælstofforbindelserne estimeres tørdepositionen af svovlforbindelser ved målestationerne på basis af beregning af tørdepositionshastigheder ud fra meteorologiske målinger 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 2001 vises i Figur 4.3. Resultaterne fra de øvrige målestationer vil senere blive tilgængelige på internettet.

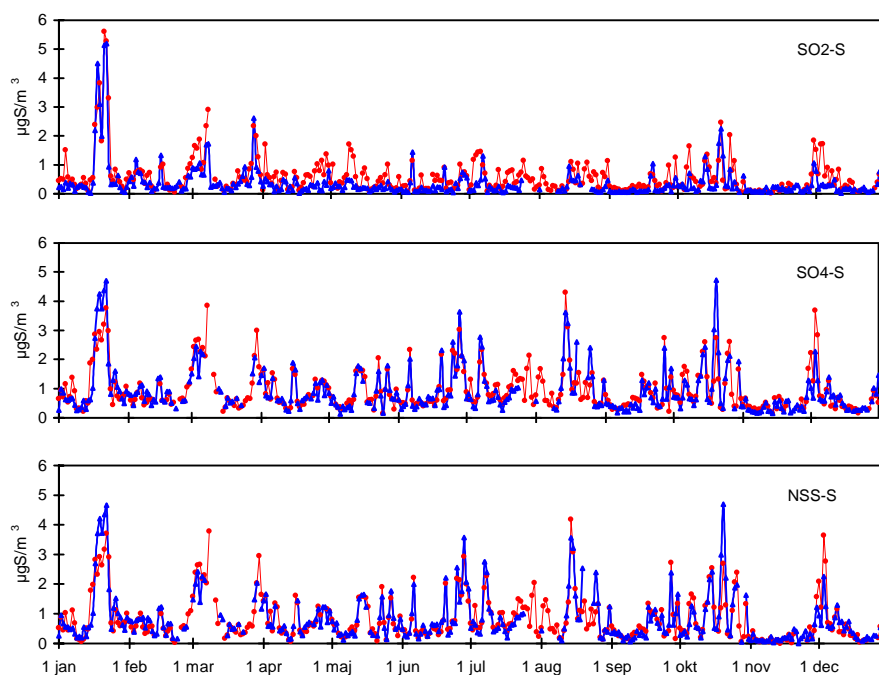
Svovldioxid

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 formentlig 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. 8-17%) 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 kommer fra samme kilder.

Figur 4.3 Koncentrationer af svovforbindelser i atmosfæren målt på Anholt (rød) og ved Tange (blå) i år 2001.



Koncentrationsniveauerne

Årsmiddelværdierne og 98%-fraktilerne for alle de seks danske hovedstationer gives i Tabel 4.2. Koncentrationsniveauerne for svovldioxid ligger i år 2001 for de fleste målestationer lidt under niveauet fra 2000. De højeste koncentrationer observeres i den sydlige del af landet, hvilket hænger sammen med, at de højeste koncentrationer af svovldioxid observeres ved transport af luftforurening fra emissionsområderne i den nordlige del af det europæiske kontinent. Denne tendens er tydelig for målestationerne Keldsnor, Lindet, Tange og Ulborg. I år 2000 måles den næst højeste koncentration på Anholt, hvilket formentligt skyldes indflydelse fra danske byer og skibstrafik.

For partikulært bundet sulfat måles i år 2001 stort set samme årsmiddelværdi for alle de danske hovedstationer; årsmiddelværdierne ligger alle indenfor intervallet $0,76\text{-}1,11 \mu\text{g S}/\text{m}^3$. Der ses, som for svovldioxid, en tendens til faldende koncentrationer fra syd mod nord, men forskellene mellem målestationerne er ikke stor. Årsmiddelværdierne for NSS-S ligger kun 10-16% under værdierne for sulfat, hvilket viser, at sulfat fra havsalt kun spiller en mindre rolle for den partikulært bundne sulfat.

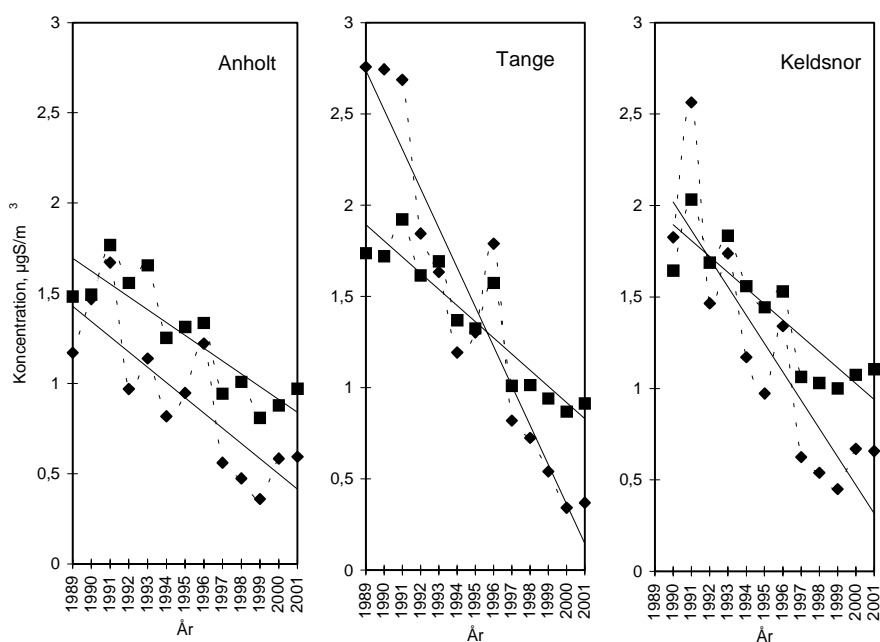
Tabel 4.2 98%-fraktil og årsmiddelværdi for døgnmålinger af svovldioxid, partikulært bundet sulfat og NSS-S på de seks hovedstationer i 2001. Enhederne i tabellen er $\mu\text{gS}/\text{m}^3$.

	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	2,40	0,59	2,99	0,97	2,94	0,84
Frederiksborg	2,27	0,41	2,92	0,90	2,78	0,76
Keldsnor	2,27	0,66	3,82	1,11	3,73	0,98
Lindet	1,84	0,40	3,57	0,96	3,54	0,86
Tange	2,02	0,37	3,63	0,91	3,56	0,82
Ulborg	1,21	0,24	2,74	0,76	2,74	0,68

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 2001 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 meget betydelige fald i koncentrationerne af svovlforbindelser i atmosfæren. I perioden 1989-2001 ses på alle målestationerne signifikante fald af svovldioxid på 70-95% og af partikulært bundet sulfat på 48-60%. De meget betydelige fald hænger alle sammen med reduktionerne i svovlemissionerne i perioden (EMEP 2002) og det ensartede billede på målestationerne indikerer, at der er tale om reduktioner på en europæisk skala.

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 1989-2001. Værdierne angiver relativt fald i % over måleperioden (12 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%.

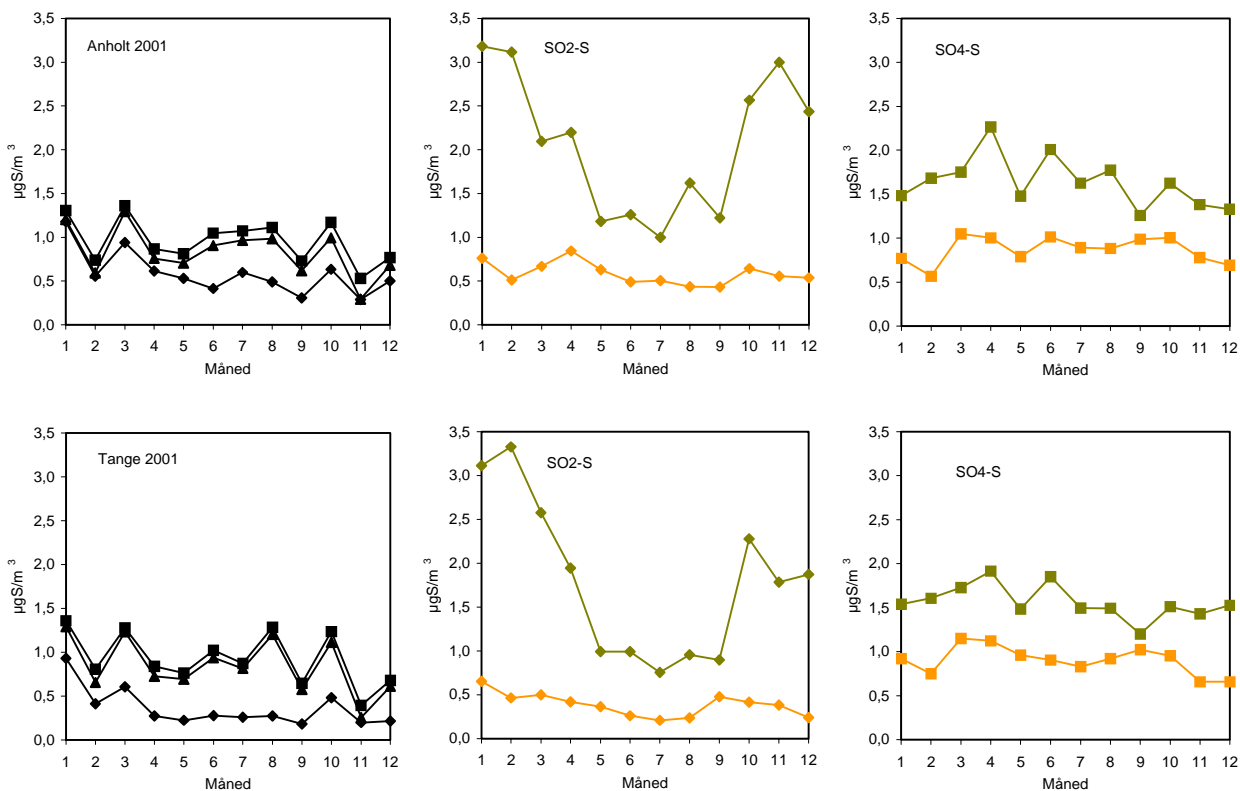
	SO ₂	SO ₄ ²⁻
Anholt	-81	-48
Frederiksborg	-87	-57
Keldsnor	-91	-60
Lindet	-71	-50
Tange	-95	-56
Ulborg	-85	-53

Sæsonvariation

Variationen over året for svovlforbindelserne er i Figur 4.5 illustreret med resultaterne fra Anholt og Tange. Generelt gælder, at sæsonvariationen skyldes sæsonvariation 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.

For begge målestationer ses for år 2001 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 2001 sammenlignet med gennemsnitlige månedsmiddelkoncentrationer for perioden 1989-2000 (Figur 2.5). Da der er sket en meget betydelig reduktion af svovlkoncentrationerne i denne periode, er månedsmiddelkoncentrationer beregnet for en treårig periode fra 1989-1991 og fra 1999-2001 (Figur 4.5). For svovldioxid er der en tydelig sæsonvariation for gennemsnitlig månedsmiddel over perioden 1989-1991 med højest koncentration i vinterhalvåret. Dette hænger sammen med, at svovldioxid primært emitteres i forbindelse med forbrændingsprocesser, og at behovet for energi og opvarmning er højest 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 1999-2001 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 (\blacklozenge), partikulært bundet sulfat (\blacksquare) og NSS-S (\blacktriangle) målt på målestationerne på Anholt og ved Tange i 2001 (sort) og som gennemsnit af perioden 1989-1991 (grøn) og 1999-2001 (gul). NSS-S vises kun for 2001.

Bestemmelse af tørdeposition

For år 2001 er tørdepositionen estimeret ud fra de målte koncentrationer og tørdepositionshastigheder beregnet ud fra de 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 månedsmiddelværdier og årsmiddelværdier. Da den maksimale tidsopløsning er et døgn er det vurderet, at meteorologiske data fra målestationen ved Ulborg (Afdeling for vindenergi, Risø) er repræsentative for forholdene på målestationerne ved Ulborg, Lindet, og Tange, mens meteorologiske data fra Beldringe (Miljøcenter Fyn/Trekantområdet I/S og Fyns Amt) er repræsentative for målestationerne ved Frederiksborg, Keldsnor og på Anholt.

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 101-231 kgS/km² (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 vandoverfladen ved Tange kun er 35% 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 2001 samme variation i månedsmiddelværdierne af tørdepositionen, som for månedsmiddelkoncentrationerne.

Tabel 4.4 Tørdeposition af svovlforbindelser i år 2001 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	167	36	202
Frederiksborg	120	34	154
Keldsnor	190	41	231
Lindet	120	37	157
Tange	108	34	142
Ulborg	72	29	101
Vandoverflade			
Tange	78	14	92

Tabel 4.5 Månedsmiddelværdier for år 2001 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 kg15S/km ²	SO ₄ -S kgS/km ²
Januar	30	4	22	4	35	5
Febbruar	12	2	10	2	15	2
Marts	22	4	16	3*	22	5
April	14	3	7	3	14	3
Maj	13	3	6	2	16	3
Juni	9	3	7	3	9	4
Juli	14	3	16	3	15	4
August	12	4	7	4	15	5
September	8	2	4	2	8	3
Oktober	16	4	13	4	21	5
November	3	1	5	1	7	1
December	14	3	6	2	13	3

4.3 Samlet deposition ved målestationerne

Samlet deposition

Den samlede deposition af svovlforbindelser til landoverflader ved de seks målestationer lå i år 2001 på 485-713 kgS/km², hvilket er mindre end for 2000. Våddepositionen udgør 64-83% og den største deposition af svovlforbindelser ses ved Lindet med en tydelig påvirkning fra sulfat fra Nordsøen. Af den samlede svovldeposition udgøres 70-83% af svovl af primært antropogen oprindelse, mens resten er relateret til sulfat naturligt kommende fra havet. Når der korrigeres for bidraget fra sulfat fra havsalt ses mindre forskel mellem deposition af svovlforbindelser på målestationerne (439-553 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.

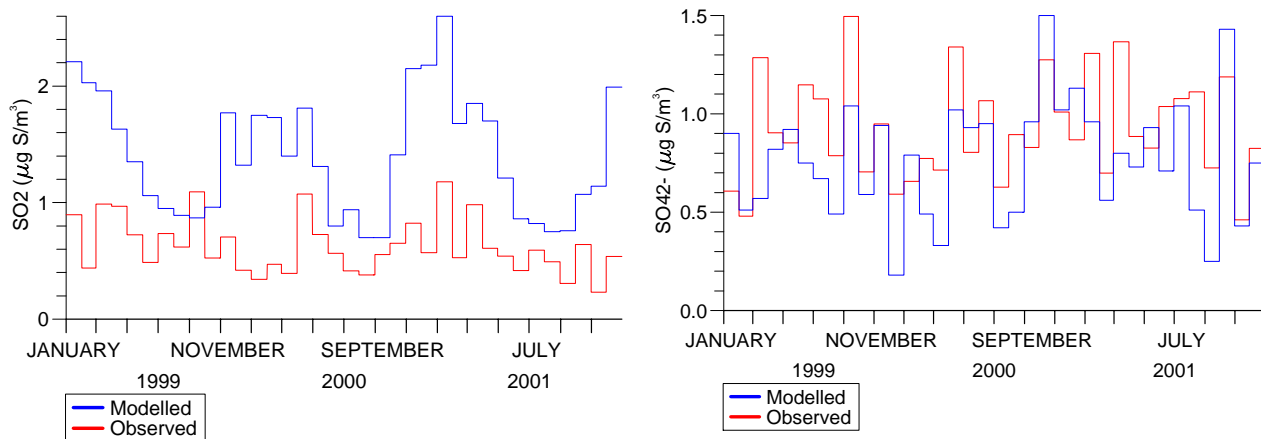
Tabel 4.6 Tørdeposition, våddeposition og samlet deposition af svovlforbindelser til gennemsnitlig landoverflade ved målestationerne ved de seks hovedstationer. Endvidere vises den samlede deposition af NSS-S og våddepositionens andel af den samlede deposition. For Tange er våddepositionen baseret på 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	202	480	682	508	70
Frederiksborg	154	331	485	439	68
Keldsnor	231	406	637	553	64
Lindet	157	556	713	540	78
Tange	142	460	602	505	76
Ulborg	101	498	599	476	83
Vandoverflade					
Tange	92	460	552	455	83

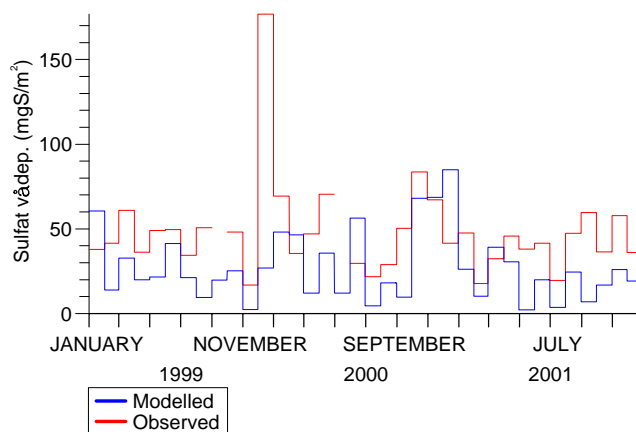
4.4 ACDEP beregninger og sammenligning med måleresultater

Sammenligning med målinger

Ligesom for kvælstof er der foretaget sammenligninger af modellens resultater med observationer fra målestationerne. (Figur 4.6). Koncentrationerne af sulfat er reproduceret ganske godt af modellen. Derimod kan en betragtelig afvigelse konstateres for svovldioxid, hvor modellen overestimerer koncentrationerne med ca. en faktor 2 i forhold til målingerne. Den modelberegnete våddepositionen af sulfat (Figur 4.7) ligger generelt lidt under resultatet fra målingerne; i middel ligger modelberegningerne ca. 20% under målingerne, men der er stor forskel mellem de enkelt målestationer.



Figur 4.6 Sammenligning af målte (rød) af beregnede (blå) koncentrationer af SO₂ og SO₄²⁻ ved målestationen på Anholt i perioden 1999 til 2001.



Figur 4.7 Sammenligning af målt (rød) og beregnet (blå) våddeposition af SO₄²⁻ for målestationen på Anholt i perioden 1999 til og 2001.

4.5 Deposition til landområder

Landområder

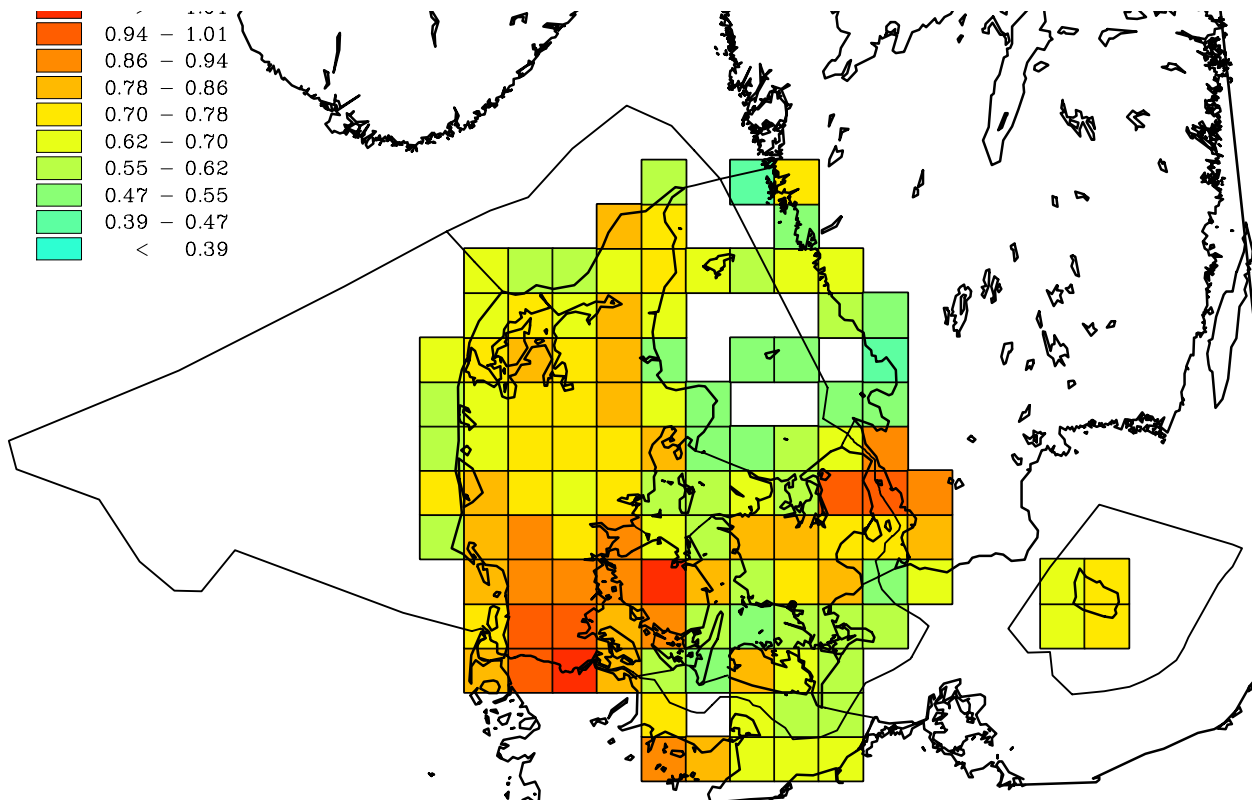
Den samlede svovldeposition til danske landområder er beregnet til ca. 33.000 tons S (Tabel 4.7). Depositionen domineres af våddeposition af sulfat og det er baggrunden for den meget jævne fordeling over landet (mellem 0,8 og 1,0 tons S/km²). Bidraget fra danske kilder er i dag kun ca. 9% af den samlede deposition til danske landområder.

Tabel 4.7 Beregnet svovldeposition til de danske landområder i 2001 samt bidraget fra hhv. danske emissioner og skibs-emissioner.

	Tørdeposition [kton S]	Våddeposi- tion [kton S]	Total deposi- tion [kton S]	Deposition per areal [tons S/km ²]	Areal [km ²]	Andel fra Danske kilder [%]
Ribe	0,7	1,9	2,6	0,8	3137	7
Ringkøbing	1,0	2,6	3,5	0,7	4886	7
Sønderjylland	1,0	2,6	3,5	0,9	3878	7
Viborg	0,8	2,3	3,1	0,7	4145	8
Vejle	0,7	1,6	2,3	0,8	3009	11
Nordjylland	1,5	3,0	4,5	0,7	6194	9
Århus	1,0	2,1	3,1	0,7	4578	13
Fyn	0,9	2,1	3,0	0,9	3535	10
Storstrøm	1,0	1,4	2,4	0,7	3445	7
Vestsjælland	0,9	1,3	2,2	0,7	3012	14
Roskilde	0,3	0,4	0,7	0,8	903	12
Frederiksborg	0,5	0,6	1,1	0,8	1369	11
København	0,2	0,2	0,5	0,9	531	13
Frederiksberg Kommune	<0,0	<0,0	<0,0	0,7	9	14
København Kommune	<0,0	<0,0	0,1	0,8	90	14
Bornholm	0,1	0,3	0,4	0,7	594	2
Alle danske landområder	10,5	22,7	33,2	0,8	43312	9

Geografisk fordeling

Figur 4.8 viser fordelingen af den beregnede samlede svovldeposition til danske landområder i 2001. 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 2.11).



Figur 4.8 Den totale deposition (tør+våd) af svovlforbindelser til landområder beregnet for 2001. 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 2001 var ca. 33.000 tons S for landområderne. Imidlertid er modellens beregninger væsentligt overestimerede (se sidst i diskussionen) og et realistisk bud på den samlede svovldeposition til danske landområder vurderes derfor til ca. 20.000 tons S. Tallet kan sammenlignes med de danske atmosfæriske svovlemissioner på ca. 13.750 tons S (Illerup, 2002). Såvel de danske emissioner som den samlede deposition af svovl ligger lavere i 2001 end i 2000, hvor emissionen lå på 28.000 tons S (Illerup, 2002) og depositionen på 25.000 tons S.

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. 33%, 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

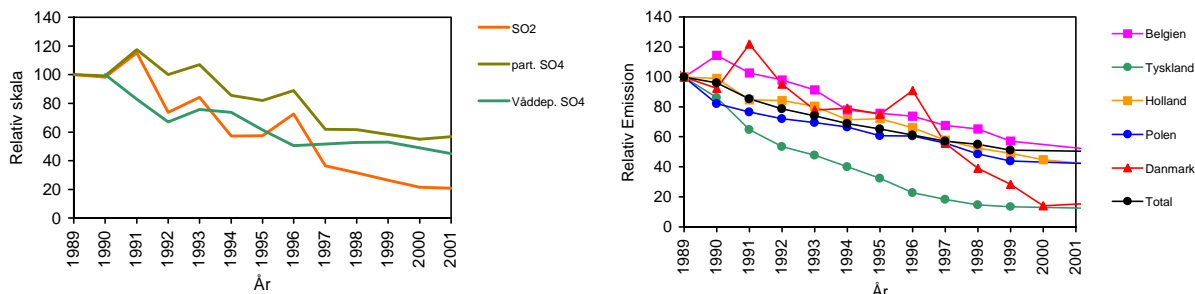
Størstedelen af depositionen udgøres af våddeposition af svovl, som bliver langtransporteret til Danmark navnlig fra områder i den nordlige del af det europæiske kontinent, hvor svovlemissionerne er betydelige. Af ACDEP-beregningerne fremgår således, at de danske kilder kun bidrager med ca. 9% af den samlede deposition (Bemærk at ACDEP ikke omfatter sulfat fra havsprøjt og derfor er bidraget fra danske kilder i realiteten endnu mindre).

Udviklingstendenser

På alle målestationerne målt der i perioden 1989-2001 en stor og statistisk signifikant reduktion af våddeposition og koncentrationer af svovlforbindelser. Reduktionerne er af samme størrelsesorden på alle målestationerne, og det vurderes derfor, at reduktionerne gælder generelt for hele Danmark. Da både koncentrationerne, og dermed tørdepositionen, og våddepositionen er faldet markant vurderes, at den samlede deposition af svovlforbindelser er reduceret markant. Reduktionen af den samlede deposition estimeres til at være på ca. 50% baseret på reduktionerne i våddepositionen, der udgør den største del af den samlede deposition.

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 4.9 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 4.9 Relative ændringer i våddeposition eller koncentration (venstre) og relative ændringer i udvalgte landes totalemissioner af svovldioxid (højre) (EMEP 2002). 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 målestationerne

Bestemmelserne af depositionen af svovlforbindelserne er behæftet med betydelige usikkerheder. De største usikkerheder er relateret til bestemmelsen af tørdepositionen, hvor det af praktiske og økonomiske grunde 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 tørde-

position 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 størst 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 (Tabel 4.8). I dette tilfælde for en landoverflade. Resultaterne viser, at modellens resultater ligger væsentligt over målt våddeposition og estimeret tørdeposition. Den største afvigelse er for Frederiksborg, hvor modellen ligger en faktor 2 over det målte.

Tabel 4.8 Sammenligning mellem målt og modelberegnet svovldeposition til målestationerne. Endvidere angives våddepositionsandelen bestemt ud fra målinger og modelberegningerne. 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		Afvigelse for total dep. %	Våddep. andel	
	målt	model	målt	model	målt	model		målt	model
Anholt	202	250	480	225	682	475	30	70	47
Frederiksborg	154	409	331	563	485	972	-100	68	58
Keldsnor	231	234	406	285	637	519	19	64	55
Lindet	157	237	556	676	713	913	-28	78	74
Tange	142	198	460	538	602	736	-22	76	73
Ulborg	101	186	498	433	599	619	-3	83	70

Usikkerheder på modelberegningerne.

Sammenlignet med kvælstofdepositionen er afvigelsen for svovldeposition generelt betydeligt større. Det vurderes derfor, med et konservativt skøn, at usikkerheden på modelberegningerne er i størrelsesordenen en faktor 2.

5 Tungmetaldeposition

Atmosfærisk deposition af tungmetaller bidrager væsentligt til belastningen af både det terrestriske og det akvatiske miljø. Tungmetaller er naturligt forekommende i for eksempel jord og sedimenter, mens koncentrationen af tungmetaller i uforurenede vand er meget lav. Atmosfærisk deposition af tungmetaller kan forøge tungmetalindholdet i de øverste jordlag (0-20 cm). Det gælder ikke blot arealer i byer eller i nærheden af industriarealer, men også arealer i baggrundsområder (Hovmand, 1980). På lignende måde er den atmosfæriske tungmetaldeposition til vandmiljøet i mange tilfælde betydelig i forhold til andre kilder (Hovmand 1979; Van den Hout 1994). På grund af tungmetallernes evne til at binde sig til organiske partikler og andet suspenderet stof bliver tungmetal i floder og søer bundfældet ved aflejringen af partikler som søsediment eller ved partikelsedimentation i havet udfor de store flodmundinger og langs kysterne. På det åbne hav bliver den atmosfæriske tungmetaltilførsel 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.), 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. Tungmetalindholdet i disse materialer er lavt eller 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 2001 findes i Tabel 5.1.

Tabel 5.1 Månedlig og årlig våddeposition af tungmetaller for år 2001. Værdierne er angivet som gennemsnit af målinger fra syv stationer. For kobber er én station udelukket som "outlier" for alle måneder.

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	56	8,7	20*	50	517	14,9	3,9	119*	1332
2	43	9,0	18*	35	510	7,1	1,8	64	2565
3	44	11,1	15	35	546	9,3	2,2	73	2165
4	61	10,4	20	67	696	13,8	2,8*	94*	3918
5	31	9,4	16	82	537	8,5*	4,2	74*	3426
6	65	8,2	16	48	482	6,8	3,2	53	2112
7	44	8,1	16	50	1038	5,8	2,4	43*	2617
8	98	13,0	23	102	1030	12,7	6,4	90*	3879*
9	129	10,0	18	138	957	11,3*	8,3	99	2077
10	59	9,8	16	59	765	10,5	3,4	57	2201
11	66	6,3	12	34	567	7,9	2,8	40	1686
12	51	5,0	12*	38	646	12,8	2,8*	40	1285
Årsv.	748	109,0	203	737	8291	121,5	44,3	848	29261

*: Beregnet på grundlag af målinger fra fem eller seks stationer.

Estimering af deposition

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

De nuværende syv målestationer (Tabel 1.1) er for lidt 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. Til estimering af depositionen til de Indre Danske Farvande, med et samlet areal på 31.500 km², blev der derfor for 2001 anvendt målinger fra alle syv stationer. Ud fra årsværdierne, i Tabel 5.1, er et estimat af depositionen til de Indre Danske Farvande udregnet og vist i Tabel 5.2. På baggrund af variationen mellem stationerne, skønnes den samlede usikkerhed på depositions-estimatet til ± 30%.

Tabel 5.2 våddeposition estimeret fra målinger af bulk opsamlet våddeposition på 7 stationer i Danmark. Endvidere deposition til landområder i Danmark og til de Indre Danske Farvande estimeret på basis af målingerne i 2001.

		Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Fe
Gennemsnit for 7 stationer	µg/(m ² år)	109	203	737	8291	122	44	848	29261
Estimeret deposition til land (43.000 m ²)	Tons/år	4,7	9	32	356	5,2	1,9	36	1260
Estimeret deposition til indre farvande (31.500 km ²)	Tons/år	3,4	6	23	261	3,9	1,4	27	922

5.2 Partikelkoncentrationer og tørdeposition

Årsgennemsnit for koncentrationerne i 2001 for 9 tungmetaller findes i Tabel 5.3. For tidligere år har der været observeret en gradient for tungmetalkoncentrationerne faldende fra sydvest mod nordøst; altså fra Lindet i Sønderjylland til Anholt i Kattegat. Dette mønster observeres ikke for 2001, hvor de største koncentrationer er målt ved Tange og 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 indikator stoffer 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 2001. Beregningerne er baseret på 250 til 363 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	Frederiks- borg	Gennemsnit af stationer
Cr	0,5*	0,6*	0,5*	0,4*	0,4*	0,5*	0,5
Mn	2,9	2,5	3,8	2,2	2,1	2,3	2,6
Fe	70,6	75,8	93,8	51,8	50,7	67,9	68,4
Ni	1,4	2,1	1,6	1,1*	1,8	1,5	1,6
Cu	1,6	1,8	1,8	1,0*	1,2	2,7	1,7
Zn	13,9	15,1	15,7	10,5	11,0	12,2	13,1
As	0,6	0,7	0,8	0,4*	0,4*	0,6*	0,6
Cd	0,2*	0,3*	0,3*	0,1*	0,3*	0,2*	0,2
Pb	6,3	7,2	6,4	4,7	4,9	5,5*	5,8

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

Tørdeposition

Tørdepositionen ved målestationerne er vurderet på grundlag af de målte koncentrationer og en beregning af depositions hastigheden med ACDEP modellens tørdepositionsmodul. Beregningerne er foretaget som beskrevet for kvælstofforbindelser (se kap.2.2). I modsætning til både kvælstof og svovlforbindelserne, hvor gasfasedepositionen 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, deponere hurtigere end de små partikler. Da tungmetaller i atmosfæren i Danmark for størstedelen stammer fra kilder udenfor Danmark vil partikelstørrelsesfordelingen også fra denne type kilde være forskudt mod mindre partikler. Det er ved beregningerne antaget at partikelstørrelsen er 0,8 μm . Partikelafsætningen er meget afhængig af depositions overfladens beskaffenhed. Det er således beregnet, at depositions hastigheden over hav i gennemsnit er 0,05 cm/sek. og over land er 0,12 cm/sek.

Beregningerne viser at tørdepositionen til hav udgør ca. 10% eller mindre af våddepositionen; mens den over land er 2-3 gange større p.g.a. overfladens beskaffenhed.

5.3 Udviklingen i den atmosfæriske deposition

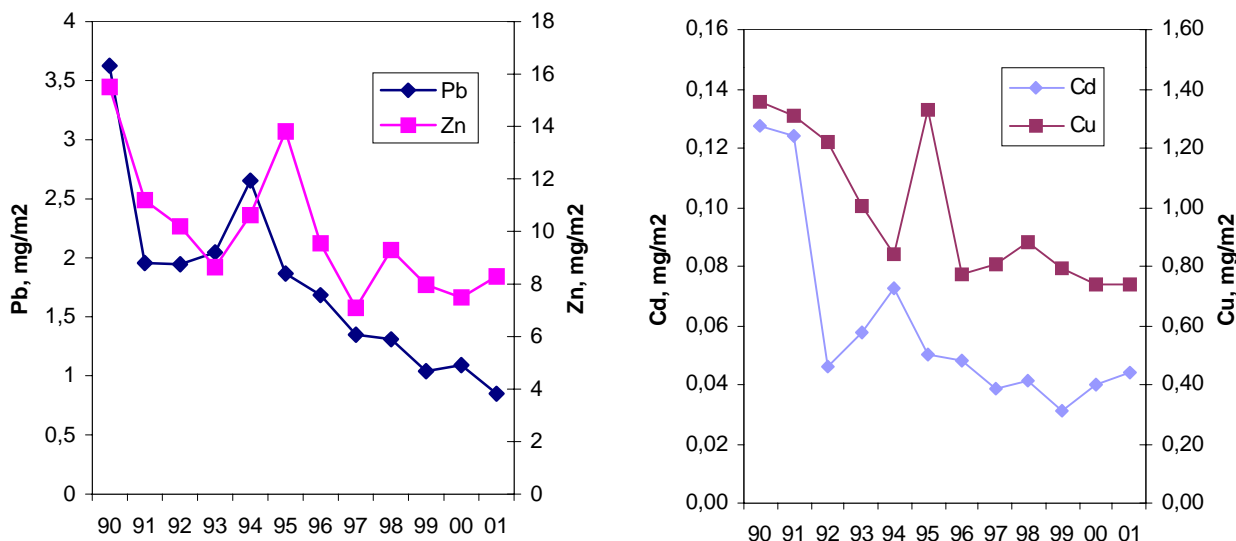
Emissioner og variabilitet

Variationen i de positionen 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 til variationerne i de positionen mellem årene er den aktuelle meteorologi. Selv om Danmark ligger i vestenvinds bæltet, er der en variationen i vindmønstrene fra måned til måned og fra år til år. De nævnte to faktorer har både indflydelse på variationen i partikelkoncentrationerne og i de positionen. Men for våddepositionen 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 regnhændelser. Af disse grunde ser man ofte en større variation fra år til år i våddepositionen end i gennemsnitlige koncentration partikelbundet tungmetal.

De lave koncentrationer af tungmetaller i nedbøren kræver en omfattende håndtering af prøverne. Således holdes metallerne i opløsning ved tilsætning af syre og der sker en inddampning for at reducere detektionsgrænsene. 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

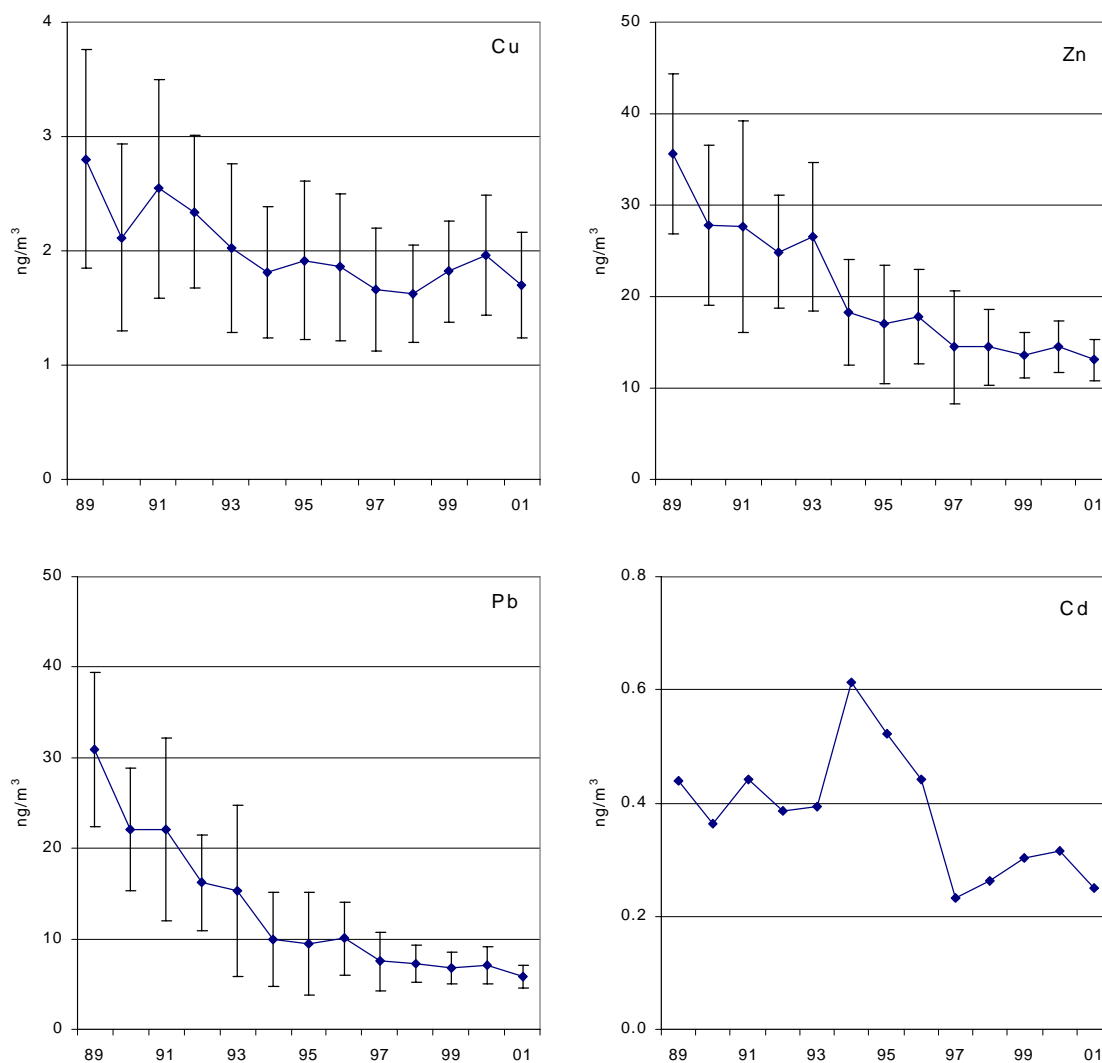
Tungmetaldepositionen (målt som bulkdeposition) gengivet i Figur 5.1 viser en nedgang i depositionen af Zn, Pb, Cu og Cd for perioden 1990-2001. Den største nedgang, ca. en faktor 3, ses for Pb og Cd; en noget mindre nedgang ses for Zn og Cu, ca. en faktor 2.



Figur 5.1 Tidsudvikling i våddeposition over en 11 årig periode af Zn og Pb (venstre figur) og Cu og Cd (højre figur). Enhed er mg metal per m² per år, hvilket svarer til kg/(km² år).

Udvikling for aerosoler

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, hvilket især skyldes geografiske forskelle i koncentrationerne i partikulært bundet tungmetal.



Figur 5.2 Årsgennemsnit af koncentrationerne i luft .. For Cu, Zn og Pb er de viste resultater gennemsnittet af årsgennemsnittene for alle seks stationer. Usikkerhedslinierne er standardafvigelsen for årsgennemsnittene 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). Årsgennemsnittene 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 flere år på de danske målestationer. Resultater fra 2001 viser mængder og koncentrationer, der ikke adskiller sig væsentlig 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, men også for andre tungmetaller er der sket reduktioner.

Våd- og tørdeposition

Over hav udgør tørdeposition kun ca. 10% af våddepositionen. Det må anses for at være uden betydning i sammenligning med de usikkerheder, der er på estimererne af våddepositionen.

Udledning fra landbaserede kilder

Den atmosfæriske tungmetaldepositionen til de indre danske farvande (havoverfladen afgrænset til 31.500 km²) er estimeret ud fra målinger på syv målestationer. Usikkerhederne på depositionsverdierne for de enkelte tungmetaller er omkring 30%. Sammenlignes depositionerne 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., personlig kommunikation 2002).

Kildebidrag

Sammenlignes de estimerede bulkdepositioner til de indre danske farvande (tabel 5.5) med de danske emissioner, er det åbenbart, 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).

Tabel 5.5 Estimeret bulk deposition til de indre danske farvande og antropogen emission af tungmetaller til atmosfæren fra danske kilder i 2000 (Vestreg og Klein, 2002).

	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Estimeret deposition (tons i 2001)	3	6	23	261	4	1.4	27
Beregnet emission (tons i 2000)	2.4	13.7	9.1	22.2	0.85	0.73	7.5

Udvikling for kildebidrag

Forskellen mellem danske og udenlandske bidrag kan belyses ved at sammenligne udviklingstendenserne for antropogene emissioner i Danmark med emissionerne i udlandet. Her vil kilder i Østeuropa, 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 5.6 viser de relative ændringer i emissioner sammenholdt med tilsvarende atmosfæriske koncentrationer og depositioner.

Tabel 5.6 Sammenligning mellem målte koncentrationer i atmosfæren og deposition af tungmetaller sammenlignet med 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 udlignes den variation som skyldes år til år variationen i meteorologiske forhold.

	Cu			Zn			Cd			Pb		
	1990	1995	1999	1990	1995	1999	1990	1995	1999	1990	1995	1999
Luft	100	75	72	100	59	47	100	127	71	100	36	26
Nedbør	100	73	60	100	85	62	100	46	30	100	74	41
Emission:												
Vesteuropa	100	87	75	100	72	58	100	57	41	100	39	20
Østeuropa	100	72	62	100	80	76	100	88	59	100	45	30
Danmark	100	94	92	100	77	64	100	78	63	100	33	6

Emissions værdierne 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 1999, da de indrapporterede emissionstal specielt for de seneste år endnu ikke er komplette. Vesteuropa omfatter summen af emissionerne 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 nok ikke bidrager væsentlig til tungmetalfurening i Danmark, er de alligevel medregnet, fordi de er med til at tegne "typiske" profiler for de to regioner. For Cd og Pb er benyttet de officielle opgørelser suppleret med ekspertvurderinger, hvor de officielle resultater mangler (*Ilyin et al., 2002*). Her indgår således også Tyskland. For Cu og Zn er faldet i koncentrationerne nogenlunde som forventet ifølge de antropogene emissioner. For Cd og specielt Pb er faldet væsentlig mindre end reduktionen i de antropogene emissioner. Det kan skyldes at de naturlige fluxe for de to stoffer er af samme størrelsesorden som de antropogene emissioner. For Cd og Pb er den naturlige flux i 1999 vurderet til hhv. 452 og 8565 tons pr. år for hele Europa mens de tilsvarende antropogene emissioner vurderes til hhv. 331 og 15100 tons pr. år (*Ilyin et al., 2002*).

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.

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

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

Bendixen, I., Krüger, A. 2002: Atmosfærisk nedfald 2000. VANDMILJØovervågning - Odense: Fyns Amt. 39s.

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.

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.H. 1996: Atmosfærisk deposition af kvælstof. Målemetoder og modelberegninger. Danmarks Miljøundersøgelser. Faglig rapport fra DMU, nr. 174, 57s.

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

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

Ellermann, T., Hertel, O., Hovmand, M. F., Kemp, K., Skjøth, C.A. 2001: Atmosfærisk deposition 2000. NOVA 2003. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde. s. 88 - Faglig rapport fra DUM, nr. 374.

EMEP 2002: 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 næringsalte i Danmark. København : Miljøstyrelsen. 60s. - NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, Nr. A6.

Hertel, O., Christensen, J., and Hov, Ø., 1994: Modelling the end products of the chemical decomposition of DMS in the marine boundary layer. *Atmospheric Environment*, 28A, 13, 2431-2450.

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. Faglig rapport fra DMU, nr. 91, 96s.

Illerup, J. B. (2002): The emission Inventory 2000. National Environmental Research Institute, Department of Policy Analysis. [Http://www.dmu.dk](http://www.dmu.dk).

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. 2002: The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual Report for 2001. National Environmental Research Institute, Roskilde, Denmark. - NERI Technical Report, Under preparation.

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

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

Pareja, B.L., Artola, C.G., Vera, F.L. 1994: Contribution of nitrogen and phosphorus by precipitation in the drainage basin of the 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/MSW-W NOTE 1/2002, Norsk Meteorologisk Institutt, Oslo.

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

Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Report

2001

- Nr. 385: Natur og Miljø 2001. Påvirkninger og tilstand. Af Bach, H., Christensen, N. & Kristensen, P. 368 s., 200,00 kr.
- Nr. 386: Pesticider 3 i overfladevand. Metodeafprøvning. Af Nyeland, B. & Kvamm, B. 94 s., 75,00 kr.
- Nr. 387: Improving Fuel Statistics for Danish Aviation. By Winther, M. 56 pp., 75,00 DKK

2002

- Nr. 388: Microorganisms as Indicators of Soil Health. By Nielsen, M.N. & Winding, A. 82 pp., 90,00 DKK
- Nr. 389: Naturnær skovrejsning - et bæredygtigt alternativ? Af Aude, E. et al. 47 s. (elektronisk)
- Nr. 390: Metoder til at vurdere referencetilstanden i kystvande - eksempel fra Randers Fjord. Vandrammedirektiv-projekt. Fase II. Af Nielsen, K. et al. 43 s. (elektronisk)
- Nr. 391: Biologiske effekter af råstofindvinding på epifauna. Af Lisbjerg, D. et al. 54 s. (elektronisk)
- Nr. 392: Næringssaltbegrænsning af makroalger i danske kystområder. Et samarbejdsprojekt mellem Ringkøbing Amt, Nordjyllands Amt, Viborg Amt, Århus Amt, Ribe Amt, Sønderjyllands Amt, Fyns Amt, Roskilde Universitetscenter og Danmarks Miljøundersøgelser. Af Krause-Jensen, D. et al. 112 s. (elektronisk)
- Nr. 393: Vildtudbyttet i Danmark i jagtsæsonen 2000/2001. Af Asferg, T. 34 s., 40,00 kr.
- Nr. 394: Søerne i De Østlige Vejler. Af Jeppesen, E. et al. 90 s., 100,00 kr.
- Nr. 395: Menneskelig færdsels effekt på rastende vandfugle i saltvandssøen. Af Laursen, K. & Rasmussen, L.M. 36 s., 50,00 kr.
- Nr. 396: Miljøundersøgelser ved Maarmorilik 1999-2000. Af Møller, P. et al. 53 s. (elektronisk)
- Nr. 397: Effekt af lystfiskeri på overvintrende troldænder i Store Kattinge Sø. Af Madsen, J. 23 s. (elektronisk)
- Nr. 398: Danske duehøges populationsøkologi og forvandling. Af Drachmann, J. & Nielsen, J.T. 51 s., 75,00 kr.
- Nr. 399: NEXT 1998-2003, Pesticider 1 i drikkevand. Samlet rapport over 3 præstationsprøvningsrunder. Af Nyeland, B. & Kvamm, B.L. 43 s. (elektronisk)
- Nr. 400: Population Structure of West Greenland Narwhals. A Multidisciplinary Approach. By Riget, F. et al. 53 pp. (electronic)
- Nr. 401: Dansk tilpasning til et ændret klima. Af Fenger, J. & Frich, P. 36 s. (elektronisk)
- Nr. 402: Persistent Organic Pollutants in Soil, Sludge and Sediment. A Multianalytical Field Study of Selected Organic Chlorinated and Brominated Compounds. By Vikelsøe et al. 96 pp. (electronic)
- Nr. 403: Vingeindsamling fra jagtsæsonen 2001/02 i Danmark. Wing Survey from the 2001/02 hunting season in Denmark. Af Clausager, I. 62 s., 50,00 kr.
- Nr. 404: Analytical Chemical Control of Phtalates in Toys. Analytical Chemical Control of Chemical Substances and Products. By Rastogi, S.C., Jensen, G.H. & Worsøe, I.M. 25 pp. (electronic)
- Nr. 405: Indikatorer for Bæredygtig Transport - oplæg til indhold og strategi. Af Gudmundsen, H. 112 s., 100,00 kr.
- Nr. 408: Blykontaminering af havfugle i Grønland fra jagt med blyhagl. Af Johansen, P., Asmund, G. & Riget, F. 31 s. (elektronisk)
- Nr. 409: The State of the Environment in Denmark 2001. Bach, H., Christensen, N. & Kristensen, P. (eds). 368 pp., 200,00 DKK
- Nr. 411: Satellite Tracking of Humpback Whales in West Greenland. Dietz, R. et al. 38 pp. (electronic)
- Nr. 412: Control of Pesticides 2001. Chemical Substances and Chemical Preparations. By Krongaard, T. Petersen, K.K. & Christoffersen, C. 28 pp. (electronic)
- Nr. 413: Vegetation i farvandet omkring Fyn 2001. Af Rasmussen, M.B. 138 s. (elektronisk)
- Nr. 418: Atmosfærisk deposition 2001. NOVA 2003. Af Ellermann, T. (primo december) (elektronisk)
- Nr. 419: Marine områder 2001 - Miljøtilstand og udvikling. NOVA 2003. Af Ærtebjerg, G. (red.) (primo december) (elektronisk)
- Nr. 420: Landovervågningsoplande 2001. NOVA 2003. Af Bøgestrand, J. (primo december) (elektronisk)
- Nr. 421: Søer 2001. NOVA 2003. Af Jensen, J.P. (primo december) (elektronisk)
- Nr. 422: Vandløb og kilder 2001. NOVA 2003. Af Bøgestrand, J. (primo december) (elektronisk)
- Nr. 423: Vandmiljø 2002. Tilstand og udvikling - faglig sammenfatning. Af Andersen, J.M. et al. 56 s., 100 kr.

Danmarks Miljøundersøgelser

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

Henvendelser kan rettes til:

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

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

*Direktion
Personale- og Økonomisekretariat
Forsknings- og Udviklingssektion
Afd. for Systemanalyse
Afd. for Atmosfærisk Miljø
Afd. for Marin Økologi
Afd. for Miljøkemi og Mikrobiologi
Afd. for Arktisk Miljø
Projektchef for kvalitets- og analyseområdet*

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

*Overvågningssektionen
Afd. for Terrestrisk Økologi
Afd. for Ferskvandsøkologi
Projektchef for det akvatiske område*

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

*Afd. for Landskabsøkologi
Afd. for Kystzoneøkologi*

Publikationer:

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

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer.

Kvælstofdepositionen til danske havområder, fjorde, vige og bugte er for 2001 blevet beregnet til 118 ktøns N, hvilket er ca. 20% lavere end i 2000. Tilsvarende er depositionen til landområderne beregnet til 87 ktøns N, hvilket svarer til deposition i 2000. Den primære årsag til den højere deposition for 1999-2001, i forhold til tidligere år, er ændringer i beregningsmetoden. Den samlede kvælstofdeposition til farvandene er faldet svagt i perioden 1989-2001. Depositionen til landoverflader skønnes ikke ændret betydeligt. Depositionen af svovlforbindelser til danske landområder er for 2001 estimeret til ca. 20 ktøns S. Baseret på store og signifikante fald i koncentrationer og våddeposition af svovl vurderes, at den samlede svovldeposition er faldet med ca. 50% siden 1989. For fosfor vurderes, at der ikke er sket betydelige ændringer i koncentrationer og depositioner. Depositioner og koncentrationer af tungmetaller (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, og Pb) i 2001 adskiller sig ikke væsentligt fra det seneste år. Over de sidste ti år er der sket et fald i tungmetalniveauerne på mellem en faktor to og tre; størst for Pb og Cd.