

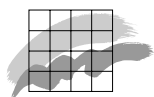


Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser

NOVA 2003

Atmosfærisk deposition af kvælstof 1998

Faglig rapport fra DMU, nr. 289



Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser

NOVA 2003

Atmosfærisk deposition af kvælstof 1998

Faglig rapport fra DMU, nr. 289
1999

H. Skov

O. Hertel

T. Ellermann

C. Ambelas Skjøth

N. Z. Heidam

Afdeling for Atmosfærisk Miljø

Datablad

Titel:	Atmosfærisk deposition af kvælstof 1998	
Undertitel:	NOVA 2003	
Forfattere:	H. Skov, O. Hertel, T. Ellermann, C. Ambelas Skjøth og N. Z. Heidam	
Afdeling:	Afdeling for Atmosfærisk Miljø	
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 289	
Udgiver:	Miljø- og Energiministeriet Danmarks Miljøundersøgelser©	
URL:	http://www.dmu.dk	
Udgivelsestidspunkt:	December 1999	
Faglig kommentering:	Niels Zeuthen Heidam	
Feltundersøgelser, laboratoriemålinger:	H. Ahleson, L.R. Christensen, T. Ellermann, L. Grundahl, B.F. Hansen, B.V. Hansen, apparatur og M. Hildan, M.F. Hovmand, C.F. Jensen, T. Rasmussen, J. Riedel, H. Skov, L. Stausgaard, B. Thomsen, B. Vaabengaard	
ETB:	Helle Fomsgaard	
EDB-grafik:	Ole Hertel, Thomas Ellermann, Kåre Kemp, Henrik Skov, Carsten Ambelas Skjøth	
Modelberegninger:	Ole Hertel, Carsten Ambelas Skjøth	
Bedes citeret:	Skov, H., Hertel, O., Ellermann, T., Skjøth, C.A, Heidam, N. Z. (1999): Atmosfærisk deposition af kvælstof 1998. NOVA 2003. Danmarks Miljøundersøgelser. s. 102. Faglig rapport fra DMU, nr. 289	
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.	
Abstract:	Kvælstofdepositionen fra atmosfæren udgjorde i gennemsnit for perioden 1989-98 ca. 35% af den samlede kvælstoftilførsel til Kattegat og Bælthavet og ca. 15% af den samlede kvælstof- førsel til Øresund. I Kattegat og Bælthavet er depositionen af kvælstof i sommerperioden maj - september af samme størrelse eller større end tilførslen via vandløb og direkte spildevandsud- ledninger og får derved stor betydning for primærproduktionen. I perioden er der sket et signi- fikant fald i belastningen med alle kvælstofforbindelser undtagen ammoniak.	
Frie emneord:	Atmosfærisk deposition, tørdeposition, våddeposition, kvælstofforbindelser, kvæl- stoftilførsel til hav og fjorde, bidrag fra danske emissionskilder.	
Redaktionen afsluttet:	November 1999	
ISBN:	87-7772-492-5	
ISSN:	0905-815X	
Papirkvalitet:	Cyclus Offset, 100 gr., 100% genbrugspapir	
Tryk:	Hvidovre Kopi	
Sideantal:	102	
Oplag:	250	
Pris:	kr. 110,- (inkl. 25% moms, ekskl. forsendelse)	
	Supplerende oplysninger: NOVA 2003 rapportererne er en fortsættelse af rapportererne om Vand- miljøplanens Overvågningsprogram, som dækker årene 1989-1997 (udgivet 1990 - 1998).	
Købes i boghandelen eller hos:	Danmarks Miljøundersøgelser Postboks 358 Frederiksborgvej 399 4000 Roskilde Tlf.: 46 30 12 00 Fax: 46 30 11 14	Miljøbutikken Information og Bøger Læderstræde 1 DK-1201 København K Tlf.: 33 95 40 00 Fax: 33 92 76 90 www.mem.dk/butik butik@mem.dk

Indhold

Forord	5
---------------	----------

Sammenfatning	7
----------------------	----------

1 Indledning	11
---------------------	-----------

2 Måleresultater	17
-------------------------	-----------

2.1	Koncentrationer af kvælstofgasser og partiku-lært bundet kvælstof	17
2.1.1	Ammoniak	18
2.1.2	Partikulært bundet ammonium	22
2.1.3	Kvælstofdioxid	25
2.1.4	Sum-nitrat	28
2.1.5	svovldioxid og sulfat	31
2.1.6	Sammensætning af partikler som funktion af størrelse	35
2.2	Tørdeposition	37
2.2.1	Tørdeposition til Kattegat	38
2.2.2	Tørdeposition ved Ulborg	38
2.3	Våddeposition	39
2.4	Samlet kvælstofdeposition	44

3 Modelresultater	45
--------------------------	-----------

3.1	Modelbeskrivelse	45
3.2	Beregningsprocedure	47
3.3	Luftkoncentrationer	49
3.4	Tørdeposition af kvælstof	55
3.5	Våddeposition af kvælstof	58
3.6	Totaldeposition af kvælstof	60
3.7	Udvikling 1989 til 1998	63
3.8	Kilder til kvælstofdeposition	64
3.9	Fremtidige tiltag i forhold til ACDEP	66

4 Konklusion	69
---------------------	-----------

Referencer	71
-------------------	-----------

Bilag 1.	Detektionsgrænser og resultater fra deltagelse i interkalibrering	75
	Detektionsgrænser	75
	Interkalibrering	75

Bilag 2	Parallelmåling med filterpack på målestationen ved Lille Valby	81
----------------	--	----

Bilag 3	Beregnete kvælstofdepositioner til de danske farvande	85
----------------	---	----

Sammenfatning af Danmarks Miljøundersøgelsers nationale rapporter vedrørende resultaterne af det Nationale Program for Overvågning af Vandmiljøet (NOVA) 1998 95

De marine områders tilstand 95

Vandløbenes tilstand 96

Søernes tilstand 96

Kvælstoftilførsel fra de dyrkede arealer 97

English Summary 99

Danmarks Miljøundersøgelser 102

Forord

Denne rapport er udarbejdet af Danmarks Miljøundersøgelser som et led i den landsdækkende rapportering af det Nationale Program for Overvågning af Vandmiljøet (NOVA), som fra 1998 afløser Vandmiljøplanens Overvågningsprogram, iværksat efteråret 1988.

Hensigten med Vandmiljøplanens Overvågningsprogram var at undersøge effekten af de reguleringer og investeringer, som er gennemført i forbindelse med Vandmiljøplanen (1987). Systematisk indsamling af data gør det muligt at opgøre udledninger af kvælstof og fosfor til vandmiljøet samt at registrere de økologiske effekter, der følger af ændringer i belastningen af vandmiljøet med næringssalte. Med NOVA er programmet udvidet til at omfatte både vandmiljøets tilstand i bredeste forstand og miljøfremmede stoffer og tungmetaller.

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

I overvågningsprogrammet er der en klar arbejdsdeling og ansvarsdeling mellem amterne og Københavns og Frederiksberg kommuner og de statslige myndigheder.

Rapporterne "Vandløb og kilder" og "Søer" er således baseret på amtskommunale data og rapporter af overvågningen af de ferske vande.

Rapporten "Marine områder - Status over miljøtilstanden i 1998" er baseret på amtskommunale data og rapporter af overvågningen af kystvande og fjorde samt Danmarks Miljøundersøgelsers og vore nabolandes overvågning af de åbne havområder.

Rapporten "Landovervågningsoplande" er baseret på data indberettet af amtskommunerne fra 7 overvågningsoplande og er udarbejdet i samarbejde med Danmarks Geologiske Undersøgelser.

Endelig er rapporten "Atmosfærisk deposition af kvælstof" baseret på Danmarks Miljøundersøgelsers overvågningsindsats.

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

[Tom side]

Sammenfatning

Atmosfæredelen af Vandmiljøplanens Overvågningsprogram

Denne rapport præsenterer resultater fra atmosfæredelen af NOVA 2003. Inden for overvågningsprogrammet udføres målinger af luftkoncentrationer af kvælstofforbindelser i gasfase og på partikelform. Desuden måles våddepositioner af atmosfæriske kvælstofforbindelser. Målinger er suppleret med modelberegninger af koncentrationer og depositioner af kvælstofforbindelser. I tillæg til resultaterne for 1998 præsenteres resultater for perioden 1989-98.

Årets tema er åbne farvande

Dette års rapportering af kvælstofbelastning af de åbne danske farvande fokuserer på den tidlige udvikling af belastningen og på belastningen til de danske farvande.

Måleprogrammet

Måleprogrammet består i 1998 af 7 stationer, hvor der måles atmosfærisk våddeposition ved opsamling af nedbør med bulkopsamlere. Ligeledes er kvælstofforbindelser i gas- og partikelfase opsamlet med filterpackopsamlere og kvælstofdioxidopsamlere og efterfølgende analyseret i laboratoriet. En ny station er i løbet af året blevet etableret ved Lille Valby.

Modelberegninger

Målingerne i Overvågningsprogrammet er suppleret med modelberegninger af koncentrationer og deposition af kvælstofforbindelser til danske havområder, fjorde, vige og bugter udført med ACDEP-modellen (*Atmospheric Chemistry and Deposition*). Modellen er baseret på simulering af de fysiske og kemiske processer i atmosfæren og anvender meteorologiske data og emissionsopgørelser på europæisk skala som input. Modellen er evalueret ved sammenligning med målinger.

Årstidsvariation af kvælstofforbindelser

Udslippene af ammoniak afhænger af lokal landbrugspraksis og er især knyttet til udbringning af gødning på markerne. Ammoniakkoncentrationen er således lavest om vinteren og højest i forår og efterår med lidt lavere værdier om sommeren. Koncentrationen af partikulært bundet ammonium har maksimum i det tidlige forår og et lokalt maksimum i oktober. Årsagen hertil er sæsonvariationen i udslip af ammoniak og dannelse af ammoniumholdige partikler i Centraleuropa. Desuden er transportprocesserne, hvor luftmasser transporteres fra Centraleuropa til Danmark, også af stor betydning. Koncentrationen af kvælstofdioxid er højest i vinterhalvåret. Dette er forårsaget af de lidt højere emissioner på denne tid af året, men specielt sæsonforskelle i spredning og kemisk omdannelse. Sum-nitrat, der hovedsageligt består af partikulært bundet nitrat, følger ammoniums sæsonvariation. Koncentrationen af sum-nitrat i Danmark er bestemt af dannelsen af nitratholdige partikler og langtransport af disse partikler fra Centraleuropa.

*Årstidsvariation af
svovldioxid og sulfat*

Svovldioxid koncentrationen er højest om vinteren og lavest om sommeren og følger dermed generelt fyringssæsonen. Sulfat og ammonium har samme sæsonvariation, idet de er knyttet til den samme partikelfraktion. Dette er demonstreret i resultaterne fra en målekampagne, hvor partiklerne blev opsamlet i en række størrelsesfraktioner, og analyseret for indholdet af ammonium, nitrat og sulfat.

År til år variation

Der kan ikke siges noget om den generelle udvikling i Danmark i ammoniakkoncentrationen over perioden 1989 til 1998, da der er store forskelle fra målestation til målestation. Der observeres et statistisk signifikant fald i koncentrationen af partikulært bundet ammonium i perioden 1989 til 1998 på 30-40%. Ændringerne følger stort set udviklingen i EMEP's emissionsopgørelser for ammoniak i Centraleuropa. En del af faldet i partikulært bundet ammonium kan dog også hænge sammen med at koncentrationen af partikulært sulfat er faldet tilsvarende i løbet af perioden (30-45%). Koncentrationerne af sum-nitrat viser ligesom ammonium og sulfat et statistisk signifikant fald (20-30%) på de tre stationer i Østdanmark. Derimod observeres ikke et signifikant fald i Vestdanmark i perioden 1989 til 1998. Det nuværende datamateriale giver ikke mulighed for at vurdere den tidslige udvikling for kvælstofdioxid.

*Årstidsvariation i
våddepositionen*

Den dominerende faktor for våddeposition af kvælstof er nedbørsmængden, som ikke har nogen typisk sæsonvariation. Derfor observeres der heller ingen sæsonvariation for våddepositionen af ammonium og nitrat.

*År til år variation i
våddeposition*

Der er store variationer fra år til år i våddepositionen; dog synes der at være et generelt fald i våddepositionen af såvel ammonium som nitrat. Dette fald kan forklares ved det generelle fald i emissionen af ammoniak og kvælstofoxider i Centraleuropa.

Størrelsfordeling af partikler

Stofsammensætningen som funktion af partikeldiameteren blev målt i en kampagne målestationen ved Lille Valby. Her viste det sig, at sulfat og ammonium udelukkende fandtes i partikler med en diameter mindre end 1 µm. Dette har stor betydning, når tørdepositionen skal beregnes.

*Resultater beregnet med
ACDEP-modellen*

Kvælstofdepositionen til danske havområder er bestemt ved beregninger med ACDEP-modellen. Den samlede deposition for alle havområder, fjorde, vige og bugter er angivet i tabel 3.1, som ligeledes viser bidraget fra hhv. tør- og våddeposition. Beregningerne viser depositioner på mellem 0,7 og 1,6 ton N/(km² år), se Figur 3.14. Depositionen er størst til fjorde, ved kystnære områder samt til den nordlige del af Nordsøen og den nordvestlige del af Skagerrak. Ca. 75% af kvælstofdepositionen stammer fra våddeposition og ca. 25% fra tørdeposition. Depositionen til åbne havområder er omkring 1 ton N/km², og den samlede kvælstoftilførsel fra luften til de danske farvande udgør ca. 100 ktons/år.

Kilder

Kvælstofdepositionen til danske farvande er domineret af bidraget fra ammoniakemissioner i landbruget. Således bidrager landbrugs-kilder med godt 60 % af depositionen til Limfjorden og godt 54 % af depositionen til Kattegat, mens diverse forbrændingsprocesser er kilde til resten. Danske kilder bidrager med 27 % af kvælstofbelast-

ningen til Kattegat og 7 % til Nordsøen. Derimod udgør det danske bidrag mere end 40% i nogle fjorde, vige og bugte. Det høje danske bidrag i fjorde, vige og bugte skyldes helt overvejende tørdeposition af lokalt emitteret ammoniak. I gennemsnit udgør det danske bidrag omkring 14 % af den atmosfæriske kvælstoftilførsel til de danske farvande.

*Usikkerheden på
beregningerne*

Usikkerheden på beregning af deposition af kvælstof til de danske farvande skønnes lige som for tidligere år at ligge på 30-40% for de åbne farvande og 40-60% for kystnære farvande. For depositionerne til land er usikkerhederne op mod en faktor 2 på årsdepositionen.

[Tom side]

1 Indledning

Udviklingstendenser som tema

Denne rapport præsenterer resultater fra atmosfæredelen af NOVA 2003 for 1998 og beskriver målinger af luftkoncentrationer og depositions-mængder af de væsentligste atmosfæriske kvælstofforbindelser samt svovlforbindelser. Målingerne udføres af Danmarks Miljøundersøgelser (DMU), Afdeling for Atmosfærisk Miljø (ATMI), som en del af Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram (BOP). I rapporten præsenteres ikke alene målinger for året 1998. Der præsenteres også resultater for sæsonvariationer og mulige udviklingstendenser for hele perioden 1989-1998, hvor målestationerne har været i funktion. Endvidere fremlægges resultater fra modelberegninger af luftkoncentrationer og depositions-mængder for 1998. Da der nu foreligger 10 års målinger, fokuserer dette års rapport for atmosfæredelen af NOVA 2003 på udviklingstendenser baseret på statistiske analyser. Desuden rapporteres også koncentrationer og våddepositioner for svovlforbindelser. Som udgangspunkt for præsentationen af resultaterne gives en kort introduktion til BOP med vægt på de væsentligste ændringer i programmet i forhold til tidligere år. En mere detaljeret gennemgang af måle- og analysemetoder samt modelopbygning og beregningsprocedure er givet i Ellermann et al. (1996). Beregningsproceduren er dog blevet opdateret flere gange siden og sidst i Frohn et al. (1998).

Formål og strategi

Formålet med BOP er dels at beskrive luftforureningen over danske land- og havområder, og 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 i kvælstof- og svovl-depositionen og giver mulighed for at vurdere årsagerne til eventuelle ændringer. I udførelsen af programmet arbejdes der hele tiden hen mod at implementere den nyeste viden inden for atmosfæreforskning. Blandt andet er kvælstofdioxid målt med Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS); en teknik med høj tidsopløsning, og som driftsmæssigt er mindre ressourcekrævende end de hidtil anvendte måleteknikker.

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; f.eks. havområder. Modellerne giver en større geografisk opløsning samt mulighed for at vurdere betydningen af de forskellige kilder til forureningen. Desuden kan modelresultaterne anvendes til at analysere årsager til observerede niveauer og eventuelle ændringer i disse.

Optimering af målenettet

I 1998 omfattede målenettet i BOP 8 stationer fordelt over det danske baggrundsområde. Dette er uforandret i forhold til 1996 (Ellermann et al. 1997). Målingerne på den senest tilkomne målestation ved Lille Valby blev påbegyndt i løbet af 1996 og der præsenteres data for før-

ste gang fra denne station. Stationen er placeret tæt ved DMU-Roskilde med henblik på, at fremtidige udviklingsopgaver i forbindelse med videre optimering af overvågningsprogrammet primært skal foretages her. DOAS målingerne foretages således her og der laves forsøg med bulkopsamlerne for at undersøge, hvor stor en rolle vækst af alger og bakterier har for kvaliteten af målingerne.

Måleprogrammet

Placeringen af målestationer samt en beskrivelse af lokaliteten ved målestationerne fremgår af Figur 1.1 og Tabel 1.1. På hovedstationerne (Ulborg, Tange, Lindet, Anholt, Keldsnor og Frederiksborg) måles våddeposition af kvælstofforbindelser (ammonium og nitrat) og sulfat samt luftens indhold af kvælstofforbindelser i gasfase (ammoniak, kvælstofdioxid og salpetersyre), samt på partikelform (ammonium og nitrat). Tilsvarende måles svovldioxid og sulfat i henholdsvis gas og partikel fase. På målestationen ved Pedersker måles kun våddeposition af kvælstofforbindelser og sulfat. Som tidligere nævnt er Ll. Valby en eksperimentel målestation, hvor test til dokumentation af målemetoder udføres.

Tabel 1.1 Målestationer i Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram i 1998. Den geografiske placering er angivet i UTM-32-koordinater (Universal Transverse Mercator Grid). Endvidere angives landskabstype, lokale kilder, hvilke prøveopsamlere, der er på lokaliteten, samt tidspunktet for oprettelse af målestationen.

Stationsnavn	UTM-koordinater (km Ø, km N)	Landskabstype	"Lokale" kilder	Prøvetagere ^A	Oprettelses- tidspunkt
Ulborg	465, 6239	skov	få	7 nedb., luftp. ^B	85.05.23
Tange	537, 6246	skov, sø	landbrug	2 nedb., luftp.	78.10.01
Lindet	493, 6111	skov	landbrug	4 nedb., luftp.	88.06.01
Anholt	657, 6287	kyst	få	10 nedb., luftp. ^B	88.09.15
Keldsnor ^C	611, 6066	kyst, skov	landbrug	2 nedb., luftp.	78.10.01
Frederiksborg	709, 6206	skov	Hillerød by	4 nedb., luftp.	85.05.23
Lille Valby ^D	696, 6177	mark	landbrug	1 nedb. ^D , luftp. ^E	96.01.01
Pedersker	880, 6113	kyst	få	3 nedb.	89.06.06

A. Nedb.: Bulk-opsamlere til indsamling af nedbør, luftp.: filterpacks til opsamling af luftprøver.

B. Suppleret med NO₂-opsamler.

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

D. Stationen kom i funktion i løbet af 1996.

E. Suppleret med Differential Optisk Absorptions Spektroskopi (DOAS) til måling af kvælstofdioxid.

Våddeposition

Målingerne af våddeposition foretages på halvmånedsbasis vha. bulk-opsamlere. Nedbørs-prøverne analyseres efterfølgende i laboratoriet på DMU-ATMI bl.a. for indhold af ammonium, nitrat og sulfat. På Lille Valby opsamles nedbøren desuden i kølede tragte, hvor prøverne holdes ved 4 °C indtil analyse. Dette gøres som ovenfor nævnt for at måle om alge- og bakterievækst forstyrrer målingerne af våddeposition.

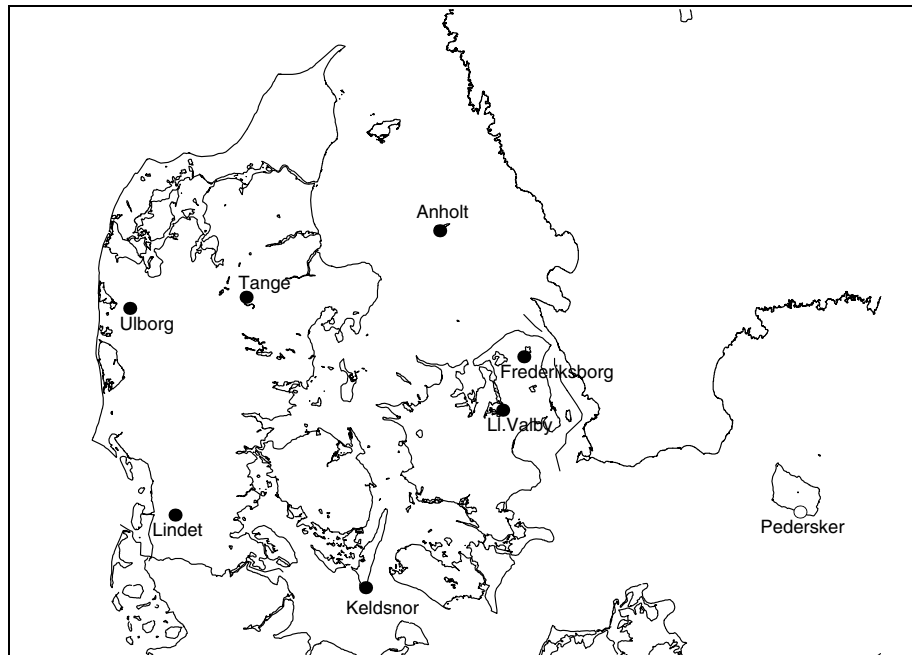
Gasser og partikelbundet kvælstof

Målingerne af luftens indhold af gasfase og partikelbundne kvælstof- og svovl-forbindelser foretages på døgnbasis vha. filterpackopsamlere. Kvælstofdioxid (NO₂) målingerne foretages på døgnbasis med NO₂-opsamlere (findes kun på Anholt og Ulborg) og desuden måles halvtimes-værdier af NO₂ på Lille Valby med DOAS og på Ulborg med kemiluminescensmonitor. En NO₂-opsamler opkoncentrerer luftens kvælstofdioxid på et imprægneret glasfilter, og ved den efter-

følgende analyse i laboratoriet bestemmes koncentrationen ud fra analyseresultat og luftvolumen.

Filterpack

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 bl.a. luftens indhold af ammoniak i gasfase, svovldioxid samt salpetersyre og partikulært bundet ammonium, nitrat og svovl. Filterpackmetoden giver ikke nogen fuldstændig separation af salpetersyre og partikulært nitrat, og derfor anvendes i stedet summen af koncentrationerne; i det følgende betegnet sum-nitrat.



Figur 1.1 Målestationer i Det Atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram. • Station hvor der måles både våddeposition og koncentrationer i luft. o Station hvor der måles våddeposition.

Målte komponenter

Ud over de nævnte kvælstof- og svovlforbindelser måles en lang række af andre kemiske forbindelser (se Tabel 1.2), som dels er vigtige i andre luftforureningssammenhænge, og dels bidrager til den nødvendige kvalitetssikring af kvælstofmålingerne; fx foretages analyser af fosfat for at undersøge, om nedbørsprøverne er forurenede med biologisk materiale (fugleklatte m.m.). Desuden måles en række tungmetaller både i partikelfase og i nedbør. Resultaterne vil blive publiceret i en kommende rapport (Hovmann og Kemp 1999).

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 Paris Kommissionen (OSPARCOM) til overvågning af luftforureningens belastning af Nordsøen.
- Luftmonitoring under Helsinki Kommissionen (HELCOM) til overvågning af luftforureningens belastning af Østersøen.

Disse overvågningsprogrammer stiller krav om måling af en lang række kemiske forbindelser relateret til luftforurening, herunder de i Tabel 1.2 anførte.

Andre danske programmer

I tilgift indgår en række af målestationerne i Ionbalanceprogrammet (koordineret af Mads F. Hovmand, DMU-ATMI), som er en del af Skov- og Naturstyrelsens Overvågningsprogram for skov og naturlokaliteter. Måledata anvendes desuden i mange forskningsprojekter på DMU, blandt andet i forbindelse med udvikling og verifikation af luftforureningsmodeller. Endvidere anvendes resultaterne til identifikation af nødvendige nye tiltag inden for overvågningsprogrammet f.eks. ændringer af målenet samt måling af nye forbindelser.

Tabel 1.2 Analyserede forbindelser i nedbørsprøver (opsamlet over en halv måned) og i gas- og partikelprøver (opsamlet på døgnbasis).

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

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

ACDEP-modellen

Til dette års rapportering er der udført omfattende modelberegninger af luftkoncentrationer og depositioner med DMU's ACDEP-model (Atmospheric Chemistry and Deposition). Formålet er via sammenstilling af måleresultaterne og modelberegningerne 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's transport frem til et net af receptorpunkter. 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 våddepositionsmængder til et net af gitterfelter på 30 km x 30 km (repræsenteret vha. receptorpunkterne). Disse gitterfelter dækker de danske hav- og fjordområder samt landområder. Tidsopløsningen på beregningerne er 6 timer, men i denne sammenhæng udregnes et gennemsnit for hvert døgn. Alt i alt foretages således beregninger af lidt over 340.000

trajektorier til de 233 gitterfelter for hvert beregningsår. En detaljeret gennemgang af ACDEP-modellen og den anvendte beregningsprocedure er givet i Hertel et al. (1995), og en beskrivelse på dansk er givet i Ellermann et al. (1996). Senere modifikationer er beskrevet i Frohn et al. (1998).

Fosfor

Det atmosfæriske bidrag af fosfor til danske vandområder blev vurderet i forbindelse med rapporteringen for 1996 (Ellermann et al. 1997). Resultaterne viste at bidraget fra atmosfæren er lille. Da der samtidig ikke er grund til at tro, at der er sket ændringer i koncentrationniveauerne af fosfor i atmosfæren i forhold til 1996, er fosfor ikke medtaget i dette års rapport. Der henvises derfor til Ellermann et al. (1997).

Måleresultater

Kapitel 2 præsenterer måleresultater for 1998 af luftkoncentrationer samt tør- og våddepositioner af de vigtigste kvælstof- og svovlforbindelser på målestationerne. Endvidere inddrages resultater fra målestationerne fra perioden 1989-1998 ved vurdering af sæsonvariationer og mulige udviklingstendenser i koncentrationer og våddepositioner. Endelig vises resultater for den samlede deposition til hav- og til landområder. Bidraget fra tørdeposition er i dette tilfælde beregnet ud fra målte koncentrationer i luften.

Modelresultater

Kapitel 3 beskriver ACDEP-beregningerne af depositioner for de danske hav- og fjordområder. I kapitlet diskuteres den geografiske fordeling af koncentrationen af de forskellige kvælstof- og svovlforbindelser i 1998. Igennem kapitlet fokuseres der på depositionen til de danske havområder, men resultater for deposition til land omtales også. ACDEP-modellen blev grundigt verificeret i Frohn et al. (1998). Derfor er den kun kort beskrevet her.

Kvælstofbelastning fra atmosfæren

Hovedkonklusionerne fra rapporten opsummeres i kapitel 4, hvor der navnlig fokuseres på bestemmelsen af atmosfærens kvælstofbelastning af danske havområder.

Bilag

Endelig beskrives i Bilag 1, "Detektionsgrænser og resultater fra deltagelse i interkalibrering", resultater fra en del af kvalitetskontrollen, som udføres løbende for at sikre pålidelige målinger i forbindelse med overvågningsprogrammet. Detektionsgrænserne for 1998 vises, og der præsenteres resultater fra deltagelse i internationale interkalibreringer i 1998. I Bilag 2 "Parallelmåling med filterpack på målestationen ved Ll. Valby", vises resultater som dokumentation af reproducerbarhed på filterpackmålingerne. Endelig indeholder Bilag 3 tabeller for beregnede årlige tør-, våd- og totaldepositioner til de danske farvande for 1998.

[Tom side]

2 Måleresultater

I dette kapitel præsenteres måleresultater for 1998 fra de seks aktive hovedstationer (Anholt, Tange, Keldsnor, Frederiksborg, Ulborg og Lindet) og fra nedbørsstationen ved Pedersker. I løbet af 1996 startede målinger af nedbør og af kvælstofdioxid ved Lille Valby, og for første gang præsenteres resultater herfra. I rapporten vises resultater fra måling af luftens indhold af ammoniak, partikelbundet ammonium, sum-nitrat (summen af salpetersyre + partikelbundet nitrat), kvælstofdioxid, svovldioxid og sulfat og endelig vises resultater fra måling af våddeposition af ammonium, nitrat og sulfat. Ud fra dette års resultater og tidligere rapporterede resultater fra perioden 1989 - 1997 diskuteres årstidsvariationer og udviklingstendenser i koncentrationsniveauer og depositions-mængder baseret på statistiske analyser. Da datamaterialet er stort, vises kun illustrationer af udvalgte resultater; primært fra målestationerne på Anholt og ved Keldsnor og Tange. Målestationerne på Anholt og ved Keldsnor er placeret tæt ved kysten, mens målestationen ved Tange ligger ved Tange Sø.

2.1 Koncentrationer af kvælstofgasser og partikelbundet kvælstof

Filterpack

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

Sum-nitrat

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

24 timers værdier for NO₂

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

Halvtimes værdier for NO₂

Som noget nyt måles NO₂ med DOAS på Lille Valby og kemiluminescensmonitor på Ulborg. Dette giver mulighed for at beregne tørdepositionen af NO₂ over land på basis af halvtimesmiddelværdier frem for døgnmiddelværdier.

2.1.1 Ammoniak

Døgnmiddelværdier

Døgnmiddelværdier af koncentrationen af ammoniak i 1998 er vist i Figur 2.1. I lighed med tidligere år observeres store variationer fra målestation til målestation både, hvad angår koncentrationsniveau og tidslig variation. Dette hænger sammen med, at den målte ammoniak især stammer fra lokale kilder; dvs. primært afdampning fra husdyrgødning.

Koncentrationsniveauer

Koncentrationsniveauerne af kvælstofforbindelserne på de seks aktive hovedstationer er angivet i Tabel 2.1, hvor årsmiddelværdierne af døgnmålingerne er opført sammen med 98%-fraktilen. Det højeste koncentrationsniveau af ammoniak ($1,22 \mu\text{g N/m}^3$) observeres på målestationen ved Tange, der er påvirket af lokale landbrug. Niveauerne på stationen ved Lindet har i de tidligere år klart været de højeste, men Lindet-stationen er nu flyttet op i et tårn og dermed er den mindre påvirket af lokale kilder i forhold til tidligere. Således er 98%-fraktilen også faldet drastisk fra $10,6 \mu\text{g N/m}^3$ i 1996 til $4,26 \mu\text{g N/m}^3$ i år, hvilket dog stadig er den højeste observerede 98%-fraktil. Målestationerne ved Ulborg og Keldsnor er ligeledes præget af omkringliggende landbrug; her ses lidt lavere koncentrationer end ved Lindet og Tange. Målestationerne ved Frederiksborg og på Anholt ligger langt fra lokale landbrug, hvilket resulterer i lave koncentrationer med årsmiddelværdier på respektive 16% og 10% af koncentrationerne målt ved Tange.

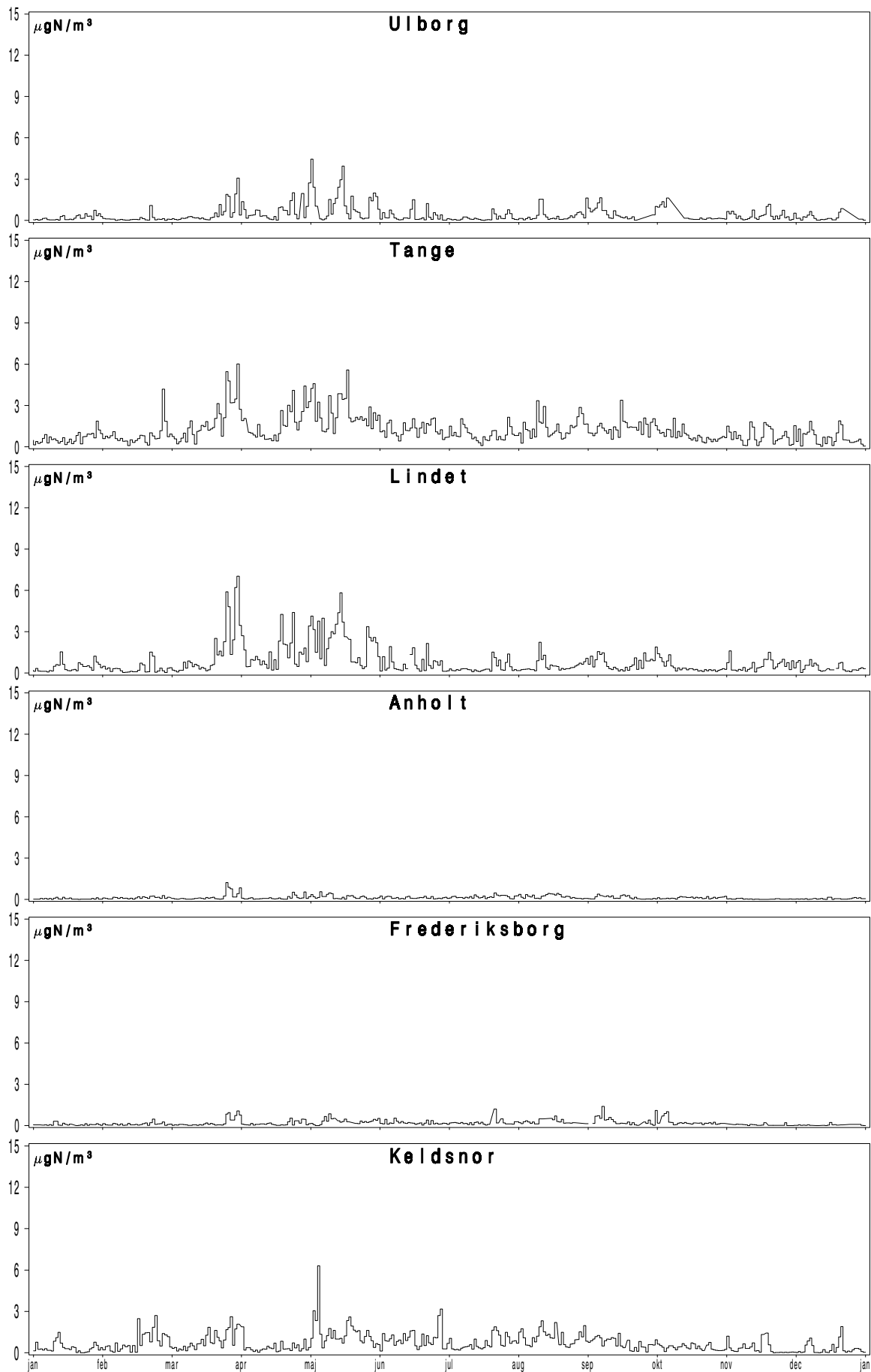
Tabel 2.1 98%-fraktil og årsmiddelværdi for døgnmålinger af ammoniak, partikulært ammonium og sum-nitrat på de seks aktive hovedstationer i 1998. Endvidere angives tilsvarende værdier for kvælstofdioxid målt ved Ulborg, på Anholt og ved Lille Valby. Enhederne i tabellen er $\mu\text{g N/m}^3$.

	Ammoniak		Ammonium		Sum-nitrat		Kvælstofdioxid	
	98%	Middel	98%	Middel	98%	Middel	98%	Middel
Ulborg*	2,41	0,42	7,11	1,57	4,02	0,91	9,09	1,74
Tange	4,19	1,22	6,21	1,65	3,30	0,91	-	-
Keldsnor	2,48	0,71	7,28	2,04	4,40	1,18	-	-
Lindet	4,26	0,81	8,76	1,92	4,33	1,11	-	-
Anholt	0,48	0,12	4,11	1,11	2,78	0,73	8,78	2,08
Frederiksborg	0,86	0,19	5,01	1,46	2,91	0,82	-	-
Lille Valby#	-	-	-	-	-	-	9,86	2,71

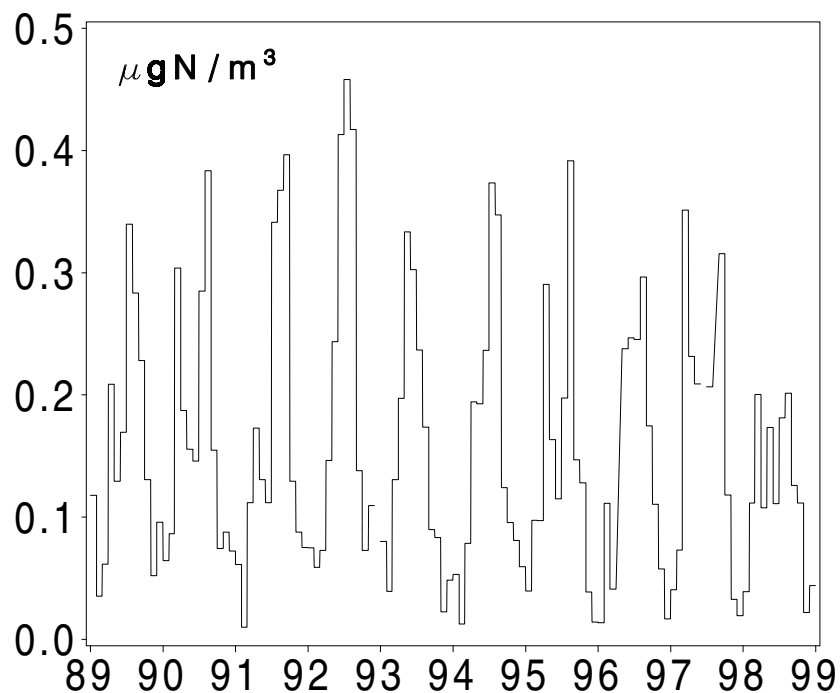
*Målinger er foretaget i 18m højde. #Middelværdi og 98% fraktil for Kvælstofdioxid målt ved Lille Valby er her midlet til 24 timers middelværdi for at kunne sammenligne med de andre målinger og der er målinger for 190 dage i 1998.

Sæsonvariationer

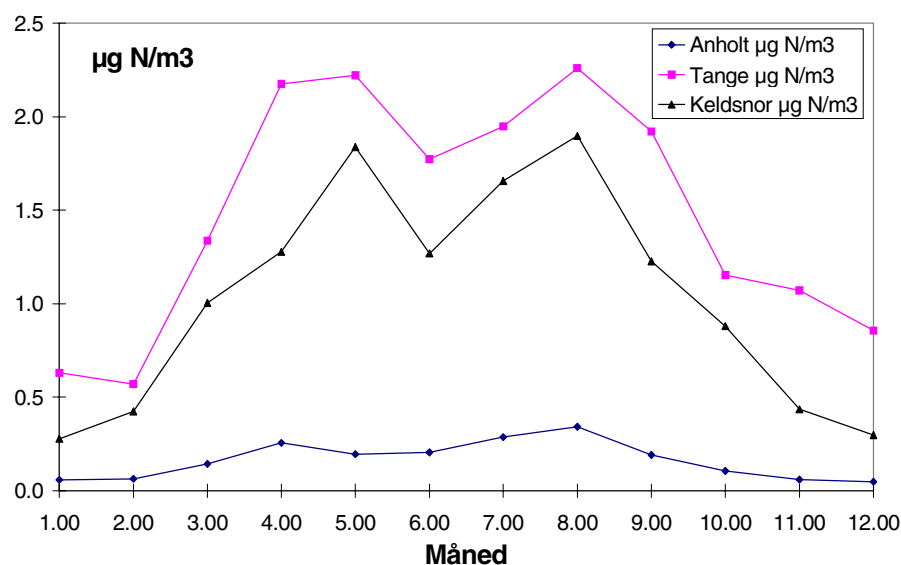
Månedsmiddelværdier af koncentrationen af ammoniak ved målestationen på Anholt er vist i Figur 2.2 for perioden 1989-1998. Der observeres en del forskel i sæsonvariationen fra år til år, men generelt er koncentrationen højest fra forår til efterår og lavest i vintermånederne. Et tydeligt billede af den gennemsnitlige sæsonvariation ses i Figur 2.3, som viser gennemsnittet af månedsmiddelkoncentrationerne for 1989-199. Månedsmiddelkoncentrationerne er lavest i vintermånederne, højest i forår og efterår og midt på sommeren lidt lavere end forår og efterår. Årsagen hertil er gældende landbrugspraksis, idet emissionen af ammoniak hovedsageligt stammer fra udbringning af gødning på markerne, hvilket typisk foregår om foråret og efter høst.



Figur 2.1 Døgnmiddelværdier af koncentrationen af ammoniak på de seks hovedstationer i 1998.



Figur 2.2 Månedsmiddelkoncentration af ammoniak på Anholt i perioden 1989 til 1998.



Figur 2.3 Gennemsnit af månedsmiddelkoncentrationer af ammoniak for perioden 1989-1998 beregnet ud fra målinger på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor.

År til år variation

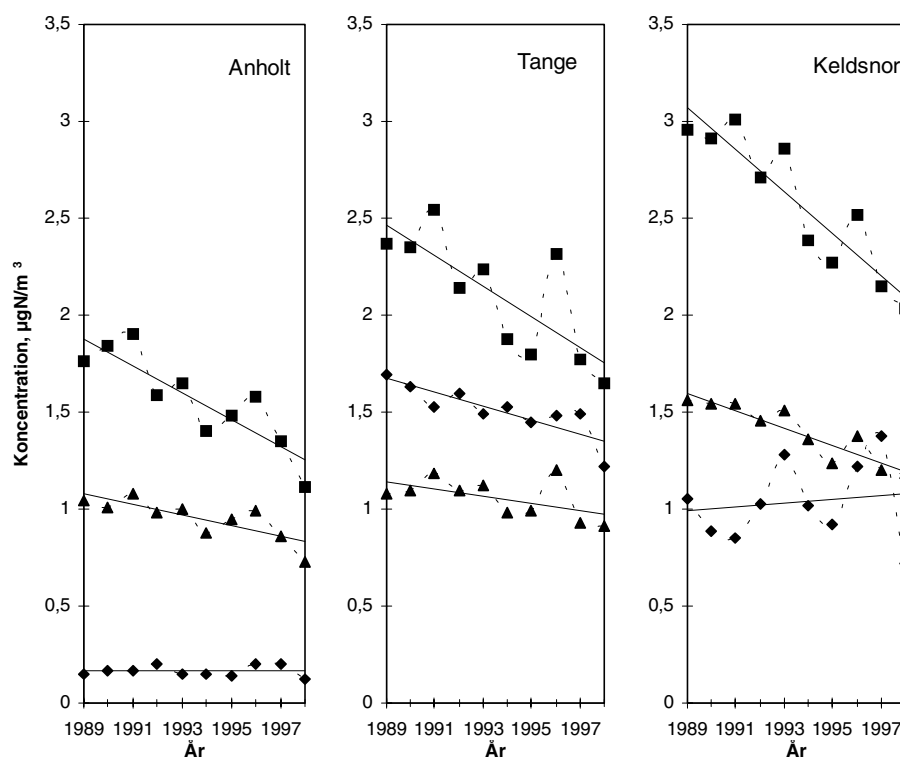
Udviklingstendensen for årsmiddelværdierne af ammoniakkoncentrationen for perioden 1989 til 1998 er illustreret i Figur 2.4 for målestationerne på Anholt og ved Tange og Keldsnor. En statistisk vurdering af mulige udviklingstendenser er vist i Tabel 2.2 for de seks hovedstationer. Som det fremgår af figuren og tabellen, er der ligesom for døgnmiddelværdierne store variationer fra målestation til målestation. For Anholt er årsmiddelværdierne uændrede, for Tange observeres et fald og for Keldsnor ses et lokalt maksimum i 1993 og el-

lers den højeste værdi i 1997 og den laveste i 1998. Der observeres ingen statistisk signifikant udvikling i ammoniakkoncentrationen ved Keldsnor i perioden. Årsmiddelværdierne for Lindet viser ingen tendens, men der er store forskelle fra år til år. Det skyldes til dels at placeringen af målestationen er ændret flere gange. Frederiksborg har et konstant niveau omkring $0,3 \mu\text{g N/m}^3$ igennem hele perioden. Årsmiddelværdien for Ulborg har udvist en stigning fra $0,48 \mu\text{g N/m}^3$ i 1989 til $0,81 \mu\text{g N/m}^3$ i 1996, hvorefter der er et fald igen det sidste år til $0,42 \mu\text{g N/m}^3$.

Tabel 2.2 T-test af udviklingstendenser på de seks hovedstationer. I tabellen er angivet T for H_0 . * angiver >99% signifikans interval for et fald, □ angiver >95% signifikans interval for et fald. Der er ikke observeret signifikante stigninger over perioden.

	NH ₃	NH ₄ ⁺	Sum-nitrat	SO ₂	SO ₄ ²⁻
Ulborg	1,06	-2,84□	-0,71	-3,22□	-3,77*
Tange	-4,52*	-3,69*	-2,11	-3,65*	-3,69*
Lindet#	-	-2,73□	-1,64	-4,46*	-4,27
Anholt	-0,24	-5,07*	-3,84*	-6,37*	-4,15*
Frederiksborg	-0,19	-3,56*	-2,58□	-6,36*	-4,66*
Keldsnor	0,38	-6,67*	-6,57*	-5,10*	-5,37*

Note: NO₂ er ikke medtaget da tidsserierne er for korte eller for ufuldstændige. #Placeringen af Lindet er ændret, hvilket påvirker ammoniak meget, ammoniak er derfor ikke taget med her.



Figur 2.4 Årsmiddelværdierne af koncentrationerne af ammoniak (♦), partikelbundet ammonium (■) og sum-nitrat (▲) på målestationerne på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor.

Lokale kilder

De store variationer fra målestation til målestation viser tydeligt, at udviklingstendenserne primært er bestemt af de lokale forhold, herunder navnlig landbrugspraksis i området. Der kan derfor ikke konkluderes noget om en mulig udvikling for hele Danmark. En generel nedgang i koncentrationsniveauet kunne ellers forventes ud fra spe-

cielt de danske, men også de europæiske emissionsopgørelser for ammoniak. Fra 1989 til 1996 er emissionen ifølge de officielle danske emissionsopgørelser faldet med 30 % i Danmark, og for resten af Europa viser EMEP's emissionsopgørelse et tilsvarende fald på 18% (EMEP rapport, 1998).

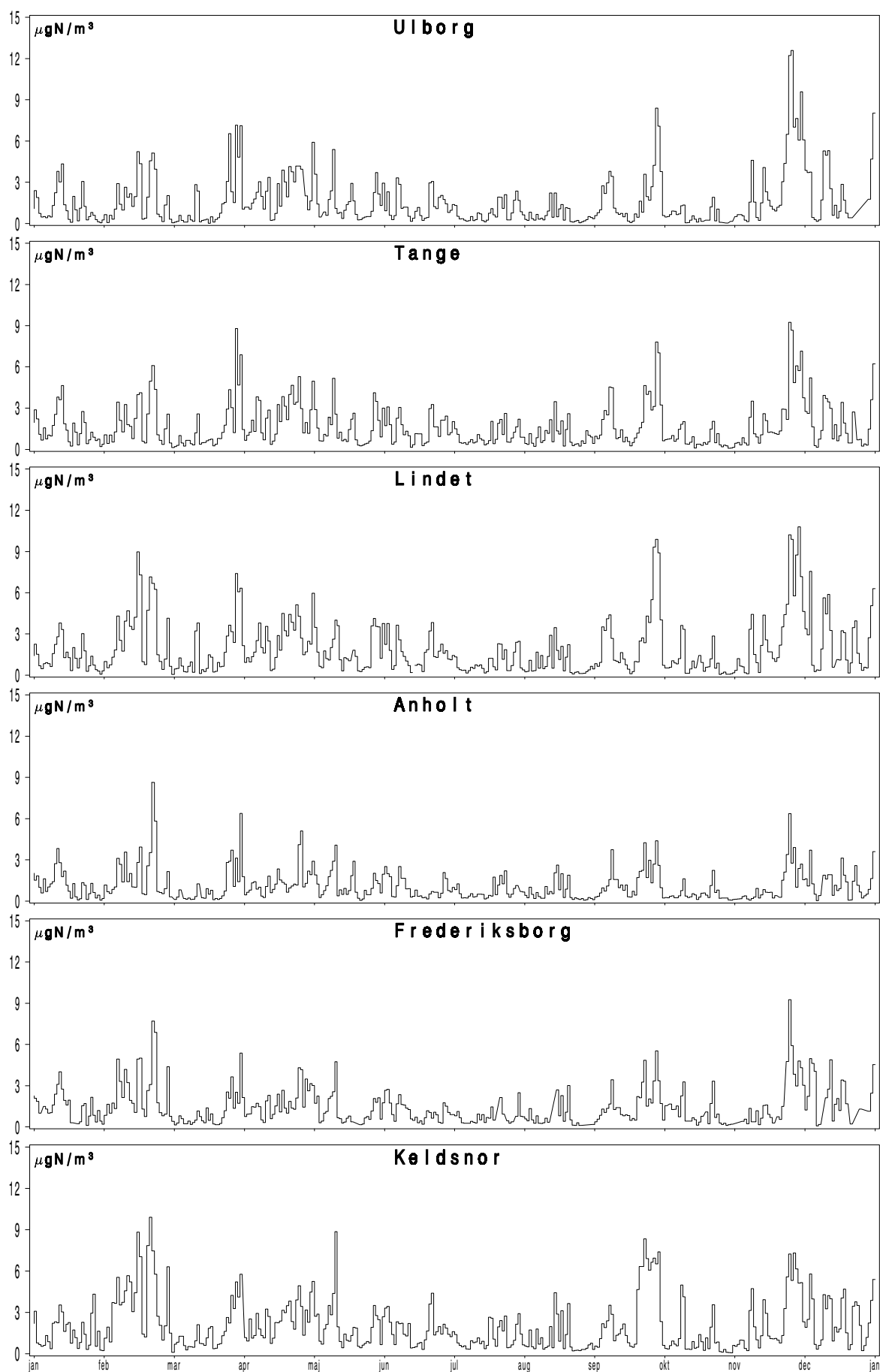
2.1.2 Partikulært bundet ammonium

Døgnmiddelværdier

Ammoniak deponerer eller omdannes i atmosfæren til forskellige partikelbundne ammoniumsalte. Døgnværdierne for luftens indhold af partikelbundet ammonium ses i Figur 2.5. I modsætning til resultaterne for ammoniak, som er kilden til ammonium, viser døgnmiddelværdierne en tydelig tidslig korrelation mellem de seks aktive hovedstationer; dvs. episoder med høje døgnmiddelværdier falder i reglen samtidigt på alle stationerne. Koncentrationsniveauerne ligger også på samme niveau for de forskellige målestationer. Årsagen til denne jævne geografiske fordeling af døgnværdierne er, at ammonium dannes ved heterogene reaktioner mellem ammoniak og sure partikler, hovedsagligt sulfatpartikler. Dette bevirker, at koncentrationerne af ammonium og sulfat er stærkt korrelerede (på et 99% konfidensinterval, se endvidere afsnit 2.1.6). Da partiklerne deponeres langsomt kan sulfat og ammonium transporteres over store afstande og størstedelen af det målte ammonium skyldes derfor langtransport til Danmark; i dette tilfælde hovedsageligt fra Centraleuropa (Hovmand et al. 1993; Skov et al. 1994, Frohn et al. 1998). Under transporten udjævnes koncentrationsforskellene som følge af luftmassernes opblanding.

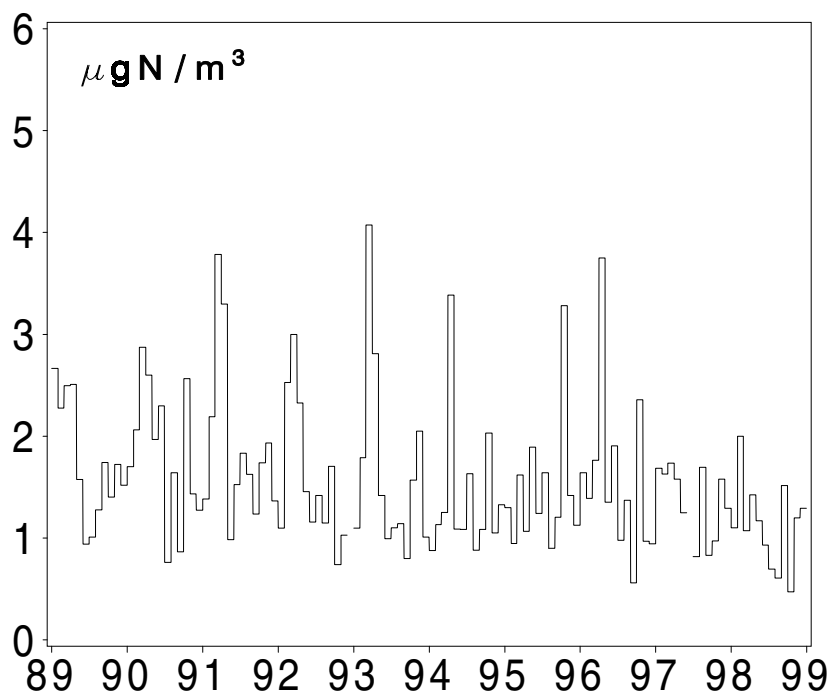
Koncentrationsniveauer

Den jævne geografiske fordeling af koncentrationerne af partikulært ammonium fremgår naturligvis ligeledes af årsmiddelværdierne og 98%-fraktilerne for de seks hovedstationer. Årsmiddelværdierne varierer kun mellem 1,11 og 2,04 $\mu\text{g N/m}^3$ og 98%-fraktilen mellem 4,10 og 8,47 $\mu\text{g N/m}^3$ (se Tabel 2.1). På trods af den jævne geografiske fordeling observeres en syd-nord-gående gradient i årsmiddelværdierne med højest koncentration på den sydligste målestation ved Keldsnor (2,04 $\mu\text{g N/m}^3$) og lavest koncentration på den nordligste målestation på Anholt (1,11 $\mu\text{g N/m}^3$). Dette afspejler igen langtransport fra Centraleuropa, hvor der er store områder med høje ammoniakemissioner (EMEP-rapport 1998).



Figur 2.5 Døgnmiddelværdier af partikulært bundet ammonium på de seks hovedstationer i 1998.

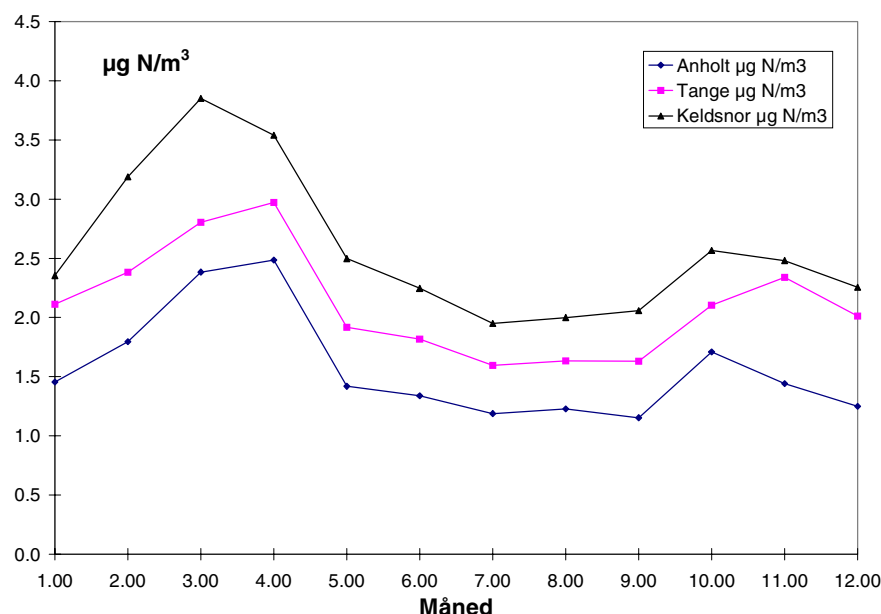
Et eksempel på sæsonvariationen af koncentrationerne af partikelbundet ammonium ses på Figur 2.6, hvor månedsmiddelværdierne for Anholt er vist for perioden 1989-1998. Månedsmiddelværdierne af luftens indhold af partikulært bundet ammonium viser for de første seks år en sæsonvariation med maksimum i det tidlige forår. Dette ses tydeligst, når gennemsnittet af månedsmiddelværdierne beregnes for perioden 1989-1998 (se Figur 2.7). På figuren ses endvidere, at partikulært bundet ammonium har et lokalt maksimum i oktober. Den tidslige variation kan forklares med sæsonvariationen i emissionerne af ammoniak i Centraleuropa og med at omdannelsen af ammoniak til ammonium er associeret med tilstedeværelsen af sulfatpartikler, se tidligere. De høje månedsmiddelværdier af partikulært ammonium korrelerer således med høje månedsmiddelværdier af partikulært bundet sulfat. Endvidere har de meteorologiske forhold stor betydning, idet de høje koncentrationer af partikulært ammonium er forbundet med transport af luftmasser fra Centraleuropa til Danmark.



Figur 2.6 Månedsmiddelværdier af koncentrationen af partikulært ammonium på Anholt fra 1989 til 1998.

Årsmiddelværdierne for perioden 1989-1998 af partikulært ammonium for målestationerne på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor vises i Figur 2.4. På de seks aktive målestationer observeres et signifikant fald i koncentrationerne i perioden fra 1989-1998, se tabel 2.2. Variationen fra år til år afhænger selvfølgelig af de meteorologiske forhold, men det observerede fald i årsmiddelværdierne for ammonium følger faldet, som er estimeret i EMEP's emissionsopgørelser for ammoniak i Centraleuropa. Emissionen af ammoniak for Holland og Tyskland er således ifølge opgørelserne faldet med henholdsvis 38 % og 22 % over perioden 1989 til 1996 (EMEP Rapport, 1998). En anden årsag til faldet i ammonium koncentrationen kan være den faldende sulfatkoncentration over Europa, der medfører, at der er færre sure partik-

ler i luften. Herved bliver omdannelsen af ammoniak til ammonium langsommere og en større del af ammoniakken deponerer tæt ved kilden. Det er på nuværende tidspunkt ikke muligt at afgøre den relative vigtighed af disse to forklaringer. Hertil vil det være nødvendigt med en betydeligt bedre beskrivelse af de heterogene processer dels ved bedre målinger og dels ved at inkludere et detaljeret skema for de heterogene processer i ACDEP-modellen.

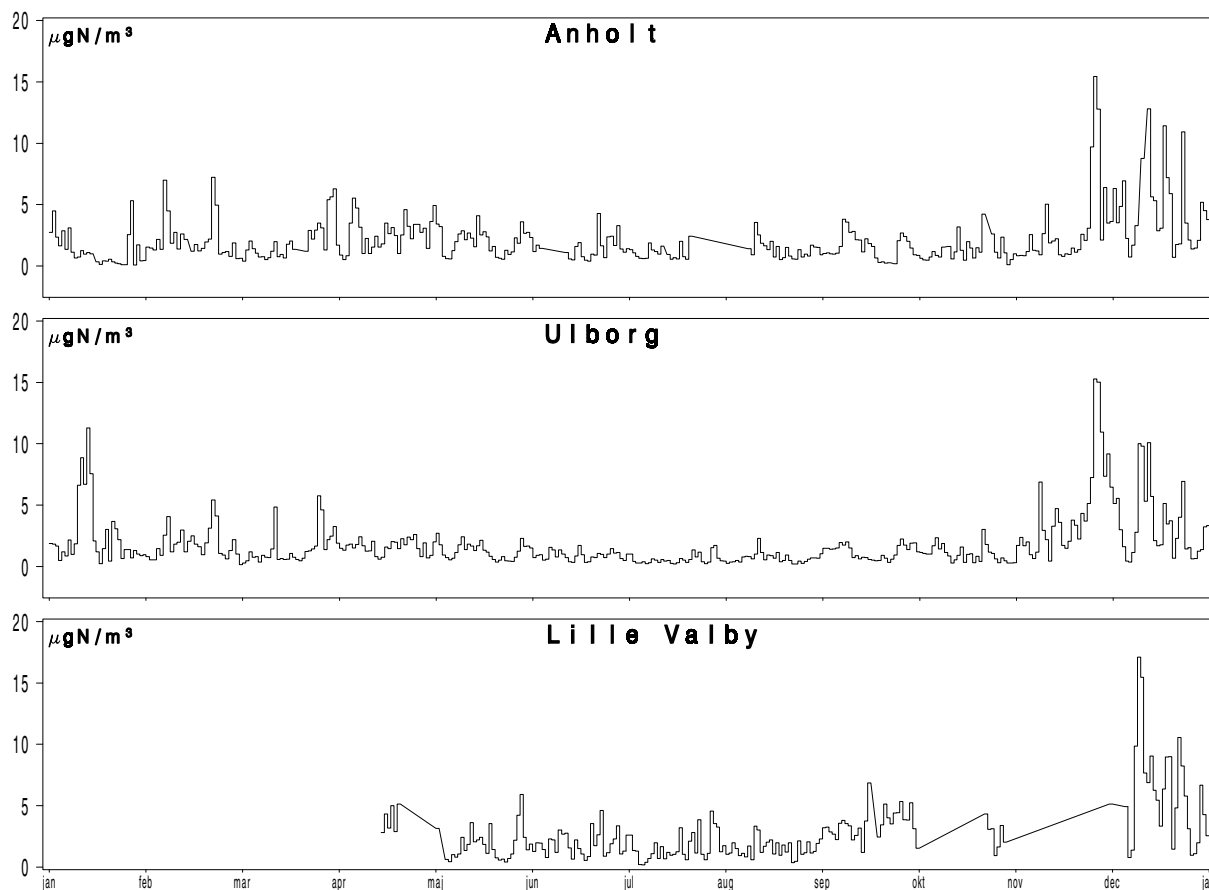


Figur 2.7 Gennemsnit af månedsmiddelværdier af partikulært bundet ammonium for perioden 1989 til 1998 beregnet ud fra målinger på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor.

2.1.3 Kvælstofdioxid

Koncentrationsniveauer

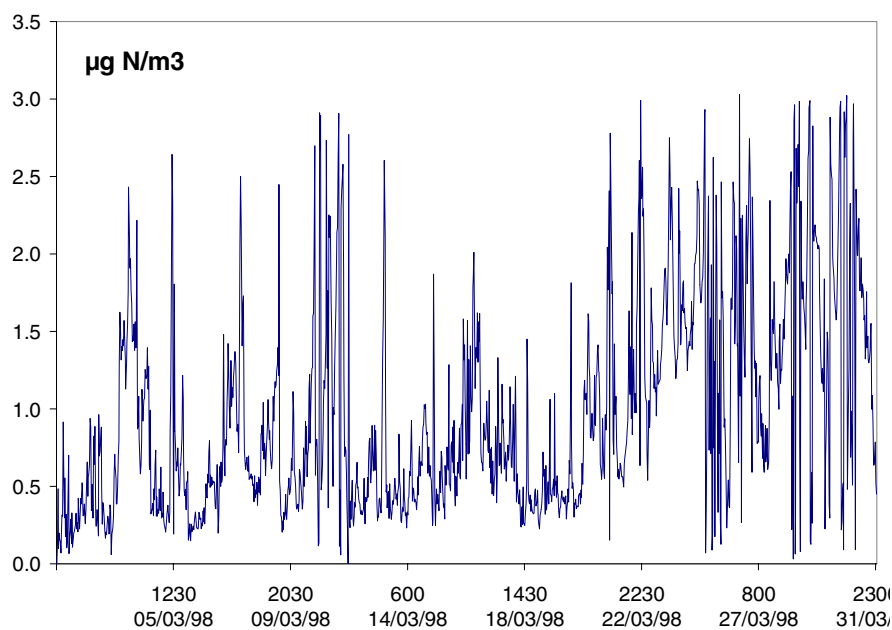
Kvælstofdioxid er den kvælstofforbindelse man finder i de højeste koncentrationer i Danmark, men den bidrager kun lidt til kvælstofbelastningen af havområder, da den ikke er vandopløselig. Til gengæld er dens deposition til vegetation over land vigtig. I 1998 blev kvælstofdioxid målt på Anholt, ved Ulborg og ved Lille Valby. Døgnmiddelværdierne viser i store træk det samme tidslige mønster på de 3 stationer, ligesom koncentrationerne ligger på samme niveau (se Figur 2.8). De sammenlignelige koncentrationsniveauer fremgår naturligvis tilsvarende af årsmiddelværdierne og 98%-fraktilen for de 3 stationer (se Tabel 2.1). Målestationen ved Ll. Valby er dog påvirket af Roskilde og København (Skov et al. 1997) og har derfor noget højere værdier.



Figur 2.8 Døgnmiddelværdier af koncentrationen af kvælstofdioxid på målestationerne på Anholt , ved Ulborg (ved Ulborg er her anvendt målinger med monitor) og ved Lille Valby i 1998.

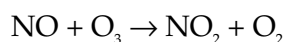
Halvtimes værdier

Som et eksempel på halvtimes værdier viser figur 2.9 resultater for kvælstofdioxid målt ved Ulborg i måned. Der ses store tidslige variationer.

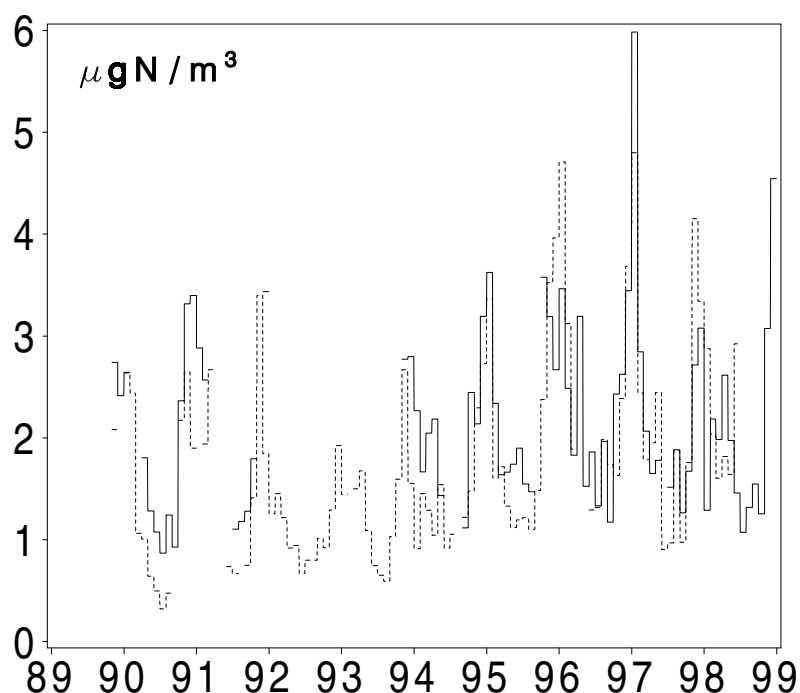


Figur 2.9 Halvtimes middelværdier af kvælstofdioxid ved Ulborg i Marts 1998.

Månedsmiddelkoncentrationerne af kvælstofdioxid i perioden 1989-1998 viser, at koncentrationen er højest i vinterhalvåret og lavest i sommerhalvåret (se Figur 2.10). Der er flere årsager hertil, hvoraf den vigtigste er sæsonvariationen af emissionerne af kvælstofdioxid. Kvælstofoxider ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) emitteres fra forbrændingsprocesser, hvor luftens fri kvælstof (N_2) oxideres ved høje temperaturer. Typisk udsendes 90-95% af NO_x i form af kvælstofmonoxid (NO) og kun 5-10% som kvælstofdioxid (NO_2). Imidlertid reagerer kvælstofmonoxid meget hurtigt med ozon (se beskrivelsen i Ellermann et al. 1996):



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



Figur 2.10 Månedsmiddelkoncentrationer af kvælstofdioxid på Anholt (—) og Ulborg (---) fra 1989 til 1998.

Kvælstofdioxid omdannes fotokemisk til salpetersyre (HNO_3) i atmosfæren. Denne proces er naturligvis hurtigst om sommeren, hvor solindstrålingen er størst. Derfor langtransporteres kvælstofdioxid i større grad om vinteren end om sommeren. Den observerede sæsonvariation afspejler dog også variationen i den vertikale opblanding af den nederste del af atmosfæren. Den såkaldte blandingshøjde udtrykker den højde, hvortil forureningen hurtigt opblandes (typisk indenfor 20 til 40 minutter). Blandingshøjden afhænger bl.a. af solens opvarmning af jordoverfladen og er derfor gennemgående væsentlig større om sommeren end om vinteren. Om vinteren vil lokale forure-

ningsudslip derfor i større udstrækning ophobes tæt ved jordoverfladen, hvilket bl.a. kan føre til højere koncentrationer af kvælstofoxider sammenlignet med sommersituationen.

År til år variation

Datamaterialet for kvælstofdioxid på målestationerne på Anholt og ved Ulborg er begrænset og på Lille Valby er der kun et helt års data. Derfor er det på nuværende tidspunkt ikke muligt at vurdere den tidslige udvikling statistisk. Dog ses der en stigning i kvælstofdioxid koncentrationen på Anholt, hvorimod det ikke ser ud til at være en udvikling ved Ulborg.

2.1.4 Sum-nitrat

Døgnmiddelværdier

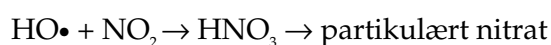
Sum-nitrat er som nævnt defineret som summen af salpetersyre i gasfase og nitrat på partikelform. Hovedparten af sum-nitrat udgøres dog af partikulært bundet nitrat, således at de tidslige variationer og koncentrationsniveauer primært afspejler forholdene for partikulært nitrat. Døgnmiddelværdierne af sum-nitrat i 1998 vises i Figur 2.11 for de seks hovedstationer. En ensartet tidslig variation og ens koncentrationsniveauer kan observeres, hvilket indikerer en jævn fordeling af sum-nitrat i det danske baggrundsområde. Ved sammenligning af døgnmiddelværdier af partikulært ammonium med de tilsvarende værdier for sum-nitrat ses den samme tidslige variation. Baggrunden er, at den målte sum-nitrat og den partikulært bundne ammonium er knyttet til partikler i de samme luftmasser. Den jævne fordeling af sum-nitrat i Danmark skyldes derfor, som for partikulært ammonium, at den målte sum-nitrat stammer fra langtransport fra de store emissionsområder i Centraleuropa. For koncentrationsniveauerne af sum-nitrat ses en gradient gående fra syd mod nord. Således observeres den højeste årsmiddelværdi for døgnmålingerne på målestationen ved Keldsnor ($1,18 \mu\text{g N/m}^3$) og den laveste på målestationen på Anholt ($0,73 \mu\text{g N/m}^3$); se Tabel 2.1.

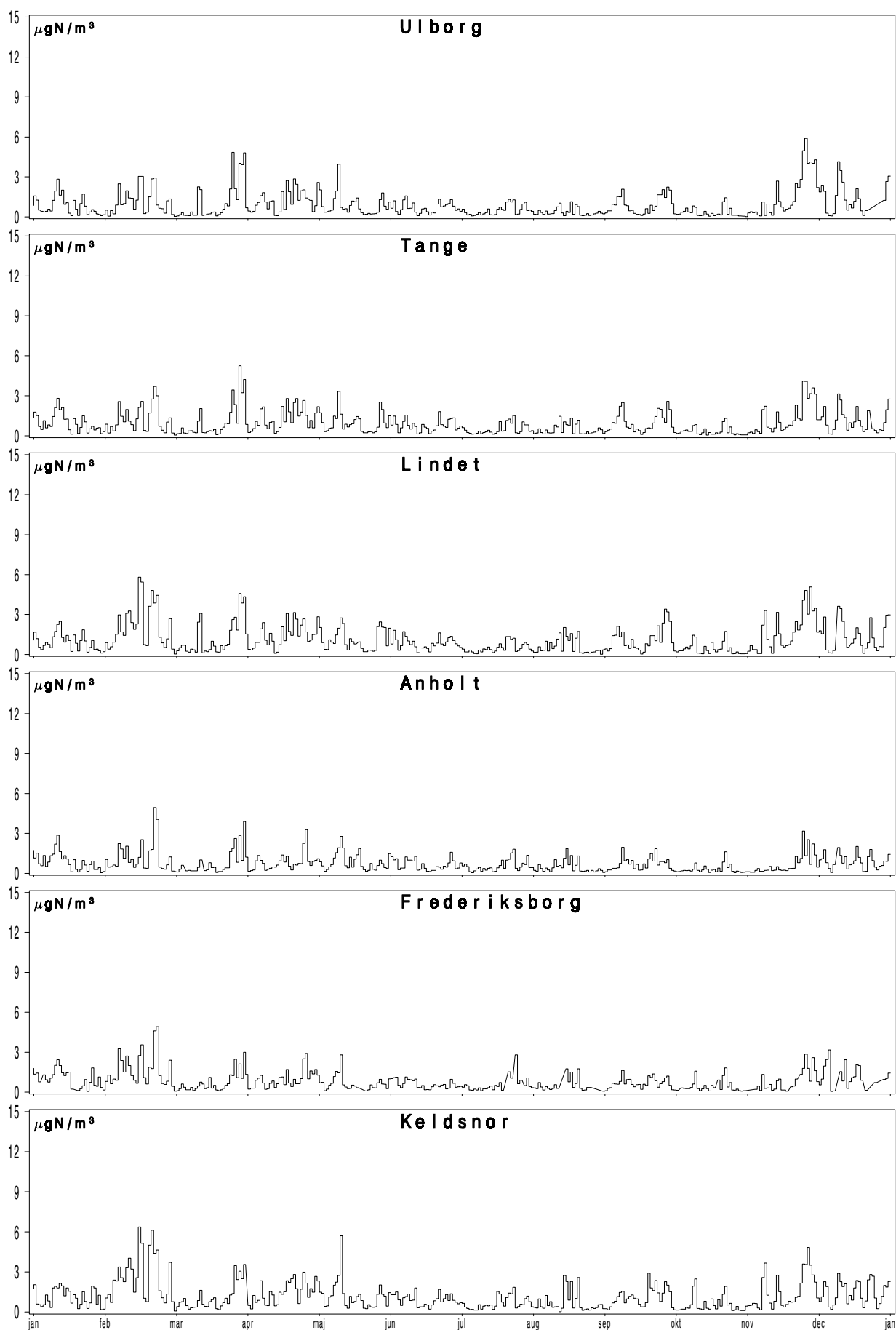
Sæsonvariationer

For sum-nitrat observeres maksimumkoncentrationen i det tidlige forår og et lokalt maksimum i oktober (se Figur 2.12 og 2.13); lignende mønster som observeret for partikulært bundet ammonium. Dette er også forventeligt på basis af det tidslige sammenfald mellem døgnmiddelværdierne (se Figurerne 2.5 og 2.11). Sum-nitrat består hovedsageligt af partikulært nitrat, og sæsonvariationen af luftens indhold af sum-nitrat beror derfor primært på variationen i dannelsen af nitratholdige partikler og langtransport af disse fra Centraleuropa til Danmark.

Dannelse

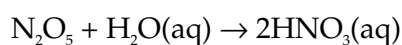
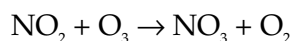
Dannelse af nitratholdige partikler afhænger bl.a. af luftens indhold af salpetersyre, som er kilde til produktion af partikulært nitrat. Salpetersyre (HNO_3) dannes ved reaktion mellem hydroxylradikalet ($\text{HO}\bullet$) og kvælstofdioxid (NO_2), hvorefter der via forskellige kemiske processer kan dannes partikulært nitrat (se fx Ellermann et al. 1996):



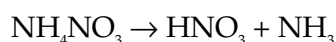


Figur 2.11 Døgnmiddelværdier af sum-nitrat på de seks hovedstationer i 1998.

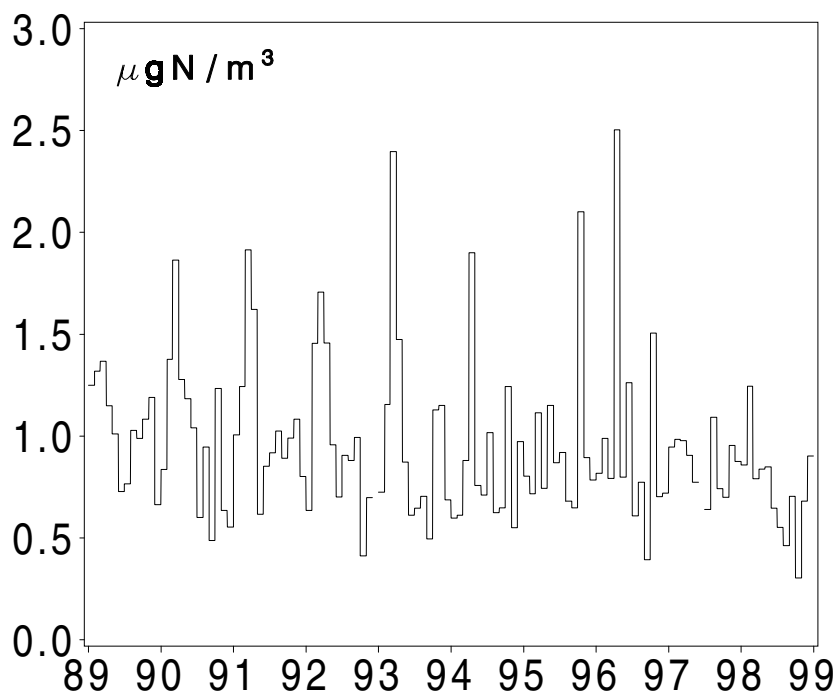
For at dannelsen af salpetersyre kan være høj, kræves tilstedeværelse af væsentlige koncentrationer af både hydroxylradikalet og kvælstofdioxid. Hydroxylradikalet dannes i atmosfæren ved tilstedeværelse af sollys, mens kvælstofdioxid har maksimumkoncentration i vinterhalvåret, primært som følge af emissionerne (se afsnit 2.1.3). En mulig forklaring på sæsonvariationerne er derfor, at dannelsen af salpetersyre er høj i det sene efterår og tidlige forår, mens der endnu er en tilstrækkelig solindstråling og der samtidig er en høj kvælstofdioxidkoncentration. Reaktionen mellem hydroxylradikalet og kvælstofdioxid er den vigtigste kilde til dannelse af salpetersyre i atmosfæren, men det er imidlertid ikke den eneste kilde. Om natten kan salpetersyre også dannes via følgende reaktioner:



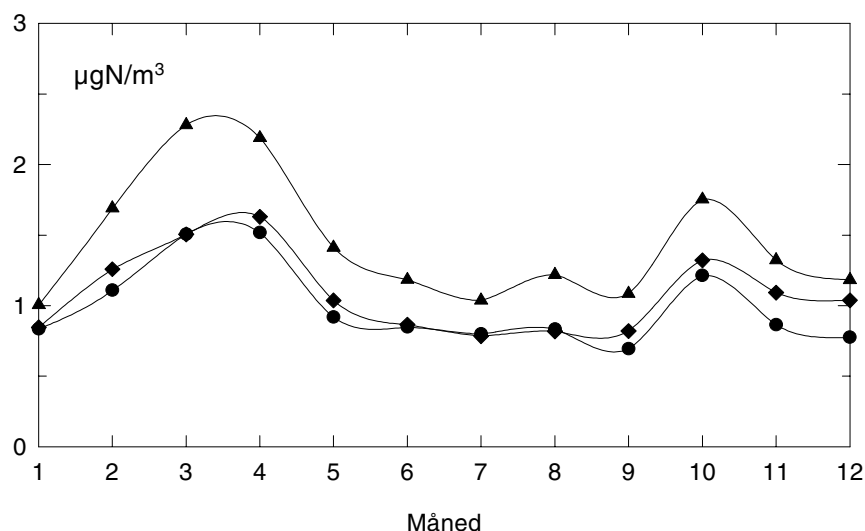
Betegnelsen (aq) henfører til, at vandmolekylerne er på væskeform fx i form af skydråber. Ud over de forskellige kilder til dannelse af salpetersyre og partikulært nitrat spiller depositions- og transportprocesser også en vigtig rolle. En klarlægning af årsagerne bag sæsonvariationerne må derfor inkludere detaljerede modelberegninger. Endelig er fordampning fra nitratholdige partikler en vigtig kilde til HNO_3 fx:



hvor ammoniumnitrat fordampes til salpetersyre og ammoniak i gasfase.



Figur 2.12 Månedsmiddelværdier af sum-nitrat på Anholt fra 1989 til 1998.



Figur 2.13 Gennemsnit af månedsmiddelværdier af sum-nitrat for perioden 1989-1998 beregnet ud fra målinger på Anholt (●), ved Tange (◆) og ved Keldsnor (▲).

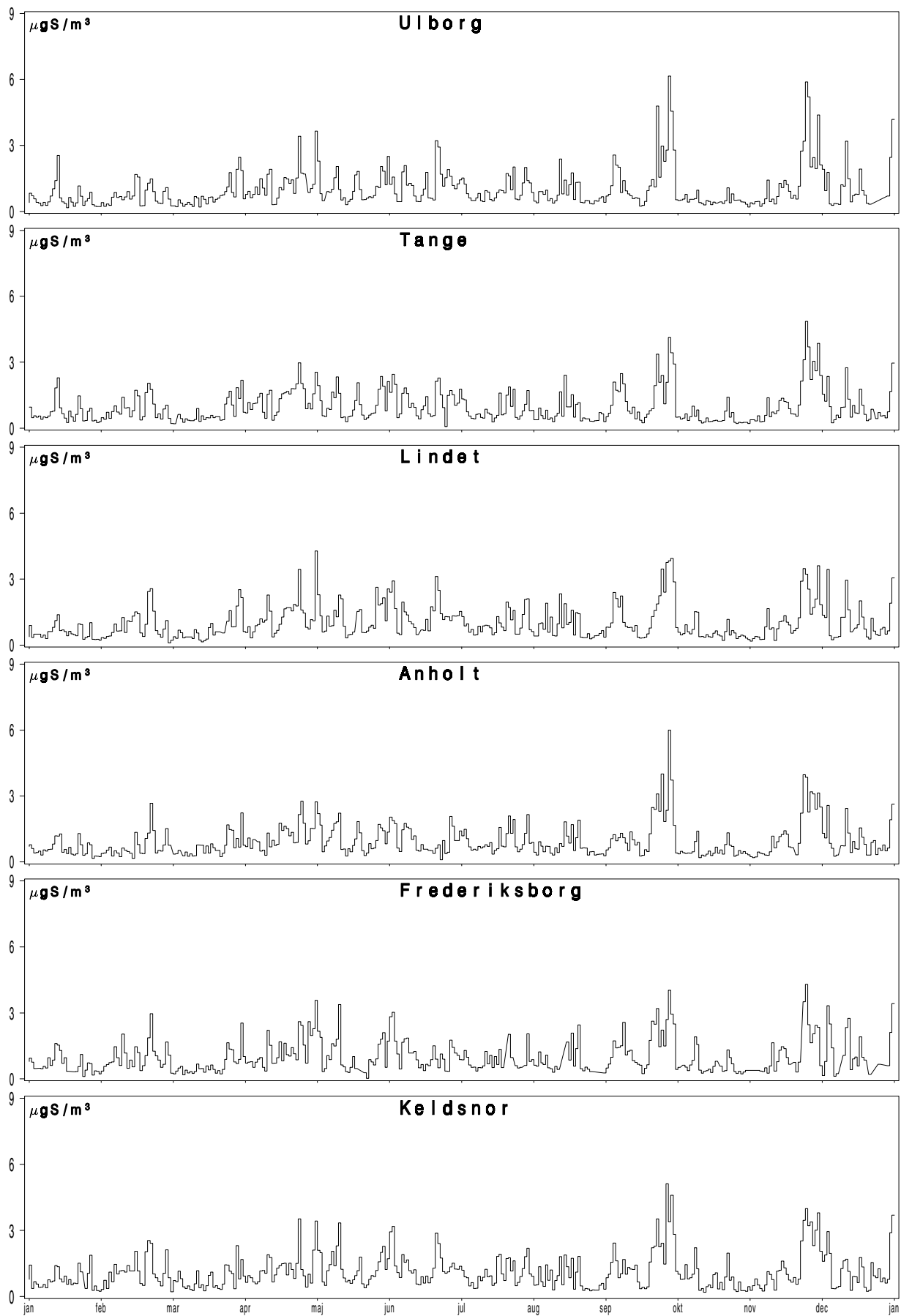
2.1.5 svovldioxid og sulfat

Kilder

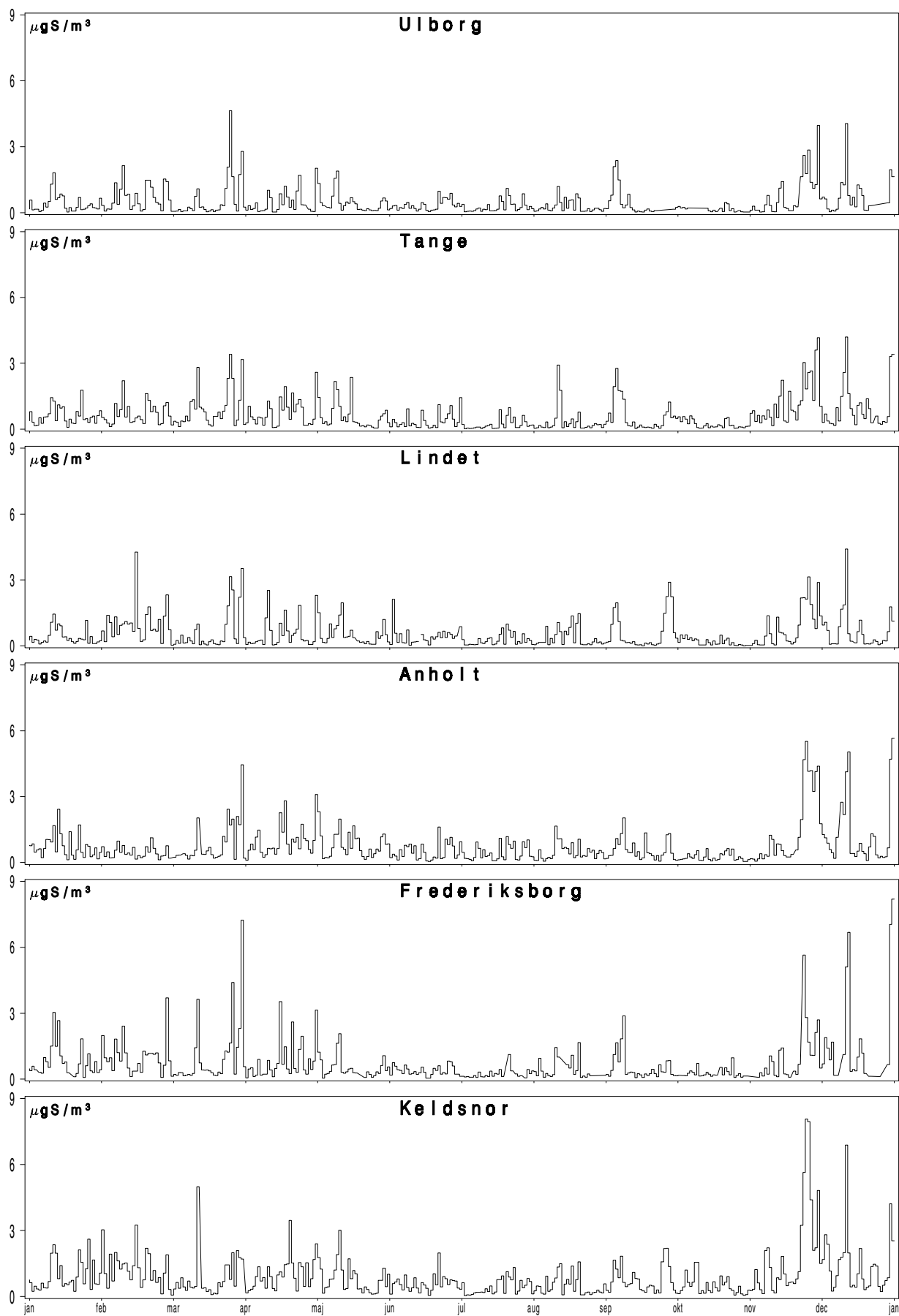
Svovl findes i kul og i nogle typer olie. Under forbrænding af disse frigives svovl til atmosfæren hovedsageligt i form af svovldioxid. I atmosfæren oxideres det til svovlsyre, der hurtigt danner sulfatpartikler eller optages i allerede eksisterende partikler.

Niveauer

Døgnmiddelværdier af svovldioxid og partikulært bundet sulfat er vist i henholdsvis figur 2.14 og 2.15. Der ses klart den samme tidslige variation mellem målestationerne for disse stoffer og der er ikke store variationer i koncentrationsniveauerne, se tabel 2.3. Dette hænger som allerede nævnt sammen med, at koncentrationerne af disse stoffer i Danmark er styret af langtransport fra Centraleuropa til Danmark.

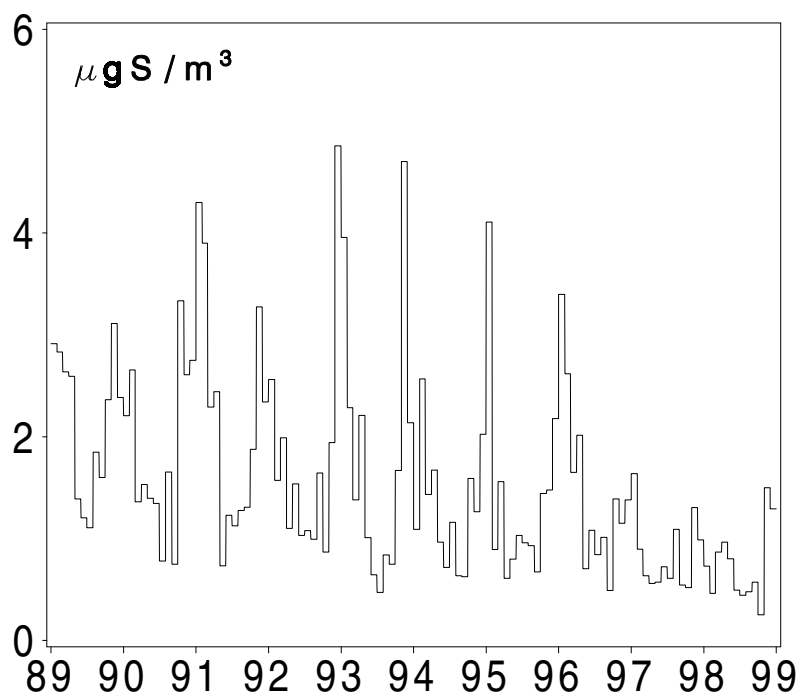


Figur 2.14 Døgnmiddelværdier af svovldioxid på de seks hovedstationer i 1998.

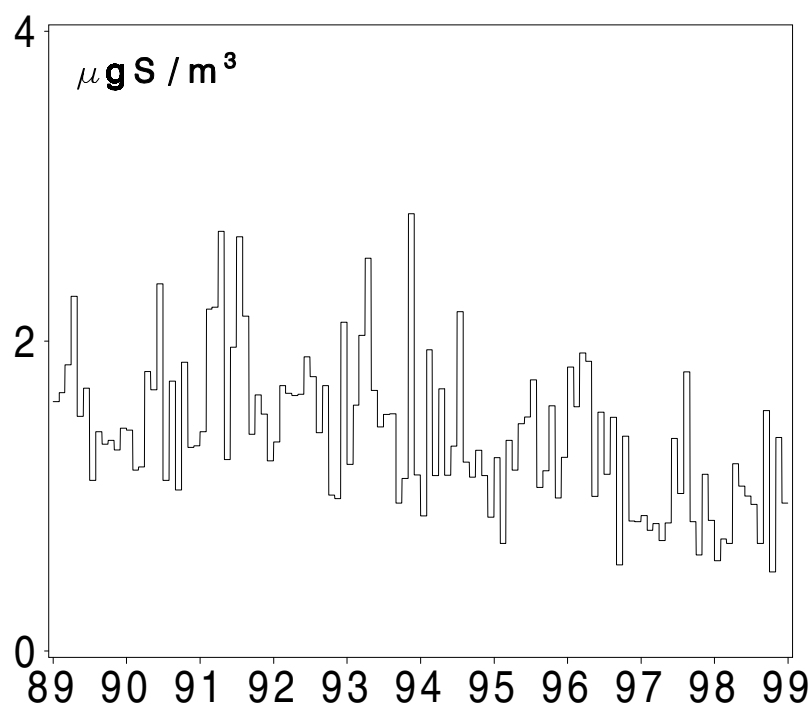


Figur 2.15 Døgnmiddelværdier af sulfat på de seks hovedstationer i 1998.

De højeste koncentrationer af både svovldioxid og sulfat finder man om vinteren og er sammenfaldende med fyringssæsonen, se figur 2.16 og 2.17.



Figur 2.16 Månedsmiddelværdier af svovldioxid på Anholt fra 1989 til 1998.



Figur 2.17 Månedsmiddelværdier af sulfat på Anholt fra 1989 til 1998.

Det fremgår ligeledes af figurene og tabel 2.2, at der et fald i både svovldioxid og sulfat koncentrationerne fra 1989 til 1998, hvilket fal-

der sammen med den generelle nedgang i svovldioxid emissionen i Europa (EMEP Rapport 1998).

Tabel 2.3 98%-fraktil og årsmiddelværdi for døgnmålinger af sulfat og svovl-dioxid på de seks aktive hovedstationer i 1998. Enhederne i tabellen er $\mu\text{g S/m}^3$.

	Sulfat		Svovldioxid	
	98%	Middel	98%	Middel
Ulborg	3,65	1,01	2,37	0,47
Tange	3,05	0,99	3,04	0,63
Keldsnor	3,46	1,13	4,21	0,91
Lindet	3,44	1,03	2,55	0,55
Anholt	3,10	0,94	4,19	0,74
Frederiksborg	3,33	1,01	4,40	0,72

2.1.6 Sammensætning af partikler som funktion af størrelse

I de tidligere afsnit i kapitlet vises resultater fra filterpack-målinger af ammonium og nitrat i partikler. Resultaterne, sammenholdt med modelberegninger, viser at partiklerne bidrager til en stor del af depositionen af kvælstof. Filterpack-målingerne giver imidlertid kun information om den samlede mængde ammonium og nitrat i partikler med en størrelse under ca. 25 μm (afhænger af vindforholdene). Dette giver et rimeligt groft billede af partikeldepositionen i Danmark, idet det vides at

- partiklernes kemiske sammensætning varierer meget med størrelsen af partiklerne,
- partiklernes størrelse og kemiske sammensætning er et resultat af hvordan de er dannet og/eller emitteret,
- partiklernes deposition afhænger af hvor store partiklerne er.

Som supplement til rutinemålingerne i Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram har ATMI i samarbejde med S.C. Pryor (Indiana University, USA) iværksat et forsøg med detaljerede målinger af partikelsammensætningen og størrelsesfordeling i Danmark.

Målingerne fandt sted i sommeren 1998 på målestationen ved Lille Valby, hvor partikelprøver blev opsamlet med en såkaldt MOUDI-impactor (Micro Orifice Uniform Deposition Impactor). I MOUDI-impaktoren opsamles partiklerne på en serie af ti impaktor-plader (dvs. at partiklerne opsamles når de støder ind i en plade), som er konstrueret således, at den første impaktor-plade opsamler de allerstørste partikler, den næste impaktor-plade opsamler de næststørste partikler osv. Herved opnås, at partiklerne bliver fordelt efter størrelse på de ti impaktor-plader. Efter opsamlingen bliver prøverne ekstraheret i en tynd oxalsyreopløsning og analyseret for de vigtigste inorganiske ioner vha. ionchromatografi. Dette inkluderer ammonium, nitrat og sulfat, som er de vigtigste komponenter i forbindelse med NOVA. En mere detaljeret beskrivelse af metoden kan findes i Pryor et al. (1999).

Forløbige resultater fra feltkampagnen illustreres i figur 2.18, hvor døgnmiddeldkoncentrationer fra d. 26/7-98 kl. 8⁴⁵ til d. 27/7-98 kl. 8⁵³ vises. Vejret i det pågældende tidsrum var præget af et højtryk med svag vind og med luftmassen primært stammende fra Østersøen og Nordsøen. Figuren viser luftens indhold af de vigtigste komponenter

afbildet som funktion af den impaktor-plade de er opsamlet på. I tabellen til venstre for figuren angives, hvilke partikelstørrelser, som bliver opsamlet på de forskellige impaktorplader.

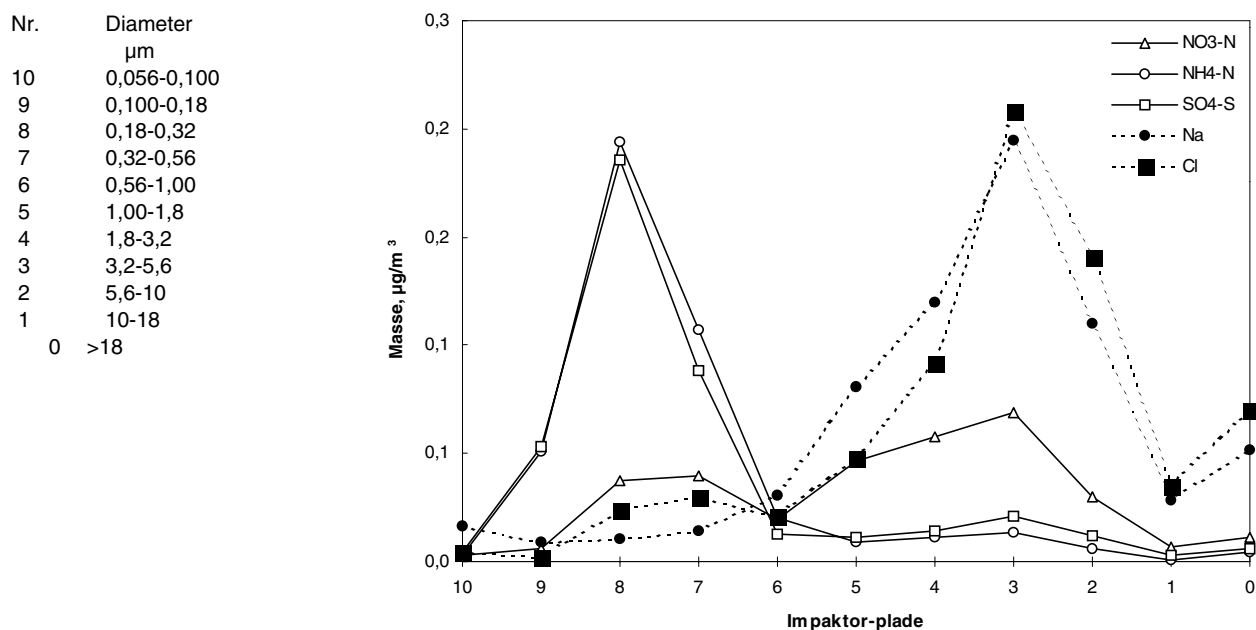


Figure 2.18 Massen af nitrat, ammonium, sulfat, natrium og klorid som funktion af impaktorplade-nummer. Impaktorplade-numrene er afbildet omvendt fordi faldende numre svarer til stigende partikelstørrelse. Størrelsefraktionerne opsamlet på de enkelte impaktorplader er angivet i tabellen til venstre. Diameter refererer til den aerodynamiske diameter af de våde partikler. Grænser er fastsat ud fra 50% "cut points". Bemærk at linierne ikke angiver en interpolation mellem punkterne; linierne er angivet for at hjælpe den visuelle læsning af figuren.

To toppe

Målingerne viser tydeligt, at partiklernes indhold varierer betydeligt med størrelsen af partiklerne. Først og fremmest ses to tydeligt adskilte toppe, hvilket er et generelt fænomen. På basis af de to toppe deles partiklerne op i de grove partikler (ca. 2 - 10 μm) og de fine partikler (ca. 0,06 - 2 μm).

Fine partikler

De fine partikler indeholder primært ammonium og sulfat, faktisk indeholder denne fraktion langt hoveddelen af luftens indhold af partikulært ammonium og sulfat. Partiklerne dannes i luften via oxidation af svovldioxid til sulfat, hvorved der dannes sure partikler. Disse partikler reagerer herefter med luftens indhold af ammoniak, hvorved der dannes ammoniumbisulfat og ammoniumsulfat, se tidligere afsnit. I det viste eksempel er forholdet mellem antallet af ammonium og sulfat molekyler større end to, hvilket viser at sulfat er "mættet" med ammonium. Den resterende ammonium modsvares af nitrat, stammende fra optag af salpetersyre. De fine partikler stammer hovedsageligt fra udledning af svovldioxid, kvælstofdioxid fra forbrændingsprocesser og af ammoniak fra landbruget.

Grove partikler

En stor del af de grove partikler stammer fra mekanisk påvirkning af naturen dvs. havsprøjt, jordpartikler m.m. I det viste eksempel består de grove partikler hovedsageligt af natrium og klorid stammende fra havet. De grove partikler indeholder også en del nitrat. Denne stammer fra de kemiske og fysiske processer i atmosfæren, som fører til dannelse af natriumnitrat og ammoniumnitrat.

Deposition af kvælstof

Som illustreret med disse måleresultater ses, at ammonium og nitrat ikke findes i de samme partikelfraktioner; ammonium har hovedvægten liggende i størrelsesområdet fra ca. 0,2-0,6 μm , mens nitrat er mere jævnt fordelt i størrelsesområdet fra ca. 0,2-10 μm . Dette har stor betydning for beregning af depositionen af partiklerne, idet den afhænger meget af størrelsen af de partikler som kvælstof er bundet til.

Beregninger

Ved beregningerne af tørdeposition i næste afsnit og i kapitel 3 anvendes en forsimpning af beregning af depositionen af partikler, idet det er antaget at partiklerne har samme størrelse; 0,8 μm . Årsagen til denne forsimpning har dels været begrænsninger i computerkapacitet og dels manglende målinger af partiklernes kemiske indhold fordelt efter størrelse. Med den seneste udvikling i computer teknologi er det planen at forbedre parametriseringen af partikeldepositionen ved at inkludere flere størrelseskategorier af partikler. Samtidig hermed iværksættes flere feltkampagner for at få et repræsentativt billede af de faktiske partikelfordelinger

2.2 Tørdeposition

Tørdepositionsmodul

Måling af tørdeposition med de i dag kendte målemetoder er vanskeligt og ressourcekrævende. Derfor er det for nuværende ikke muligt at bestemme tørdepositionen af kvælstofforbindelserne eksperimentelt i forbindelse med Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram. Tørdepositionen af kvælstofforbindelserne beregnes derfor vha. ACDEP-modellens tørdepositionsmodul (se fx Ellermann et al. 1996, eller en mere teknisk beskrivelse i Asman et al. 1994 eller Hertel et al 1995). Ved disse beregninger anvendes de målte døgnmiddelværdier af luftens indhold af kvælstof- og svovlforbindelser. Desuden anvendes meteorologiske data fra en mast på Sprogø (stillet til rådighed af A/S Storebæltsforbindelsen via S. Larsen, Afd. for Vindenergi og Atmosfærefysik, Risø) til beregningerne. Dette adskiller disse beregninger fra de i Kapitel 3 præsenterede modelberegninger, hvor udgangspunktet er beregninger af transport og kemisk omdannelse på baggrund af emissionsopgørelser og simulering af de fysiske og kemiske processer i atmosfæren.

Tidligere beregninger

Frohn et al. 1998 præsenterede også tørdepositionsberegninger. Specielt beregningerne af tørdepositionen af kvælstofdioxid var behæftet med stor usikkerhed, dels fordi døgnmiddelværdier blev anvendt i stedet for halvtimesværdier, og dels fordi depositionshastigheden var antaget konstant over hele året. Specielt den sidste antagelse medførte alt for høje depositionsmængder, da det er kendt at kvælstofdioxid hovedsagligt deponerer til vegetation gennem planters stomata åbninger og at depositionen til andre overflader er lille.

Antagelser for kvælstofdioxid

Ved de nuværende beregninger er depositionshastigheden for kvælstofdioxid derfor sat til at være meget lav i vinterhalvåret (oktober til og med februar), hvilket giver en lav deposition i perioden, hvor planterne ikke er aktive. På linie med sidste års beregninger varieres overflademodstanden også over døgnet. Således er depositionsha-

stigheden lavest om natten, hvor stomata åbningerne hovedsageligt er lukkede.

Vurdering af høj tidsopløsning og årstidsvariation

For at vurdere effekten af den højere tidsopløsning blev beregninger af tørdeposition til Ulborg udført både med døgn- og halvtimesmiddelverdier. Det viste sig, at depositionen kun blev 2-5 procent lavere ved anvendelse af højere tidsopløsning. Grunden til denne lille forskel kan være, at variation af NO₂ koncentrationen og depositions-hastigheden er nogenlunde symmetrisk i løbet af døgnet, så forskellene bliver midlet ud. Indførslen af en årstidsvariation i depositions-hastighed for kvælstofdioxid gav resultater, der er ca. en faktor 3 lavere end uden en årstidsvariation.

2.2.1 Tørdeposition til Kattegat

Månedlig tørdeposition

Tabel 2.4 viser den månedlige tørdeposition i 1998 og den årlige tørdeposition på Anholt fordelt på de forskellige kvælstofforbindelser. Beregningerne er foretaget med depositions-hastigheder, der repræsenterer havområder. Modelberegninger har vist, at koncentrationerne målt på Anholt er repræsentative for en stor del af Kattegat; det er derfor antaget, at det også gælder for den i Tabel 2.4 viste tørdeposition.

Tabel 2.4 Den månedlige tørdeposition af ammoniak, ammonium, sum-nitrat og den samlede kvælstofdeposition til Kattegat i 1998. Beregningerne er foretaget på basis af målingerne på målestationen på Anholt. Kvælstofdioxiddepositionen er ikke medtaget, da den er forsvindende lille over vand. Enhed kg N/km².

	Ammoniak	Ammonium	Sum-nitrat	Tørdeposition
Januar	1,0	1,5	1,2	3,7
Februar	2,7	2,6	1,6	6,9
Marts	5,7	1,5	1,1	8,3
April	2,3	1,9	1,1	5,4
Maj	3,4	1,5	1,1	6,0
Juni	2,2	1,2	0,9	4,3
Juli	4,1	1,0	0,8	5,8
August	4,7	0,8	0,6	6,2
September	3,1	1,8	0,9	5,8
Oktober	3,6	0,7	0,5	4,8
November	0,6	1,6	0,9	3,1
December	1,4	1,9	1,3	4,6
Sum	34,8	18,0	12,0	64,9

Tørdeposition af kvælstof

Den årlige tørdeposition på Anholt er beregnet til 65 kg N/(km² år) i 1998; dette svarer til 14% af den samlede kvælstofdeposition på Anholt (se afsnit 2.4). Ammoniak og partikulært ammonium bidrager tilsammen med 82% og sum-nitrat med 18% af tørdepositionen.

2.2.2 Tørdeposition ved Ulborg

Tørdeposition over land

Over land er tørdepositionen betydeligt større end over hav, dels fordi ruheden er større her, dels fordi kvælstofdioxid har en betydelig deposition her, og endelig fordi bidraget fra lokale ammoniakilder også er stort. I Tabel 2.5 er vist de månedlige tørdepositions-beregninger baseret på koncentrationsmålingerne ved Ulborg. Tørde-

positionen er ved Ulborg beregnet til 549 kg N/km², og det er 8 gange større end til Kattegat.

Tabel 2.5 Den månedlige tørdeposition af ammoniak, ammonium, kvælstofdioxid, sum-nitrat og den samlede kvælstof tørdeposition ved Ulborg i 1998. Enhed kg N/km².

	Ammoniak	Ammonium	Kvælstofdioxid	Sum-nitrat	Tørdeposition
Januar	11,4	3,8	1,4	2,6	19,2
Februar	6,7	5,2	1,0	3,4	16,3
Marts	31,8	5,0	1,7	3,6	42,1
April	36,9	7,5	24,5	3,9	72,8
Maj	63,2	4,7	19,0	2,8	89,7
Juni	16,1	3,9	13,5	2,2	35,7
Juli	10,2	2,6	9,0	1,6	23,4
August	19,8	1,9	10,7	1,1	33,5
September	32,6	6,1	17,8	2,7	59,2
Oktober	25,1	1,6	0,5	1,1	28,3
November	20,5	10,7	2,3	5,5	39,0
December	12,7	7,7	1,8	4,7	26,9
Sum	287,0	60,7	103,2	35,2	486,1

Fordeling

Ammoniak og ammonium bidrager tilsammen med 63% af tørdepositionen af kvælstof ved Ulborg og kvælstofdioxid og sum-nitrat bidrager tilsammen med de resterende 37% af kvælstofbelastningen.

2.3 Våddeposition

Måling af våddeposition

Våddeposition af kvælstofforbindelser er i 1998 målt på seks aktive hovedstationer, på nedbørsstationen ved Pedersker og på den eksperimentelle station ved Lille Valby. Den geografiske placering af målestationerne og landskabstyperne omkring målestationerne fremgår af Figur 1.1 og Tabel 1.1. Våddeposition af kvælstof bestemmes vha. bulkopsamlere, hvor nedbøren opsamles på halvmånedsbasis og efterfølgende analyseres for bl.a. indholdet af nitrat og ammonium (se Ellermann et al. 1996). I Tabel 2.6 angives den månedlige våddeposition af kvælstof, og i Tabel 2.7 angives den totale årlige våddeposition af kvælstof samt bidraget til våddeposition fra ammonium og nitrat. I Tabel 2.7 er også vist de årlige nedbørsmængder og våddepositionen af sulfat.

Estimering af manglende værdier

Det kan ofte være vanskeligt at opnå en fuldstændig tidsserie af måling af våddeposition ved hjælp af bulkopsamlere. Et af de største problemer er uønsket forurening af nedbørsprøverne med fugleklatter, insekter m.m., hvilket fx har været årsagen til de mangelfulde våddepositionsdata for Pedersker i maj 1997 og tilsvarende i august for Ulborg. Uregelmæssig skiftning af nedbørsopsamlere kan desværre også være et problem. I de tilfælde, hvor det er fundet fagligt forsvarligt, er de manglende værdier udfyldt ved skøn. I 1998 har der ikke været sådanne problemer. I det følgende gives der dog de retningslinier der er anvendt for estimering af manglende værdier for tidligere år.

Kriterier

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.

Hvis den ene halvmånedsværdi mangler, estimeres den månedlige våddeposition ud fra den månedlige nedbørsmængde og ud fra koncentrationen i den foregående halvmånedsværdi.

Tabel 2.6 Den månedlige våddeposition i 1998 af kvælstof på de 6 stationer, hvor der måles nedbør. Enhederne er kg N/km².

	Lindet	Tange	Keldsnor	Ulborg	Anholt	Frederiksborg	Lille Valby	Pedersker
Januar	80,0	59,3	50,9	42,9	53,5	38,6	46,5	50,3
Februar	125,4	49,8	39,2	77,8	45,3	100,3	52,6	83,9
Marts	65,5	35,7	46,4	49,9	50,9	47,6	51,7	65,3
April	176,5	43,8	111,6	76,5	96,1	98,1	89,7	87,2
Maj	66,8	76,8	71,2	38,0	45,9	43,1	35,0	55,9
Juni	99,2	20,3	121,8	45,2	111,4	100,3	65,2	104,7
Juli	75,3	181,8	118,9	64,8	44,9	78,3	107,8	14,7
August	68,3	56,5	55,1	48,0	58,4	72,1	73,7	112,9
September	114,6	94,3	31,0	54,4	52,1	36,6	41,3	80,5
Oktober	172,3	64,3	56,9	83,9	68,9	76,2	66,0	48,4
November	64,6	87,8	98,2	33,5	69,2	66,1	72,2	122,0
December	85,9	80,3	49,8	51,3	78,3	50,3	30,4	50,0
Årligt	1194,4	850,7	851,0	666,2	774,9	807,6	732,1	875,8

Geografisk og tidslig variation

Der observeres store forskelle i mængden af våddeponeret kvælstof og sulfat fra målestation til målestation. Dette gælder navnlig, når der er tale om månedlig våddeposition (se Tabellerne 2.6 og 2.7), idet nedbørsmængden er den væsentligste faktor for bestemmelse af våddepositions-mængden. Nedbøren varierer kraftigt både tidsligt og geografisk. Det generelle billede er, at jo mere nedbør, der falder, jo større er våddepositions-mængden. Der er dog ikke direkte proportionalitet mellem nedbørsmængden og våddepositions-mængden, da sidstnævnte også afhænger af, hvor meget kvælstof og sulfat, der bliver optaget i sky- og regndråberne (hvor optaget i skydråber dog er den vigtigste proces). Optagelsen af kvælstof og svovl er dels bestemt af gasfasens indhold af ammoniak, salpetersyre, kvælstof- og svovldioxid og partikelbundet ammonium, nitrat og sulfat, dels af intensiteten og varigheden af nedbøren. For de stærkt vandopløselige kemiske forbindelser (fx salpetersyre og ammoniak) observeres typisk højest våddeposition i begyndelsen af en nedbørsepisode, hvorefter våddepositions-mængden aftager efterhånden som luften "renses" for de pågældende kemiske forbindelser (Asman og Jensen, 1994).

Niveauer

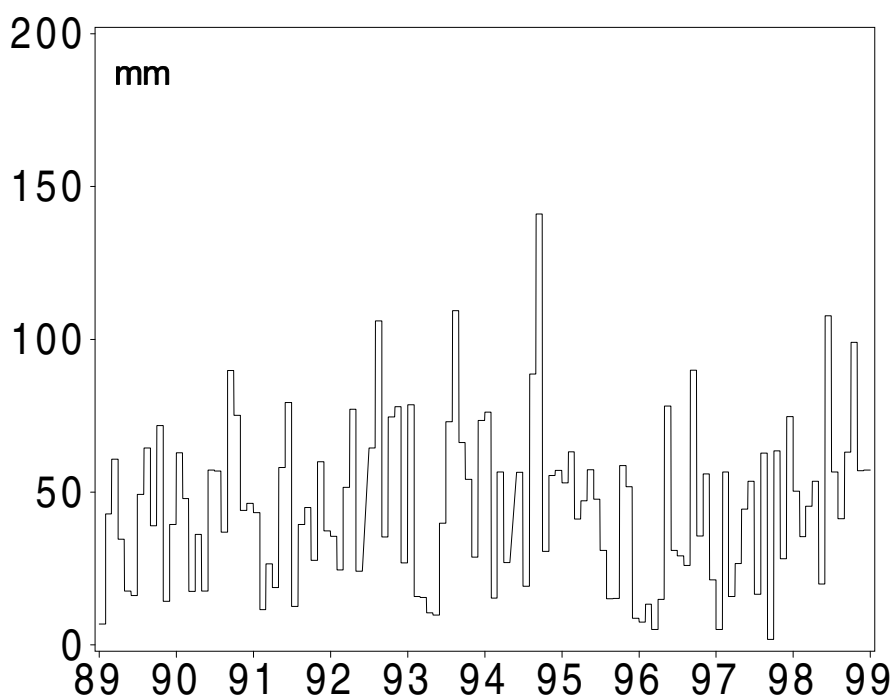
Våddepositionen er stort set ligeligt fordelt mellem ammonium og nitrat (se Tabel 2.7). Endvidere er våddepositionen af ammonium lavere på målestationerne ved kysten end på målestationerne placeret inde i landet. For Anholt, Keldsnor og Pedersker måles en våddeposition af ammonium på 310 til 485 kg N/km², mens der på stationerne Frederiksborg, Lindet, Ulborg og Lille Valby måles 310 til 649 kg N/km². Årsagen er formentlig, dels at stationerne ved kysten udsættes for mindre nedbør, dels at kyststationerne ikke påvirkes af de lokale landbrug i samme grad som landstationerne. Samme mønster observeres ikke for våddepositionen af nitrat, der i 1998 ligger på 315 til 545 kg N/km².

Tabel 2.7 Årlig våddeposition i 1998 af ammonium, nitrat og sulfat på de 6 stationer, hvor der måles nedbør. Endvidere angives den totale mængde våddeponeret kvælstof og den årlige nedbørsmængde.

	Ammonium	Nitrat	Totalmængde kvælstof	Sulfat	Nedbør
	kg N/km ²	kg N/km ²	kg N/km ²	kg S/km ²	mm
Anholt	310	465	775	656	686
Frederiksborg	394	414	808	498	912
Keldsnor	485	366	851	510	605
Lindet	649	545	1194	826	1044
Lille Valby	385	347	732	418	549
Pedersker	467	407	874	513	735
Tange	536	315	851	549	720
Ulborg	310	356	666	650	997

Sæsonvariation

Mængden af nedbør på en given lokalitet udviser ingen udpræget sæsonvariation (se Figur 2.19), og da nedbørsmængden er den væsentligste faktor for våddepositions-mængden, observeres heller ingen sæsonvariation for ammonium, nitrat og sulfat (se Figurerne 2.20, 2.21 og 2.22). Til gengæld ses et tidsligt sammenfald mellem nedbørsmængden og våddepositionen af ammonium og nitrat.

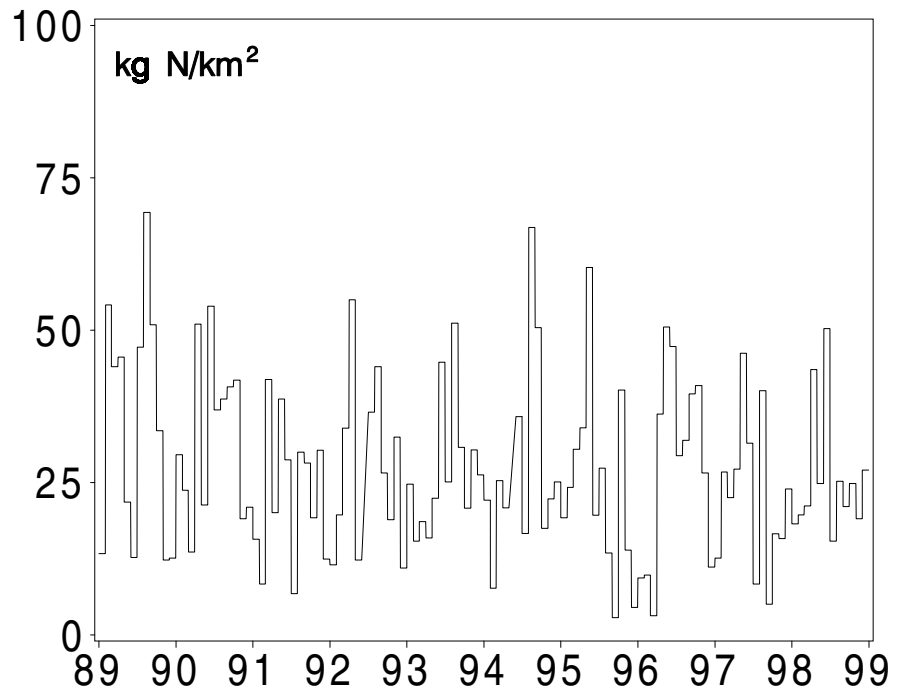


Figur 2.19 Månedlig nedbørsmængde på Anholt i perioden 1989 til 1998.

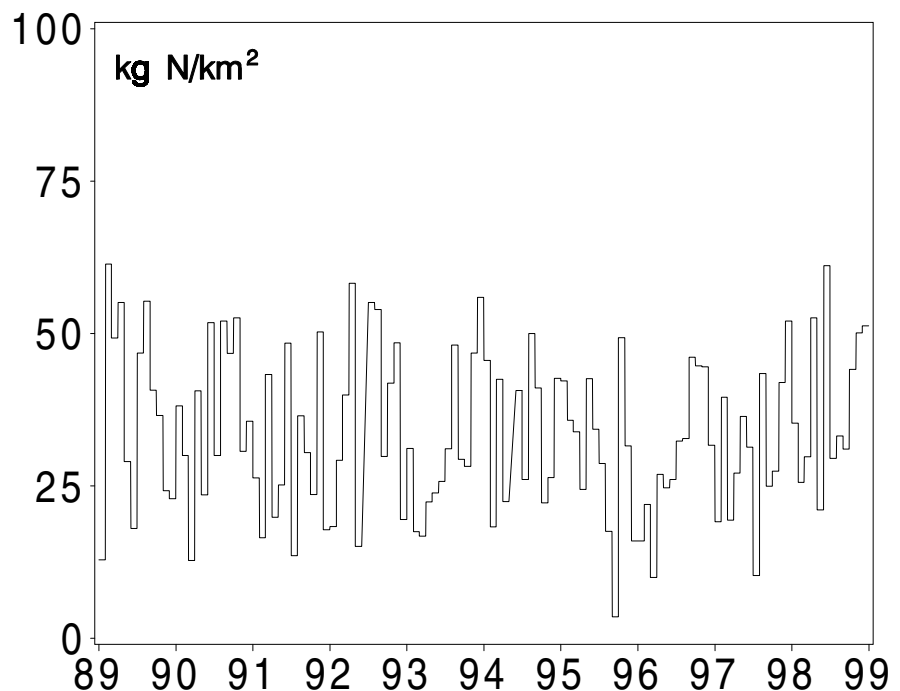
Udvikling i våddeposition

Nedbørsmængdens indflydelse på våddepositionen fremgår ligeledes af den tidlige udvikling i den årlige våddeposition af ammonium, nitrat og sulfat. Af Figur 2.22 ses, at ændringerne i den årlige våddeposition i nogen grad følger mønsteret for ændringerne i den årlige nedbørsmængde. En lang række andre faktorer spiller dog, som allerede nævnt, også en vigtig rolle. For perioden 1989-1998 observeres en signifikant faldende våddeposition ved Tange og Keldsnor af såvel ammonium som nitrat. På Anholt er der intet fald: dette skyldes en udsædvanlig stor nedbørsmængde i 1998. De generelt faldende våddepositions-mængder hænger formentlig sammen med

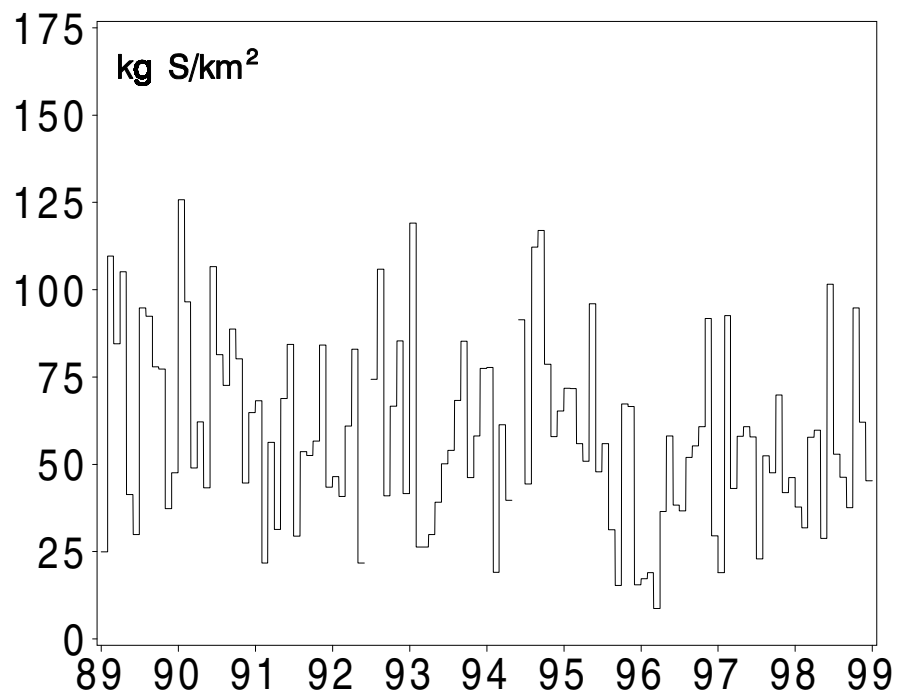
aftagende emissioner af kvælstof og svovl i Europa (se afsnit 2.1). Denne konklusion skal dog tages med forbehold for kvælstof, fordi variationerne fra et år til det næste kan være af samme størrelsesorden som de observerede ændringer igennem hele perioden fra 1989-1998 og at processerne fra emission til våddeposition ikke er tilstrækkelig godt beskrevet kvantitativt.



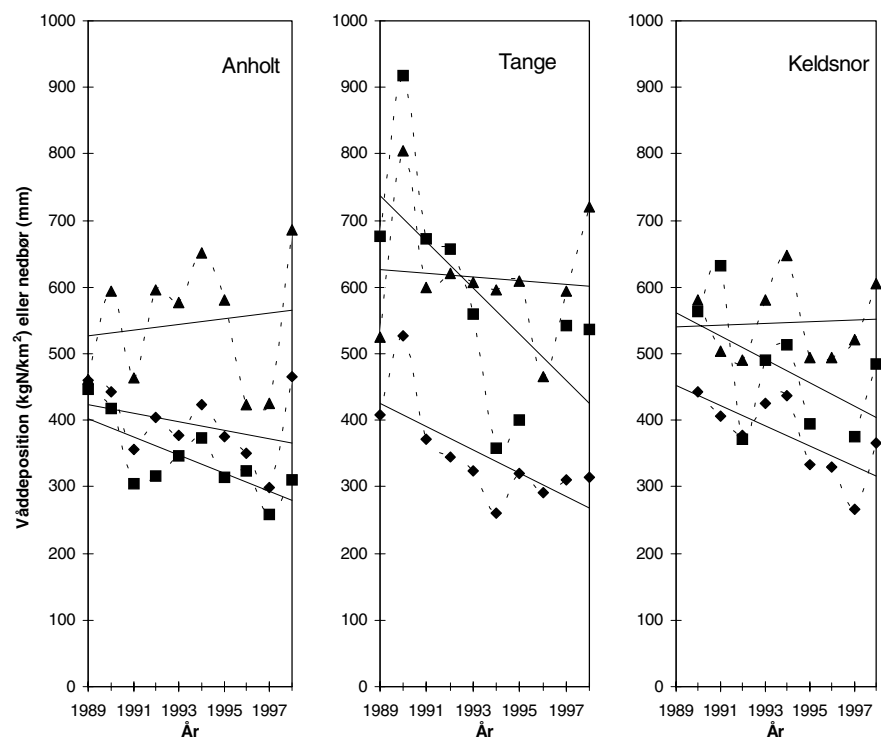
Figur 2.20 Månedlig våddeposition af ammonium på Anholt i perioden 1989 til 1998.



Figur 2.21 Månedlig våddeposition af nitrat på Anholt i perioden 1989 til 1998.



Figur 2.22 Månedlig våddeposition af sulfat på Anholt i perioden 1989 til 1998.



Figur 2.23 Den årlige våddeposition af ammonium (■) og nitrat (♦) og den årlige nedbørsmængde (▲) på målestationerne på Anholt, ved Tange og ved Keldsnor i perioden 1989-1997.

2.4 Samlet kvælstofdeposition

Beregninger er ikke valideret

På basis af målte våddeposition og den estimerede tørdeposition kan den samlede kvælstofdeposition beregnes. Det er igen vigtigt at pointere, at tørdepositions-beregningerne ikke er valideret mod målinger og derfor er behæftet med stor usikkerhed.

Deposition til havområder og til landområder

Tabel 2.8 viser den samlede kvælstof deposition baseret på målingerne på Anholt og ved Ulborg. I tørdepositions-beregningerne er der regnet med havoverflade på Anholt og landoverflade ved Ulborg. Resultaterne repræsenterer derfor den atmosfæriske kvælstofbelastning til et havområde (dvs. Kattegat) og til et landområde.

Tabel 2.8 Samlede kvælstofdepositioner (kg N/km²) til en hav- og en land-overflade i 1998. Depositionerne er fremkommet ud fra målt våddeposition og beregnet tørdeposition. Sidstnævnte baseret på målinger fra målestationerne hhv. på Anholt og ved Ulborg og beregnet tørdeposition for hhv. hav- og landoverflader.

	Anholt	Ulborg
Januar	57,2	62,1
Februar	52,2	94,1
Marts	59,2	92,0
April	101,5	149,3
Maj	51,9	127,7
Juni	115,7	80,9
Juli	50,7	88,2
August	64,6	81,5
September	57,9	113,6
Oktober	73,7	112,2
November	72,3	72,5
December	82,9	78,2
Årligt	840	1152

Større deposition over land

Der ses en næsten 45% højere kvælstofbelastning over land end over hav. Dette skyldes flere forskellige faktorer, dels en generelt større nedbørsmængde over land, dels at tørdepositionshastigheden generelt er større over land og endelig, at koncentrationen af ammoniak generelt er højere over land pga. af lokale kilder.

Kilder

Ammoniak og ammonium kommer hovedsageligt fra landbrug, hvorimod resten (kvælstofdioxid og sum-nitrat) kommer fra forbrændingsprocesser (primært fossilt brændstof). På basis af denne viden er det muligt at opgøre, hvor meget kilderne bidrager med. Ved at sammenholde Tabel 2.5 og Tabel 2.76 fremgår det, at 43 % af kvælstofdepositionen til Kattegat stammer fra landbrug og 57% fra afbrænding af fossilt brændstof. Tilsvarende viser resultaterne, at ved Ulborg stammer 57 % af kvælstofdepositionen fra landbrugskilder og 43 % fra afbrænding af fossilt brændstof.

3 Modelresultater

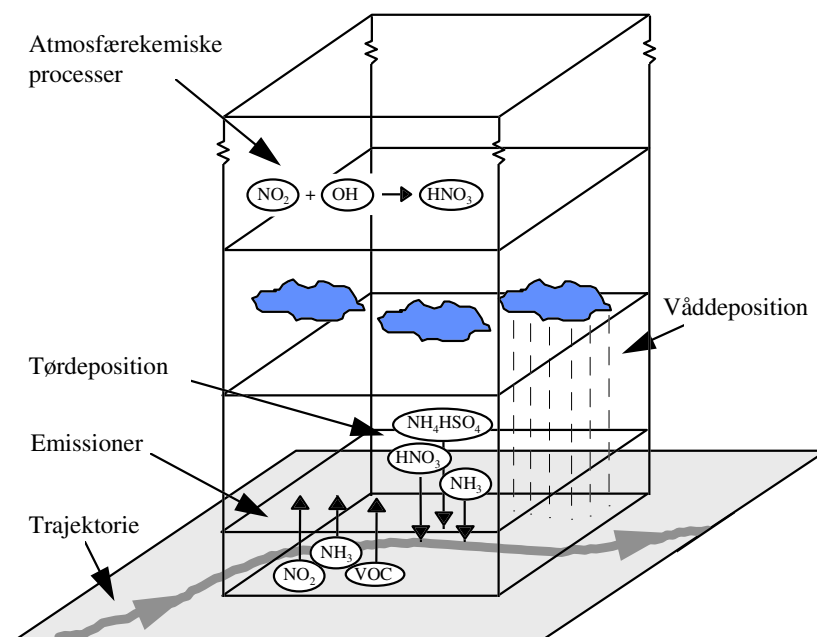
I dette kapitel præsenteres og diskuteres modelberegninger af luftkoncentrationer og depositioner af kvælstofforbindelser til de Indre Danske Farvande. Ligesom de fire foregående år, er beregningerne foretaget med ACDEP-modellen (Atmospheric Chemistry and Deposition) (Hertel et al. 1995), som er en transport-kemi model, der dækker hele Europa. Modellens opbygning og den anvendte beregningsprocedure er beskrevet på dansk i Ellermann et al. (1996). Beregningsproceduren blev imidlertid ændret noget i forbindelse med beregningerne for 1997. I det foreliggende kapitel gives en kortfattet gennemgang af modellen samt en beskrivelse af ændringer siden beregningerne for 1996. I Skov et al. (1996) blev der præsenteret resultater af beregninger for 1989 til 1995, Ellermann et al. (1997) indeholdt resultater for 1996, Frohn et al. (1998) resultater for 1997, og i den foreliggende rapport præsenteres primært resultater for 1998. Begyndelseskoncentrationer til ACDEP fås fra DEM (Danish Eulerian Model), som ligeledes er udviklet på DMU. Fremgangsmåden er ændret en anelse i forhold til Frohn et al. (1997). Test af modellen efter denne korrektion er ikke præsenteret i rapporten, men vil senere blive præsenteret i en international artikel.

Resultaterne omfatter beregnede koncentrationer og depositioner for hovedfarvandene samt danske fjorde, vige og bugter; i alt godt 200 farvandsområder. Endvidere præsenteres beregnede depositioner til danske landoverflader.

3.1 Modelbeskrivelse

Trajektoriemodel

ACDEP er en trajektoriemodel, som beregner koncentrationer og depositioner af forskellige kemiske forbindelser på baggrund af fire døgns transport af luftpakker frem til et net af receptorpunkter. Nettet af receptorpunkter repræsenterer det område, hvortil koncentrationer og depositioner af de kemiske forbindelser ønskes beregnet. Transportvejen, en såkaldt trajektorie, beregnes baglæns ud fra vindhastighed og vindretning; dvs. fra et givet receptorpunkt og et givet ankomsttidspunkt regnes bagud til startpunktet fire døgn tidligere. Der tildeles begyndelseskoncentrationer til de forskellige stoffer i luftpakkerne, og herefter transporteres luftpakkerne forlæns fra startpunktet frem til receptorpunktet via den beregnede trajektorie. Under transporten modtager luftpakken emissioner fra de kilder, som passeres, og de kemiske forbindelser omdannes via kemiske reaktioner, spredes i vertikal retning, og fjernes fra luftpakken ved tør- og våddeposition. En principsskitse af modellens opbygning er vist i Figur 3.1. Modellen har en vertikal udstrækning fra jordoverfladen og op til 2 km's højde, og den er inddelt i 10 vertikale lag.



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

Kemiske forbindelser

De kemiske forbindelser i modellen er beskrevet ved den såkaldte Carbon-Bond Mechanism IV (CBM-IV), som omfatter 37 stoffer og ca. 80 reaktioner. CBM-IV skemaet (Gery et al. 1989) er primært udviklet til modellering af forureningsepisoder med ozon (O_3), men indeholder samtidig en relativt detaljeret beskrivelse af kvælstofkemien. Princippet i CBM-IV er, at man inden for kulbrinterne lader en enkelt modelforbindelse repræsentere en gruppe af stoffer eller en reaktiv kemisk gruppe indeholdt i forskellige stoffer. Fordelen ved denne fremgangsmåde er naturligvis, at der spares beregningstid ved at begrænse antallet af kemiske forbindelser og reaktioner i modellen. Da CBM-IV oprindeligt ikke omfatter ammonium og ammoniak, er disse tilføjet til mekanismen.

Således er kvælstofforbindelserne i modellen repræsenteret ved ammoniak (NH_3), ammoniumnitrat (NH_4NO_3), ammoniumbisulfat (NH_4HSO_4), ammoniumsulfat ($(NH_4)_2SO_4$), kvælstofdioxid (NO_2), kvælstofmonoxid (NO), salpetersyre (HNO_3), nitratradikalet (NO_3), dinitrogenpentoxid (N_2O_5), salpetersyring (HNO_2), peroxyalpersyre ($HOONO$), PAN (peroxyacetylnitrat ($CH_3COO_2NO_2$)), andre organiske nitrater end PAN, samt uorganiske nitrater forskellige fra ammoniumnitrat.

Partikulært bundne forbindelser

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

Tør- og våddeposition

Kemiske forbindelser fjernes fra modelsøjlen ved kemisk omdannelse, tørdeposition eller våddeposition. Våddepositionen omfatter både "in-cloud scavenging" (optag i skydråber) og "below-cloud scavenging" (optag i regndråber). Ved beregning af tørdeposition af partikulært bundet materiale antages det, at alt materiale er bundet til partikler med en diameter på 0,8 µm.

3.2 Beregningsprocedure

Meteorologiske data

Til beregningerne er der anvendt meteorologiske data fra EMEP MSC-W (European Monitoring and Evaluation Programme, Meteorological Synthesizing Centre - West) ved Det Norske Meteorologiske Institut (DNMI); disse data er givet på 150 km x 150 km gitterfelter som dækker størstedelen af Europa. De meteorologiske data er venligst stillet til rådighed af Helge Styve, Hilde Sandnes og Egil Støren, DNMI. De meteorologiske data er fra EMEP's side leveret i et komprimeret format. Alligevel er der for de 10 år, for hvilke der nu er foretaget beregninger i forbindelse med overvågningsprogrammet, tale om en datamængde på næsten 1 Gb meteorologiske data.

Nedbørsdata

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

Begyndelseskonzentrationer

I de tidligere beregninger med ACDEP anvendtes faste begyndelseskonzentrationer bestemt ved analyser af beregninger sammenlignet med måledata (Asman et al. 1994; Hertel et al. 1995). I beregningerne for 1997 blev denne procedure ændret; begyndelseskonzentrationerne er nu fundet ved interpolation af månedsmiddelkonzentrationer beregnet med DMU's Eulerske model DEM (Danish Eulerian Model) (Zlatev et al. 1992). DEM dækker hele EMEP-området, og beregnede månedsmiddelkonzentrationer foreligger for hele perioden 1989 til 1998 (se bl.a. Bastrup-Birk et al. 1997 og Skjøth et al. 1998). Hele den vertikale søjle i ACDEP er tildelt interpolerede månedsmiddelværdier fra DEM. Kvælstofdioxidkonzentrationen i vinterhalvåret har generelt vist sig at være ca. en faktor 2 overestimeret i DEM (Skjøth DMU 1998, personlig kommunikation). Dette er der korrigeret for i begyndelseskonzentrationerne til ACDEP.

Emissionsdata

ACDEP-modellen anvender emissioner af svovldioxid, ammoniak, kvælstofoxider og kulbrinter fordelt på gitterfelter som input-data til beregningerne. For Danmark og de nærmest omkringliggende områder er der anvendt en detaljeret emissionsopgørelse på 15 km x 15 km gitterfelter, og for det øvrige Europa anvendes EMEP's opgørelser på 150 km x 150 km gitterfelter (Mylona 1996). EMEP's emissionsdata er senest opdateret i 1998 (Mylona DNMI 1998, personlig information) for perioden 1985 til 1996, og disse data er venligst stillet til rådighed af Sophia Mylona, DNMI. De anvendte emissionsdata omfatter kun totale årlige emissioner til det aktuelle felt. For at fordele emissionerne over året og over døgnet er der anvendt enkle funktioner, som

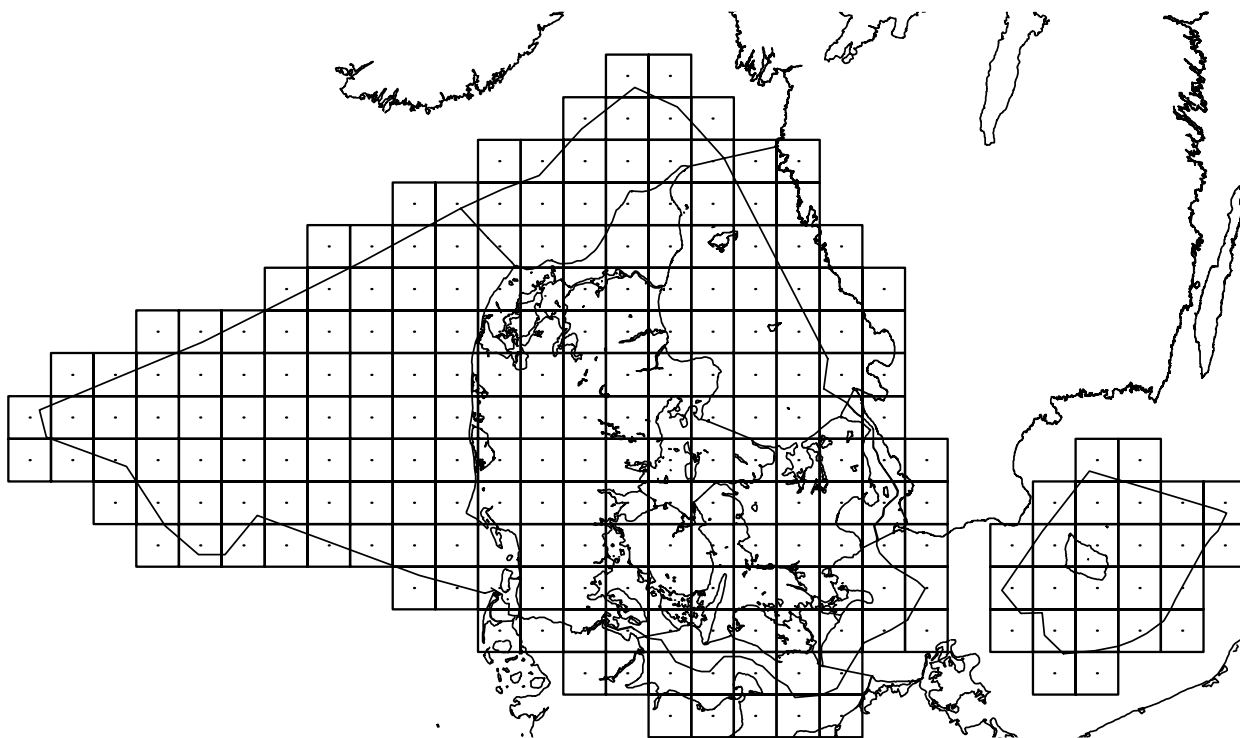
beskriver de typiske variationer i Europa. De anvendte emissionsopgørelser er oprindeligt udviklet til året 1990. Opgørelserne er opdateret til de enkelte beregningsår ved forholdsregning ud fra EMEP's emissionsopgørelser på landsbasis og ved at antage, at den geografiske fordeling er uændret siden 1985 (se Ellermann et al. 1996). EMEP's emissionsopgørelser for 1997 og 1998 har ikke været til rådighed for beregningerne, emissionerne er derfor antaget uændret i forhold til 1996.

Output fra modellen

ACDEP-modellen beregner øjeblikluftkoncentrationer samt våd- og tørdepositioner for receptorpunkterne hver 6. time. Resultaterne omfatter samtlige stoffer i modellen, men i det følgende præsenteres kun udvalgte stoffer. For at estimere niveauer og depositioner er der interpoleret lineært mellem øjebliksværdierne. Til hvert receptorpunkt beregnes 3 typer af deposition: Tørdeposition per arealenhed for henholdsvis land- og vandoverflader samt våddeposition per arealenhed. Disse data gemmes normalt for hver 6. time. For at spare plads er der kun gemt beregnede koncentrationer ved overfladen. Trods denne datareduktion og anvendelsen af et komprimeret dataformat, så fylder beregningsresultaterne for de 233 receptorpunkter ca. 2 Gb for de 10 beregningsår.

Receptornet

Beregningerne for hele perioden 1989-98 er foretaget for et receptornet med en opløsning på 30 km x 30 km, som omfatter danske land- og farvandsområder, fjorde, vige og bugter, se Figur 3.2. Beregningerne er foretaget for gitterfeltets midtpunkt, som antages at repræsentere hele feltet. Samlet omfatter beregningsnettet 233 gitterfelter.



Figur 3.2 Det anvendte beregningsnet med en opløsning på 30 km x 30 km for de danske marine farvande. Prikkerne angiver receptorpunkterne (233 i alt), hvortil beregningerne er foretaget. Farvandsgrænserne for de danske hovedfarvande er ligeledes angivet. Information om hvilket farvand de enkelte felter tilhører, er trukket ud fra GIS-systemet, ArcInfo, på baggrund af data fra Danmarks Geologiske Undersøgelser.

3.3 Luftkoncentrationer

I dette afsnit præsenteres grafiske fremstillinger af de beregnede luftkoncentrationer for receptornettet for året 1998 af ammoniak, ammonium, salpetersyre, kvælstofdioxid, nitrat, svovldioxid og sulfat. Sulfat og svovldioxid er medtaget pga. sulfats betydning for transporten af ammonium, idet ammonium i modellen bl.a. optræder som ammoniumsulfat og ammoniumbisulfat.

Ammoniak

Figur 3.3 viser årsmiddelkoncentrationer af ammoniak for hele receptornettet. Resultaterne afspejler primært de danske emissioner i landbrugsområderne, idet ammoniak hurtigt reagerer med svovlsyre, salpetersyre, saltsyre eller sure partikler i atmosfæren og danner partikulært bundet ammonium. Levetiden af ammoniak i atmosfæren er kort. Ved modeltilpasning har man estimeret den typiske levetid for ammoniak i Europa til ca. 3,5 time (Asman, Janssen 1987). Derfor er bidraget til ammoniakkoncentrationen fra langtransport af mindre betydning. Der kan dog frigives ammoniak fra langtransporteret ammoniumnitrat, men dette bidrag er normalt af mindre betydning for de lokale koncentrationer. Dette ses bl.a. af de meget lave koncentrationer, som kan observeres over Nordsøen (typisk 0,1 til 0,5 $\mu\text{g N/m}^3$). Fjorde, vige og bugter udsættes generelt for betydeligt højere ammoniakkoncentrationer (typisk mellem 1 og 2 $\mu\text{g N/m}^3$) pga. deres beliggenhed tæt på emissionsområderne over land.

Ammonium

Partikler fjernes primært fra atmosfæren under nedbørsepisoder. Da der kan gå dage imellem, at en luftmasse udsættes for en nedbørsepisode, kan atmosfæriske partikler have meget lange levetider i atmosfæren (op til 8 - 10 dage i troposfæren). Ammonium er partikelbundet og kan derfor langtransporteres. I modellen antages ammonium at optræde i tre former: ammoniumnitrat, ammoniumsulfat og ammoniumbisulfat (se bl.a. Ellermann et al. 1996). De to sidste antages dannet ved en irreversibel proces, hvilket betyder, at ammonium bundet i en af disse former ikke frigiver ammoniak til atmosfæren igen. Det beregnede årsmiddelindhold af ammonium i partikelform er vist i Figur 3.4. Koncentrationsgradienten gående fra syd mod nord er bemærkelsesværdig. Gradienten skyldes både store emissioner af svovlforbindelser og kvælstofoxider i Syd- og Centraleuropa og indflydelsen fra lokalt emitteret ammoniak. Som et eksempel på denne gradient gående fra syd mod nord kan nævnes, at ammoniumniveauet over Nordsøen er beregnet til ca. 1,0 $\mu\text{g N/m}^3$ i syd og 0,5 $\mu\text{g N/m}^3$ i nord. Målingerne fra målestationerne i overvågningsprogrammet viser tilsvarende gradienter.

Kvælstofdioxid

I baggrundsområderne i Danmark omdannes hovedparten af luftens kvælstofmonoxid til kvælstofdioxid ved reaktion med ozon. Ozon er stort set altid i overskud (i forhold til kvælstofmonoxid) i disse områder og derfor udgør kvælstofdioxid typisk over 90% af kvælstofoxiderne ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$). Kvælstofdioxid omdannes videre til salpetersyre med i gennemsnit ca. 5% i timen (se bl.a. Hertel 1995). Kvælstofdioxid deponerer meget langsomt til vand (se bl.a. Ellermann et al. 1996), hvorimod dets deposition over land er vigtig. Når det gælder depositionen af kvælstof til havområder, er det dog kun som kilde til salpetersyre og nitrat, at kvælstofdioxid har betydning. De beregnede årsmiddelværdier af kvælstofdioxid viser betydelige

gradienter nord - syd (fra ca. $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i syd til ca. $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i nord) pga. langtransport af kvælstofdioxid fra Centraleuropa, se Figur 3.5. Bemærk i øvrigt de væsentligt større koncentrationer over byerne; især København, Århus, Odense og Aalborg, som afspejles tydeligt i resultaterne. I ACDEP tages der hensyn til døgnvariationen i tørdepositionshastigheden af kvælstofdioxid til landoverflader, hvorimod der ses bort fra sæsonvariationen i NO_x emissionerne. Deposition af kvælstofdioxid sker hovedsageligt til beplantning og afhænger af om planternes spalteåbninger er åbne. Tørdepositionen af kvælstofdioxid til land er relativt langsom (og praktisk talt nul til havoverflader), og derfor er denne fjernelse kun af mindre betydning for koncentrationsniveauet sammenlignet med den kemiske omdannelse. Gradienter i koncentrationsniveauet tæt ved større emissionsområder over land (bl.a. i byområder), skyldes således primært vertikal spredning. Tørdepositionen er dog tilstrækkeligt stor til at NO_2 spiller en rolle for mængden af kvælstof, som tørdeponeres til land (se senere).

Salpetersyre

Salpetersyre dannes fotokemisk i atmosfæren, og har lige som ammoniak en kort levetid. Alligevel er denne komponent knyttet til langtransport, dels fordi omdannelsen af kvælstofoxider til salpetersyre, som tidligere nævnt, kun sker med ca. 5% i timen, og dels fordi salpetersyre kan optages såvel som frigives fra nitrat i sure partikler. Nitrat kan således virke som et reservoir for salpetersyre i atmosfæren. Endelig kan partikulært ammoniumnitrat dannes ved, at salpetersyre og ammoniak reagerer; en reaktion som især finder sted på overfladen af partikler. Salpetersyre og partikulært nitrat vekselvirker derfor i betydelig grad i atmosfæren. De beregnede årsmiddelsoncentrationer af salpetersyre er vist i Figur 3.6. Koncentrationen er nogenlunde homogen over Nordsøen med en middelværdi på ca. $0,4 \mu\text{g N}/\text{m}^3$, men den er noget lavere (omkring $0,3 \mu\text{g N}/\text{m}^3$) for de indre farvande. For fjorde, vige og bugter og over land er koncentrationen noget lavere end over hav. Eksempelvis er koncentrationen over Limfjorden ca. $0,2 \mu\text{g N}/\text{m}^3$. Dette skyldes den hurtige reaktion med ammoniak emitteret fra de lokale landbrugsområder.

Nitrat

Ligesom ammonium er nitrat bundet til partikler, som for en stor del langtransporteres i atmosfæren. Beregningerne viser en tilsvarende syd-nordgående gradient for nitrat (Figur 3.7), som observeredes for ammonium. Dette skyldes langtransport fra Syd- og Centraleuropa. Betragtes Nordsøen igen som eksempel, aftager koncentrationen fra ca. $1,6 \mu\text{g N}/\text{m}^3$ i syd til ca. $1,0 \mu\text{g N}/\text{m}^3$ i nord. Sammenholdes Figurerne 3.6 og 3.7, ses det, at modellen giver en salpetersyreandel på omkring 30% af sum-nitrat på årsbasis. Dette er en relativt høj andel sammenlignet med måleresultater præsenteret i Andersen og Hovmand (1994). Måleresultater i Sorteberg et al. (1998) har imidlertid givet salpetersyreandele på 18% og helt op til 49% for forskellige skandinaviske målestationer. Den beregnede salpetersyreandel af sum-nitrat er dog væsentligt mindre over fjorde, vige og bugter pga. den omtalte reaktion med ammoniak.

Sulfat

I modellen er sulfat koblet til transporten af ammonium via forbindelserne ammoniumsulfat og ammoniumbisulfat. Svovlemissionerne reduceres væsentligt i Europa i disse år (se fx Mylona 1996), og derfor må det forventes, at sulfat fremover får en mindre rolle for transporten af ammonium i atmosfæren. Ved vurdering af udviklingen i de-

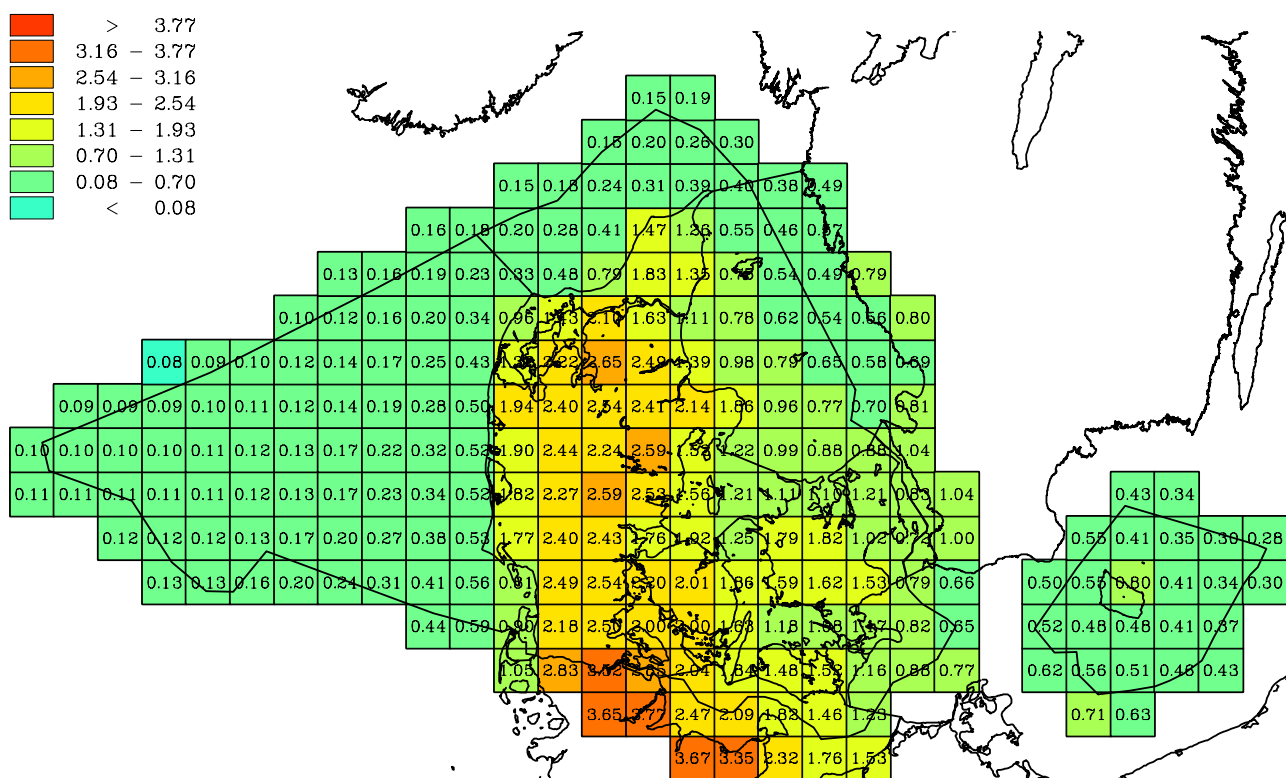
positionen af kvælstofforbindelser, er det derfor interessant at følge udviklingen i sulfatkoncentrationerne og deres geografiske fordeling. En overslagsberegning baseret på måledata fra Frederiksborg viste, at andelen af ammonium associeret med sulfatholdige partikler typisk er over 70% om vinteren og ned til 30% om sommeren (Hertel et al. 1996). Disse analyser afhænger meget af, om ammonium antages bundet som ammoniumsulfat eller ammoniumbisulfat; en information som vore måledata endnu ikke giver mulighed for at udlede. Uanset antagelsen om, hvilken af de to former ammonium er bundet til, viser sammenligninger med ACDEP-modellen, at modellen overestimerer mængden af ammonium associeret med sulfatholdige partikler. Beregningerne viser for alle situationer, at over 70% af den partikulære ammoniak er associeret med sulfatholdige partikler. Denne analyse var imidlertid baseret på beregninger foretaget med den tidligere beregningsprocedure og kan have ændret sig i resultaterne fra de nye beregninger.

Årsmiddelniveauer

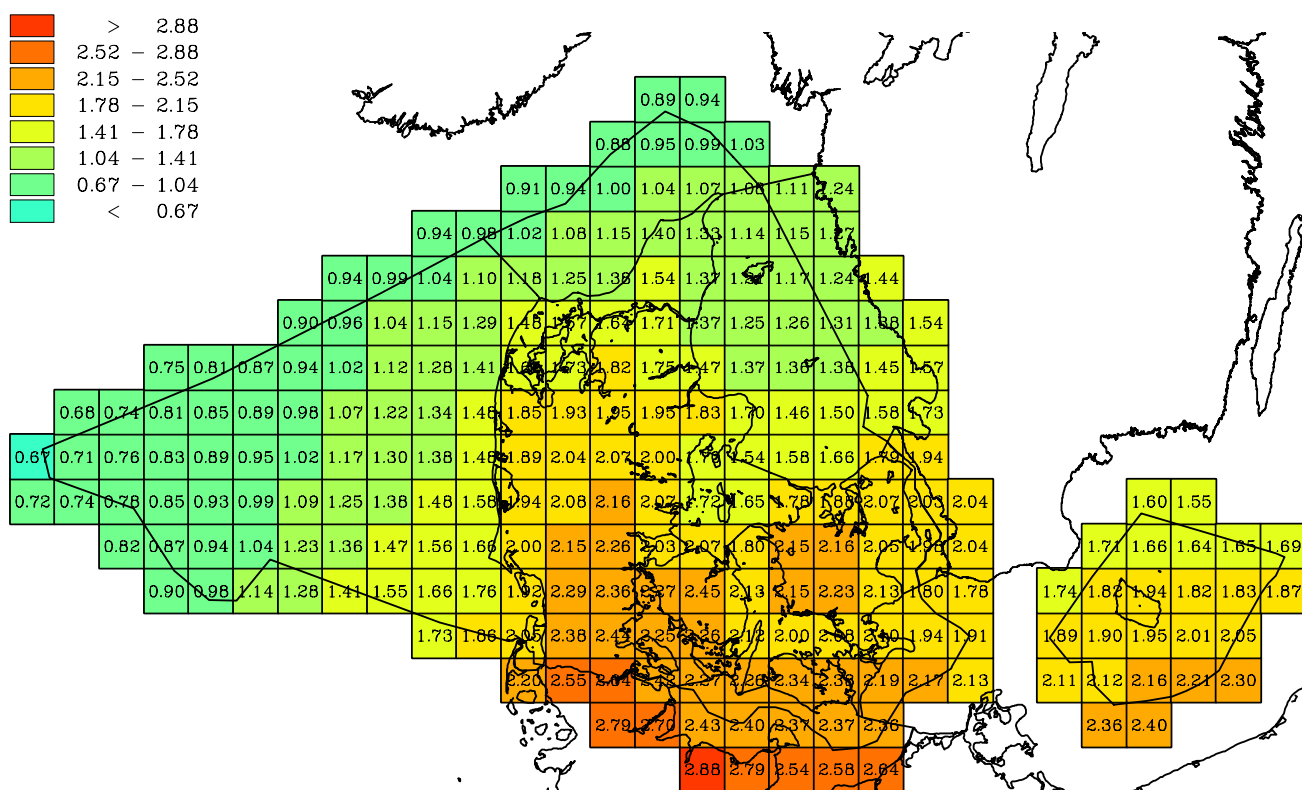
Resultaterne for årsmiddelkoncentrationen af sulfat viser en klar sydnordgående gradient; i Nordsøen fx fra ca. $0,75 \mu\text{g S/m}^3$ i syd til $0,5 \mu\text{g S/m}^3$ i nord (Figur 3.8). Tilsvarende ses for Nordsøen en øst-vestgående gradient på ca. 50% gående fra kysten af Jylland og ud over det danske Nordsøområde. Derimod ses ingen klare øst-vest gradienter for de øvrige danske farvande, hvilket skyldes den relativt langsomme omdannelse af svovldioxid til sulfat (ca. 2 - 3% per time; se bl.a. Hertel et al. 1995).

Svovldioxid

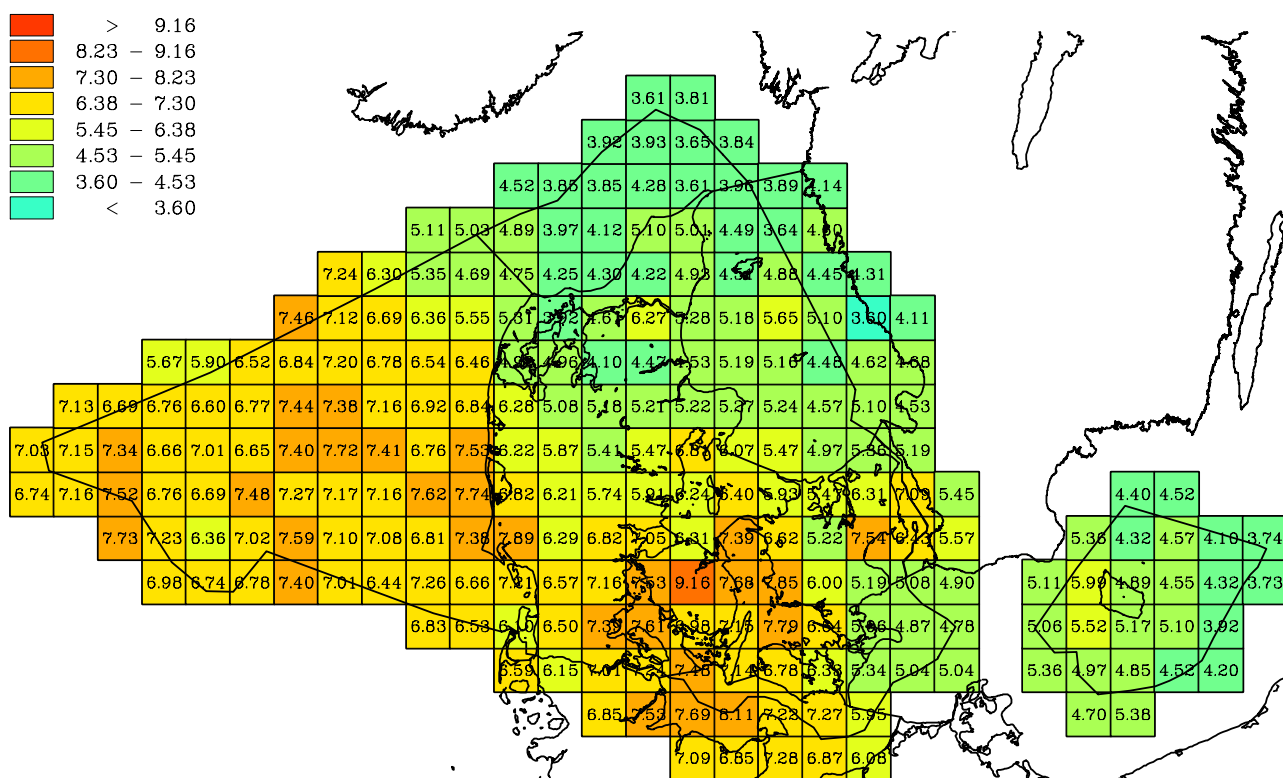
De beregnede årsmiddelkoncentrationer af svovldioxid viser en klar indflydelse fra de danske kilder (primært kraftværkerne) samt en tydelig syd - nord gradient som følge af langtransport fra Central-europa (Figur 3.9).



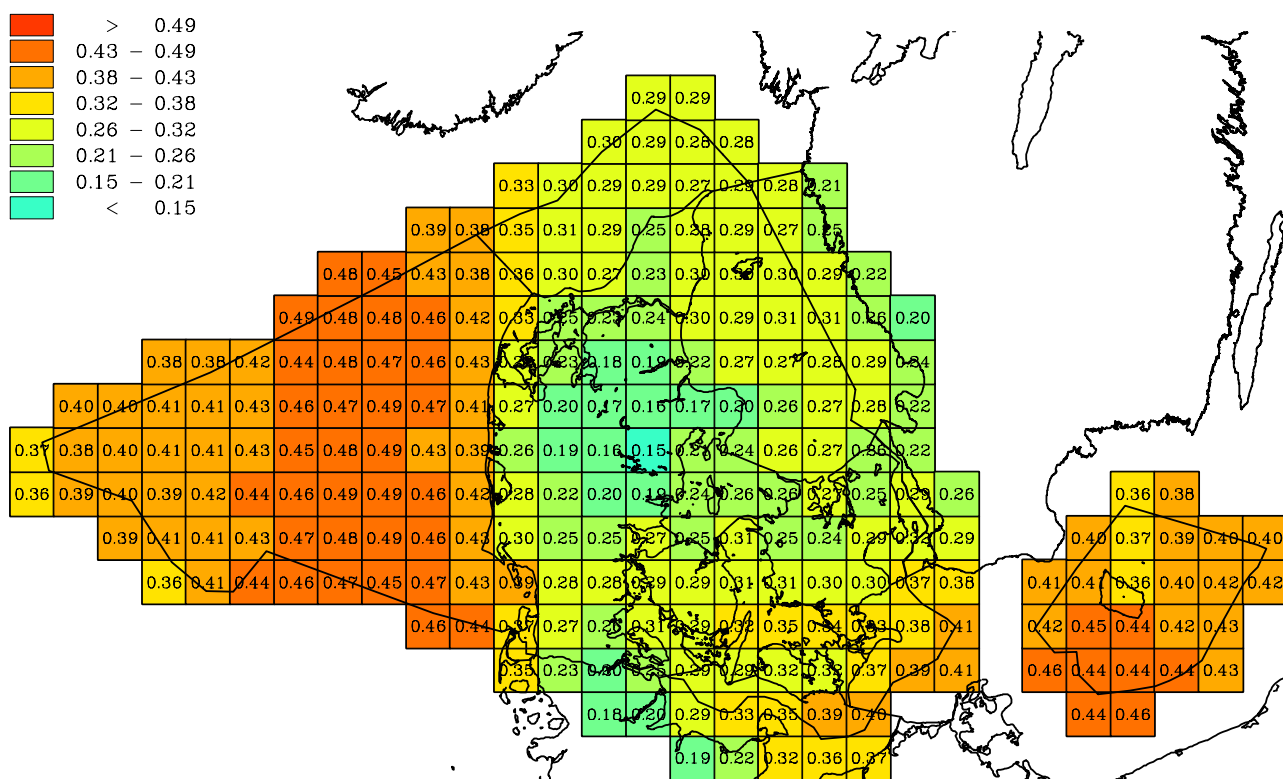
Figur 3.3 Beregnede årsmiddelmålkoncentrationer af ammoniak (NH_3) i $\mu\text{g N/m}^3$ i 1998.



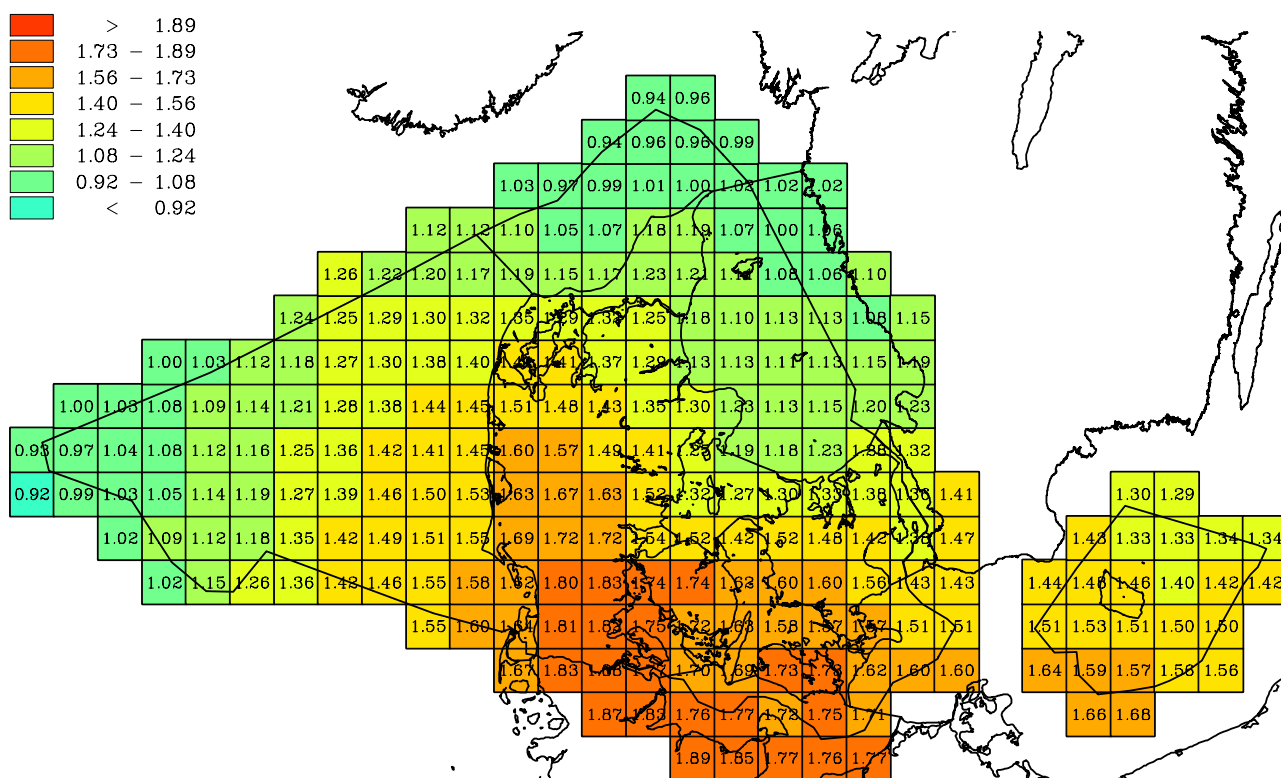
Figur 3.4 Beregnede årsmiddelmålkoncentrationer af ammonium (NH_4^+) i partikler $\mu\text{g N/m}^3$ i 1998.



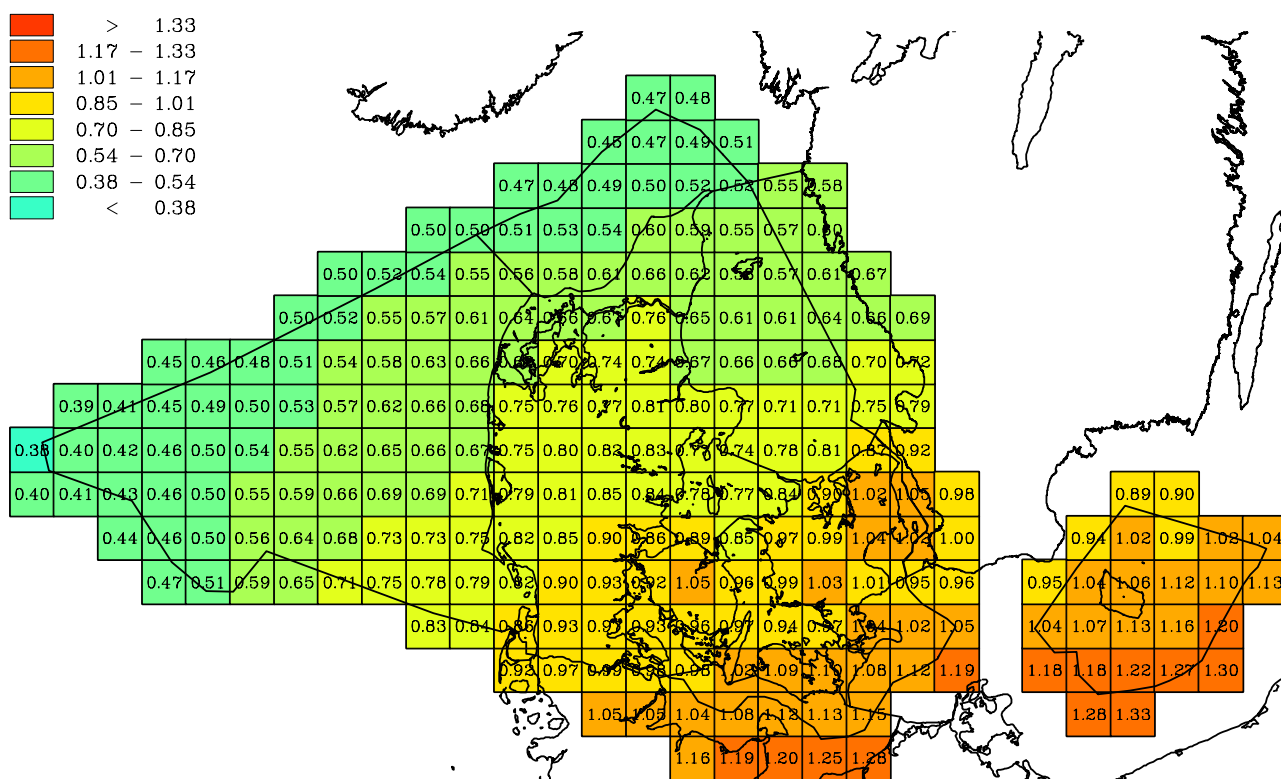
Figur 3.5 Beregnede årsmiddelkoncentrationer af kvælstofdioxid (NO_2) i $\mu\text{g N/m}^3$ i 1998.



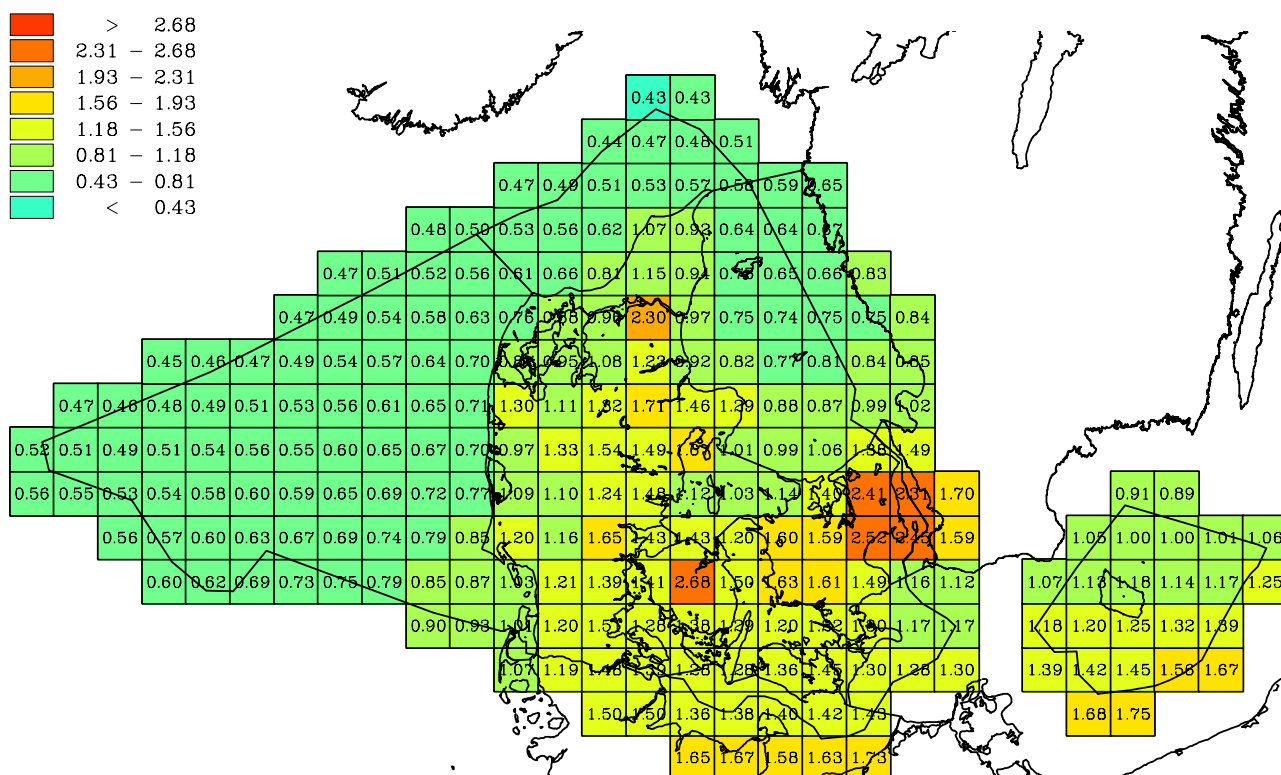
Figur 3.6 Beregnede årsmiddelkoncentrationer af salpetersyre (HNO_3) i $\mu\text{g N/m}^3$ i 1998.



Figur 3.7 Beregnede årsmiddelkoncentrationer ($\mu\text{g N}/\text{m}^3$) af nitrat (NO_3^-) i partikler.



Figur 3.8 Beregnede årsmiddelkoncentrationer ($\mu\text{g S}/\text{m}^3$) af sulfat (SO_4^{2-}) i partikler i 1998.



Figur 3.9 Beregnede årsmiddelkoncentrationer ($\mu\text{g S/m}^3$) af sulfat (SO_2) i partikler i 1998.

3.4 Tørdeposition af kvælstof

I dette afsnit præsenteres de beregnede tørdepositioner af kvælstof-forbindelser for land- og vandoverflader for hele receptornettet for beregningsåret 1998. Efterfølgende præsenteres, hvorledes tørdepositionen er fordelt på bidrag fra de forskellige kvælstofforbindelser.

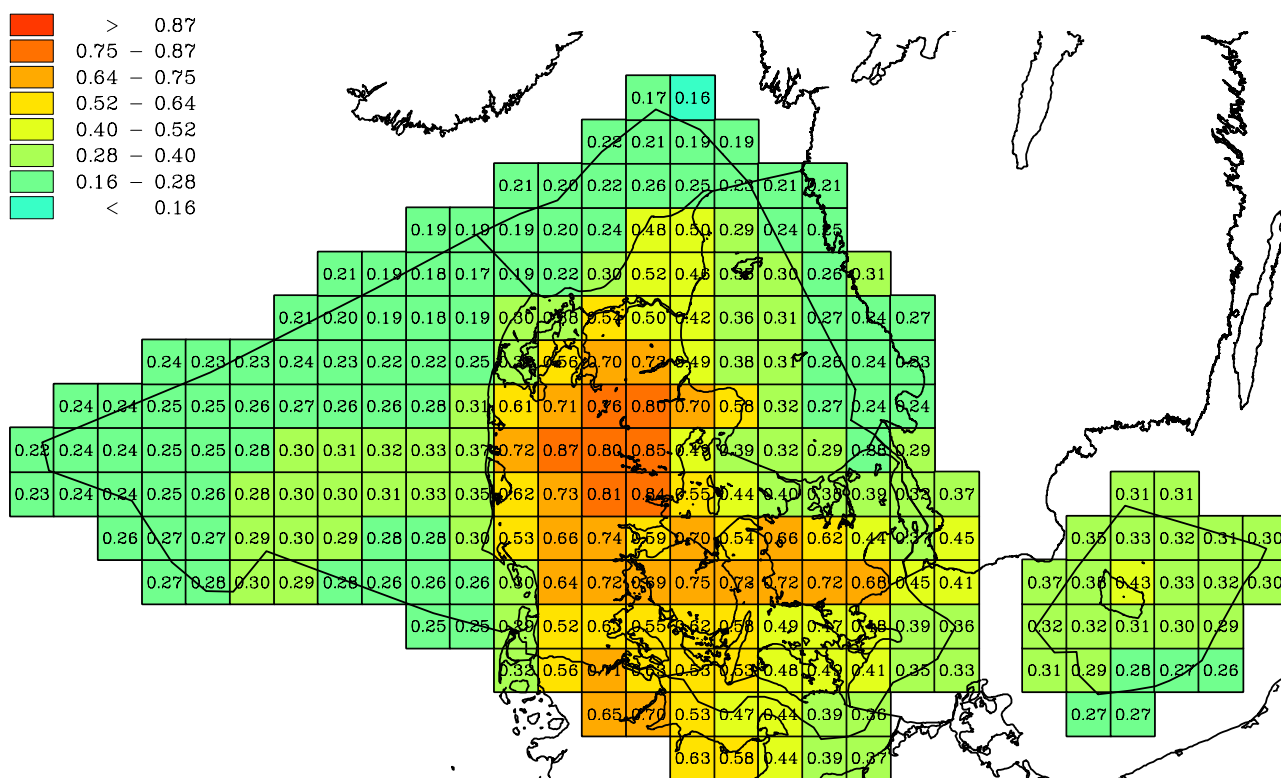
Vandoverflader

Tørdepositions-hastigheden afhænger i betragtelig grad af overflade-typen (se bl.a. Asman et al. 1993 og Ellermann et al. 1996). Derfor er det vigtigt at understrege, at de viste beregningsresultater i Figur 3.10 angiver tørdepositionen per arealenhed til *vandoverflader* i det pågældende gitterfelt, og tilsvarende viser resultaterne i Figur 3.11 tørdepositionen til *landoverflader*. Betragtes disse figurer enkeltvis, udtrykker de observerede forskelle mellem de enkelte gitterfelter således ikke forskelle i overfladetyper, men derimod primært forskelle i koncentrationer i luften af de deponerende komponenter, se i øvrigt Figurerne 3.3 til 3.9. Der kan også være tale om små forskelle i de meteorologiske forhold.

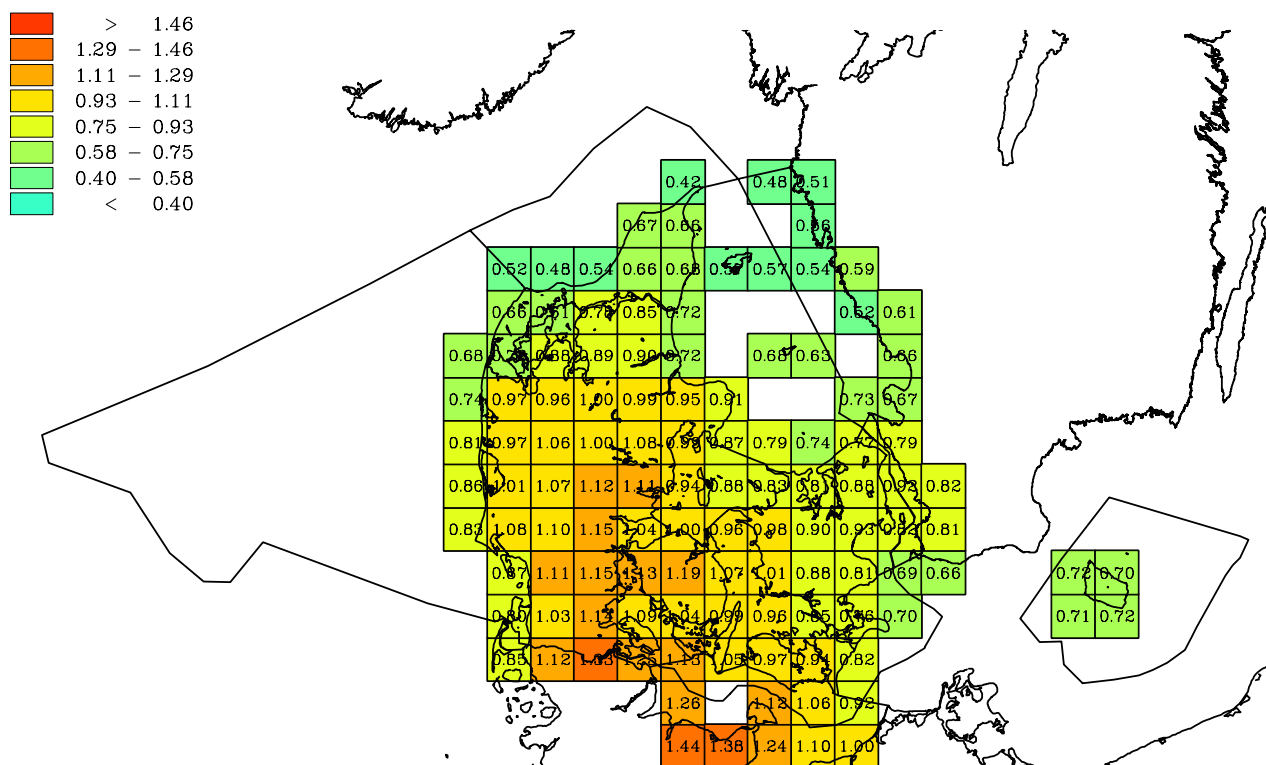
Tørdepositionsgradienter i 1998

Figur 3.10 (til hav) og 3.11 (til land) viser den samlede tørdeposition af kvælstofforbindelser for hele receptornettet for 1998, angivet i ton N/km^2 . Resultaterne afspejler dels de danske emissionsområder over land, og dels deposition af langtransporteret partikulært bundet materiale. Langtransporteret partikulært materiale deponerer direkte eller frigives til komponenter i gasfase, som herefter deponerer. Det sidste gælder salpetersyre (fra partikulært nitrat) og i mindre omfang ammoniak (fra partikulært bundet ammoniumnitrat). De forskellige bidrag til depositionen over hav afspejles bl.a. i gradienten gående fra den jyske kyst mod vest ud over Nordsøen (fra depositioner i

størrelsesordenen 0,3 ton N/km² til ca. 0,2 ton N/km²), og i den faldende gradient fra syd mod nord.

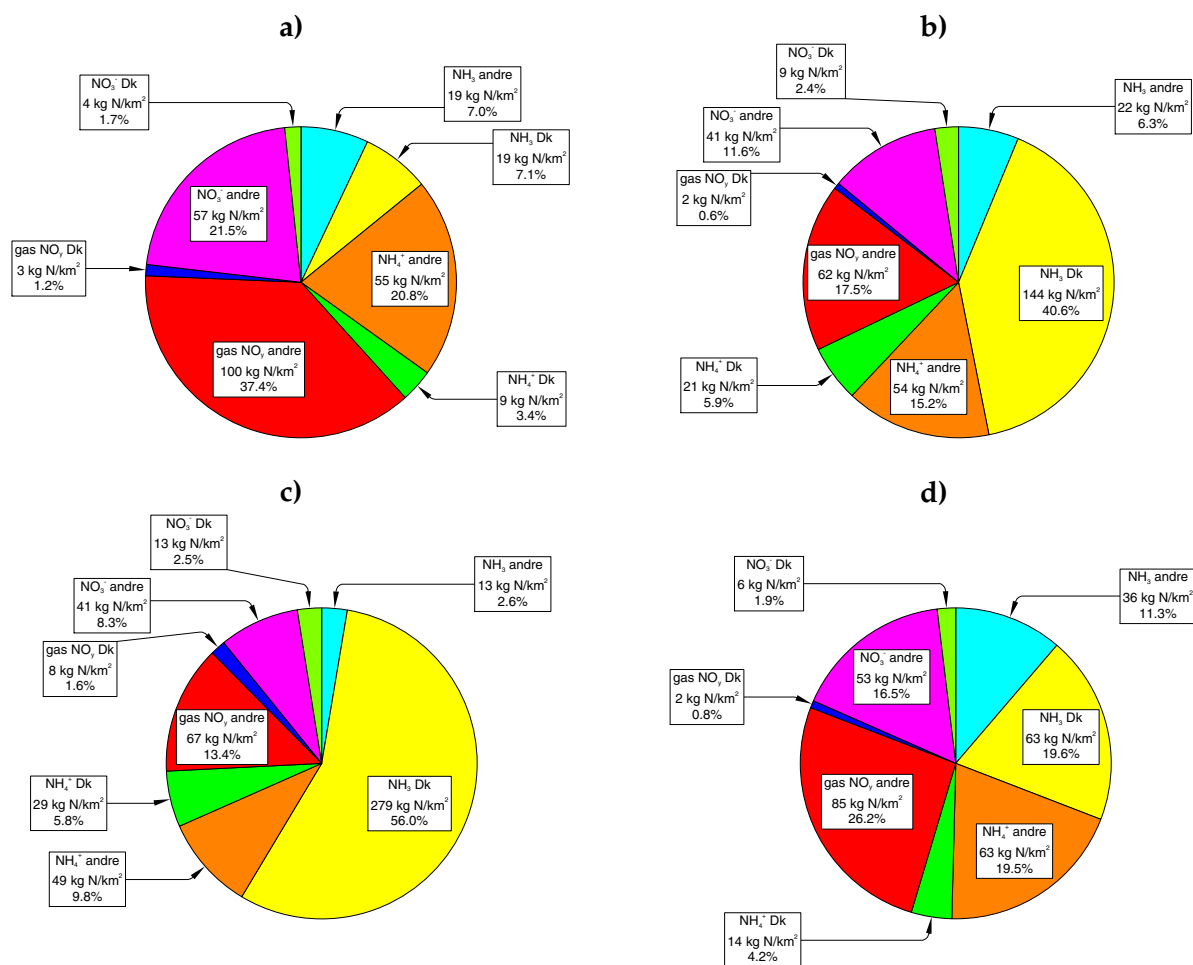


Figur 3.10 Den totale tørdeposition af kvælstofforbindelser til havområderne beregnet for 1998. Tørdeposition i ton N/km² gælder kun for vandområder.



Figur 3.11 Den totale tørdeposition af kvælstofforbindelser til landområder beregnet for 1998. Tørdeposition i ton N/km² gælder kun for landområder.

Primært som følge af de væsentligt højere ammoniakkoncentrationer over fjordene er tørdepositionen per arealenhed til vandoverflader i fjordområderne betydeligt højere end over det åbne hav. Eksempelvis er tørdepositionen af kvælstof til Limfjorden i 1998 beregnet til ca. 0,5 ton N/km², og dermed mere end 50% højere end den tilsvarende tørdeposition til midten af det danske Nordsøområde. Over land giver depositionen af kvælstofdioxid et betydeligt ekstra bidrag til tørdepositionen, hvilket medvirker til, at tørdepositionen til land generelt er større end til hav. Kvælstofdioxid deponerer stort set ikke til vandoverflader.



Figur 3.12 Beregnet tørdeposition for 1998 til a) Nordsøen, b) Kattegat, c) Limfjorden og d) de samlede danske farvande. Depositionen er fordelt på bidrag fra danske og udenlandske kilder samt på komponenterne ammoniak, partikulært ammonium, gasfase NO_x og partikulært nitrat.

Komponentfordeling

Ammoniak fra landbruget bidrager væsentligt til tørdepositionen af kvælstof til danske havområder, se Figur 3.12. I gennemsnit for alle de danske farvande omfattet af beregningerne (208 i alt) udgør tørdepositionen af ammoniak lidt over 30% af den samlede tørdeposition af kvælstof. Bidraget fra ammoniak er, som tidligere nævnt, større for fjorde, vige, bugter og søer. I Figur 3.12 er dette illustreret med beregningsresultater for Limfjorden, hvor ammoniak bidrager med ca. 45% af den samlede tørdeposition af kvælstof. Langtransporteret ammonium bidrager yderligere med 15% af tørdepositionen til Limfjorden, hvilket samlet vil sige, at 60% af tørdepositionen af kvælstof stammer fra landbrugsemissioner (ammoniak+ammonium). For de

åbne farvande, Nordsøen og Kattegat, udgør dette bidrag henholdsvis ca. 37% og ca. 68%.

Bidrag fra danske kilder

Figur 3.12 viser foruden fordelingen på komponenter også bidraget fra danske kilder. Proceduren for disse beregninger er kort beskrevet i afsnit 3.7. Resultaterne viser, at størstedelen af bidraget til tørdeposition af kvælstofforbindelser fra danske kilder stammer fra afsætning af ammoniak. Kvælstofoxiderne skal først omdannes til salpetersyre, før de tørdeponeres til vandoverflader. Bidrag fra danske kvælstofoxiddkilder er derfor for størstepartens vedkommende transporteret ud af det danske område, før det afsættes. Partikulært bundet ammonium og nitrat afsættes kun langsomt ved tørdeposition, og bidraget fra danske kilder til danske havoverflader er derfor minimalt.

3.5 Våddeposition af kvælstof

I dette afsnit præsenteres beregnede våddepositioner af kvælstofforbindelser for hele receptornettet for beregningsåret 1998 (se tilsvarende for de øvrige beregningsår i Skov et al. (1996); bilagsrapporten). Efterfølgende præsenteres våddepositionen fordelt på bidrag fra de forskellige kvælstofforbindelser.

Fordeling af våddeposition af kvælstof i 1998

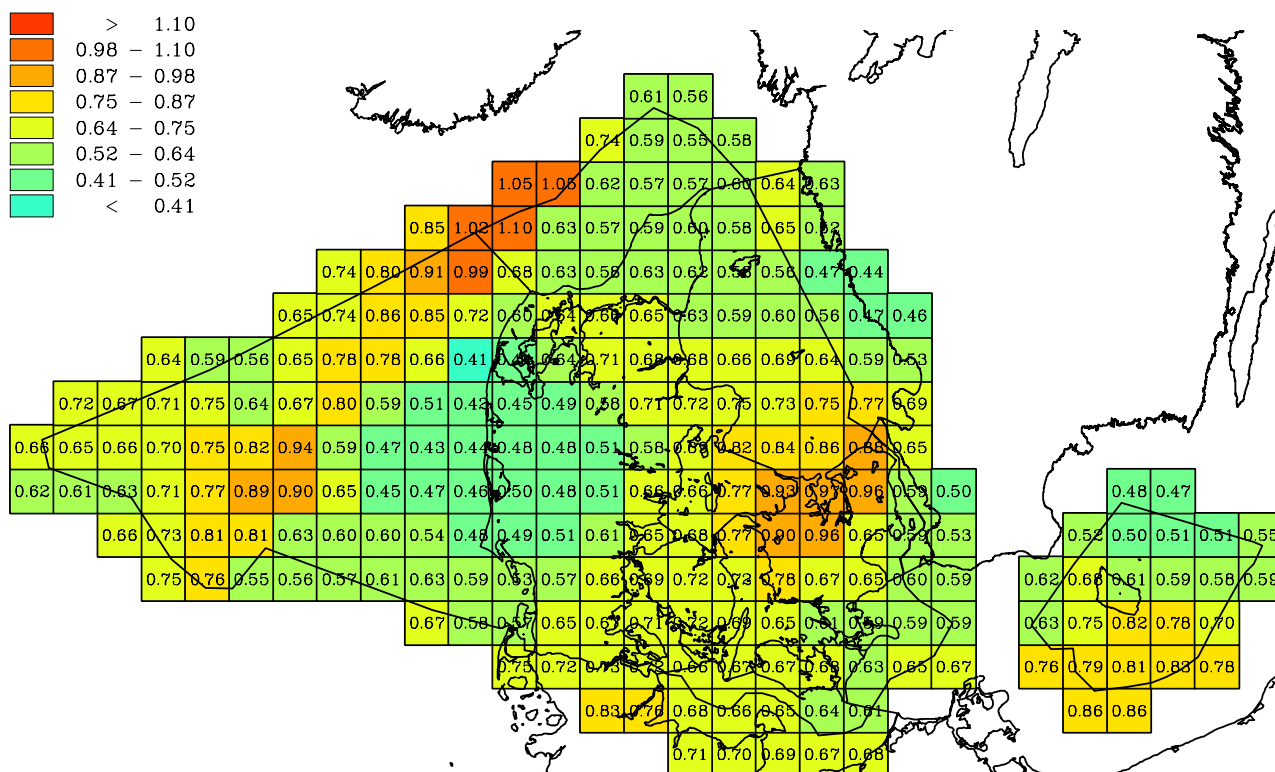
Figur 3.13 viser den samlede våddeposition af kvælstofforbindelser til hele receptornettet for 1998, angivet i ton N/km². Den observerede variation fra gitterfelt til gitterfelt afspejler for en stor del forskellene i nedbørsmængderne. Dette ses ved at sammenholde Figur 3.13 med nedbørsmængderne vist i Figur 3.14. Der er ikke her lavet en separat figur for våddeposition til land, idet våddepositionsprocessen ikke afhænger af overfladetyper (ud over den påvirkning overfladen har på selve nedbøren). Derfor gælder våddepositionen for gitterfelter med såvel land som havoverflader for begge overfladetyper.

Sammenligning med resultaterne for 1996

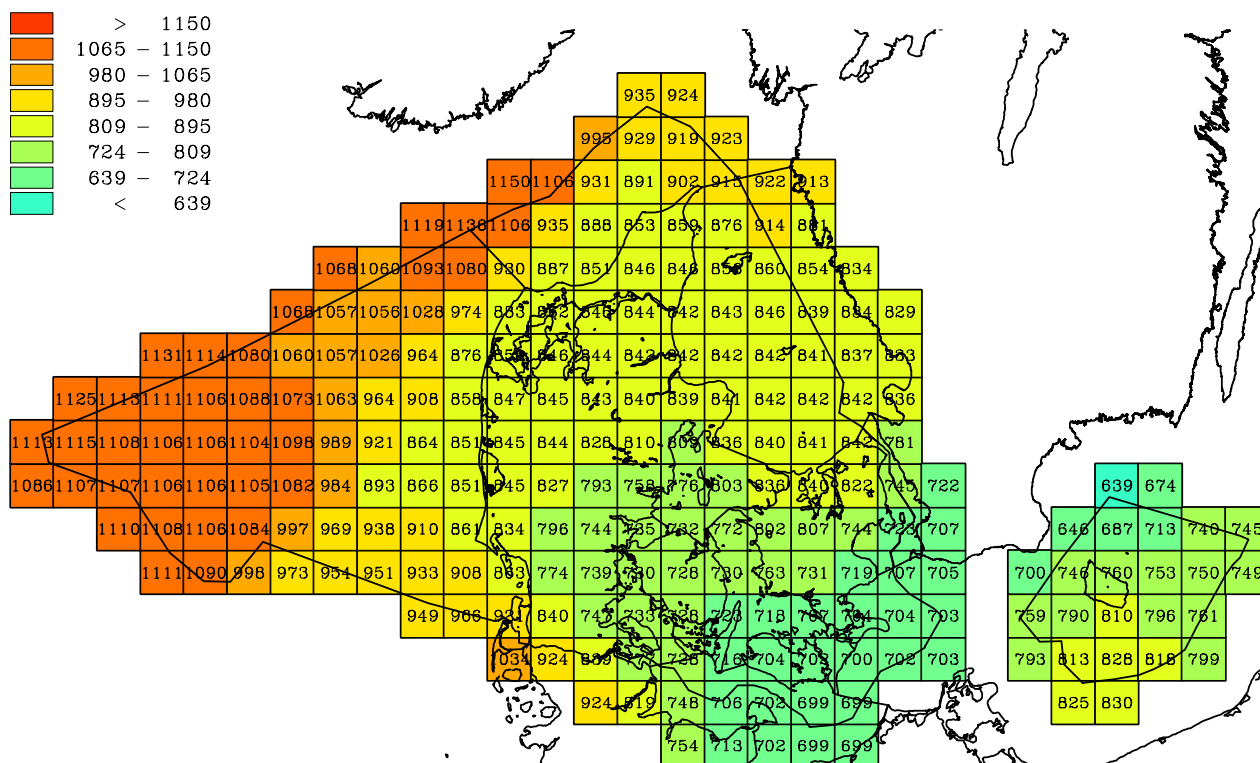
Sammenlignet med resultaterne for 1997, er våddepositionen til den vestlige del af det danske Nordsøområde op til 50% højere end året før, og våddeposition til Kattegat og for de øvrige indre farvande er ca. 20% større. Ændringerne skyldes primært forskelle i nedbørsmængder mellem de to år.

Komponentfordeling

Udvaskning er den primære fjernelsesmekanisme for partikler i atmosfæren. På grund af den hurtige udvaskning under nedbørsepisoder bidrager partikulært bundet materiale væsentligt til våddepositionen af kvælstof. Effekten heraf kan ses i Figur 3.17, som viser våddepositionen af kvælstof fordelt på forskellige forbindelser (samt danske og udenlandske kilder). For våddepositionen er det generelle billede derfor, at partikelbundet kvælstof i form af nitrat og ammonium udgør det primære bidrag. I snit for alle de danske farvande viser beregningerne, at bidraget er 34% for ammonium og 32% for nitrat, eller samlet ca. 2/3 af våddepositionen af kvælstof. Denne fordeling er stort set den samme for alle farvandene, selv om det relative bidrag fra partikulært bundet kvælstof er lidt mindre for de kystnære farvande.



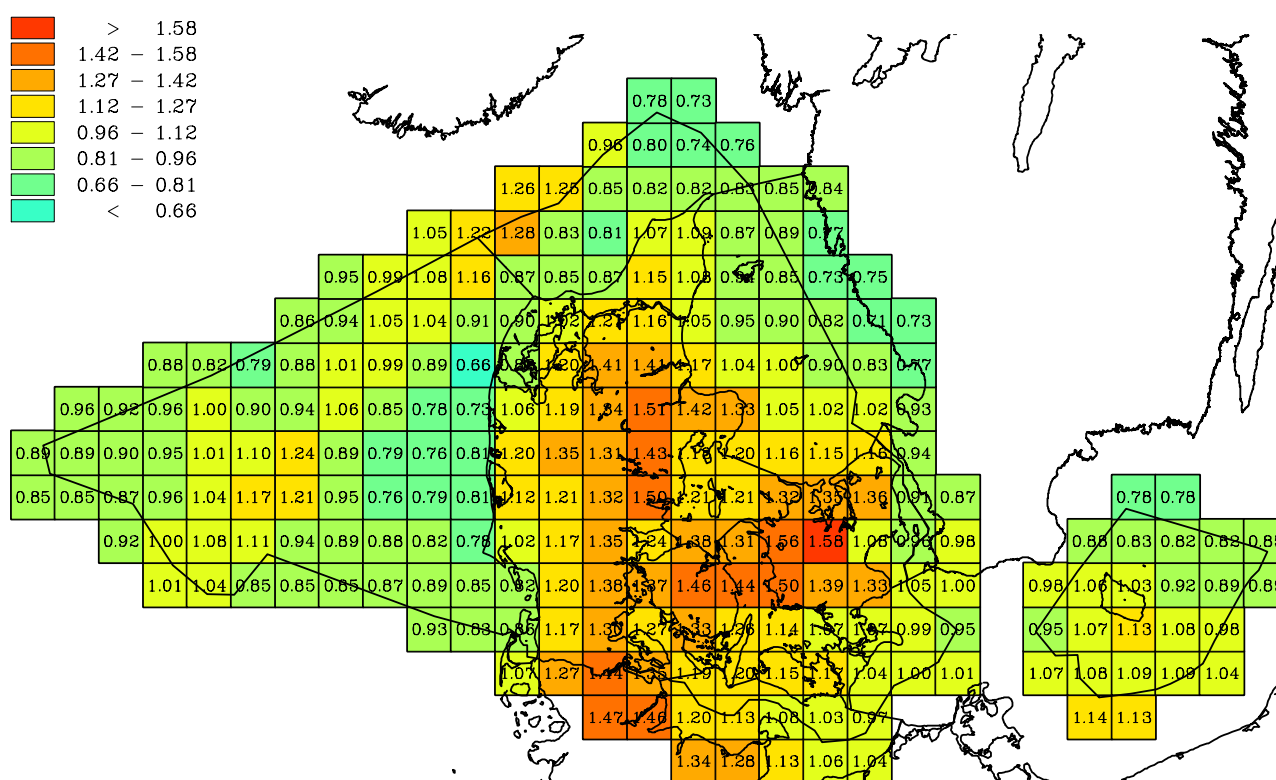
Figur 3.13 Den totale våddeposition (ton N/km²) af kvælstofforbindelser til de danske land- og havområder beregnet for 1998.



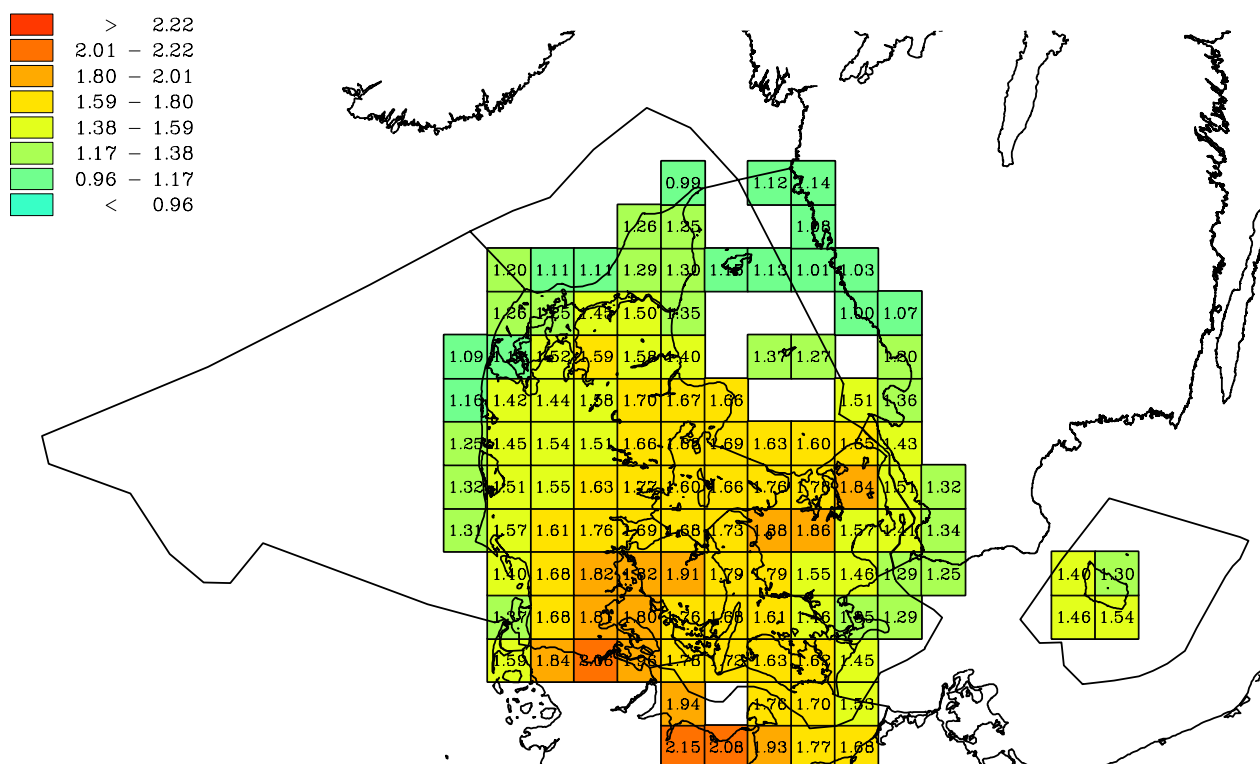
Figur 3.14 Årsnedbør (mm) til receptornettet i 1998. Nedbørsmængder fra EMEP MSC-W, men nedbøren målt på Anholt, ved Keldsnor og Pedersker er anvendt til justering af nedbøren for hhv. Kattegat, Det Sydfynske Øhav og Østersøen omkring Bornholm.

3.6 Totaldeposition af kvælstof

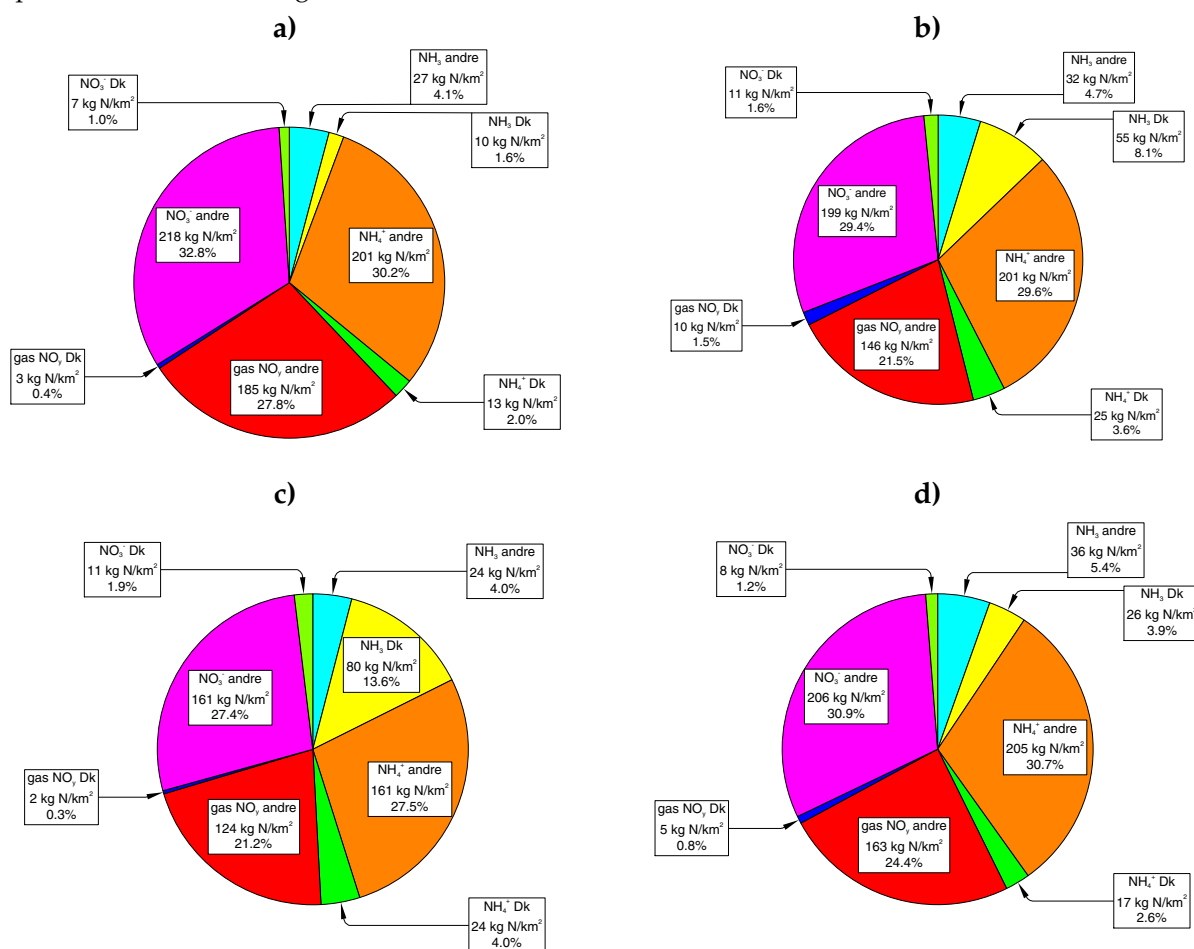
I dette afsnit præsenteres de beregnede totale depositioner af kvælstof til hele receptornettet for 1998. Efterfølgende præsenteres den samlede våd-, tør- og totaldeposition til hovedfarvandene samt fjorde, vige og bugter i 1998. Bemærk, at der hersker nogen uoverensstemmelse mellem farvandsarealer angivet i tidligere rapporter. Overfladearealerne for de enkelte farvandsområder, som er anvendt i denne samt sidste års rapporter, stammer fra GIS-baserede data fra GEUS og er i overensstemmelse med de anvendte data i andre rapporter under NOVA i 1998 (se Tabel 3.1). Ændringerne i farvandsarealer i forhold til tidligere år ændrer dog ikke ved de overordnede konklusioner i forhold til tidligere opgørelser.



Figur 3.15 Den totale deposition (tør+våd) af kvælstofforbindelser til havområder beregnet for 1998. Depositionen i ton N/km² gælder kun for havområder.



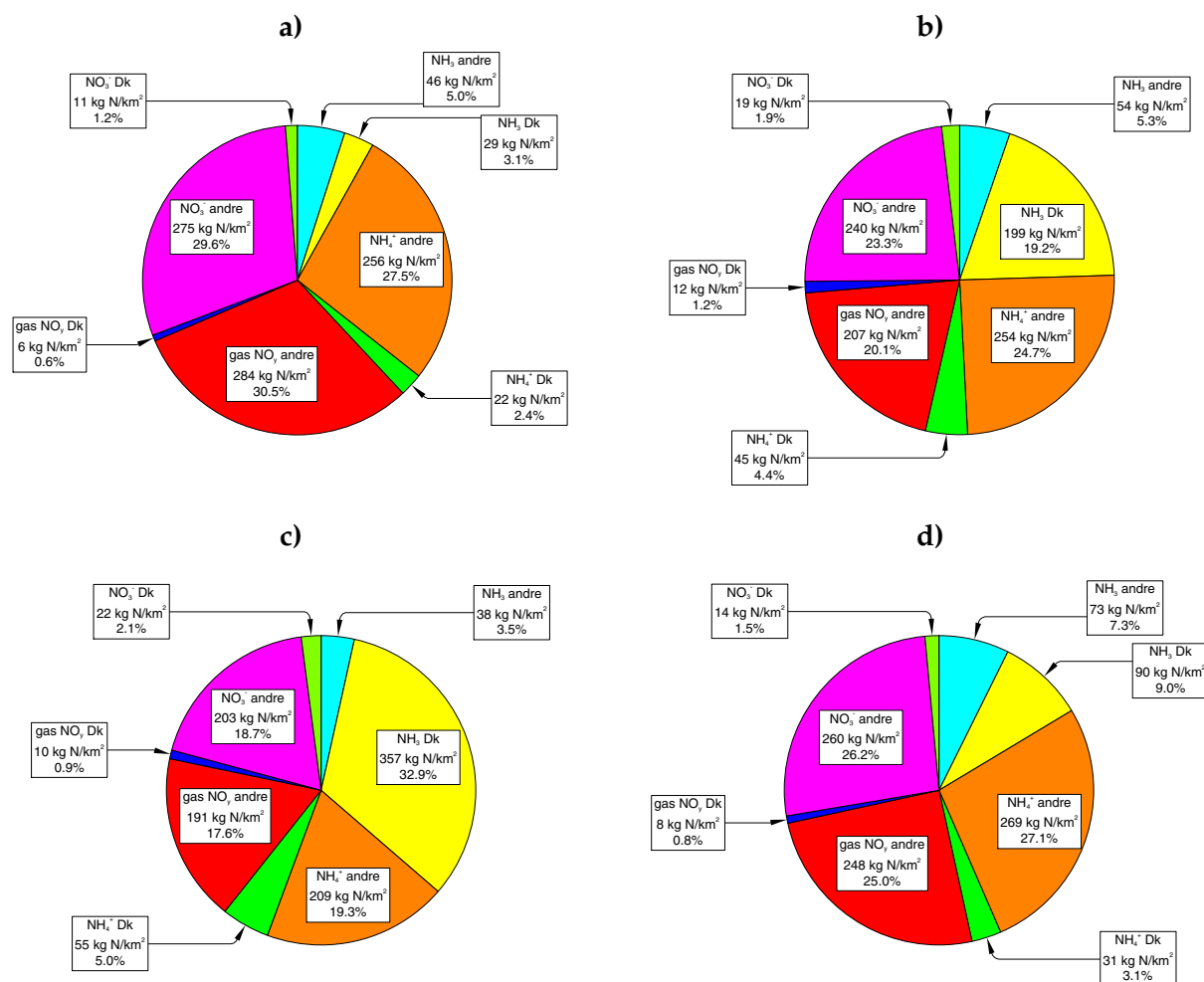
Figur 3.16 Den totale deposition (tør+våd) af kvælstofforbindelser til landområder beregnet for 1998. Depositionen i ton N/km² gælder kun for landområder.



Figur 3.17 Den beregnede totale våddeposition for 1998 til a) Nordsøen, b) Kattegat, c) Limfjorden og d) de samlede danske farvande. Depositionen er fordelt på bidrag fra danske og udenlandske kilder samt på komponenterne ammoniak, partikulært ammonium, gasfase NO_x samt partikulært nitrat.

Fordeling af totaldepositionen af kvælstof i 1998

Figur 3.15 (til hav) og 3.16 (til land) viser den samlede kvælstofdeposition for hele receptornettet for 1998, mens tabel 3.1 viser tør-, våd- og totaldeposition fordelt på de forskellige hovedfarvandsområder (en tabel for samtlige farvande er givet i Bilag 3). Sammenholdes Figur 3.15 med de tilsvarende figurer for tør- og våddeposition, ses det, at våddepositionen udgør ca. 75% af kvælstofdepositionen til havområderne. Derfor udviskes de syd-nord gradienter, som kan observeres i tørdepositionerne. Kun for landområder samt fjorde og kystnære områder udgør tørdepositionen en væsentlig del af den samlede deposition. Generelt varierer den totale kvælstofdeposition til havområder i 1998 mellem 0,7 og 1,6 ton N/km². Størst deposition til vandoverflader ses for fjorde og kystnære områder samt til den nordlige del af Nordsøen og den nordvestlige del af Skagerrak. For de to sidstnævnte skyldes den høje deposition, at EMEP's nedbørsfelter ligesom for 1995 til 1997 angiver store nedbørsmængder for disse områder. For fjorde, vige og bugter skyldes den højere deposition den kortere afstand til lokale ammoniakilder. Depositionen til landoverflader er generelt større (depositionen ligger mellem 1,0 og 2,0 Ton N/km²) end til hav. Dette skyldes større tørdeposition af ammoniak og et yderligere bidrag fra tørdeposition af kvælstofdioxid.



Figur 3.18 Samlet kvælstofdeposition beregnet til a) Nordsøen, b) Kattegat, c) Limfjorden og d) de samlede danske farvande i 1998. Depositionen er fordelt på bidrag fra danske og udenlandske kilder samt komponenterne ammoniak, partikulært ammonium, gasfase NO_y samt partikulært nitrat.

For gennemsnittet over alle danske farvande viser beregningerne, at bidraget fra landbrugssektoren (i form af ammonium og ammoniak) udgør 47%, og at bidraget fra diverse forbrændingsprocesser (i form af kvælstofoxider) udgør ca. 55% af den samlede kvælstofdeposition, se Figur 3.18. Igen er bidraget fra landbruget større for de kystnære farvande, som fx Limfjorden, hvor ammonium og ammoniak bidrager med 55%, primært pga. tørdepositionen af ammoniak. Denne fordelingen er således noget forskellig fra sidste års beregninger som viste større NH_x bidrag end NO_y bidrag. Årsagerne her til skal primært findes i de store nedbørsmængder for 1998 samt i mindre omfang en ændret beregningsprocedure.

Tabel 3.1 Tør, våd og total atmosfærisk kvælstofdeposition til de danske hovedfarvandsområder (samt svenske del af Kattegat og Øresund). ID angiver de officielle farvandsnumre.

ID	Navn	Tørdeposition kton N	Våddeposition kton N	Totaldeposition kton N	Totaldeposition/areal kg N/km ²	Areal km ²
1	Nordsøen - samlet dansk del	13,0	32,5	45,5	931	48888
2	Skagerrak - samlet dansk del	2,4	6,6	9,0	888	10150
3	Kattegat - samlet dansk del	6,0	11,4	17,4	1032	16841
3	Kattegat, svenske del	1,6	4,0	5,6	836	6742
4	Nordlige Bælthav - samlet dansk del	2,0	3,0	5,0	1264	3931
5	Lillebælt - samlet dansk del	1,4	1,6	3,0	1294	2321
6	Storebælt - samlet dansk del	2,5	3,2	5,7	1253	4557
7	Øresund - samlet dansk del	0,5	0,9	1,4	1027	1379
79	Øresund - svenske del	0,3	0,6	0,9	977	959
8	Sydlig Bælthav - samlet dansk del	1,1	1,6	2,7	1096	2473
9	Østersøen - samlet dansk del	5,0	9,7	14,7	993	14831
10	Alle danske farvande ¹	34,0	70,4	104,5	991	105372

¹kun danske farvande, dvs. svenske dele af Kattegat og Øresund er ikke indregnet.

3.7 Udvikling 1989 til 1998

Den seneste justering af beregningsproceduren fører til ændrede resultater ikke blot for 1998, men for alle beregningsårene. Tabel 3.2 viser nye beregninger af den totale atmosfæriske deposition af kvælstof for alle beregningsårene 1989 til 1998. Resultaterne tyder på en svagt faldende tendens, hvilket er i overensstemmelse med måleresultaterne. Undtagelsen er resultaterne for 1998 som, primært pga. de store nedbørsmængder, viser en væsentlig stigning i forhold til 1997. Sammenlignes beregningerne med beregningerne sidste år, så viser de nye beregninger depositioner som 20 - 25% større end tilsvarende beregninger sidste år. Da konklusionen i Frohn et al. (1998) var at modellen underestimerede depositionen med ca. 20%, må de nye resultater vurderes at være i bedre overensstemmelse med måleresultater.

Tabel 3.2 Den beregnede totale kvælstofdeposition til hovedfarvandene i perioden 1989 til 1998. Enhed er ktonN.

Navn	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Nordsøen - samlet dansk del	37,6	47,9	45,7	39,1	36,0	40,1	39,4	47,5	39,6	45,5
Skagerrak - samlet dansk del	9,8	12,0	10,4	9,6	7,3	9,6	8,9	8,9	9,2	9,0
Kattegat - samlet dansk del	16,4	19,6	16,3	19,9	16,6	21,3	16,5	13,6	16,8	17,4
Kattegat - svenske del	7,3	8,4	7,3	8,0	5,4	6,4	5,6	4,9	6,3	5,6
Nordlige Bælthav - samlet dansk del	4,5	5,3	4,6	5,0	4,2	5,1	4,5	4,0	4,7	5,0
Lillebælt - samlet dansk del	3,1	3,2	3,0	2,7	2,3	2,2	2,5	2,6	2,8	3,0
Storebælt - samlet dansk del	5,8	6,1	6,0	5,3	4,7	4,8	5,0	4,9	5,4	5,7
Øresund - samlet dansk del	1,3	1,3	1,6	1,4	1,4	1,6	1,3	1,1	1,3	1,4
Øresund - svenske del	0,9	0,9	1,0	0,9	0,9	1,1	0,9	0,8	0,9	0,9
Sydlig Bælthav - samlet dansk del	2,9	3,0	2,9	2,7	2,3	2,0	2,8	2,3	2,6	2,7
Østersøen - samlet dansk del	16,5	17,3	17,9	15,4	12,2	12,1	15,0	12,1	13,6	14,7
Alle danske farvande	97,9	115,6	108,3	101,2	87,1	98,8	95,7	97,0	96,0	104,5

3.8 Kilder til kvælstofdeposition

Betydning af danske kilder

I forbindelse med et af delprojekterne under DMU's IMIS-program (Integrerede Miljøinformationssystemer) er der foretaget en vurdering af danske kilders bidrag til atmosfærisk kvælstofdeposition til danske marine farvande i 1995 (Hertel, Frohn 1997). I forbindelse med overvågningsprogrammet er der gennemført en tilsvarende beregninger for hele perioden 1989 til 1998. Bidraget fra danske kilder er bestemt ved at sammenholde beregninger gennemført med og uden danske kildebidrag. Det relative bidrag fra danske kilder er beregnet ved:

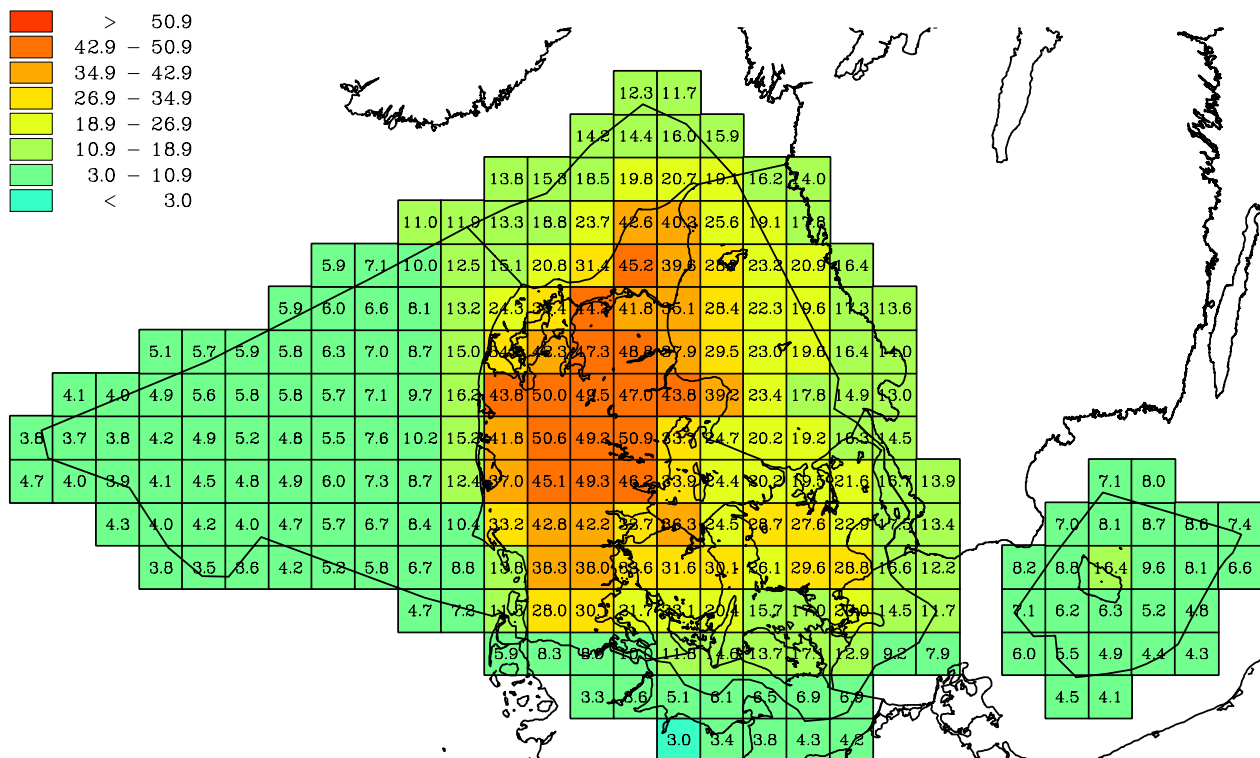
$$R_{dk} = \frac{dep - dep_{udk}}{dep} \cdot 100\%$$

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

År til år variation

Resultaterne viser, at bidraget fra danske kilder kun varierede minimalt fra år til år i perioden 1989 til 1998. Det største bidrag fra danske kilder til kvælstofdepositionen er fundet for fjorde, vige og bugter som ligger tæt ved de danske emissionsområder. Siden den fremherskende vindretning i Danmark er fra vest og nordvest, er bidraget fra danske kilder betydeligt mindre for den danske del af Nordsøen end

for farvandene øst for Jylland. Fra den jyske kyst (20 til 25%) og ud til den vestligste del af det danske Nordsøområde (2 til 3%) ses en betydelig gradient i bidraget fra danske kilder, se Figur 3.19, som viser resultaterne for 1998.



Figur 3.19 Det relative bidrag fra danske kilder til den samlede kvælstofdeposition til danske havoverflader.

Salpetersyre stiger

Koncentrationen og dermed også depositionen af salpetersyre stiger når de danske kilder sættes til nul (figuren er ikke vist her). Dette resultat kan betragtes som lidt af et kuriosum, men det illustrerer imidlertid ganske godt kompleksiteten af atmosfærens kvælstofkemi. Årsagen er, at luftens salpetersyre fjernes hurtigt, når luftmassen passerer ind over de danske landbrugsområder med høje ammoniak-emissioner. De danske udslip af kvælstofoxider (NO_x summen af NO og NO_2) bidrager meget lidt til kvælstofdepositionen, fordi omdannelsen af NO_2 til salpetersyre (ved reaktion med OH radikal) kun forløber med ca. 5% i timen. Det betyder, at hovedparten af kvælstofoxiderne udsendt fra danske kilder allerede har passeret de danske farvande, før denne omdannelse har fundet sted.

Kattegat

I forbindelse med det danske havforskningsprogram Hav90, blev bidraget fra danske kilder til kvælstofdepositionen til Kattegat estimeret til ca. 20% for 1990 (Asman et al. 1994; 1995). Beregningerne præsenteret i Hertel og Frohn (1997) giver et noget højere bidrag på ca. 30%, hvilket ikke er væsentligt forandret med de nye beregninger (ca. 27%, se Tabel 3.2). I alle 3 tilfælde er resultaterne fremkommet ved beregninger med ACDEP. Forskellen i kvælstofdepositionen skyldes primært beskrivelsen af tørdepositionen af partikler, som siden Hav90 er blevet lettere modificeret (se beskrivelsen i Ellermann et al. 1996) samt i ændringen af beregningsproceduren. Beregningerne viser ingen klar tendens i udviklingen i bidraget fra de danske kilder.

Tabel 3.2 Det relative bidrag fra danske atmosfæriske kilder til tør, våd og total atmosfærisk kvælstofdeposition for de danske hovedfarvande.

ID	Navn	Andel fra danske kilder (%)		
		Tørdeposition	Våddeposition	Totaldeposition
1	Nordsøen samlet dansk del	13,35	5,06	7,43
2	Skagerrak - samlet dansk del	31,32	15,78	19,90
3	Kattegat - samlet dansk del	49,55	14,77	26,71
4	Nordlige Bælthav - samlet dansk del	53,29	12,72	29,09
5	Lillebælt	38,05	10,69	23,47
6	Storebælt	35,04	9,65	20,97
7	Øresund - samlet dansk del	34,06	10,03	19,35
8	Sydlig Bælthav - samlet dansk del	13,71	5,43	8,82
9	Østersøen - samlet dansk del	14,69	6,01	8,97
10	Alle danske farvande	26,49	8,50	14,36

3.9 Fremtidige tiltag i forhold til ACDEP

Der arbejdes løbende på at forbedre modelberegningerne inden for Baggrundsovervågningsprogrammet. Inden for den nærmeste fremtid planlægges en række konkrete tiltag, som gerne skulle føre til bedre beregningsresultater.

Højere opløsning i emissioner

En ny emissionsopgørelse på 16,67 km x 16,67 km for hele EMEP området er venligt stillet til rådighed af Uwe Swartz fra Universitetet i Stuttgart. Denne opgørelse, som ligeledes har en meget høj tidslig opløsning, vil blive implementeret i forbindelse med næste års beregninger, hvilket burde føre til forbedringer i resultaterne.

Præsentation på DMU's hjemmeside

En hjemmeside på internet for de præsenterede ACDEP-beregninger er under udarbejdelse. Når denne hjemmeside er klar, vil tabeller og figurer i de seneste overvågningsrapporter for atmosfæren kunne ses og downloades herfra.

Løbende beregninger under THOR systemet

På længere sigt vil ACDEP blive indbygget i DMU's THOR system og data vil herefter løbende blive lagt ud på DMU's hjemmeside. THOR er et prognosesystem, som er under udvikling på DMU. Systemet er under udvikling, men vil gennemfører 3 døgns prognoser af meteorologi og luftforurening. Prognosesystemet vil blive kørt 4 gange i døgnet og resultaterne vil blive præsenteret på DMU's hjemmeside. Implementeringen af ACDEP i THOR systemet vurderes dog tidligst at ligge klar ultimo 2000.

Fordeling af partikelstørrelser

I ACDEP-modellen skelnes ikke mellem forskellige størrelser af partikler, hvilket har betydning for beskrivelsen af overgangene mellem forbindelser i gasfase og partikelfase, og ikke mindst for depositionen af partikulært bundet materiale. Til eksempel kan nitrat og ammonium i en given luftmasse være til stede i forskellige størrelser af partikler, og dermed afsættes med forskellig hastighed. Målinger præsenteret af Kerminen et al. (1997) viste perioder, hvor ammonium var bundet til sulfat i partikler med diameter mellem 0,1 og 1,0 µm, hvorimod nitrat optrådte i partikler med diameter mellem 1 og 10 µm

primært bundet til natrium og kun i mindre grad til ammonium. Natriumnitrat (NaNO_3) kan bl.a. dannes ved, at salpetersyre optages i partikler dannet ved havsprøjt, som indeholder natriumklorid (NaCl), hvorved saltsyre (HCl) fordamper fra partiklen. Da ACDEP-modellen ikke på nuværende tidspunkt har implementeret størrelsesfordelinger af partikler omfatter den dermed heller ikke de her beskrevne processer. En række aktiviteter er imidlertid iværksat for i fremtiden at udvide modellen med disse ting (se bl.a. Vignati 1998).

[Tom side]

4 Konklusion

Dette kapitel sammenfatter de vigtigste konklusioner vedrørende den atmosfæriske fosfor- og kvælstofdeposition til danske farvande i rapporteringen til Vandmiljøplanens Overvågningsprogram for 1998.

Fosfordeposition

Det vurderes, at der ikke er sket ændringer i fosfordepositionen fra atmosfæren til de Indre Danske Farvande (areal 34.600 km²) i forhold til sidste år, idet der ikke er grund til at tro, at der er sket ændringer i kilderne (jordstøv, pollen, insekter og fugleklatte). Da depositionen tilmed er lille, er der ikke foretaget yderligere tiltag for at estimere belastningen i 1998. Der henvises i øvrigt til de mere detaljerede vurderinger for depositionen i 1996 (Ellermann et al. 1997).

Årstidsvariation af kvælstofforbindelser

Udslippene af ammoniak afhænger af lokal landbrugspraksis og er især knyttet til udbringning af gødning på markerne. Ammoniak-koncentrationen er således lavest om vinteren og højest i forår og efterår med lidt lavere værdier om sommeren. Koncentrationen af partikulært bundet ammonium har maksimum i det tidlige forår og et lokalt maksimum i oktober. Årsagen hertil er sæsonvariationen i udslip af ammoniak og dannelse af ammoniumholdige partikler i Centraleuropa. Desuden er transportprocesserne, hvor luftmasser transporteres fra Centraleuropa til Danmark, også af stor betydning. Koncentrationen af kvælstofdioxid er højest i vinterhalvåret. Dette er forårsaget af de lidt højere emissioner på denne tid af året, men specielt sæsonforskelle i spredning og kemisk omdannelse. Sum-nitrat, der hovedsageligt består af partikulært bundet nitrat, følger ammoniums sæsonvariation. Koncentrationen af sum-nitrat i Danmark er bestemt af dannelsen af nitratholdige partikler og langtransport af disse partikler fra Centraleuropa.

Årstidsvariation af svovldioxid og sulfat

Svovldioxid koncentrationen er højest om vinteren og lavest om sommeren og følger dermed generelt fyringssæsonen. Sulfat og ammonium har samme sæsonvariation, idet de er knyttet til den samme partikelfraktion. Dette er demonstreret i resultaterne fra en målekampagne, hvor partiklerne blev opsamlet i en række størrelsesfraktioner, og analyseret for indholdet af ammonium, nitrat og sulfat.

År til år variation

Det er vanskeligt at sige noget om den generelle udvikling i Danmark i ammoniakkoncentrationen over perioden 1989 til 1998, da der er store forskelle fra målestation til målestation. Der observeres et statistisk signifikant fald i koncentrationen af partikulært bundet ammonium i perioden 1989 til 1998 på 30-40%. Ændringerne følger stort set udviklingen i EMEP's emissionsopgørelser for ammoniak i Centraleuropa. En del af faldet i partikulært bundet ammonium kan dog også hænge sammen med at koncentrationen af partikulært sulfat er faldet tilsvarende i løbet af perioden (30-45%). Koncentrationerne af sum-nitrat viser ligesom ammonium og sulfat et statistisk signifikant fald (20-30%) på de tre stationer i Østdanmark. Derimod observeres ikke et signifikant fald i Vestdanmark i perioden 1989 til

	1998. Det nuværende datamateriale giver ikke mulighed for at vurdere den tidlige udvikling for kvælstofdioxid.
<i>Årstidsvariation i våddepositionen</i>	Den dominerende faktor for våddeposition af kvælstof er nedbørsmængden, som ikke har nogen typisk sæsonvariation. Derfor observeres der heller ingen sæsonvariation for våddepositionen af ammonium og nitrat.
<i>År til år variation i våddeposition</i>	Der er store variationer fra år til år i våddepositionen; dog synes der at være et generelt fald i våddepositionen af såvel ammonium som nitrat. Dette fald kan forklares ved det generelle fald i emissionen af ammoniak og kvælstofoxider i Centraleuropa.
<i>Størrelsfordeling af partikler</i>	Stofsammensætningen som funktion af partikeldiameteren blev målt i en kampagne målestationen ved Lille Valby. Her viste det sig, at sulfat og ammonium udelukkende fandtes i partikler med en diameter mindre end 1 µm. Dette har stor betydning, når tørdepositionen skal beregnes.
<i>Resultater beregnet med ACDEP-modellen</i>	Kvælstofdepositionen til danske havområder er bestemt ved beregninger med ACDEP-modellen. Den samlede deposition for alle havområder, fjorde, vige og bugter er angivet i tabel 3.1, som ligeledes viser bidraget fra hhv. tør- og våddeposition. Beregningerne viser depositioner på mellem 0,7 og 1,6 ton N/(km ² år), se Figur 3.14. Depositionen er størst til fjorde, ved kystnære områder samt til den nordlige del af Nordsøen og den nordvestlige del af Skagerrak. Ca. 75% af kvælstofdepositionen stammer fra våddeposition og ca. 25% fra tørdeposition. Depositionen til åbne havområder er omkring 1 ton N/km ² , og den samlede kvælstoftilførsel fra luften til de danske farvande udgør ca. 100 ktons/år.
<i>Kilder</i>	Kvælstofdepositionen til danske farvande er domineret af bidraget fra ammoniakemissioner i landbruget. Således bidrager landbrugs-kilder med godt 60 % af depositionen til Limfjorden og godt 54 % af depositionen til Kattegat, mens diverse forbrændingsprocesser er kilde til resten. Danske kilder bidrager med 27 % af kvælstofbelastningen til Kattegat og 7 % til Nordsøen. Derimod udgør det danske bidrag mere end 40% i nogle fjorde, vige og bugte. Det høje danske bidrag i fjorde, vige og bugte skyldes helt overvejende tørdeposition af lokalt emitteret ammoniak. I gennemsnit udgør det danske bidrag omkring 14 % af den atmosfæriske kvælstoftilførsel til de danske farvande.
<i>Usikkerheden på beregningerne</i>	Usikkerheden på beregning af deposition af kvælstof til de danske farvande skønnes lige som for tidligere år at ligge på 30-40% for de åbne farvande og 40-60% for kystnære farvande. For depositionerne til land er usikkerhederne op mod en faktor 2 på årsdepositionen.

Referencer

Andersen, H.V., Hovmand, M.F. 1994: Measurements of ammonia and ammonium by denuder and filter pack. *Atmospheric Environment* 28: 3495 - 3512.

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

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

Asman, W.A.H., Runge, E.R., Kilde, N.A. 1993: Emission af NH_3 , NO_x , SO_2 og NMVOC til atmosfæren i Danmark. København: Miljøstyrelsen. Havforskning fra Miljøstyrelsen, nr. 19, 108 s.

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., Hertel, O., Berkowicz, R., Christensen, J., Runge, E.H., Sørensen, L.L., Granby, K., Nielsen, H., Jensen, B., Gryning, S.E., Sempreviva, A.M., Larsen, S.E., Hummelshøj, P., Jensen, N.O., Allerup, P., Jørgensen, J., Madsen, H., Overgaard, S., Vejeb, F. 1995: Atmospheric Nitrogen input to the Kattegat Strait. *Ophelia*, 42: 5 - 28.

Bastrup-Birk, A., Brandt, J., and Zlatev, Z. 1997: Studying cumulative ozone exposures in Europe during a 7-year period. *J. Geophys. Res.*: 102, D20, 23,917-23,935.

Bendixen, I., Jeppesen, J.H. Krüger, A. 1997: Atmosfærisk nedfald 1996. VANDMILJØovervågning - Odense: Fyns Amt. 45s.

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

Christensen, C., Gertx, F., Laima, M.J.C., Lund-Hansen, L.C., Vang, T., Jørgensen C. 1997: Nutrient (P,N) dynamics in the southwestern Kattegat, Scandinavia: sedimentation and resuspension effects. *Environmental Geology* 29: 66 - 77.

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

Crossland, H. 1985: Hvordan man bruger statistik på kemiske bestemmelse, Kompendium til elementær kvantitativ analyse (2107). - 3. udg - Lyngby: Danmarks Tekniske Højskole, Kemisk Laboratorium A. 62 s.

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

Ellermann, T., Hertel, O., Skov, H., Manscher, O.H. 1996: Atmosfærisk deposition af kvælstof. Målemetoder og modelberegninger. 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. - Faglig rapport nr. 212, 88s.

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

EMEP/MSC-W Report 1/98: Transboundary Acidifying Air Pollution in Europe (1998). EMEP Research Report no. 66.

Frohn, L., Skov, H., and Hertel, O. 1998. Atmosfærisk deposition af kvælstof. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1997. Danmarks Miljøundersøgelser. Faglig Rapport nr. 255, 97s.

Gery, M.W., Whitten, G.Z., Killus, J.P. 1989: Development and testing of the CBM-IV for urban and regional computer modelling. Research Triangle Park, North Carolina: US. EPA - EPA-600/3-88-012.

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

Graedel, T.E., Crutzen, P.J. 1993: Atmospheric change: An earth system perspective. - New York: W.H. Freeman and Company. 446 pp.

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

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

Hanssen, J.E., Skjelmoen, J.E. 1997: The Sixteenth Intercomparison of Analytical Methods within EMEP. Kjeller: Chemical Co-ordination Centre of EMEP, Norwegian Institute of Air Research. 72 pp. - EMEP/CCC-Report 2/97.

Hertel, O. 1995: Transformation and deposition of Sulphur and Nitrogen Compounds in the Marine Boundary Layer. Dr. Scient Thesis. 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., Frohn L. 1997: Nitrogen deposition to Danish waters 1989 to 1995 - estimation of contribution from Danish sources. National Environmental Research Institute. NERI Technical Report No. 215.

Hertel, O., Runge, E.H., Christensen, J., Berkowicz, R., Asman, W.A.H., Hov, Ø. 1996: Examination of the influence of vertical and horizontal resolution on model results using the lagrangian transport-chemistry model - ACDEP. *Atmospheric Environment*. Submitted.

Hertel, O., Vignatti, E., Skov, H., Hovmand, M.F. 1996: Distribution of Ammonium on Sulphate and Nitrate containing Aerosols, Qualitative estimates based on measurements and model calculations. In: Hummelshøj, P. (eds.): *Proceedings of the NOSA/NORSAC symposium 1996*, Roskilde - Risø National Laboratory - Risø-R-934(EN): 105 - 107.

Hovmann, M., og Kemp, K. 1999: Tungmetal deposition i Danmark, 1998. Danmarks Miljøundersøgelser. Faglig rapport. Under udarbejdelse.

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..

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

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

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

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

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

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

- Pareja, B.L., Artola, C.G., Vera, F.L. 1994: Contribution of nitrogen and phosphorus by precipitation in the drainage basin of the Santilina Reservoir (Madrid). *Environmental Geology* 23: 99 - 104.
- Pryor, S.C., Barthelmie, R.J., Geernaert, L.L.S., Ellermann T. and Perry, V. 1999: Speciated particledry deposition to the sea surface: Results from ASEPS '97, *Atmospheric Environment* 13, 2045-2058.
- Runge, E., Hertel, O., Frohn, L., Sørensen, J.H., Larsen, S. 1997: Modelling the atmospheric nitrogen deposition to Løgstør Bredning. Model Results for the periods April 17 to 30 and August 7 to 19, 1995. Department of Atmospheric Environment. - NERI Technical Report 195, 49 pp.
- Slinn, S.A., Slinn, W.G.N. 1980: Predictions for particle deposition on natural waters. *Atmospheric Environment* 14: 1013 - 1016.
- Skov, H., Egeløv, A.H., Granby, K., and Nielsen, T. 1997. The Relation of ozone with other Photochemical Products. *Atmospheric Environment* 5: 685 - 691.
- Skov, H., Ellermann, T., Hertel, O., Manscher, O. H., Frohn, L.M. 1996: Vandmiljøplanens Overvågningsprogram, 1995, Atmosfærisk deposition af kvælstof. Hovedrapport og Bilagsrapport, Danmarks Miljøundersøgelser. Faglig rapport nr. 173, 85s
- Skov, H., Hovmand, M.F., Grundahl, L., Runge, E.H., Kemp, K., Aistrup, W., Heidam, N.Z. 1994: Atmosfærisk deposition af kvælstof. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1993. Roskilde: Danmarks Miljøundersøgelser. Faglig rapport nr. 123, 61 s.
- Vignati, E., Hertel, O. 1996: Modelling Atmospheric Nitrogen Deposition to Sea. A newly initiated study of the influence of aerosols and heterogeneous chemistry. In: Hummelshøj, P. (eds.): Proceedings of the NOSA/NORSAC symposium 1996, Roskilde - Risø National Laboratory - Risø-R-934(EN): 140 - 142.
- Vignati, E. 1998: Modelling gas phase - particle phase interaction. In Hertel, O., Zlatev, Z., Larsen, S., and Mikkelsen, T. (Eds.) proceeding of the SNF workshop on modelling physical and chemical processes of the atmosphere, Svalholm, Risø, Feb. 1998.
- Zlatev, Z., Christensen, J., and Hov, Ø. 1992: A Eulerian air pollution model for Europe with nonlinear chemistry. *J. Atmos. Chem.* 15: 1 - 37.

Bilag 1. Detektionsgrænser og resultater fra deltagelse i interkalibrering

Detektionsgrænser

Blindprøver

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

Detektionsgrænse

Ud fra resultaterne for blindprøverne bestemmes detektionsgrænsen for prøvetagning inklusiv analyse; dvs. grænsen mellem en sikker måling og en tilfældig kontaminering af prøverne. Detektionsgrænsen beregnes ud fra tre gange spredningen på resultaterne fra blindprøverne. For analyserne vha. PIXE bestemmes detektionsgrænsen dog ud fra spektrumbaggrunden. De i 1998 bestemte detektionsgrænser for de forskellige prøver og analyser er opført i tabel B1.1.

Interkalibrering

WMO, AQUACON

I 1998 deltog DMU i to interkalibreringer af analysemetoder. Den ene var organiseret af World Meteorological Organisation (WMO), og den anden var organiseret af JRC-Ispra i forbindelse med Aquacon-MedBas Project, subproject No.6 Acid rain analysis, Intercomparison 1/98. Disse interkalibreringer organiseres i forbindelse med internationale monitoringsprogrammer med det formål at sikre konsistens i resultaterne, således at observerede koncentrationsforskelle ikke blot skyldes niveauforskelle i prøvetagning og analyser udført af de forskellige laboratorier. I 1998 er der endnu ikke blev gennemført interkalibreringer af prøveopsamlere og det har derfor ikke været muligt at teste prøveopsamlerne via interkalibrering. I det følgende præsenteres resultaterne fra de to interkalibreringer for de relevante kvælstof- og svovlforbindelser.

Tabel B1.1 Detektionsgrænser for analyse af nedbørs- og luftprøver. Detektionsgrænserne er beregnet som 3 x standardafvigelsen på koncentrationerne i samtlige blindprøver for 1998. For nedbørsprøver anvendes vand som blindprøve, mens blindfiltre anvendes for luftprøverne (ca. 300 blindfiltre af hver type). Detektionsgrænser for prøver analyseret vha. Proton Induced X-ray Emission beregnes ud fra spektrumbaggrunden. Detektionsgrænse for analyse af nedbørsprøver med atomabsorptionsspektrofotometri er bestemt ud fra spredning på mindste kontrolprøve.

Stof	Metode ⁴	Detektionsgrænser	
		Nedbørsprøver mg/l	Luftprøver µg/m ³
Kvælstofdioxid, NO ₂ -N	SFA		0,06
Ammonium, NH ₄ ⁺ -N	SFA	0,02	0,03
Ammoniak, NH ₃ -N	SFA		0,06
Nitrat, NO ₃ ⁻ -N	IC	0,04	
Sum-Nitrat, (HNO ₃ +NO ₃ ⁻)-N	SFA		0,06
Sulfat, SO ₄ ²⁻ -S	IC	0,04	
Svovldioxid, SO ₂ -S	IC		0,03
Klorid, Cl ⁻	IC	0,08	
Natrium, Na ⁺	AAS	0,03	0,19
Magnesium, Mg ²⁺	AAS	0,02	0,04
Kalium, K ⁺	AAS	0,04	0,02
Kalcium, Ca ²⁺	AAS	0,07	
Brintioner, H ⁺	pH		
Fosfat, PO ₄ ³⁻	SFA	0,01 ^B	
Grundstoffer	PIXE		0,0001-0,1

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

^B) Semikvantitativ metode.

WMO-interkalibrering

WMO afholder en gang om året interkalibrering for at sikre kvaliteten af data fra deres monitoringsprogram og for at teste laboratorier, som udfører nedbørsanalyser. DMU har igennem en årrække deltaget i testen af laboratorier, selv om DMU ikke rapporterer data til WMO. I WMO's interkalibrering udsendes tre koncentrerede syntetiske nedbørsprøver, der fortyndes og analyseres af de deltagende laboratorier. Først efter indsendelse af analyseresultaterne bekendtgøres laboratorierne med de "sande" koncentrationer i prøverne; dvs. de koncentrationer som prøverne er fremstillet til at have. DMU analyserede prøverne for nitrat, klorid, sulfat, ammonium, natrium, kalium, calcium, magnesium og pH. Resultaterne fra interkalibrering i november 1998 for ammonium og nitrat er opført i tabel B1.2 sammen med de "sande" værdier opgivet af WMO.

Kriterium

Kriteriet for om analysen er tilstrækkelig nøjagtig er normalt, at der ikke må være mere end 5 % forskel mellem den "sande" værdi og den af DMU målte værdi. Denne grænse er fastsat ud fra reproducerbarheden af analyserne, idet det er ønskeligt at de systematiske fejl er lave set i forhold til de tilfældige fejl. En forskel mellem "sand" værdi

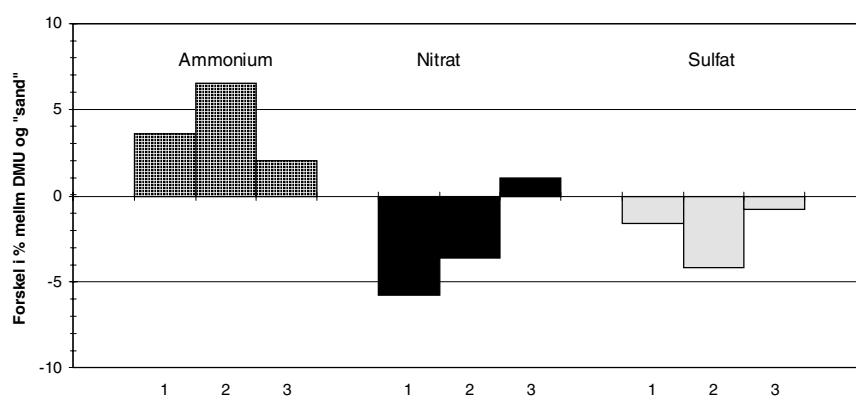
og den målte værdi på mindre end 5 % indikerer, at vores analysemetode ikke er behæftet med nævneværdige systematiske fejl.

Vurdering

Figur B1.1 viser forskellen mellem koncentrationerne bestemt på DMU og de "sande" værdier opgivet af WMO. For analysen af ammonium ligger forskellen på 6,5 % for prøve 2, hvilket ifølge ovenstående kriterium er i overkanten. Imidlertid er ammoniumkoncentrationen i denne prøve meget lav (under koncentrationen i den laveste standardopløsning). En forskel på op til 10 % mellem den "sande" - og målte værdi vurderes derfor til at være acceptabel. For nitrat ses ligeledes en afvigelse på lidt over 5% for prøve 1; ligeledes vurderes det, at koncentrationen er lav, og at afvigelsen er acceptabel for dette koncentrationsniveau. For de øvrige resultater for ammonium og nitrat og for resultaterne for sulfat ligger forskellene på under ± 5 %, hvilket er tilfredsstillende.

Tabel B1.2 Resultater fra deltagelse i WMO's interkalibrering i november 1996. De "sande" værdier er de koncentrationer som prøverne er fremstillet til at have. Værdierne anført under DMU er de indrapporterede resultater opnået efter analyse af prøverne for NO_3^- og SO_4^{2-} vha. ionchromatografi (IC) og for NH_4^+ vha. "segmented flow analysis" (SFA; se Ellermann et al. 1996).

Syntetisk nedbør	NH_4^+ , mg-N/l		NO_3^- , mg-N/l		SO_4^{2-} , mg-S/l	
	"Sand"	DMU	"Sand"	DMU	"Sand"	DMU
Prøve 1	0,620	0,642	0,120	0,113	2,650	2,607
Prøve 2	0,108	0,115	0,140	0,135	0,550	0,527
Prøve 3	0,610	0,622	0,110	0,110	4,140	4,108



Figur B1.1 Resultater fra WMO-interkalibreringen i 1998. Figuren viser forskel i % mellem koncentrationerne for ammonium, nitrat og sulfat målt på DMU og opgivet af WMO (lig "sand"). Søjlerne repræsenterer prøve 1, 2 og 3 (jvf. tabel B1.2).

Aquacon interkalibrering

JRC-Ispra, Environment Institute og Istituto Italiani di Idrobiologia, Italian National Research Council iværksætter hvert år en intrakalibrering i forbindelse med Aquacon-projektet (Analytical Quality Control and Assessment Studies in the Mediterranean Basin). I november 1998 udsendtes to syntetiske nedbørsprøver, som på DMU analyserede for nitrat, klorid, sulfat, ammonium, natrium, kalium, calcium, magnesium og pH. Tabel B1.3 viser resultaterne fra DMU's

analyser sammenholdt med de af JRC-Ispra opgivne "sande" koncentrationer for ammonium, nitrat og sulfat. Figur B1.2 illustrerer forskellen mellem de af DMU opnåede koncentrationer og de "sande" værdier. Som det fremgår af figuren er forskellen mellem DMU og JRC-Ispra mindre end $\pm 5\%$ for alle resultaterne, hvilket vurderes som absolut tilfredsstillende.

Interkalibreringer fra 1988 til 1998

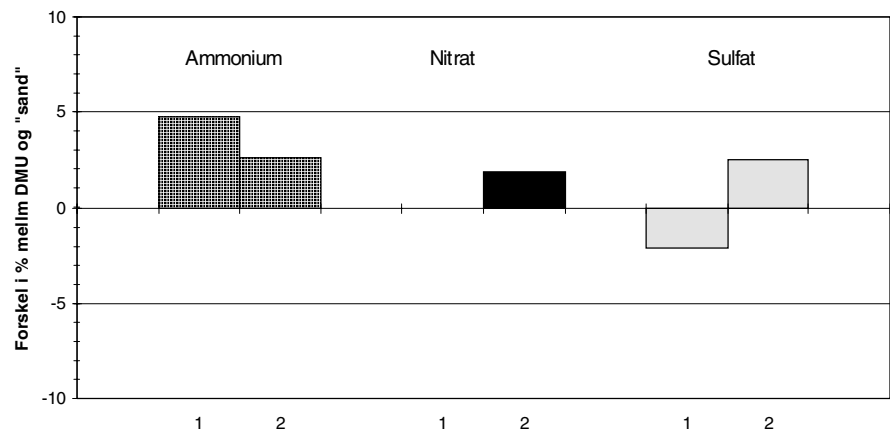
I kapitel 3 præsenteres data for den tidlige udvikling af koncentration og deposition af kvælstofforbindelser. Derfor præsenteres resultaterne fra DMU's deltagelse i EMEP-interkalibreringer fra de sidste 10 år i figur B1.3 (bemærk, at der ikke fandt interkalibreringer sted under EMEP i 1988, 1990, 1992 og 1998). Figuren viser, at analyserne for nitrat har haft en tilfredsstillende nøjagtighed gennem årene. To prøver fra 1989 gav 5-6,5 % afvigelse, mens resten faldt indenfor $\pm 5\%$. For ammoniak er resultaterne for 1989 ikke tilfredsstillende, men analysekvaliteten er siden blevet forbedret, således at resultaterne for 1991 ligger inden for $\pm 10\%$ og for de sidste år indenfor $\pm 5\%$.

Tabel B1.3 Resultater fra deltagelse i Aquacon interkalibrering i november 1998 af analyser anvendt til nedbørsprøver. De "sande" værdier er de koncentrationer som prøverne er fremstillet til at have, mens værdierne anført under DMU er de indrapporterede resultater opnået efter analyse v.h.a. IC (NO_3^- og SO_4^{2-}) og SFA (NH_4^+).

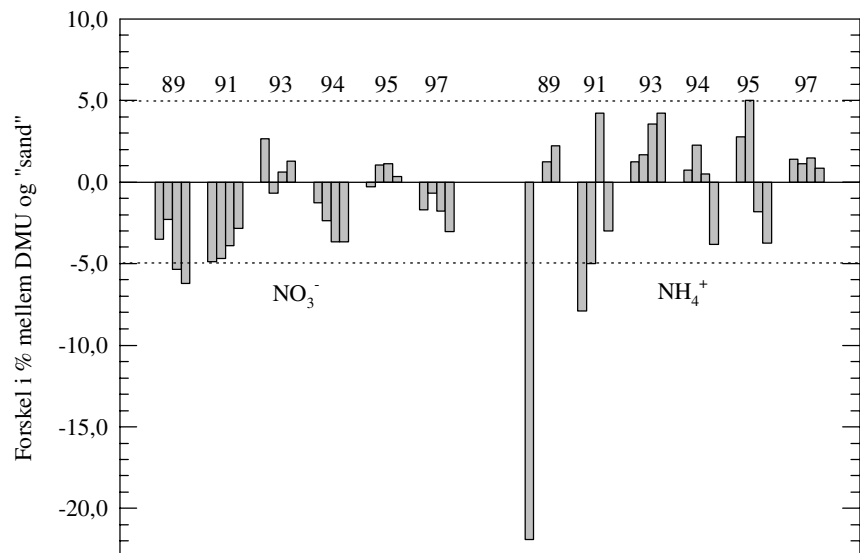
	NH_4^+ , mg-N/l		NO_3^- , mg-N/l		SO_4^{2-} , mg-S/l	
	"Sand"	DMU	"Sand"	DMU	"Sand"	DMU
Syntetisk nedbør						
Prøve 1	0,420	0,440	0,160	0,160	0,990	0,970
Prøve 2	1,290	1,323	1,230	1,253	4,770	4,890

Samlet vurdering

Alt i alt betragtes resultaterne for kvælstofforbindelserne fra de to interkalibrering, som værende yderst tilfredsstillende. For ammonium, nitrat og sulfat i nedbør er forskellen mellem de på DMU målte koncentrationer og de "sande" koncentrationer mindre end $\pm 5\%$ (bortset fra to prøver med lave koncentrationsniveauer). Afvigelserne mellem resultaterne opnået på DMU og de "sande" koncentrationer kan derfor forklares ved de tilfældige fejl, som analyserne altid er behæftet med. Eventuelle systematiske fejl er derfor ubetydelige for analyserne af ammonium vha. SFA og nitrat og sulfat målt vha. ionchromatografi.



Figur B1.2 Resultater fra deltagelse i Aquacon interkalibrering i november 1998. Figuren viser forskel i % mellem målt på DMU og de opgivne "sande" værdier for koncentrationerne af ammonium, nitrat og sulfat i de syntetiske nedbørsprøver. Søjlerne repræsenterer resultaterne fra prøve 1 og 2. Nedbørsprøverne er analyseret for nitrat og sulfat vha. IC, mens ammoniak er blevet analyseret vha. SFA. (Bemærk at for Prøve 1 for nitrat var forskellen 0%, således at søjlen ikke er synlig).



Figur B1.3 Resultaterne for ammonium og nitrat fra DMU's deltagelse i EMEP-interkalibreringer fra 1989 til 1998. De fire søjler for hvert år repræsenterer resultatet for hver sin syntetiske nedbørsprøve.

[Tom side]

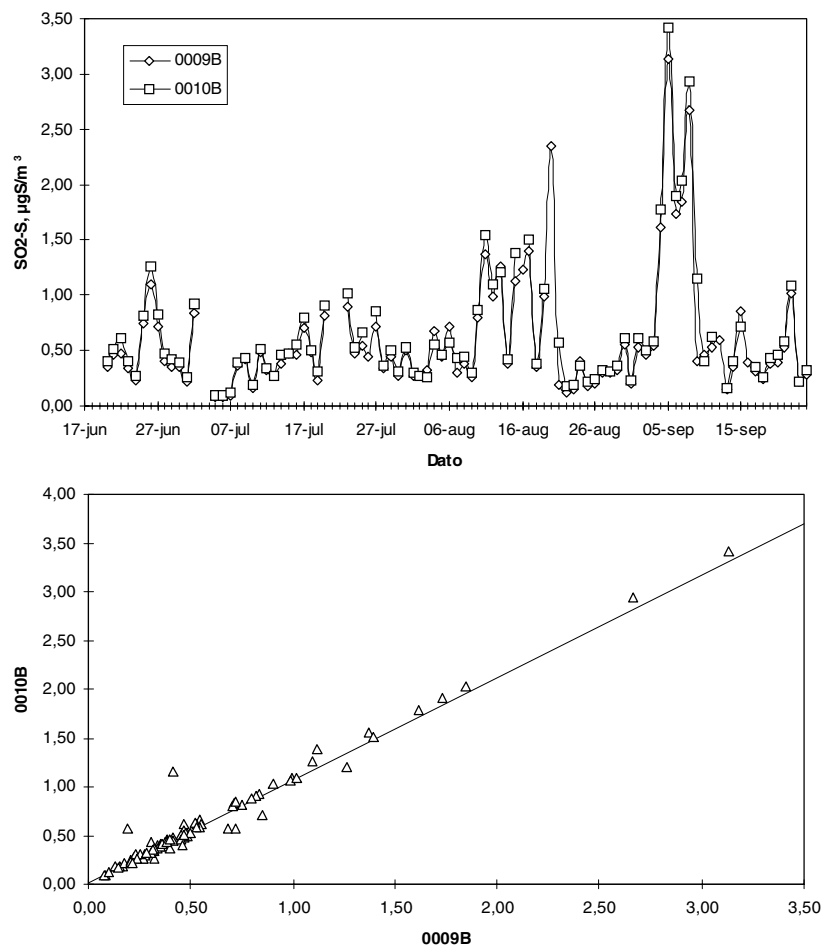
Bilag 2 Parallelmåling med filterpack på målestationen ved Lille Valby

<i>Usikkerhedsbestemmelse</i>	I forbindelse med kvalitetssikring af måleresultater blev der udført parallelmålinger med filterpack-metoden for at bestemme usikkerheden på målingerne. Målingerne blev foretaget på målestationen ved Lille Valby, hvor der i perioden fra d. 19.06.98 til d. 25.09.98 blev foretaget filterpack-opsamlinger på to ekstra filterpackopsamlere (betegnet 0009B og 0010B).
<i>Fremgangsmåde</i>	Filterpack-opsamlerne var placeret med ca. 3 m afstand. Filterpack-opsamlingerne og efterfølgende analyser fulgte normal procedure for de filterpack-opsamlere, der anvendes i forbindelse med Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram (se Ellermann et al., 1996). Endvidere er de to ekstra filterpack-opsamlere blevet kalibreret og kontrolleret inden og efter forsøgsperioden. Resultatbehandling er foregået efter normal procedure mht. afsluttende datakontrol; blot er det valgt at kassere alle opsamlinger, hvor der er mistanke om fejl (f.eks. våde filtre). Bemærk af skiftetidspunkt var sat til 24 ⁰⁰ i stedet for 8 ⁰⁰ , som normalt i Det atmosfæriske Baggrundsovervågningsprogram.
<i>Tidsserier og scatterplot</i>	Resultater fra parallelmålingerne ses på Figur B2.1 - B2.5, hvor data er vist dels som tidsserier og dels som scatterplots (koncentrationer fra de to filterpack-opsamlinger er plottet mod hinanden). Figurene viser, at der generelt er overensstemmelse mellem resultaterne fra de to filterpack-opsamlinger, men at filterpack-opsamler 0010B har tendens til at give højere værdier end filterpack-opsamler 0009B (se Tabel B2.1); forskellen ligger i interval fra -3 til +16% forskel, men med middel liggende på +8% for de her medtagne forbindelser. Detaljeret analyse af resultaterne fra parallelmålingerne viste at årsagen til forskellen mellem de to filterpack-opsamlere primært skyldes en fejl på registrering af opsamlingsvolumen for filterpack-opsamler 0010B. Arbejde er igangsat med at fjerne denne type fejl på filterpack-opsamlerne. Fejlen er dog lille og resultaterne anses derfor for at være tilfredsstillende for de nævnte forbindelser.
<i>Tilfældig usikkerhed</i>	Reproducerbarheden af målingerne med filterpack-opsamler beregnes ud fra den tilfældige usikkerhed på resultaterne; lav tilfældig usikkerhed giver god reproducerbarhed og omvendt. Den tilfældige usikkerhed bestemmes ved at beregne "the modified median absolute difference" (M.MAD), som det er anbefalet af EMEP (se EMEP, 1996 for detaljer om beregningsmetoden). M.MAD svarer til standard afvigelsen for normal fordelinger. Fordelen ved denne metode er, at den er baseret på medianen, hvilket betyder at den er ufølsom over for tilstedeværelsen af nogle få ekstreme værdier. Resultaterne af beregningerne (se Tabel B1) viser at den tilfældige usikkerhed på målingerne af SO ₂ , NH ₃ , partikulært bundet NH ₄ , partikulært bundet S og sum-NO ₃ under ±16%, hvilket er tilfredsstillende.

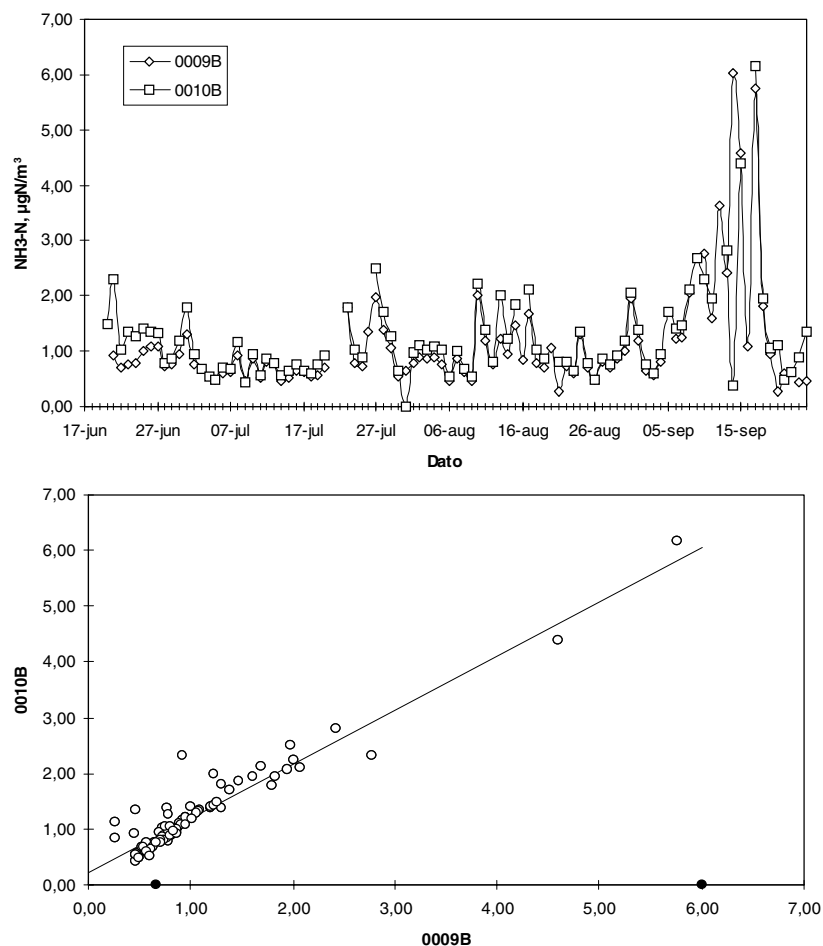
Tabel B2.1 Median, hældning og usikkerhed bestemt ved parallelmålingen. Medianen er beregnet på basis af resultater fra begge filterpackopsamlinger Hældning af linien i scatterplottene (se Figur B2.1 - B2.6) er bestemt udfra orthogonal regression af afbildninger af de to målestationer overfor hinanden. Usikkerhed angives i form af 2·CoV (svarer til 2 gange relativ standard afvigelse) for parallelmålingerne og er beregnet udfra M.MAD og medianen.

Forbindelse	Median $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Hældning	Usikkerhed (2 CoV) %
NH ₃ -N	0,90	0,97	15
SO ₂ -S	0,43	1,05	10
NH ₄ -N	1,07	1,10	15
sum NO ₃ -N	0,56	1,13	15
partikulært S	0,77	1,16	13

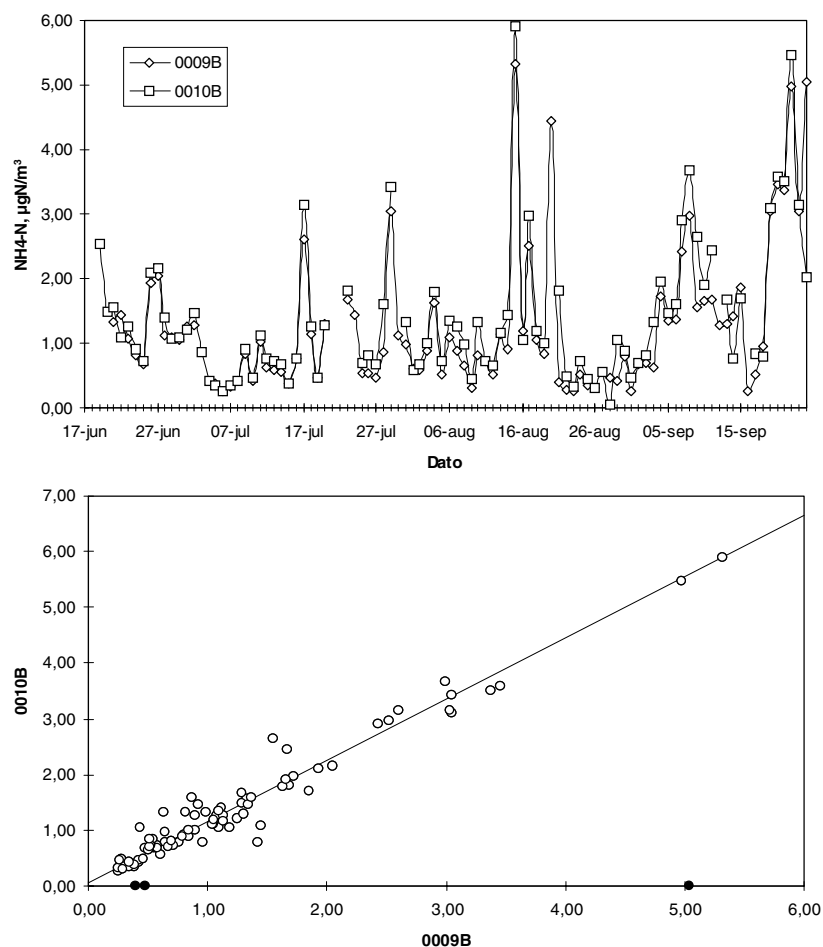
Figur B2.1 Tidsserie og scatterplot for parallelmålingerne af svovldioxid på filterpackopsamler be-tegnet 0009B og 0010B. Enkelte outliers er blevet udeladt ved beregning af den orthogonale regressionslinie. Outliers er markeret med (•). Enheden på scatterplottet er $\mu\text{gS}/\text{m}^3$.



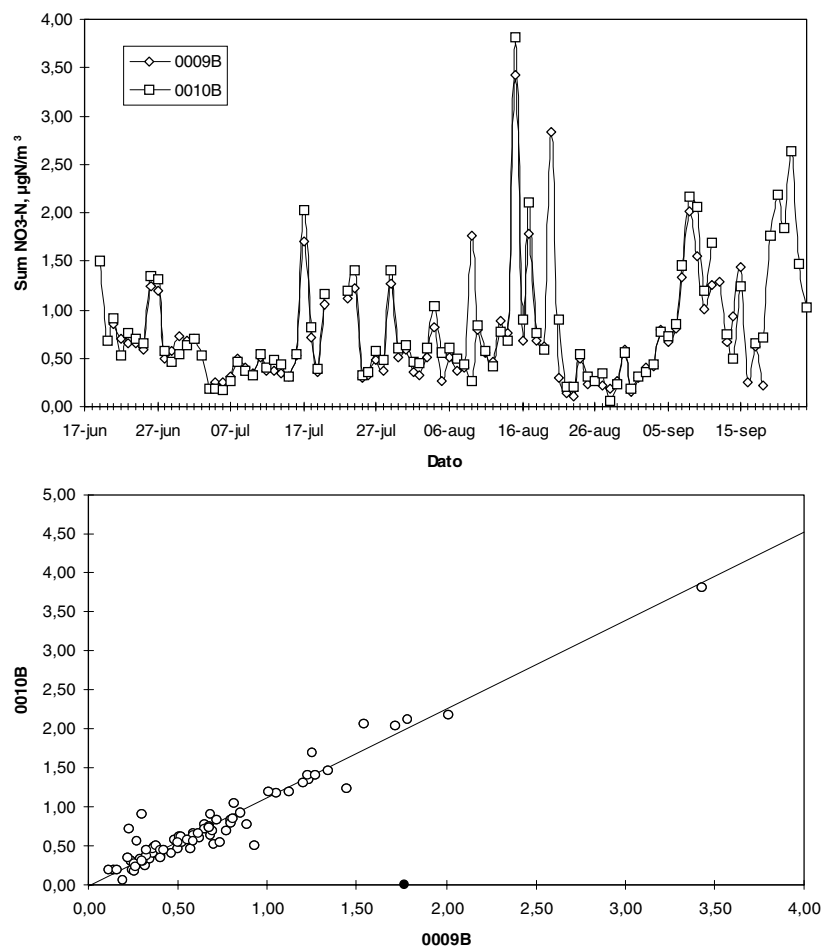
Figur B2.2. Tidsserie og scatterplot for parallelmålingerne af ammoniak på filterpackopsamler betegnet 0009B og 0010B. Enkelte outliers er blevet udeladt ved beregning af den orthogonale regressionslinje. Outliers er markeret med (●). Enheden på scatterplottet er $\mu\text{gN}/\text{m}^3$.



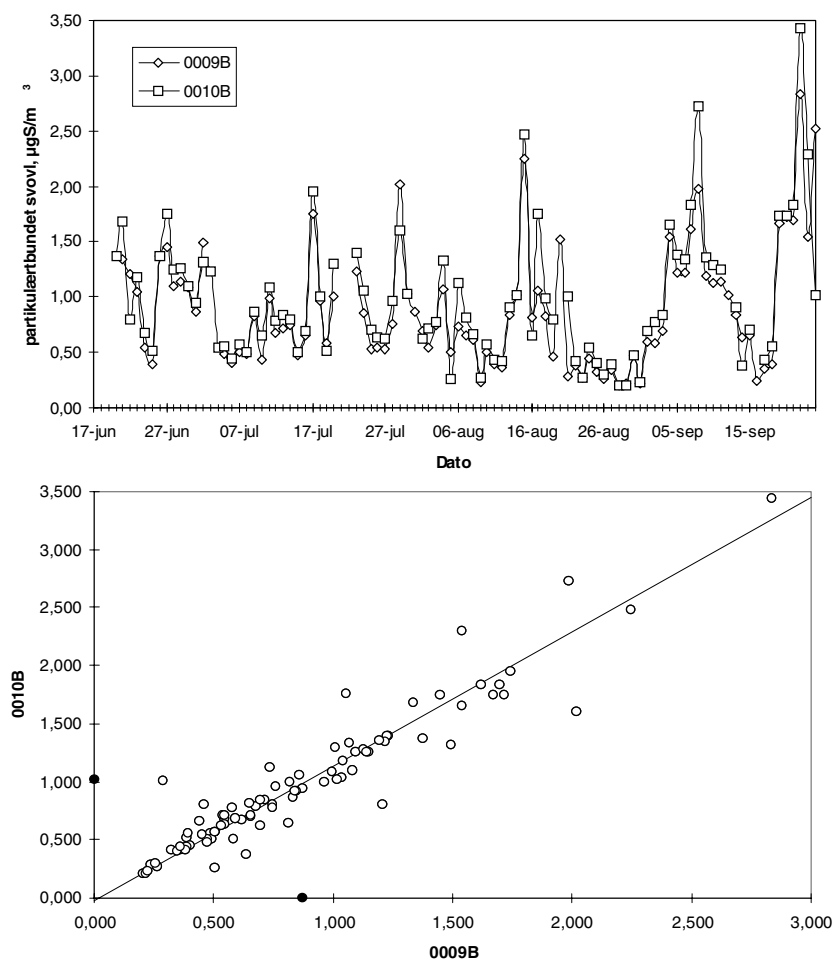
Figur B2.3 Tidsserie og scatterplot for parallelmålingerne af partikulært bundet ammonium på filterpackopsamler betegnet 0009B og 0010B. Enkelte outliers er blevet udeladt ved beregning af den orthogonale regressionslinje. Outliers er markeret med (●). Enheden på scatterplottet er $\mu\text{gN}/\text{m}^3$.



Figur B2.4 Tidsserie og scatterplot for parallelmålingerne af sum nitrat på filterpackopsamler betegnet 0009B og 0010B. Enkelte outliers er blevet udeladt ved beregning af den orthogonale regressionslinje. Outliers er markeret med (•). Enheden på scatterplottet er $\mu\text{gN}/\text{m}^3$ for sum-nitrat.



Figur B2.5 Tidsserie og scatterplot for parallelmålingerne af partikulært bundet svovl på filterpackopsamler betegnet 0009B og 0010B. Enkelte outliers er blevet udeladt ved beregning af den orthogonale regressionslinje. Outliers er markeret med (•). Enheden på scatterplottet $\mu\text{gS}/\text{m}^3$.



Bilag 3 Beregnede kvælstofdepositioner til de danske farvande

Dette bilag indeholder tabeller for beregnede årlige tør-, våd- og totaldepositioner til de danske farvande for 1998. Hver tabel dækker et hovedfarvand, hvor den samlede deposition til hovedfarvandet er givet øverst i tabellen

ID	Navn	Tørdepo- sition kton N	Våddepo- sition kton N	Totalde- position kton N	Totaldepo- sition/areal kg N/km ²	Areal km ²
10	Alle farvande	34.034	70.416	104.45	991.3	105371.7

ID	Navn	Tørdepo- sition kton N	Våddepo- sition kton N	Totalde- position kton N	Totaldepo- sition/areal kg N/km ²	Areal km ²
1	Nordsøen - samlet dansk del	13.034	32.499	45.532	931	48887.9
1	Nordsøen	11.700	29.873	41.573	938	44328.1
110	Hanstholm-Thyborøn, åbne del	0.316	0.933	1.249	875	1428.0
111	Hanstholm-Thyborøn, kyst	0.053	0.098	0.151	878	172.0
121	Thyborøn-Nissum Fjord, kyst	0.035	0.051	0.085	702	121.6
124	Nissum Fjord	0.031	0.030	0.061	888	68.2
125	Nissum Fjord-Vedersø, kyst	0.012	0.015	0.027	761	35.7
131	Vedersø-Ringkøbing Fjord, kyst	0.032	0.039	0.071	806	88.0
132	Ringkøbing Fjord	0.162	0.141	0.303	1045	290.5
133	Ringkøbing Fjord-Nymindesø, kyst	0.021	0.028	0.048	810	59.7
141	Nymindesø-Blåvand, kyst	0.031	0.048	0.079	786	100.7
150	Blåvand-Landegrænse, åbne del	0.342	0.692	1.034	838	1234.5
151	Blåvand-Skallingen, kyst	0.017	0.026	0.043	816	52.5
152	Fanø Nordsø, kyst	0.010	0.018	0.028	823	34.3
153	Rømø Nordsø, kyst	0.008	0.017	0.025	857	29.5
161	Grådyb tidevandsområde	0.051	0.068	0.119	900	132.4
162	Knudedyb tidevandsområde	0.048	0.086	0.135	823	163.7
163	Juvre Dyb tidevandsområde	0.037	0.070	0.107	839	128.1
165	Lister Dyb tidevandsområde	0.125	0.267	0.392	933	420.2

ID	Navn	Tørdepo- sition kton N	Våddepo- sition kton N	Totalde- position kton N	Totaldepo- sition/areal kg N/km ²	Areal km ²
2	Skagerrak - samlet dansk del	2.382	6.627	9.010	888	10150.2
2	Skagerrak - øvrige farvand	1.146	3.872	5.018	912	5500.9
210	Skagerrak Tannis Bugt, åbne del	0.367	0.843	1.210	825	1466.6
211	Tannis Bugt	0.051	0.078	0.129	963	133.6
220	Skagerrak Jammerbugten, åbne del	0.427	0.897	1.324	862	1534.9
221	Jammerbugten	0.207	0.377	0.584	900	649.1
230	Skagerrak Vigsø Bugt, åbne del	0.171	0.525	0.696	861	808.9
231	Vigsø Bugt	0.013	0.036	0.049	872	56.2

ID	Navn	Tørdepo- sition kton N	Våddepo- sition kton N	Totalde- position kton N	Totaldepo- sition/areal kg N/km ²	Areal km ²
3	<i>Kattegat - samlet dansk del</i>	5.964	11.411	17.375	1032	16841.4
3	Kattegat, svenske del	1.647	3.985	5.632	836	6741.6
300	Kattegat åbne del excl. øer	2.639	5.731	8.370	967	8657.2
301	Læsø	0.253	0.436	0.688	912	754.9
302	Anholt	0.057	0.129	0.185	967	191.9
310	Hesselø Bugt øst, åbne del	0.252	0.764	1.016	1142	889.8
311	Gilleleje-Hundested kyst	0.023	0.070	0.092	1174	78.8
321	Isefjord Yderbredning	0.095	0.244	0.339	1349	251.2
322	Roskilde Fjord	0.054	0.111	0.164	1323	124.2
324	Isefjord Inderbredning	0.031	0.060	0.091	1471	61.7
330	Hesselø Bugt vest, åbne del	0.208	0.562	0.770	1174	655.6
331	Nyrup Bugt-Sjællands Odde	0.036	0.088	0.124	1334	93.2
341	Hjelm Dyb	0.112	0.204	0.317	1236	256.2
342	Ålebugt Fornæs, Gjerrild Bugt	0.183	0.247	0.430	1304	330.1
350	Hevring Bugt, ydre del	0.193	0.291	0.484	1124	431.2
351	Djursland Nordstrand	0.008	0.011	0.019	1326	14.3
352	Hevring Bugt, indre del	0.075	0.084	0.158	1355	116.8
353	Randers Fjord	0.018	0.020	0.037	1319	28.3
354	Kyst Randers Fjord-Mariager Fjord	0.007	0.009	0.016	1171	13.5
360	Ålborg Bugt syd, åbne del	0.270	0.402	0.673	1085	620.4
361	Mariager Fjord	0.029	0.031	0.060	1304	45.7
362	Ålborg Bugt syd, indre del	0.073	0.106	0.179	1086	164.4
371	Langerak	0.015	0.021	0.036	1115	32.6
372	Nibe-Gjøl Bredning	0.072	0.090	0.163	1189	136.9
373	Løgstør Bredning	0.178	0.270	0.448	1070	418.9
374	Limfjord midt-syd	0.158	0.164	0.322	1306	246.4
375	Limfjord syd for Mors	0.140	0.131	0.271	1074	252.6
376	Limfjord nordvest for Mors	0.073	0.105	0.178	920	193.9
377	Nisum Bredning	0.096	0.104	0.200	844	237.2
380	Ålborg Bugt nord, åbne del	0.205	0.308	0.513	1017	504.9
381	Ålborg Bugt nord, indre del	0.062	0.089	0.152	1060	143.2
390	Ålbæk Bugt, åbne del	0.222	0.358	0.580	955	606.9
391	Sæby kystområde	0.034	0.044	0.078	1085	72.2
392	Ålbæk Bugt, indre del	0.092	0.127	0.219	1014	216.4

ID	Navn	Tørdepo- sition kton N	Våddepo- sition kton N	Totalde- position kton N	Totaldepo- sition/areal kg N/km ²	Areal km ²
4	<i>Nordlige Bælthav - samlet dansk del</i>	2.006	2.964	4.970	1264	3931.3
401	Nordlige Bælthav, åbne del øst	0.527	0.958	1.485	1220	1216.8
402	Nordlige Bælthav, åbne del vest	0.521	0.575	1.096	1285	853.3
411	Sejrø Bugten nord	0.136	0.317	0.453	1324	342.4
412	Sejrø Bugten syd	0.176	0.360	0.536	1284	417.2
420	Farvandet nord for Fyn, åbne del	0.059	0.057	0.116	1383	83.7
421	Fælles Strand	0.001	0.001	0.002	1309	1.4
422	Farvandet nord for Gabet	0.054	0.057	0.111	1365	81.5
423	Odense Fjord	0.045	0.045	0.091	1410	64.4
425	Kystområde, farvandet nord for Fyn	0.010	0.010	0.020	1383	14.5
426	Nærrå Strand	0.004	0.004	0.009	1383	6.2
427	Æbelø Øst	0.012	0.011	0.023	1383	16.6
430	Området ud for Horsens Fjord, åbne del	0.136	0.157	0.293	1240	235.9
431	Sandbjerg Vig	0.014	0.015	0.028	1240	22.9
432	Asvig	0.015	0.012	0.027	1471	18.1
433	Horsens Fjord	0.066	0.055	0.121	1453	83.1
434	Saksild Bugt	0.038	0.045	0.083	1213	68.5
436	Norsminde Fjord	0.001	0.001	0.002	1214	1.8
440	Århus Bugt, åbne del	0.059	0.083	0.142	1177	120.8
441	Kalø Vig	0.042	0.058	0.100	1177	84.7
442	Skødshoved Flak	0.011	0.016	0.027	1177	22.9
443	Begtrup Vig	0.008	0.011	0.020	1177	16.6
444	Slettehage Rende	0.008	0.011	0.018	1177	15.7
445	Århus Bugt, sydlige del	0.008	0.011	0.019	1177	15.9
446	Århus Bugt, nordlige del	0.021	0.029	0.049	1177	42.0
451	Ebeltoft Vig	0.037	0.063	0.100	1190	84.3

ID	Navn	Tørdepo- sition kton N	Våddepo- sition kton N	Totalde- position kton N	Totaldepo- sition/areal kg N/km ²	Areal km ²
5	Lillebælt - samlet dansk del	1.406	1.599	3.004	1294	2321.3
510	Nordlige Lillebælt, åbne del	0.102	0.110	0.212	1242	170.6
511	Æbelø vest	0.036	0.036	0.072	1322	54.3
512	Båring Vig	0.028	0.031	0.059	1240	47.4
513	Vejle Fjord	0.065	0.070	0.135	1247	108.3
520	Lillebælt, Snævringen hovedløb	0.039	0.041	0.080	1268	63.3
524	Gamborg Fjord	0.007	0.007	0.014	1374	10.1
526	Kolding Fjord	0.011	0.009	0.020	1356	14.6
530	Lillebælt Bredning, åbne del nord	0.048	0.048	0.096	1375	69.7
531	Fønsskov sydvestkyst	0.002	0.002	0.004	1374	2.9
532	Føns Vig	0.005	0.005	0.009	1374	6.8
533	Tybrind Vig	0.007	0.007	0.014	1374	10.1
534	Hejlsminde Bugt	0.003	0.003	0.005	1380	3.9
535	Mosvig	0.008	0.008	0.016	1379	11.5
536	Unavngivet	0.003	0.003	0.005	1374	4.0
54	Lillebælt Bredningen syd	0.002	0.002	0.004	1374	2.7
540	Lillebælt Bredning syd, åbne del	0.100	0.100	0.200	1374	145.3
541	Bredning syd-Fynssiden, Lillebælt	0.015	0.015	0.030	1374	22.0
543	Årø Sund	0.003	0.003	0.007	1374	4.7
544	Haderslev Fjord	0.004	0.004	0.007	1378	5.3
545	Ørby Strand	0.003	0.003	0.005	1374	3.7
546	Avnø Vig	0.000	0.000	0.000	1376	0.2
547	Sandersvig	0.003	0.003	0.006	1375	4.7
550	Mellemste Lillebælt øst, åbne del	0.137	0.171	0.308	1277	241.3
551	Åkrog Bugt	0.015	0.019	0.034	1275	26.8
552	Als nordøstkyst	0.009	0.011	0.020	1267	15.5
553	Flovt Strand	0.005	0.006	0.012	1296	9.1
560	Sydlig Lillebælt, åbne del	0.269	0.329	0.598	1253	477.5
561	Helnæs sydkyst	0.003	0.004	0.008	1267	6.2
562	Helnæs Bugt	0.037	0.047	0.084	1288	65.2
563	Lyø Krog	0.014	0.017	0.031	1328	23.1
564	Lyø sydkyst	0.007	0.008	0.015	1332	11.1
565	Ærø sydvestkyst	0.023	0.028	0.051	1202	42.7
566	Als Østkyst	0.031	0.038	0.070	1294	53.7
570	Flensborg Fjord, åbne del	0.073	0.082	0.154	1348	114.6
571	Inderfjorden, Flensborg Fjord	0.024	0.025	0.049	1435	34.1
572	Mellemfjorden, Flensborg Fjord	0.045	0.050	0.095	1373	69.0
573	Sønderborg Bugt	0.038	0.043	0.081	1348	60.0
574	Als Sydkyst	0.011	0.012	0.023	1348	17.4
575	Geltinger Bugt	0.013	0.015	0.028	1348	21.1

Tabel fortsættes

ID	Navn	Tørdepo- sition kton N	Våddepo- sition kton N	Totalde- position kton N	Totaldepo- sition/areal kg N/km ²	Areal km ²
5	Lillebælt - samlet dansk del	1.406	1.599	3.004	1294	2321.3
<i>Fortsat</i>						
580	Mellemste Lillebælt, åbne del vest	0.077	0.089	0.166	1285	129.1
581	Als Nordkyst	0.009	0.011	0.019	1267	15.3
582	Åbenrå Fjord	0.021	0.022	0.043	1301	33.0
583	Låddenhøj	0.003	0.003	0.005	1301	4.2
584	Genner Bugt	0.003	0.003	0.007	1301	5.1
585	Diernæs Bugt	0.005	0.006	0.011	1301	8.7
586	Sandvig	0.004	0.004	0.009	1299	6.7
587	Halk Strand	0.004	0.005	0.009	1270	6.9
591	Als Fjord	0.020	0.025	0.046	1271	36.0
592	Augustenborg Fjord	0.009	0.011	0.020	1287	15.8
593	Als Sund	0.004	0.004	0.008	1308	5.9

ID	Navn	Tørdepo- sition kton N	Våddepo- sition kton N	Totalde- position kton N	Totaldepo- sition/areal kg N/km ²	Areal km ²
6	<i>Storebælt - samlet dansk del</i>	2.546	3.161	5.707	1253	4556.6
610	Storebælt øst, åbne del	0.531	0.633	1.164	1374	847.1
611	Kalundborg Fjord	0.031	0.044	0.075	1324	56.8
612	Jammerland Bugt	0.065	0.090	0.155	1448	107.2
613	Musholm Bugt	0.083	0.095	0.178	1512	118.1
614	Agersø Sund nord	0.034	0.037	0.070	1496	47.1
620	Storstrømmen-Smålandsfarvandet	0.330	0.440	0.770	1125	684.8
621	Agersø Sund syd	0.038	0.047	0.085	1260	67.4
622	Karrebæksminde Bugt	0.140	0.181	0.322	1112	289.3
623	Smålandsfarvandet, østlige del	0.063	0.081	0.143	1074	133.6
625	Guldborg Sund	0.040	0.056	0.096	1169	82.3
626	Smålandsfarvandet, Lolland	0.077	0.105	0.182	1158	157.3
631	Storstrømmen	0.029	0.037	0.066	1075	61.1
632	Ulvsund	0.022	0.027	0.050	1070	46.4
633	Grønsund	0.016	0.024	0.041	1043	39.0
640	Langelandsbælt, åbne del	0.257	0.324	0.581	1201	484.0
642	Langelandsbælt, Lolland	0.056	0.073	0.130	1179	110.0
643	Langelandsbælt, Langeland	0.056	0.068	0.124	1232	100.6
644	Langeland nordvestkyst	0.003	0.004	0.007	1263	5.5
651	Ringsgård Bassin	0.046	0.054	0.100	1332	75.4
652	Svendborg Sund	0.011	0.012	0.023	1290	17.8
653	Det Centrale Øhav	0.141	0.171	0.312	1240	251.6
654	Ærø Bassin	0.078	0.093	0.171	1268	134.6
660	Langelandssundet, åbne del	0.072	0.085	0.157	1269	123.9
661	Langeland vestkyst	0.020	0.023	0.043	1263	34.0
662	Vemmenæs	0.003	0.004	0.007	1263	5.4
663	Lunkebugten	0.006	0.008	0.014	1263	11.0
664	Thurø	0.005	0.006	0.012	1263	9.2
665	Fynskysten, Langelands-sundet	0.022	0.026	0.048	1273	37.5
670	Storebælt vest, åbne del	0.180	0.209	0.389	1384	281.4
671	Tårup Strand	0.007	0.007	0.014	1441	9.8
672	Nyborg Fjord	0.007	0.007	0.014	1441	9.6
674	Fynskysten, Storebælt	0.027	0.028	0.055	1441	38.1
675	Kertinge Nor/Kerteminde Fjord	0.022	0.022	0.044	1445	30.2
676	Hinsholm østkyst	0.027	0.038	0.065	1317	49.7

ID	Navn	Tørdepo- sition kton N	Våddepo- sition kton N	Totalde- position kton N	Totaldepo- sition/areal kg N/km ²	Areal km ²
7	Øresund - samlet dansk del	0.549	0.867	1.416	1027	1379.4
710	Sydlig Øresund, åbne del	0.341	0.597	0.937	977	959.3
711	Sydlig Øresund-Stevns	0.141	0.193	0.334	1038	321.9
712	Køge Bugt	0.016	0.016	0.032	1294	24.5
713	Amager sydkyst	0.174	0.238	0.412	1104	373.2
720	Nordlig Øresund, åbne del	0.010	0.017	0.027	958	28.1
721	Amager/Svanemølle Bugten	0.122	0.211	0.333	930	358.3
722	Farvandet ved Tårnbæk	0.022	0.036	0.059	951	61.9
723	Nivå Bugt	0.008	0.015	0.023	911	25.7
724	Helsingør red	0.017	0.031	0.048	916	51.9
730	Øresund-Tragten, åbne del	0.002	0.005	0.008	938	8.1
731	Hellebæk kyst	0.021	0.066	0.087	1131	77.0
732	Hornbæk Bugt	0.006	0.014	0.020	990	20.2
733	Gilleleje grunde	0.005	0.016	0.021	1156	18.0
79	Øresund svenske del	0.003	0.009	0.012	1156	10.5

ID	Navn	Tørdepo- sition kton N	Våddepo- sition kton N	Totalde- position kton N	Totaldepo- sition/areal kg N/km ²	Areal km ²
8	Sydlig Bælthav - samlet dansk del	1.109	1.602	2.711	1096.3	2473.1
810	Sydlig Bælthav vest, åbne del	0.401	0.517	0.918	1175.9	781.0
811	Vejsnæs Bugt	0.057	0.071	0.128	1194.9	106.9
82	Sydlig Bælthav Øst	0.503	0.784	1.286	1049.0	1226.1
821	Farvandet syd for Lolland	0.037	0.051	0.089	1141.0	77.6
822	Lambo farvand	0.111	0.179	0.29	1031.7	281.4

ID	Navn	Tørdepo- sition kton N	Våddepo- sition kton N	Totalde- position kton N	Totaldepo- sition/areal kg N/km ²	Areal km ²
9	<i>Østersøen - samlet dansk del</i>	5.038	9.687	14.724	993	14830.6
90	Østersøen, åbne del	3.804	7.701	11.505	975	11805.4
910	Østersøen-Bornholm, åbne del	0.556	1.031	1.587	1055	1504.3
911	Bornholm Rønne	0.008	0.015	0.023	1066	21.6
912	Bornholm vest	0.010	0.018	0.028	1061	26.4
913	Bornholm nord	0.031	0.048	0.079	1041	76.2
914	Bornholm øst	0.028	0.057	0.086	1090	78.5
915	Bornholm syd	0.016	0.040	0.056	1118	50.2
92	Farvandet øst for Falster-Møn	0.157	0.247	0.405	1030	393.1
921	Farvandet øst for Falster	0.042	0.066	0.107	1025	104.7
922	Hjelm Bugt	0.043	0.057	0.101	1045	96.3
930	Fakse Bugt, åbne del	0.230	0.275	0.505	1103	458.1
931	Fakse Bugt-Møn	0.018	0.023	0.041	1038	39.1
932	Stege Bugt	0.023	0.028	0.051	1072	48.0
933	Bøgestrømmen	0.022	0.026	0.048	1072	44.6
935	Præstø Fjord	0.011	0.013	0.024	1072	22.8
936	Fakse Bugt-Stevns	0.039	0.039	0.078	1279	61.1

[Tom side]

Sammenfatning af Danmarks Miljøundersøgelses nationale rapporter vedrørende resultaterne af det Nationale Program for Overvågning af Vandmiljøet (NOVA) 1998

Året 1998 var karakteriseret af en mild og nedbørsrig vinter og en kold og blæsende sommer. Efter to ekstremt tørre år var ferskvandsafstrømningen i 1998 18% over middel for perioden 1989-98.

Den danske udledning af kvælstof til havmiljøet var i 1998 10% over middel for perioden 1989-98, mens fosfortilførslen var lav, 35% under middel for samme periode.

De marine områders tilstand

Faldende næringsstofkoncentrationer

Der er et fortsat fald i fosforkoncentrationerne og en svag tendens til et fald i kvælstofkoncentrationerne i havet. Biomassen af planktonalger var generelt lav i 1998.

I lavvandede fjorde og kystområder var iltsvind i 1998 af begrænset udbredelse, varighed og intensitet pga. megen vind og lav vandtemperatur. I de dybe lagdelte områder var iltsvindet derimod betydeligt mere udbredt end i de to foregående år.

Positiv udvikling, men stadig alvorlige problemer

Tendenserne til en vis positiv udvikling for havmiljøet skal ses i lyset af den meget alvorlige situation i 1980'erne, som vedtagelsen af Vandmiljøplan I søgte at råde bod på. I 1998 var der stadig alvorlige problemer med iltsvind, udbredelsen af ålegræs og makroalger var stadig ikke tilfredsstillende, og der var høje koncentrationer af næringssalte og klorofyl. Nedbøren i 1998 var over det normale, men de negative effekter af dette blev kompenseret af en blæsende og ret kølig sommer. I år med normal eller forhøjet nedbør og varmt og stille sommervejr må vi stadig forvente alvorlige miljøproblemer i de danske farvande, da tilførslen af kvælstof både fra land og fra atmosfæren fortsat er for høj.

Faldende tilførsel af fosfor

Der har siden 1989 været et markant fald i den samlede tilførsel af fosfor til havet via vandløb og direkte spildevandsudledninger. Faldet kan tilskrives reduktioner i spildevandsbelastningen grundet en stor renseindsats. Spildevand udgør ikke længere den altdominerende del af fosfortilførslen, også den diffuse afstrømning udgør nu en betragtelig del af den samlede tilførsel.

Usikker reduktion i tilførslen af kvælstof

Den samlede tilførsel af kvælstof til havet via vandløb og direkte spildevandsudledninger hænger nøje sammen med ferskvandsafstrømningen, der igen er tæt knyttet til nedbøren. Den diffuse afstrømning har gennem hele perioden udgjort hovedparten af tilførslen med kvælstof. Derfor har kvælstoftilførslen varieret meget fra år

til år siden 1989. Ligesom for fosfor har der været et markant fald i spildevandsudledningerne, hvorimod et lille fald i tilførslen fra diffuse kilder er statistisk meget usikkert. Reduktionen i udvaskningen fra dyrkede arealer kan således generelt endnu ikke ses i vandløbene.

Faldende tilførsel af kvælstof fra atmosfæren

Kvælstofdepositionen fra atmosfæren udgjorde i gennemsnit for perioden 1989-98 ca. 35% af den samlede kvælstoftilførsel til Kattegat og Bælthavet og ca. 15% af den samlede kvælstoftilførsel til Øresund. I Kattegat og Bælthavet er depositionen af kvælstof i sommerperioden maj-september af samme størrelse eller større end tilførslen via vandløb og direkte spildevandsudledninger og får derved stor betydning for primærproduktionen. I perioden er der sket et signifikant fald i belastningen med alle kvælstofforbindelser undtagen ammoniak.

Vandløbenes tilstand

Spildevandsrensning har reduceret fosfor-koncentrationerne

Der har siden 1989 været et fald i fosforkoncentration og -transport i de vandløb, som først i 1990'erne var påvirkede af spildevand eller dambrugsudledninger. I vandløb i dyrkede områder med ringe spildevandspåvirkning ses derimod kun en svagt faldende tendens med store regionale forskelle. Sammenlignet med vandløb i naturområder er fosforkoncentrationerne stadig meget højere i både spildevandspåvirkede (3-4 gange) og dyrkningspåvirkede (2-3 gange) vandløb.

Kun små ændringer i kvælstof-koncentrationer

Kvælstofkoncentrationen i vandløb i dyrkede områder med ringe spildevandspåvirkning er ikke ændret væsentligt siden 1989. Det estimerede fald på 5% er statistisk meget usikkert. Derimod har der været et fald (14%) i kvælstofkoncentrationen i vandløb, som i begyndelsen af 1990'erne var påvirkede af spildevand. Ændringen kan udelukkende tilskrives reducerede spildevandsudledninger. Koncentrationerne i både spildevandspåvirkede og dyrkningspåvirkede vandløb er typisk 4-6 gange så høje som i naturvandløb.

Den biologiske vandløbskvalitet blev i 1998 bedømt i 444 vandløb ud fra Dansk Vandløbs Fauna Indeks. En stor del af vandløbene (43%) blev karakteriseret som noget påvirkede, mens 20% af vandløbene blev klassificeret som meget påvirkede. Kun 37% kunne karakteriseres som upåvirkede eller kun lidt påvirkede.

Søernes tilstand

Spildevandsrensning har forbedret tilstanden

I 11 af de 27 søer, der er overvåget siden 1989, er der konstateret et signifikant fald i fosforkoncentrationen. Denne forbedring kan forklares ved en mindre fosfortilførsel til søerne, hvor især tilførslen fra spildevand er reduceret markant. I disse søer kan nu også registreres et fald i mængden af planteplankton, ligesom vandets klarhed er øget i de 11 søer. En væsentlig forbedring af miljøtilstanden i de øvrige søer vil i mange tilfælde kræve at også stoftilførslen til søerne fra det dyrkede areal reduceres.

Behov for reduceret stoftilførsel fra det dyrkede land

Sammensætningen af planteplanktonet er ændret mod typer, der er knapt så fosfokrævende i flere af søerne, idet blågrønalgerne er forsvundet fra en række søer. I andre søer er blågrønalgerne dog tiltaget

i mængde, idet der kræves en større reduktion i fosforkoncentrationen i disse søer før blågrønalgerne ikke kan klare sig. I flere af søerne har ændringer i bl.a. fiskesammensætningen haft afgørende indflydelse på stofomsætningen og vandkvaliteten.

Kvælstoftilførsel fra de dyrkede arealer

*Kvælstofgødskning
reduceret*

Den samlede tilførsel af handelsgødning er faldet fra 392 mill. kg N i 1985 til 277 mill. kg N i 1998. Tilførsel af husdyrgødning er faldet fra 260 mill. kg N til 231 mill. kg N i samme periode. Sidstnævnte fald skyldes bedre udnyttelse af foderet. Nettotilførslen af kvælstof, dvs. forskellen mellem tilført og høstet kvælstof, udgjorde 134 kg N/ha i 1985 og 92 kg N/ha i 1998 og er over hele perioden faldet med 31%.

Forbedret landbrugspraksis

Detaljeret undersøgelse i 6 landovervågningsoplande viser, at der i perioden 1990-98 er sket forbedringer i landbrugspraksis. Overgødskningen er mindsket, og handelsgødningsforbruget er reduceret. Således er udnyttelsen af husdyrgødning forbedret med ca. 42%-point. I 1998 blev minimumskravet til udnyttelse af husdyrgødning dog ikke opfyldt på ca. 14% af de ejendomme, som anvendte husdyrgødning. Endvidere blev der overgødet på ca. 10% af arealet. Modelberegninger for alle markerne i de 6 oplande viser, at ændringen i landbrugspraksis fra 1989/90 til 1997/98 over en årrække vil medføre en reduktion i udvaskningen fra rodzonen på ca. 25%.

*Forventet reduktion i
udvaskning på 25%*

[Tom side]

English Summary

Atmospheric Deposition of Nitrogen

NERI, Technical Report No. 289. November 1999

Henrik Skov, Ole Hertel, Thomas Ellermann, Carsten Ambelas Skjøth, Niels Z. Heidam

Nation-wide Danish Monitoring Programme

This report presents results from the Danish Nation-wide Background Monitoring programme for 1998. Within this programme, concentrations of nitrogen compounds in the atmosphere in gas phase as well as in particles are measured. Furthermore, the wet depositions of nitrogen species are measured. Model calculations of concentrations and depositions of nitrogen species supplement all the measurements. In addition to the results for 1998, data for the entire period 1989-98 are presented.

The theme for the report

This year the theme for the report is deposition of nitrogen compounds to open marine waters. The report therefore focus on the loads of these waters obtained by analysis of measurements and by model calculations.

Monitoring programme

In 1998 the monitoring programme consists of 7 stations where wet-deposition of nitrogen is collected by bulk samplers and nitrogen compounds in gas and particulate phase are collected by filter pack samplers and nitrogendioxide samplers. All the resulting samples are analysed in the laboratory of ATMI. In addition, a new monitoring station at Lille Valby is established.

Model calculations

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

Phosphor

In last years report the deposition of atmospheric phosphor to the inner Danish waters (surface area 34,600 km²) is estimated to 280 tons P/year or 8 kg P/(km² year). This corresponds to 4% of the total load of phosphor provided from streams (including point sources) and the atmosphere. This value is considered not to change much from year to year and therefore no attempts have been made to perform a new estimation for 1998. The value has to be considered as an upper limit because of the risk for contamination of samples by biological material. The deposition of atmospheric phosphor is therefore only of minor importance.

The emission of ammonia is highly related to the local agricultural practice and is closely related to spreading of manure on the fields. The concentration of ammonia in air is therefore lowest during the

Seasonal variations of nitrogen species

winter and highest during the spring and autumn with somewhat lower values during the summer. The concentrations of particulate ammonium have a maximum in the early spring and a local maximum in October. The reason is the dependency on sources of ammonia in central Europe and on the presence of acetic particles. Finally, meteorological parameters such as wind speed and wind direction are important for the transport of air masses containing high concentrations of particulate ammonium from central Europe to Denmark. Nitrogen dioxide has highest concentrations in the winter due to high emission rates, low dispersion and low chemical transformation during this time of the year. Sum-nitrate (equal to the sum of nitric acid and particulate nitrate) consists mainly of particulate nitrate. The seasonal variation of nitrogen in particles (ammonium as well as nitrate) is governed by long range transport of particles from Central Europe to Denmark.

Seasonal variation of sulphur dioxide and sulphate

Sulphur dioxide concentrations are highest in the winter and lowest in the summer and follow in the general the heating season. Sulphate belongs to the same particle fraction as ammonium and has the same seasonal variation as ammonium. This was demonstrated in a monitoring campaign, where particles were sampled in different size fractions that were analysed for the content of ammonium, nitrate and sulphate.

Trends

There is no general trend in the concentration of ammonia in Denmark during the period 1989 to 1998, but large variations between stations are observed. The concentration of particulate ammonium is decreased (mostly at a 99% confidence level) during the period. The development is in accordance with the tendencies in the ammonia emission inventories for Central Europe provided by EMEP, however, the decrease can also be explained by the fact that sulphur dioxide and sulphate are decreased with 30 to 45% in the period. Due to the limited amount of data, trends cannot be determined for nitrogen dioxide. Sum-nitrate is also decreased (on a 95% confidence interval) in East Denmark in the period 1989 to 1998, whereas such a trend is not observed in West Denmark.

Size distribution

The composition of the species as function of particle diameter was measured in a monitoring campaign at Lille Valby. Sulphate and ammonium were solely found in particles with diameters below 1 μm , whereas nitrate was more evenly distributed between the particle fraction. This result is very important for the assumptions applied to calculate the dry deposition.

Geographical variation in nitrogen deposition

The total nitrogen deposition to Danish waters, estuaries, creeks and bays was calculated to be in the range 0.7 and 1.6 ton N/km² in 1998, see Figure 3.14. The highest nitrogen deposition was found for coastal areas, the northern part of the North Sea, and the northeastern part of Skagerrak. Large amount of precipitation in the two latter areas is partly responsible for the large depositions to these two areas. For coastal areas the large depositions are caused by the presence of local ammonia sources. Deposition to the open sea is typically 1 ton N/km² and the total nitrogen deposition to Danish waters is about 100 kton N/year.

Sources

The deposition of atmospheric nitrogen to Inner Danish Waters is dominated by contributions from agricultural activities, e.g. about 60% to Limfjorden and about 54% to the Kattegat Strait. Combustion processes are the sources of the remaining part. Danish sources contribute with about 27% of atmospheric deposition to the Danish part of Kattegat and 7% to the Danish part of the North Sea. Whereas in some estuaries, creeks and bays Danish sources are responsible for more than 40% of the atmospheric deposition of nitrogen. The high contribution to these coastal regions is caused by the deposition of locally emitted ammonia. In the average Danish sources contribute with about 14% of the atmospheric nitrogen load to Danish waters.

Uncertainty in the calculations

The uncertainties of the model calculations are estimated from comparison with measurements. For the open sea it is estimated to be 30 to 40 % and for coastal areas it is estimated to 40 to 60%. Over land the uncertainty is much larger and is about a factor 2.

Danmarks Miljøundersøgelser

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

Henvendelser kan rettes til:

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

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

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

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

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

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

*Afd. for Landskabsøkologi
Afd. for Kystzoneøkologi*

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

Afd. for Arktisk Miljø

Publikationer:

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

Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

1999

- Nr. 263: Assessing the Impact of the Tunø Knob Wind Park on Sea Ducks. The Influence of Food Resources. By Guillemette, M., Larsen, J.K. & Clausager, I. 20 pp., 40,00 DKK.
- Nr. 264: Phenoler i drikkevand. Præstationsprøvning. Af Nyeland, B. & Kvamm, B. 159 s., 80,00 kr.
- Nr. 265: Analyse af emissioner fra vejtrafikken. Sammenligning af emissionsfaktorer og beregningsmetoder i forskellige modeller. Af Winther, M. 120 s., 100,00 kr.
- Nr. 266: Biodiversity in Benthic Ecology. Proceedings from Nordic Benthological Meeting in Silkeborg, Denmark, 13-14 November 1997. By Friberg, N. & Carl, J.D. (eds.). 139 pp., 125,00 DKK.
- Nr. 267: Overvågning af fugle 1997-98, resultater fra feltstationerne. Af Laursen, K. (red.). 87 s., 70,00 kr.
- Nr. 268: Phtalates and Nonylphenols in Soil. A Field Study of Different Soil Profiles. By Vikelsøe, J., Thomsen, M., Johansen, E. & Carlsen, L. 126 pp., 50,00 DKK.
- Nr. 269: Tålegrænser for luftforurening. Anvendelse i strategisk miljøplanlægning. Integreret MiljøInformationsSystem IMIS-luftforurening. Af Bastrup-Birk, A., Tybirk, K., Wier, M. & Emborg, L. 123 s., 150,00 kr.
- Nr. 270: Produktion og forekomst af svovlbrinte i Mariager Fjord 1998. Af Fossing, H. & Christensen, P.B. 17 s., 40,00 kr.
- Nr. 271: Proceedings of the 12th Task Force Meeting in Silkeborg, Denmark, October 23-25, 1996. Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Acidification of Rivers and Lakes. By Larsen, S.E., Friberg, N. & Rebsdorf, Aa. (eds.). 49 pp., 40,00 DKK.
- Nr. 272: Forbrug af økologiske fødevarer. Del 1: Den økologiske forbruger. Af Wier, M. & Calverley, C. 130 s., 120,00 kr.
- Nr. 273: Mink *Mustela vison* og ilder *M. putorius*. Mink- og ilderjagten i Danmark 1996/97 og problemer med de to arter i forhold til små fjerkræhold. Af Hammershøj, M. & Asferg, T. 54 s., 60,00 kr.
- Nr. 274: Modeller til bestemmelse af Naturkvalitet på udvalgte Naturtyper ved anvendelse af Neurale netværk. Af Mark, S. & Strandberg, M. 70 s., 60,00 kr.
- Nr. 275: Indpasning af rekreative aktiviteter i forhold til fugleliv og odder i Skjern Å Naturprojekt - en biologisk udredning. Af Madsen, J., Madsen, J.B. & Petersen, I.K. 38 s., 40,00 kr.
- Nr. 276: Grønlandske gåsebestande - en oversigt. Af Boertmann, D. & Glahder, C. 59 s., 60,00 kr.
- Nr. 277: Miljøundersøgelser ved Maarmorilik 1998. Af Johansen, P., Asmund, G. & Riget, F. 73 s., 100,00 kr.
- Nr. 278: Luftforurening ved en planlagt udvidelse af Billund Lufthavn. Undersøgelse udført af Danmarks Miljøundersøgelser for Billund Lufthavn. Af Berkowicz, R., Fenger, J. & Winther, M. 88 s., 100,00 kr.
- Nr. 279: Pesticider i drikkevand 2. Præstationsprøvning. Af Nyeland, B.A. 261 s., 80,00 kr.
- Nr. 280: Vurdering af effekten af en vindmøllepark ved Overgaard på forekomsten af fugle i EF-fuglebeskyttelsesområde nr. 15. Af Clausen, P. & Larsen, J.K. 31 s., 40,00 kr.
- Nr. 281: Control of Pesticides 1998. Chemical Substances and Chemical Preparations. By Krongaard, T. & Petersen, K.K. 23 pp., 50,00 kr.
- Nr. 282: Vingeindsamling fra jagtsæsonen 1998/99 i Danmark. Wing Survey from the 1998/99 Hunting Season in Denmark. Af Clausager, I. 47 s., 40,00 kr.
- Nr. 283: Krager, husskader og småvildt. En vurdering af prædationens effekt på småvildtbestande og muligheden for at begrænse effekten ved jagt og regulering. Af Asferg, T. 62 s., 60,00 kr. (i trykken).
- Nr. 284: Anskydning af vildt. Status for undersøgelser 1999. Af Noer, H., Hartmann, P., Christensen, T.K., Kanstrup, N. & Hansen, E.B. 61 s., 80,00 kr.
- Nr. 285: Naturkvalitet - kriterier og metodeudvikling. Af Nygaard, B., Mark, S., Baattrup-Pedersen, A., Dahl, K., Ejrnæs, R., Fredshavn, J., Hansen, J., Lawesson, J., Münier, B., Møller, P.F., Risager, M., Rune, F., Skriver, J., Søndergaard, M. 126 s., 130,00 kr. (i trykken).
- Nr. 286: Chlorerede pesticider phosphorholdige og andre pesticider i drikkevand. Metodeafprøvning. Af Nyeland, B. & Kvamm, B.L. (i trykken).
- Nr. 287: The Danish CORINAIR Inventories. Time Series 1975-1996 of Emissions to the Atmosphere. By Winther, M., Illerup, J.B., Fenhann, J. & Kilde, N. (in press).



Kvælstofdepositionen af atmosfæren udgjorde i gennemsnit for perioden 1989-98 ca. 35% af den samlede kvælstoftilførsel til Kattegat og Bælthavet og ca. 15% af den samlede kvælstoftilførsel til Øresund. I Kattegat og Bælthavet er depositionen af kvælstof i sommerperioden maj - september af samme størrelse eller større end tilførslen via vandløb og direkte spildevandsudledninger, og får derved stor betydning for primærproduktionen. I perioden er der sket et signifikant fald i belastningen med alle kvælstofforbindelser undtagen ammoniak.

Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser

ISBN 87-7772-492-5
ISSN 0905-815X