

Luften og nedbørens kemiske sammensætning i danske landområder

Chemical composition of air and precipitation in danish agricultural areas

V. Jørgensen

Resumé

Der fandtes en meget stor geografisk variation i immissioner (nedfald) og koncentrationer i luft og nedbør af stoffer, som hovedsagelig er af marin oprindelse. For de øvrige stoffer fandtes ingen markant geografisk variation.

Der blev fundet en signifikant negativ sammenhæng mellem månedens nedbørsmængde og koncentrationerne af nitratkvælstof, ammoniakkvælstof, calcium og sulfatsvovl.

Der kunne ikke i undersøgelsesperioden (1970–77) påvises trend i koncentrationerne af enkeltkomponenter, men pH i nedbør faldt med 0,5 enhed. I gennemsnit af undersøgelsesperioden var pH 5,0.

I forhold til en ældre dansk undersøgelse (1957–61) er der dog sket en betragtelig stigning i nedfaldet af de fleste stoffer, undtaget kalium og magnesium, som begge var uændret. For såvel nitratkvælstof som ammoniakkvælstof er der sket en fordobling af værdierne til henholdsvis 4,9 og 7,1 kg pr. ha, medens svovlimmissionen med nedbøren steg fra 12,9 til 15,6 kg pr. ha.

Nøgleord: Nedbørskemi, luftkemi.

Summary

In air and precipitation the immission and concentration of substances – which mainly are marine of origin – showed a very big geographical variation.

The remaining substances did not show such a characteristic variation.

Between the precipitation for the month and the concentrations of nitrate-nitrogen, ammonia-nitrogen, calcium and sulphate-sulphur was found a significant negative correlation.

The investigative period did not show any trend in the concentrations of any substances but pH in precipitation was decreasing, 0,5 unit. pH on an average was approximately 5,0.

Compared to an old danish investigation, 1957–61, the immission of many substances has increased with the exception of potassium and magnesium, which both were unchanged. For both nitrate-nitrogen and ammonia-nitrogen the figures are doubled to 4,9 kg per hectare respectively 7,1 kg per hectare. The sulphur immission by precipitation increased from 12,9 to 15,6 kg per hectare.

Key-words: Precipitation chemistry, air chemistry.

Indledning

I de senere år har der været en stigende interesse for at undersøge den kemiske sammensætning af luft og nedbør. På grund af det stigende svovludslip, som er en følge af den øgede industrialiseringsgrad samt overgangen fra fast til fossilt brændsel har undersøgelserne i vid udstræk-

ning været koncentreret omkring undersøgelser af nedbørens surhedsgrad, svovlkomponenten samt en eventuel forurenings økologiske effekt.

De første nedbørskemiske undersøgelser i Danmark blev foretaget i årene 1880–1885. Disse undersøgelser viste et årsgennemsnit på 11,0 kg ammoniakkvælstof og 2,6 kg nitratkvælstof pr.

ha. Prøverne blev udtaget ved Landbohøjskolen i København (Tuxen 1890). I perioden 1921 til 1927 blev der bestemt nitrat, ammoniak og chlorid i nedbøren ved tre lokaliteter i Jylland og en på Fyn (Hansen 1926, Hansen 1931). I 1945 blev der startet en svensk undersøgelse, som senere blev udvidet til at dække hele Skandinavien og store dele af Vesteuropa. Dette net er ofte omtalt som »the IMI network«. I perioden 1955 til 1961 deltog Danmark i dette arbejde med månedlige undersøgelser fra 15 opsamlingsstationer. Hovedformålet var at undersøge nedbørens indhold af plantenæringsstoffer (Jensen 1962). På svensk initiativ blev undersøgelsen videreført med fire opsamlingsstationer i Danmark.

I 1970 blev der på initiativ fra en nordisk arbejdsgruppe for hydrokemi og isotoper oprettet et nyt luft og nedbørskemisk stationsnet i Danmark. Der blev givet en speciel bevilling til undersøgelsen, som blev gennemført i Den Internationale Hydrodekades regi. Nettet bestod af 17 målestationer, incl. en på Grønland og en på Færøerne. Det var undersøgelsens primære formål at give løbende orientering om luft og nedbørsforurening i danske landområdet samt give jordbruget oplysninger om tilførsel af plantenæringsstoffer med nedbøren. Fra projektet er der publiceret foreløbige resultater (Jørgensen 1974).

Resultaterne fra Færøerne og Grønland er ikke omtalt i denne beretning, men er sammen med alle øvrige grunddata publiceret i »Hydrological Data Norden« (Goffeng 1973 og Goffeng 1977).

Metodik

Til prøveindsamling blev anvendt et IMI filter-skab, fig. 1. Skabet består af to hoveddele. Et ydre pladeskab, hvorpå nedbørs- og lufttragt er monteret. Et »inderskab«, hvori alle øvrige dele er monteret. Yderskabet er udført i rustbehandlet stålplade og indvendig isoleret med styrolit og udenpå dette en tynd aluminiumsplade. Foran er skabet forsynet med en stor adgangsåbning. Nedbørsdelen består af en isoleret glastragt, forsynet med varmelegeme til optøning af is og sne. Rundt om kanten af nedbørstragten er monteret stålpigge til at holde fugle og andre større dyr væk fra tragten. Inderskabet er udført i aluminiums-

plade, hvorpå udstyret er monteret. Luften suges ind gennem glasrøret (17) i en mængde på ca. 130 liter pr. time, gennem et filter, Millipore AA, som er monteret i filterholderen (1), videre gennem glasrøret (2) til absorbtionsopløsningen (3) og afleveres derefter til atmosfæren under skabet via pumpen (9). Absorbtiionsopløsningen består af 50 ml 30% brintoverilte og 25 ml 0,4 molær salpetersyre fortyndet med destilleret vand til 5 liter. Absorbtiionsopløsningen påfyldes forrådsflasken (6), hvorfra den tages ind i absorbtionskolben (3) ved hjælp af en automatisk niveauekontrol, som består af en fotocelle (8) og en lukkeventil (7). Partiklerne opsamles på filteret. Ammoniak og svovlliter, som føres gennem filteret opfanges i absorbtionsopløsningen.

Nedbøren opfanges i nedbørstragten (13), hvis overkant er 150 cm over jordoverfladen. Tragts overfladeareal er 176 cm². Nedbøren ledes derefter gennem et glasrør (13) til en 2 liters polyetylenflaske (14).

I Danmark blev der udført mindre, men vigtige modifikationer af skabet. Den originale pumpe var ikke driftssikker, og blev derfor erstattet af en engelsk pumpe af typen Dymax MK II. Endvide-

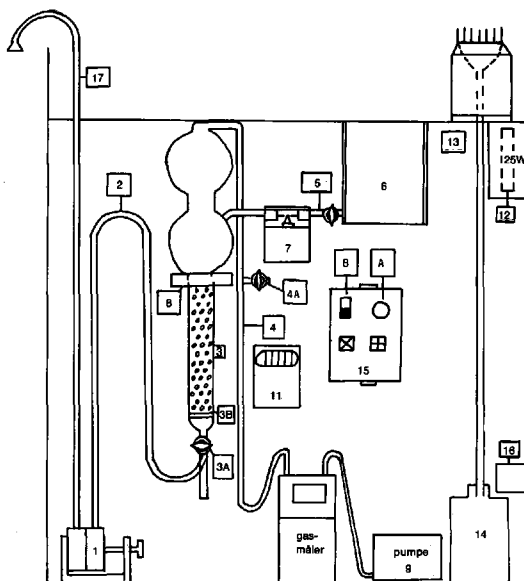


Fig. 1. Opsamlingsudstyr.
Sampling equipment.

re blev der indkoblet en gasmåler i kredsløbet til måling af den gennempumpede luftmængde, som oprindeligt var antaget konstant.

Stationsplaceringen blev søgt tilnærmet et kvadratnet med fem nord syd gående linier og fire øst vest linier, fig. 2. Det skønnedes ikke hensigtsmæssigt og nødvendigt at tage særlige topografiske eller andre hensyn (f.eks. afstanden fra havet). Afstanden mellem målestationerne var i de fleste tilfælde i størrelsesordenen 60–80 km, i enkelte tilfælde ca. 100 km. Kvadratnettets uregelmæssighed skyldes overvejende bestræbelserne på at finde velegnede lokalområder samt kvalificerede observatører. De fleste indsamlingsstationer blev placeret på Statens Forsøgsstationer.



Fig. 2. Placering af luft- og nedbørskemiske stationer i Danmark.

Positions of 15 sampling stations for precipitation and air.

Der blev i hele perioden udtaget månedlige prøver. Skiftedatoen blev fastlagt til den fredag, som var nærmest den første i måneden. Efter prøveudtagning blev prøverne straks sendt til Jynde vad Forsøgsstation sammen med oplysninger om nedbør og gennemsugede luftmængder på

de enkelte lokaliteter. Efter kontrol af alle prøver blev de straks videresendt til analysering.

Nedbøren blev analyseret for chlorid, nitratkvælstof, ammoniakkvælstof, natrium, kalium, magnesium, calcium og sulfatsvovl. Endvidere bestemtes, pH og elektrisk ledningsevne. På filterprøverne blev foretaget de samme analyser som på nedbøren, elektrisk ledningsevne dog undtaget. Absorptionsopløsningen blev analyseret for ammoniakkvælstof og sulfatsvovl.

Nedbør og filteranalyserne blev foretaget ved Det Internationale Meteorologiske Institut (IMI) i Stockholm indtil henholdsvis april 1971 og januar 1972. Efter disse datoer blev analyserne foretaget ved Statens Planteavlslaboratorium i Lyngby.

De klimatiske variationer er relativt små fra region til region, tabel 1. I vinter og forårsperioden er den største temperaturforskel mellem regioner ca. 0,5°C, men i sommer og efterårstiden ca. 1,0°C (Tylstrup og Tystofte). Nedbøren er generelt væsentlig højere i den sydvestlige del af landet (Højer og Askov) end i den nordlige del (Tylstrup) og på Sjælland (Tystofte). For soltimer er mønstret stort set modsat nedbøren.

Tabel 1. Klimaforhold. (Normal 1931–60)
Climate. (Normal 1931–60)

Temperatur, °C temperature, °C				
	vinter	forår	sommer	efterår
Tylstrup	0,1	5,9	15,5	8,3
Askov	0,5	6,3	15,3	8,7
Højer	0,7	6,6	15,7	9,1
Tystofte	0,6	6,5	16,3	9,4
nedbør, mm precipitation, mm				
Tylstrup	131	99	199	168
Askov	181	125	241	243
Højer	148	116	214	224
Tystofte	115	99	173	150
soltimer sunshine, hours				
Tylstrup	139	588	781	319
Askov	143	557	730	313
Højer	157	553	710	318
Tystofte	156	582	759	336

Resultater

Årsimmissionen med nedbøren er vist i tabel 2. Alle år repræsenterer perioden juni-maj. F tests viste, at der for samtlige stoffers vedkommende var signifikant forskel mellem lokaliteter på 99

pct. niveau. Der er derfor lavet sikkerhedsberegninger og LSD, 95 pct. signifikansniveau er angivet for alle stoffer. Resultaterne fra luftanalyserne ses i tabel 3.

Tabel 2. Immission, kg pr. ha og år, pH og nedbør
Immission, kg per hectare and year, pH and precipitation

	70/71	71/72	72/73	A. Chlorid		75/76	76/77	gns. 70/77
				73/74	74/75			
Tylstrup	25.1	42.6	44.3	44.6	48.4	40.2	37.7	40.4
Silstrup	62.5	61.5	87.2	106.0	101.0	110.8	66.3	85.0
Ødum	20.9	32.5	31.3	37.4	47.5	37.7	26.9	33.5
Bording	32.0	46.8	46.0	65.5	65.9	64.7	30.6	50.2
Borris	51.9	53.7	53.8	107.1	87.0	84.5	48.9	69.5
Askov	47.5	50.7	55.0	86.6	87.6	105.9	44.0	68.2
Højer	68.3	69.9	64.9	122.0	113.7	101.1	63.8	86.2
St. Jynde vad	43.5	47.8	48.7	90.0	83.7	91.6	45.0	64.3
Rønhave	42.6	47.2	34.5	53.1	53.8	69.3	32.4	47.6
Blangstedgård	16.9	27.8	39.2	30.9	39.4	35.7	24.1	30.5
Roskilde	22.0	41.6	27.0	35.7	37.0	38.6	26.7	32.7
Hårlev	13.5	26.4	24.3	26.2	35.1	36.5	22.6	26.4
Tystofte	20.1	24.9	24.0	26.9	37.8	26.1	21.2	25.9
Abed	17.3	29.0	28.1	37.8	35.0	30.9	26.0	29.2
Åkirkeby	19.1	22.2	24.9	28.7	31.1	27.3	27.9	25.9
Gns.	33.5	41.6	42.2	59.9	60.3	60.1	36.3	47.7
LSD ₉₅								10.7

	70/71	71/72	72/73	B. Natrium		75/76	76/77	gns. 70/77
				73/74	74/75			
Tylstrup	20.2	27.8	25.7	26.9	30.3	24.9	21.7	25.4
Silstrup	34.9	41.1	51.1	60.7	59.2	67.1	39.2	50.5
Ødum	11.9	24.3	19.6	23.4	28.4	23.2	16.4	21.0
Bording	17.7	29.6	26.7	38.3	40.0	38.4	18.0	29.8
Borris	27.5	32.4	31.6	60.2	49.8	49.5	27.6	39.8
Askov	26.2	30.8	31.2	49.3	50.7	59.3	24.7	38.9
Højer	37.8	42.1	36.7	64.1	64.2	57.7	36.9	48.5
St. Jynde vad	23.5	29.9	27.2	51.0	48.1	51.5	25.9	36.7
Rønhave	23.0	27.9	19.5	30.8	31.9	39.5	19.2	27.5
Blangstedgård	9.4	19.2	22.9	18.4	24.2	20.9	13.9	18.4
Roskilde	11.7	29.5	16.0	20.6	22.4	22.5	15.8	19.8
Hårlev	7.8	18.1	14.6	15.5	21.2	21.1	13.8	16.0
Tystofte	10.8	16.9	14.3	16.3	22.4	15.5	12.9	15.6
Abed	9.8	20.8	16.4	23.3	21.2	19.0	15.1	17.9
Åkirkeby	10.6	15.2	14.4	17.3	18.9	16.2	17.1	15.6
Gns.	18.9	27.0	24.5	34.4	35.5	35.1	21.2	28.1
LSD ₉₅								5.9

	I. pH							gns. 70/77
	70/71	71/72	72/73	73/74	74/75	75/76	76/77	
Tylstrup	4.9	5.6	5.2	5.0	5.0	5.5	4.9	5.2
Silstrup	4.7	5.2	4.9	5.2	4.7	5.0	4.8	4.9
Ødum	4.6	5.0	4.8	4.9	4.8	5.0	4.6	4.8
Bording	4.6	4.9	4.8	4.8	4.9	4.8	4.9	4.8
Borris	4.6	5.3	4.9	5.2	5.1	5.0	5.1	5.0
Askov	4.5	5.6	5.1	5.2	4.8	5.1	4.8	5.0
Højer	4.7	5.0	4.9	4.9	4.8	5.1	4.6	4.9
St. Jynde vad	4.6	5.0	5.1	4.8	5.0	5.0	4.7	4.9
Rønhave	4.7	5.7	5.1	4.9	4.9	5.3	4.8	5.1
Blangstedgård	4.7	4.8	5.0	4.7	4.7	4.9	4.8	4.8
Roskilde	4.8	5.5	5.1	4.8	5.0	5.3	4.9	5.1
Hårlev	4.6	4.9	5.2	5.2	4.7	5.1	4.8	4.9
Tystofte	4.5	5.2	4.9	4.9	4.7	5.2	4.7	4.9
Abed	4.6	5.3	5.0	5.2	5.1	5.0	4.7	5.0
Åkirkeby	4.8	5.0	4.6	4.6	4.6	4.7	4.6	4.7
Gns.	4.7	5.2	5.0	5.0	4.9	5.1	4.8	4.9
LSD ₉₅								0.2

	J. Nedbør							gns. 70/77
	70/71	71/72	72/73	73/74	74/75	75/76	76/77	
Tylstrup	614.4	703.2	577.2	522.0	758.4	468.0	655.2	614.0
Silstrup	831.6	752.4	830.4	648.0	1009.2	614.4	848.4	790.6
Ødum	544.8	702.0	463.2	538.8	696.0	432.0	506.4	554.7
Bording	730.8	756.0	694.8	684.0	961.2	579.6	601.2	715.3
Borris	872.4	721.2	685.2	643.2	996.0	650.4	750.0	759.7
Askov	790.8	685.2	630.0	724.8	1024.8	618.0	734.4	744.0
Højer	656.4	604.8	595.2	615.6	871.2	520.8	650.4	644.9
St. Jynde vad	753.6	751.2	817.2	752.4	990.0	619.2	703.2	769.5
Rønhave	692.4	735.6	559.2	548.4	784.8	494.4	609.6	632.0
Blangstedgård	567.6	740.4	594.0	493.2	729.6	434.4	470.4	575.6
Roskilde	669.6	626.4	560.4	512.4	710.4	414.0	422.4	559.3
Hårlev	561.6	632.4	613.2	421.2	738.0	462.0	477.6	558.0
Tystofte	626.4	626.4	511.2	420.0	667.2	358.8	404.4	516.3
Abed	565.2	608.4	578.4	464.4	678.0	438.0	504.0	548.0
Åkirkeby	692.4	429.6	522.0	518.4	718.8	456.0	565.2	557.4
Gns.	678.0	672.0	615.4	567.1	822.2	504.0	593.5	636.0
LSD ₉₅								62.4

Chlorid

Den gennemsnitlige årsimmission med nedbøren var 47,7 kg pr. ha. Der var en variation fra 86,2 kg pr. ha ved Højer i Vestjylland til 25,9 kg pr. ha ved Åkirkeby på Bornholm. Generelt fandtes en meget markant sammenhæng mellem opsamlingsstedets afstand fra Vesterhavet og immissionen af chlorid.

Den gennemsnitlige chloridkoncentration i filteranalysen var for alle lokaliteter og år 1,16 μg pr. m^3 luft. I gennemsnit af opsamlingsperioden var der en variation fra 2,35 μg pr. m^3 ved Silstrup til 0,64 μg pr. m^3 ved Abed. Som for chloridkon-

centrationen i nedbør har der været en aftagende koncentration fra Vest- til Østdanmark. Som hovedregel gælder, at der ikke har været en signifikant forskel mellem nabostationer, hvorimod opsamlingsstationerne på øerne generelt ligger signifikant under de jyske lokaliteter.

Natrium

Den gennemsnitlige årsimmission med nedbøren var 28,1 kg pr. ha. Der var en variation fra 50,5 kg pr. ha i Nordvestjylland (Silstrup) til 15,6 kg ved Tystofte på Sjælland. Variationsmønstret var det samme som for chlorid. Fig. 3. viser, at vari-

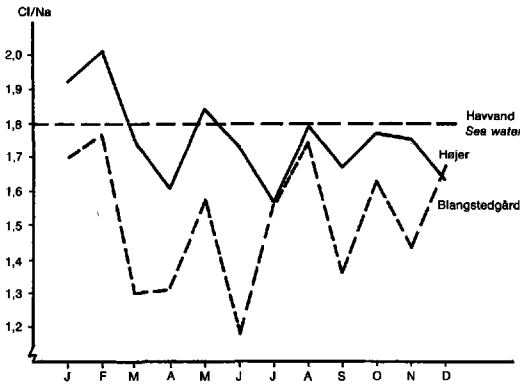


Fig. 3. Tidsvariationen i Cl/Na forholdet i nedbøren ved to lokaliteter, 1975.

The variation with time of the Cl/Na ratio in precipitation at two stations, 1975.

ationsmønstret i Cl/Na forholdet er ret ensartet ved to lokaliteter med forskellig afstand til Vesterhavet. Ved Højjer var værdien nær værdien for havvand. Ved Blangstedgård var den betydelig lavere. Den gennemsnitlige natriumkoncentration på filtret var $0,9 \mu\text{g pr. m}^3$ luft. I gennemsnit af opsamlingsperioden var der en variation fra $1,51 \mu\text{g pr. m}^3$ luft ved Silstrup til $0,64 \mu\text{g pr. m}^3$ luft ved Hårlev. Den geografiske variation var af lignende karakter, men dog mindre udtalt end for chlorid.

Nitratkvælstof og ammoniakkvælstof

Den gennemsnitlige årsimmission med nedbøren af begge kvælstofkomponenter har været $12,0 \text{ kg pr. ha}$. Heraf var $4,9 \text{ kg}$ nitratkvælstof og $7,1 \text{ kg}$ ammoniakkvælstof. De laveste nitratkvælstofmængder, $4,0$ til $4,2 \text{ kg pr. ha}$, fandtes ved Ødum og Bording i Midt- og Østjylland, medens de laveste ammoniakkvælstofmængder fandtes ved Tystofte og Bording, henholdsvis $5,7$ og $5,8 \text{ kg pr. ha}$. Den største kvælstofmængde blev fundet ved Askov, $5,8 \text{ kg}$ nitratkvælstof og $9,3 \text{ kg}$ ammoniakkvælstof pr. ha.

Filteranalysen viste en gennemsnitlig koncentration af nitratkvælstof på $1,33 \mu\text{g pr. m}^3$ luft. En F test viste, at der ikke var signifikant forskel mellem lokaliteter. Den gennemsnitlige koncentration af ammoniakkvælstof har været højere,

$2,20 \mu\text{g pr. m}^3$. Variationen var fra $2,73 \mu\text{g pr. m}^3$ ved Tystofte til $1,57 \mu\text{g pr. m}^3$ ved Åkirkeby.

Kalium

Den gennemsnitlige årsimmission med nedbøren var $2,9 \text{ kg pr. ha}$. Den største mængde blev fundet ved Silstrup, $4,4 \text{ kg pr. ha}$ og de laveste mængder ved Ødum og Hårlev, henholdsvis $1,7$ og $1,8 \text{ kg pr. ha}$.

Den gennemsnitlige koncentration i filteranalysen var $0,28 \mu\text{g pr. m}^3$ luft. Der har været en meget lille geografisk variation i materialet og en F test viste, at der ikke var signifikant forskel på lokaliteter.

Magnesium

Den gennemsnitlige årsimmission med nedbøren var $2,9 \text{ kg pr. ha}$. Den største mængde fandtes ved Silstrup, $5,1 \text{ kg pr. ha}$. Den laveste mængde ved Hårlev og Tystofte, $1,7 \text{ kg pr. ha}$. Mængden har været stærkt aftagende fra vest mod øst. Filteranalyserne viste en gennemsnitlig magnesiumkoncentration på $0,14 \mu\text{g pr. m}^3$ luft. Der var ikke signifikant forskel på lokaliteter.

Calcium

Den gennemsnitlige årsimmission med nedbøren har været $8,0 \text{ kg pr. ha}$. Den største mængde blev fundet ved Silstrup, $11,4 \text{ kg pr. ha}$. Den laveste mængde fandtes ved Ødum, $5,8 \text{ kg pr. ha}$. For calcium er der også en aftagende tendens fra vest mod øst. Dette er dog mindre markant end for natrium, chlorid og magnesium.

Filteranalyserne viste en gennemsnitlig calciumkoncentration på $0,69 \mu\text{g pr. m}^3$ luft. Der var ikke signifikant forskel mellem de enkelte lokaliteter.

Sulfatsvovl

Den gennemsnitlige årsimmission med nedbøren var $15,6 \text{ kg pr. ha}$. Den højeste immission fandtes ved Askov, $19,5 \text{ kg pr. ha}$. Den laveste ved Tystofte, $13,2 \text{ kg pr. ha}$. Det er ikke muligt at påvise nogen entydig geografisk variation. Filteranalyserne viste en gennemsnitlig sulfatsvovlkoncentration på $2,42 \mu\text{g sulfatsvovl pr. m}^3$ luft. Der er ikke stor forskel på gennemsnitsresultaterne, dog vi-

ser Åkirkeby, som ligger i relativ stor afstand fra udprægede industriområder signifikant lave værdier.

pH

Den gennemsnitlige pH værdi i nedbøren var 4,9, beregnet direkte på pH værdier. Den højeste pH værdi, 5,2, blev fundet ved Tylstrup i Nordjylland, og den laveste, 4,7, ved Åkirkeby på Bornholm. Endvidere er der fundet relativt lave værdier, 4,8, ved Ødum, Bording og Blangstedgård. På filtret var den gennemsnitlige pH værdi 5,0. Som i nedbør fandtes den højeste værdi ved Tylstrup, 5,2. Der var ikke stor forskel på lokaliteter, men de laveste værdier fandtes i den østlige del af landet.

Nedbør

Der har været store årsvariationer i nedbøren. Den gennemsnitlige årsnedbør var 636 mm i undersøgelsesperioden. Årsnormalen for hele landet er bestemt af meteorologisk institut til 662 mm (perioden 1931-60).

I denne undersøgelse er fundet den samme karakteristiske geografiske variation, som årsnor-

malen viser, d.v.s. de største nedbørmængder i den vestlige del af landet aftagende med 150-200 mm til de østlige opsamlingssteder.

Absorbtiionsopløsningen

Sulfatsvovl

I gennemsnit blev der fundet 7,14 μg pr. m^3 luft. Den laveste værdi var 4,66 μg pr. m^3 luft, som blev målt ved Åkirkeby. Den højeste gennemsnitsværdi, 9,97 μg pr. m^3 luft, blev målt ved Blangstedgård.

Ammoniakkvælstof

I gennemsnit blev der målt 2,71 μg pr. m^3 luft. Den højeste værdi blev fundet ved Borris, 3,79 μg pr. m^3 luft, og den laveste værdi ved Bording, 1,95 μg pr. m^3 luft. I tabel 3 L og 3 M er vist den totale kvælstof og svovlmængde i luften (koncentration på filtret + koncentration i absorbtionsopløsningen).

I fig. 4 ses den månedlige immission af alle stoffer samt pH, nedbør og ledningstal som gennemsnit af alle opsamlingssteder i hele forsøgsperioden.

Tabel 3. Luftens kemiske sammensætning, A-I = filteranalyser, J og K = abs. opløsning, L og M = total i luft (filter + abs. opløsning), μg pr. m^3

Chemical composition of air, A-I = filter, J and K = solution, L and M = total in air (filter + solution), μg per m^3

	71/72	72/73	73/74	A. Chlorid			gns. 71/77
				74/75	75/76	76/77	
Tylstrup	1.93	1.42	1.10	1.48	1.04	.76	1.29
Silstrup96	1.72	5.19	4.41	.99	.79	2.35
Ødum	1.23	1.43	3.30	1.50	.92	.66	1.51
Bording94	1.26	2.11	1.31	.57	.42	1.10
Borris	2.43	1.89	1.52	2.39	1.07	.98	1.72
Askov	1.26	1.52	1.12	1.25	.71	.63	1.09
Højer	1.42	1.18	.88	1.54	.81	.44	1.05
St. Jyndeved	1.45	1.49	1.67	1.56	1.52	.80	1.42
Rønhave90	1.08	1.00	1.36	.62	.64	.94
Blangstedgård81	.88	1.39	1.18	.48	.31	.85
Roskilde	1.24	1.00	.90	1.08	.79	.26	.88
Hårlev96	1.19	.98	1.40	.61	.33	.92
Tystofte86	1.01	.90	1.60	.52	.36	.88
Abed93	.71	.60	.72	.51	.36	.64
Åkirkeby91	1.06	1.24	.62	.86	.30	.84
Gns.	1.22	1.26	1.59	1.56	.80	.54	1.16
LSD ₉₅60

	B. Natrium						gns. 71/77
	71/72	72/73	73/74	74/75	75/76	76/77	
Tylstrup	1.15	.93	.97	1.15	.82	.61	.94
Silstrup86	1.02	2.99	2.80	.82	.56	1.51
Ødum87	.86	1.20	1.44	.86	.51	.96
Bording92	.87	1.56	1.02	.97	.50	.98
Borris	1.63	1.09	.92	1.70	1.15	.59	1.19
Askov	1.01	1.08	.99	1.04	.88	.67	.95
Højer	1.09	.87	.88	1.09	.89	.48	.89
St. Jynde vad	1.06	1.01	1.63	1.12	1.54	.72	1.18
Rønhave80	.74	.90	.92	.95	.48	.80
Blangstedgård95	.89	1.09	1.05	.75	.59	.89
Roskilde	1.04	.66	.65	.93	.63	.47	.73
Hårlev71	.67	.65	.91	.49	.42	.64
Tystofte80	.79	.81	1.33	.97	.70	.90
Abed82	.74	.65	1.31	.90	.70	.86
Åkirkeby54	.81	1.06	.78	.92	.31	.74
Gns.95	.87	1.13	1.24	.90	.55	.90
LSD ₉₅30

	C. Nitratkvælstof						gns. 71/77
	71/72	72/73	73/74	74/75	75/76	76/77	
Tylstrup	1.02	1.13	1.55	1.19	2.65	.81	1.40
Silstrup56	.86	1.34	1.36	1.77	1.02	1.15
Ødum96	1.32	1.10	.90	1.63	.98	1.15
Bording94	1.21	1.32	1.09	1.16	1.49	1.21
Borris	1.23	.81	1.01	2.17	2.75	.93	1.49
Askov	1.41	1.39	1.10	1.26	1.34	1.96	1.41
Højer91	1.42	1.05	1.20	1.61	.72	1.16
St. Jynde vad	1.72	1.53	1.80	1.21	1.62	1.42	1.56
Rønhave71	.81	1.34	1.33	2.71	.98	1.32
Blangstedgård87	1.03	1.49	1.63	1.28	1.39	1.29
Roskilde	1.01	1.23	1.48	1.06	1.90	1.55	1.38
Hårlev	1.28	1.45	.99	1.04	1.98	1.64	1.40
Tystofte	1.18	1.63	1.70	1.36	2.59	1.13	1.60
Abed	1.18	1.29	1.48	1.25	2.31	1.13	1.44
Åkirkeby93	1.29	1.42	.90	1.18	1.02	1.13
Gns.	1.06	1.23	1.34	1.26	1.90	1.21	1.33
LSD ₉₅							n.s.

	D. Ammoniakkvælstof						gns. 71/77
	71/72	72/73	73/74	74/75	75/76	76/77	
Tylstrup	1.42	1.44	1.82	1.84	2.43	2.14	1.85
Silstrup	1.08	1.43	1.39	1.48	2.43	1.89	1.62
Ødum	1.69	2.75	2.53	1.91	2.52	2.32	2.29
Bording	1.49	1.96	1.97	1.90	2.33	2.28	1.99
Borris	1.81	2.42	1.73	3.39	2.69	2.34	2.40
Askov	2.04	2.43	1.78	2.35	2.26	2.27	2.19
Højer	1.77	1.91	1.91	2.36	3.23	2.05	2.21
St. Jynde vad	2.00	2.40	2.05	2.32	2.71	2.68	2.36
Rønhave	1.94	3.01	1.99	2.43	3.41	2.40	2.54
Blangstedgård	1.79	2.42	2.73	2.44	2.73	2.40	2.42
Roskilde	1.90	2.56	2.18	2.00	3.12	2.36	2.35
Hårlev	2.13	2.48	2.28	2.02	1.88	2.37	2.20
Tystofte	1.83	3.49	2.83	2.54	3.43	2.21	2.73
Abed	1.77	2.90	2.35	2.04	3.31	2.21	2.44
Åkirkeby	1.55	2.45	1.77	1.37	1.08	1.16	1.57
Gns.	1.75	2.40	2.09	2.16	2.64	2.21	2.20
LSD ₉₅40

	H. Sulfatsvovl						
	71/72	72/73	73/74	74/75	75/76	76/77	gns. 71/77
Tylstrup	2.65	2.13	2.30	1.97	2.05	2.10	2.20
Silstrup	1.88	1.93	2.76	2.07	1.94	1.99	2.10
Ødum	1.99	2.60	3.38	2.42	2.38	2.26	2.51
Bording	1.95	2.06	2.56	1.98	2.57	2.40	2.26
Borris	2.64	2.39	2.56	3.20	2.25	2.32	2.56
Askov	2.53	2.62	2.90	2.14	2.25	2.42	2.48
Højer	2.58	2.28	2.16	2.09	2.53	2.28	2.32
St. Jynde vad	2.40	2.48	2.69	2.11	2.66	2.78	2.53
Rønhave	2.40	2.62	2.86	2.23	2.91	2.64	2.62
Blangstedgård	2.66	2.69	3.53	2.83	2.44	2.71	2.81
Roskilde	2.34	2.64	2.93	2.24	2.55	2.45	2.53
Hårlev	2.50	2.36	2.73	1.95	2.51	2.21	2.38
Tystofte	2.39	3.24	3.19	2.44	3.16	2.54	2.83
Abed	2.09	3.10	2.48	2.13	2.98	2.54	2.56
Åkirkeby93	2.90	2.87	1.19	1.41	1.05	1.73
Gns.	2.26	2.54	2.79	2.20	2.44	2.31	2.42
LSD ₉₅40

	I. pH						
	71/72	72/73	73/74	74/75	75/76	76/77	gns. 71/77
Tylstrup	4.9	5.5	5.5	5.3	5.2	4.6	5.2
Silstrup	4.9	5.4	5.4	5.2	5.0	4.6	5.1
Ødum	4.8	5.4	5.3	5.0	4.9	4.6	5.0
Bording	4.8	5.4	5.3	5.1	5.0	4.6	5.0
Borris	4.8	5.3	5.4	5.0	5.0	4.6	5.0
Askov	4.8	5.4	5.5	5.0	5.0	4.5	5.0
Højer	4.8	5.5	5.3	5.1	4.9	4.5	5.0
St. Jynde vad	4.8	5.2	5.3	5.2	5.1	4.5	5.0
Rønhave	4.8	5.3	5.2	5.0	4.9	4.5	5.0
Blangstedgård	4.7	5.4	5.3	4.9	4.8	4.5	4.9
Roskilde	4.8	5.3	5.3	5.1	4.9	4.4	5.0
Hårlev	4.8	5.3	5.1	5.0	4.9	4.5	4.9
Tystofte	4.8	5.2	5.2	5.0	4.8	4.5	4.9
Abed	4.8	5.2	5.1	5.0	4.8	4.5	4.9
Åkirkeby	4.9	5.2	5.1	5.2	4.9	4.4	5.0
Gns.	4.8	5.3	5.3	5.1	4.9	4.5	5.0
LSD ₉₅1

	J. Sulfatsvovl						
	71/72	72/73	73/74	74/75	75/76	76/77	gns. 71/77
Tylstrup	12.11	6.26	6.16	7.54	6.38	6.60	7.51
Silstrup	6.08	4.62	5.26	5.25	4.76	6.18	5.36
Ødum	8.24	6.48	8.47	7.10	7.68	6.93	7.49
Bording	8.23	5.88	7.71	6.25	5.71	5.99	6.63
Borris	7.39	6.70	6.66	9.45	6.50	6.03	7.13
Askov	11.90	5.44	5.22	6.03	5.22	7.87	6.95
Højer	7.79	4.83	5.60	7.14	6.73	6.02	6.36
St. Jynde vad	7.82	6.48	6.89	6.68	6.19	8.32	7.07
Rønhave	7.56	7.75	7.13	6.80	9.59	7.28	7.69
Blangstedgård	8.30	8.22	14.49	10.67	9.49	8.64	9.97
Roskilde	8.04	7.88	9.20	9.04	8.14	5.87	8.03
Hårlev	5.93	6.30	5.10	5.41	7.05	5.10	5.82
Tystofte	6.21	9.32	8.07	8.76	9.16	8.88	8.40
Abed	8.46	8.90	6.98	7.49	8.22	8.88	8.16
Åkirkeby	5.20	6.19	5.73	4.32	3.01	3.46	4.66
Gns.	7.95	6.75	7.24	7.20	6.92	6.80	7.14
LSD ₉₅							1.60

	K. Ammoniakkvælstof						gns. 71/77
	71/72	72/73	73/74	74/75	75/76	76/77	
Tylstrup	3.09	1.85	2.27	3.88	4.10	4.07	3.22
Silstrup	1.60	2.18	2.14	2.27	3.80	4.28	2.72
Ødum	2.13	3.16	2.04	2.00	2.76	3.21	2.55
Bording	3.06	1.20	1.60	1.12	1.95	2.72	1.95
Borris	3.66	3.09	2.95	4.93	4.29	3.80	3.79
Askov	2.51	2.51	2.90	2.39	3.23	4.07	2.94
Højer	2.27	2.07	2.91	2.36	4.69	3.82	3.02
St. Jynde vad	2.61	1.43	3.97	2.17	1.97	3.36	2.59
Rønhave	4.37	2.09	1.86	2.62	2.22	2.40	2.60
Blangstedgård	1.67	2.86	2.78	4.57	2.96	2.81	2.94
Roskilde	2.33	3.83	2.17	2.60	3.99	2.51	2.91
Hårlev	2.15	3.11	2.60	1.73	3.99	3.48	2.85
Tystofte	1.81	1.54	1.96	1.89	2.77	2.51	2.08
Abed	3.13	2.14	2.66	2.17	2.07	2.51	2.45
Åkirkeby	3.34	1.20	1.21	2.36	1.64	2.96	2.12
Gns.	2.65	2.28	2.40	2.60	3.10	3.23	2.71
LSD ₉₅87

	L. Ammoniakkvælstof, total					76/77	gns. 71/77
	71/72	72/73	73/74	74/75	75/76		
Tylstrup	4.51	3.29	4.09	5.72	6.53	6.21	5.06
Silstrup	2.68	3.61	3.54	3.74	6.24	6.16	4.33
Ødum	3.82	5.91	4.57	3.91	5.27	5.53	4.84
Bording	4.55	3.16	3.57	3.02	4.28	5.00	3.94
Borris	5.47	5.50	4.68	8.31	6.98	6.15	6.19
Askov	4.55	4.93	4.68	4.74	5.49	6.34	5.13
Højer	4.04	3.98	4.82	4.72	7.91	5.87	5.23
St. Jynde vad	4.61	3.83	6.02	4.50	4.68	6.04	4.95
Rønhave	6.32	5.10	3.85	5.05	5.63	4.80	5.13
Blangstedgård	3.45	5.27	5.51	7.01	5.70	5.21	5.36
Roskilde	4.23	6.39	4.35	4.59	7.11	4.86	5.26
Hårlev	4.28	5.60	4.88	3.75	5.86	5.84	5.04
Tystofte	3.64	5.03	4.79	4.43	6.20	4.72	4.81
Abed	4.89	5.05	5.02	4.21	5.38	4.72	4.88
Åkirkeby	4.89	3.65	2.98	3.73	2.72	4.12	3.69
Gns.	4.40	4.69	4.49	4.76	5.73	5.44	4.92
LSD ₉₅							1.05

	M. Sulfatsvovl, total					76/77	gns. 71/77
	71/72	72/73	73/74	74/75	75/76		
Tylstrup	14.76	8.38	8.46	9.52	8.43	8.70	9.71
Silstrup	7.96	6.54	8.02	7.31	6.69	8.17	7.45
Ødum	10.24	9.08	11.85	9.53	10.06	9.19	9.99
Bording	10.18	7.94	10.26	8.22	8.28	8.39	8.88
Borris	10.03	9.09	9.22	12.65	8.75	8.34	9.69
Askov	14.44	8.06	8.12	8.16	7.47	10.29	9.43
Højer	10.37	7.12	7.76	9.22	9.26	8.29	8.68
St. Jynde vad	10.22	8.96	9.58	8.79	8.85	11.10	9.59
Rønhave	9.96	10.38	9.99	9.03	12.51	9.93	10.30
Blangstedgård	10.96	10.91	18.02	13.50	11.93	11.35	12.78
Roskilde	10.39	10.51	12.13	11.29	10.69	8.32	10.56
Hårlev	8.43	8.66	7.83	7.36	9.56	7.31	8.20
Tystofte	8.61	12.56	11.25	11.19	12.32	11.43	11.23
Abed	10.55	11.99	9.46	9.62	11.19	11.43	10.71
Åkirkeby	6.13	9.10	8.59	5.51	4.43	4.51	6.38
Gns.	10.21	9.29	10.04	9.39	9.36	9.12	9.57
LSD ₉₅							1.84

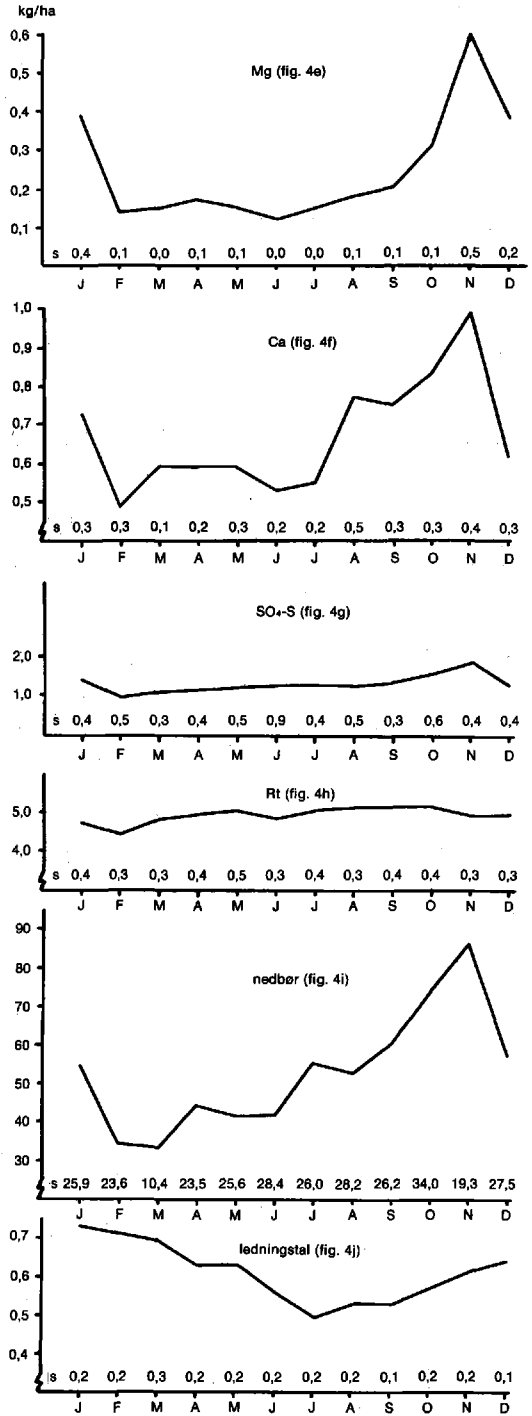
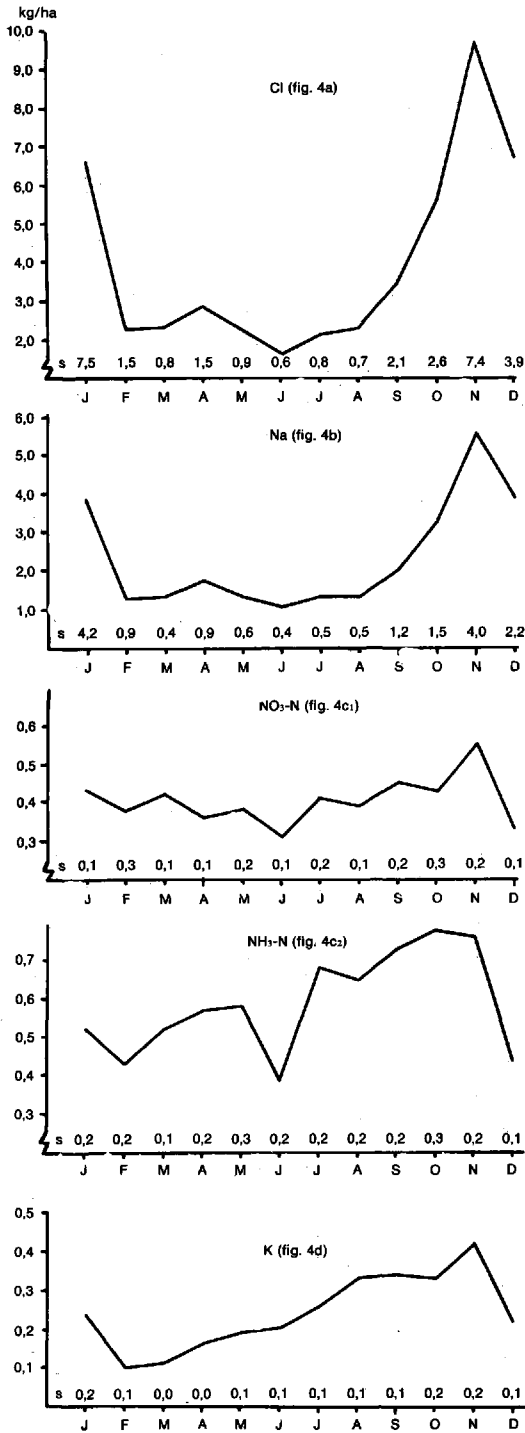


Fig. 4. Månedlig immission, s = spredning.
 Monthly immission, s = standard deviation.

På x-aksen er opgivet spredningen (s) på resultaterne. Der har for natrium, chlorid og magnesium været en meget karakteristisk og relativ ensartet variation over året med den højeste immission i efterårsmånederne og med de laveste værdier i sommermånederne og en absolut minimum i juni måned for alle tre komponenters vedkommende. Variationsmønstret for disse tre stoffer er i store træk det samme som for nedbøren. Det er de samme tre stoffer, som optræder i størst mængde i havvand, bortset fra svovl, som optræder med en større koncentration end magnesium, sammenlignet tabel 4.

Der er en betydelig spredning på resultaterne, ofte 50 pct. eller mere. Fordelingen af nitrat- og ammoniakkvælstof på de enkelte måneder ses af fig. 4c. Fordelingen af nitratkvælstof er noget svingende og synes ikke at følge noget bestemt mønster. Den laveste immission fandtes i juni måned. Immissionen af ammoniakkvælstof har været højere end af nitratkvælstof i alle årets måneder. Også her optræder der en minimumsværdi i juni måned.

Immissionen har iøvrigt haft en klar stigende linie fra marts til november måned, hvor kun juni

måned falder udenfor dette mønster. For kvælstofkomponenterne har spredningen på middeltallene været mindre end tilfældet var for chlorid, natrium og magnesium.

Resultaterne for kalium viser en stigning i den månedlige immission fra februar til november måned. Spredningen i pct. af middeltallene er relativ lille og mindst i månederne juli-august og størst i efterårs- og vintermånederne. Af magnesium har der været en relativ konstant tilførsel i de fleste af årets måneder på ca. 0,15 kg pr. måned. I månederne oktober-januar har immissionen været væsentlig højere. I disse måneder har spredningen været relativ stor. For calcium har immissioner i månederne marts-juli ligget mellem 0,5-0,6 kg pr. ha og måned, og i de fleste af de øvrige måneder har værdierne været betydelig højere. Immissionen af sulfatsvovl har været meget konstant fra måned til måned, oftest mellem 1,0 og 1,5 kg pr. ha og måned. Der har været en mindre stigning i oktober, november og januar. Spredningen har i de ti måneder været mellem 20 og 40 pct. af middeltallet, men har i februar og juni været henholdsvis 53 og 75 pct.

pH har ligget mellem 4,8 og 5,2 i de fleste må-

Tabel 4. Koncentrationen af visse stoffer i havvand og i jordskorpen
The concentration of some elements in the sea and the Earth's continental crust

	Havvand* <i>In sea water</i>	I jordskorpen <i>In continental crust</i>
Chlorid (Cl) <i>chlorine</i>	19,353 g/kg	0,013 %
Natrium (Na) <i>sodium</i>	10,76	2,36
Svovl (S) <i>sulphur</i>	2,712 (<i>as sulphate</i>)	0,026
Magnesium (Mg) <i>magnesium</i>	1,294	2,33
Calcium (Ca) <i>calcium</i>	0,413	4,15
Kalium (K) <i>potassium</i>	0,387	2,09
Bicarbonat (HCO ₃) <i>bicarbonate</i>	0,142	
Bromid (Br) <i>bromine</i>	0,067	0,00025
Strontium <i>strontium</i>	0,008	0,0375
Bor (B) <i>boron</i>	0,004	0,001
Flour (F) <i>fluorine</i>	0,001	0,0625
pH	8,1	

* ved et saltindhold på 35‰
at a salinity of 35‰

Koncentration af havvand fra Riley og Skirrow (1965).
The sea water composition from Riley and Skirrow (1965).
Sammensætningen af jordskorpen fra Taylor (1964).
The continental crust composition from Taylor (1964).

neder. Der har været en tendens til, at pH var lavest i de måneder, hvor svovlkoncentrationen var højest (november og januar). Ledningstallet har været relativt højt i januar og februar og derefter konstant faldende indtil juli måned, hvor det kom ned på ca. to trediedele af januar niveauet. Derefter var ledningstallet igen stigende indtil december måned. Spredningen har været fra 19 til 45 pct. af middeltallet. Fig. 5 viser den månedlige svovlkoncentration i nedbør i hele opsamlingsperioden i en vest - øst linie, Højer, Rønhave og Hårlev og en nord-syd linie, Silstrup, Askov og Jydevad. Fig. 5a viser en stigning i svovlkoncentrationerne ved alle tre lokaliteter i de første to år af perioden. Derefter en stabilisering de næste to år på et lidt lavere niveau. Fra foråret 1974 og resten af opsamlingsperioden var der ligeledes

ikke nogen langtidstrend, men relativt store variationer i koncentrationerne, hvor de højeste værdier optrådte i perioden februar til april og med lidt mere stabile koncentrationer i den øvrige del af året. Det ses af figuren, at variationsmønstret var meget ensartet for alle tre lokaliteter. Max. værdier var oftest sammenfaldende selv ved de to lokaliteter med en afstand på ca. 240 km i luftlinie, Højer og Hårlev. De højeste enkeltværdier op til 10 ppm sulfatsvovl er fundet ved Rønhave. Også ved Hårlev og især Højer er der fundet høje værdier, 5-10 ppm sulfatsvovl i analyser fra enkeltmåned.

Regressionsanalyser på sulfatsvovlkoncentrationen som funktion af tiden har ikke kunnet afsløre et signifikant trend ved nogen af de tre lokaliteter.

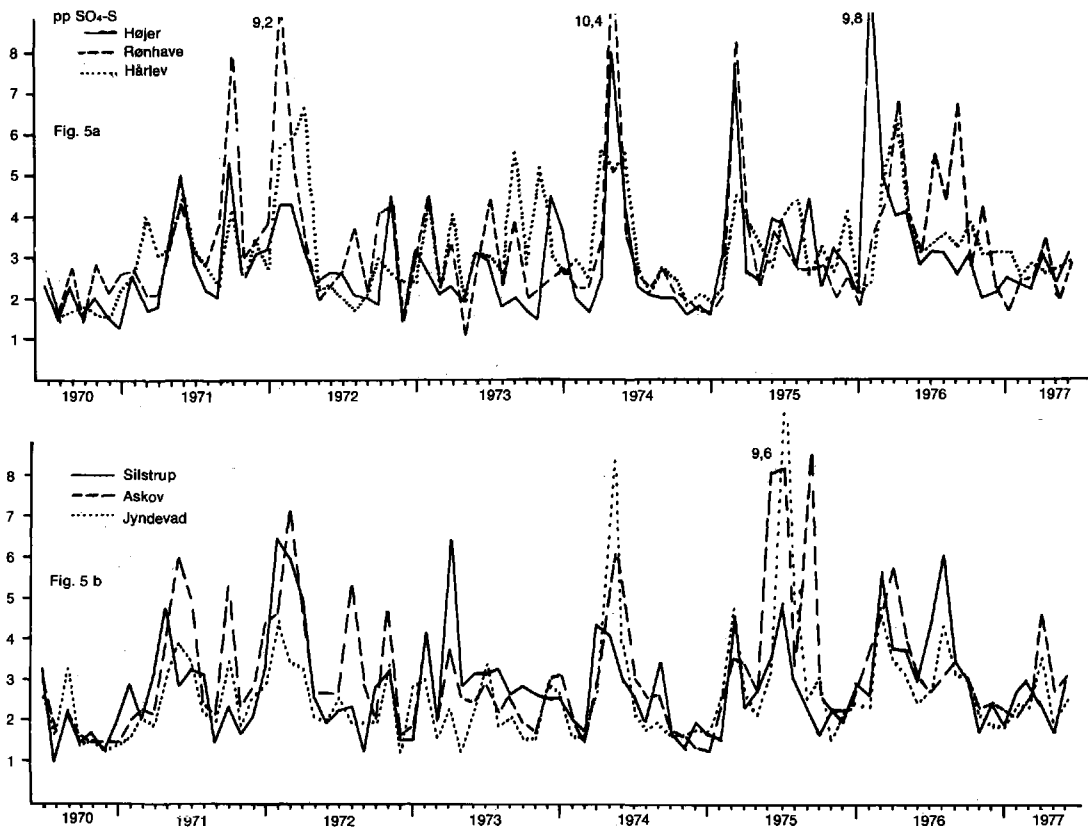


Fig. 5. Månedlige koncentrationer af sulfatsvovl i nedbør, ppm.
The concentration of sulphur in precipitation, monthly ppm.

Af fig. 5b, som viser svovlkoncentrationen i en nord-syd linie, ses, at mønstret her i hovedtræk er det samme som for vest-øst linien. En tendens til stigning i de første to år, derefter en faldende tendens og endelig nogle ret voldsomme korttidsvariationer, som tilslører eventuelle trends i koncentrationerne, idet der heller ikke for disse lokaliteter har været muligt at påvise signifikant sammenhæng mellem sulfatsvovlkoncentrationerne og tiden. De højeste månedskoncentrationer er

fundet ved St. Jyndeved og Askov, 8-9 ppm sulfatsvovl. For disse tre lokaliteter blev der også stort set fundet det samme variationsmønster og i en del, men dog ikke i alle tilfælde, fandtes de højeste koncentrationer i årets første måneder. Der findes dog også tilfælde med relativ høje værdier i juni-juli, hvilket især gælder 1975 og 1976.

Der er lavet regressions- og korrelationsanalyser for alle enkeltlokaliteter på sulfatsvovlkoncentrationen som funktion af tiden. Hældnings-

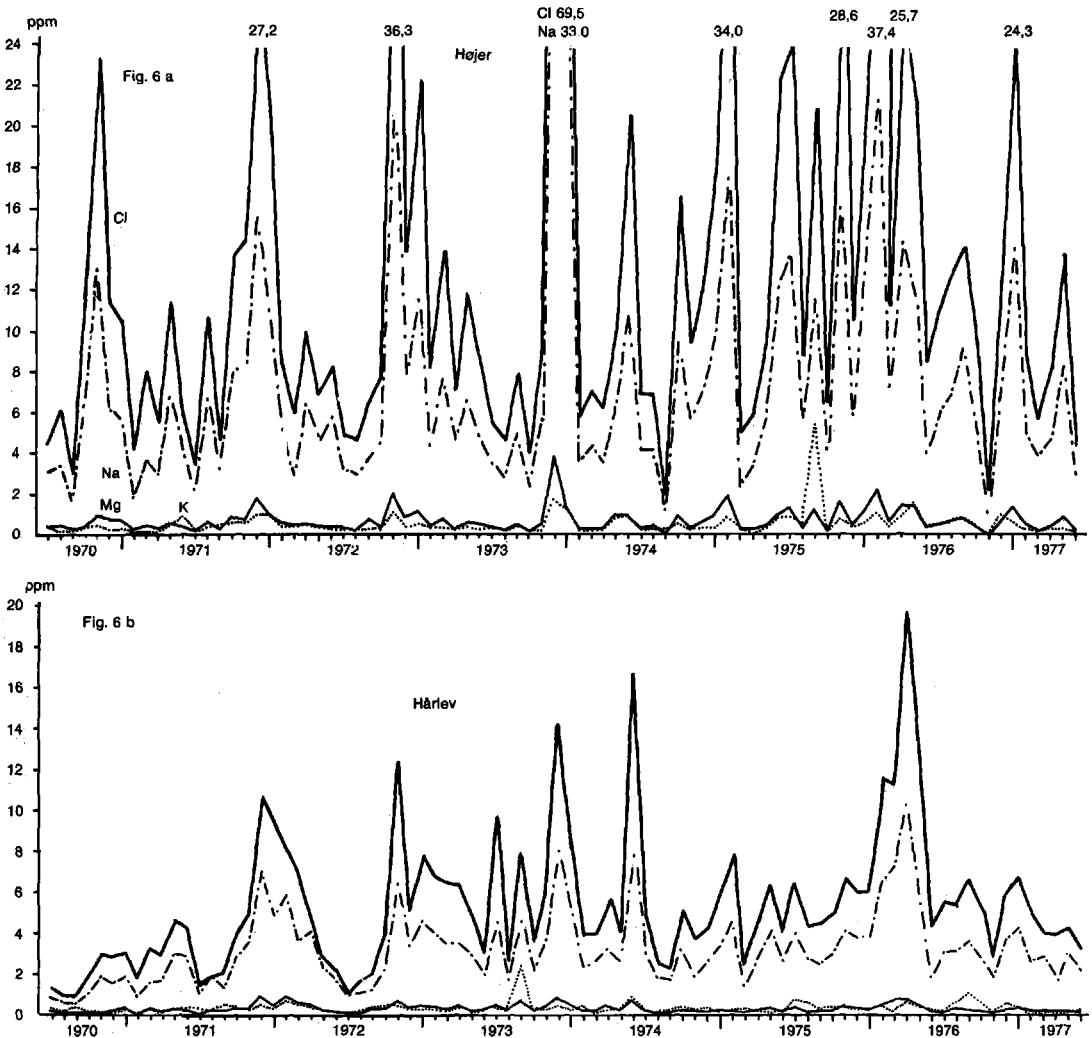


Fig. 6. Månedlige koncentrationer af fire stoffer i nedbør, ppm.
The concentration in precipitation of four elements, monthly ppm.

koefficienten var i alle tilfælde omkring nul, og det var i intet tilfælde muligt at påvise en signifikant sammenhæng.

I fig. 6 ses koncentrationerne af chlorid, natrium, kalium og magnesium for alle måneder gennem hele opsamlingsperioden ved to lokaliteter, Højer og Hårlev. De højeste koncentrationer af alle fire stoffer fandtes ved Højer. Såvel koncentrationerne, som variationerne fra måned til måned var betydelig mindre ved Hårlev end ved Højer. De højeste koncentrationer fandtes ofte i efterårs- eller vintermånederne, men også i sommerperioden kunne der optræde betydelige koncentrationer, f.eks. Højer 1975. Figuren viser, at variationsmønstret i koncentrationerne var nogenlunde ens for alle fire stoffer.

Fig. 7 viser koncentrationerne af nitratkvælstof, ammoniakkvælstof og calcium ved Højer og Hårlev. Også for disse stoffers vedkommende har der været ensartethed i variationsmønstret, omend mindre udtalt end for de tidligere omtalte

stoffer. Der fandtes ofte en maximumværdi i perioden december-april.

Der er foretaget korrelationsanalyser på sammenhængen mellem nedbør og de forskellige kemiske komponenter i nedbøren. Korrelationskoefficienterne fra syv forskellige lokaliteter er vist i tabel 5.

Af tabel 5 ses, at der er en signifikant negativ sammenhæng mellem nedbørsmængden og koncentrationerne af nitratkvælstof, ammoniakkvælstof, calcium og sulfatsvovl. Derimod blev der sjældent fundet nogen sammenhæng mellem nedbørsmængden på den ene side og koncentrationerne af chlorid, natrium og magnesium på den anden side.

For de koncentrationer, som har udvist en signifikant negativ sammenhæng med månedens nedbørsmængde, har sammenhængen oftest ikke været særlig tæt. I de fleste tilfælde har variationer i nedbørsmængden kunnet forklare mellem 20 og 40 pct. af koncentrationsvariationerne.

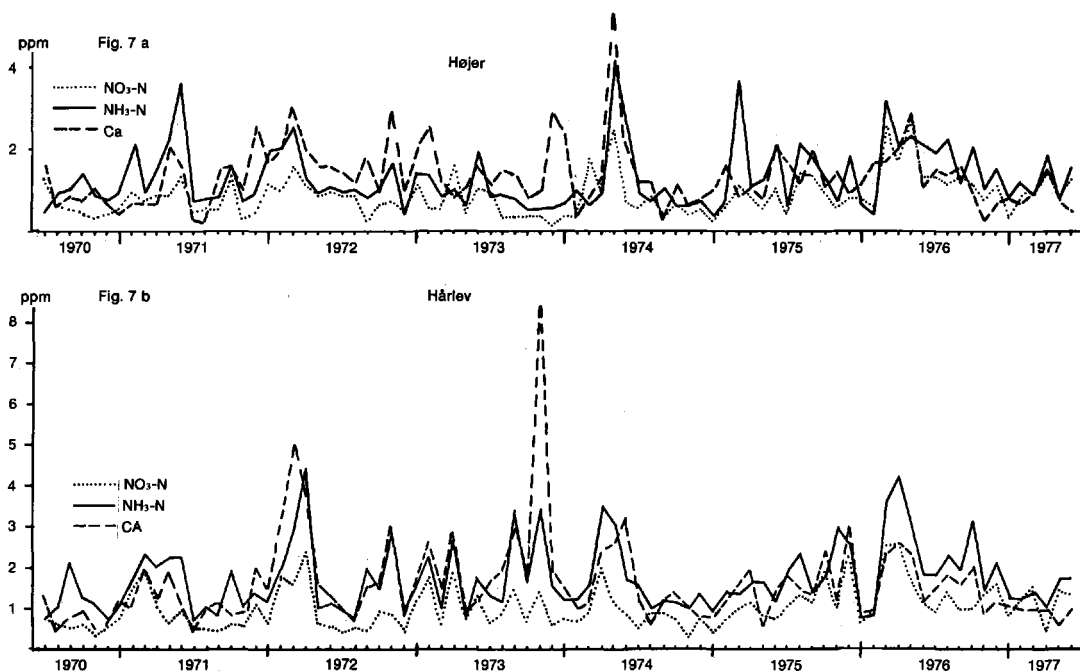


Fig. 7. Månedlige koncentrationer af tre stoffer i nedbør, ppm.
The concentration in precipitation of three elements, monthly ppm.

Table 5. Koncentrationer som funktion af nedbørsmængde, korrelationskoefficienter
Concentrations as a function of precipitation, correlation coefficients

	Nedbør- Cl	Nedbør- NO ₃ -N	Nedbør- NH ₃ -N	Nedbør- Na	Nedbør- K	Nedbør- Mg	Nedbør- Ca	Nedbør- SO ₄ -S
Tylstrup	÷0,34**	÷0,42***	÷0,34**	÷0,24*	÷0,32**	÷0,31**	÷0,44***	÷0,52***
Silstrup	÷0,14	÷0,48***	÷0,45***	÷0,26*	÷0,27*	÷0,24*	÷0,48***	÷0,72***
Ødum	÷0,21	÷0,42***	÷0,28*	÷0,24*	÷0,56***	÷0,25*	÷0,54***	÷0,56***
Bording	÷0,11	÷0,53***	÷0,45***	÷0,12	÷0,34**	÷0,15	÷0,47***	÷0,56***
Højer	0,07	÷0,60***	÷0,63***	0,06	÷0,16	0,05	÷0,41***	÷0,59***
Jynde vad	÷0,06	÷0,53***	÷0,55***	÷0,07	÷0,34**	÷0,08	÷0,43***	÷0,59***
Blangstedgård	÷0,29**	÷0,58***	÷0,53***	÷0,31**	÷0,37***	÷0,40	÷0,53***	÷0,50***
Hårlev	÷0,33**	÷0,50***	÷0,51***	÷0,32**	÷0,31**	÷0,39***	÷0,40***	÷0,57***

I fig. 8 ses luftens svovlkoncentrationer opsamlet på filter og i absorptionsopløsningen ved Rønhave og Hårlev. Af figuren ses, at koncentrationerne af filteropsamlet svovl oftest har været mellem 1 og 4 μg svovl pr. m^3 luft, medens koncentrationerne af svovl opsamlet i absorptionsopløsningen oftest har ligget mellem 3 og 9 μg

svovl pr. m^3 luft. Der er foretaget en variansanalyse ved lokalitet Rønhave på koncentrationerne i to delperioder af året, tabel 6.

Af tabellen fremgår, at der er en signifikant forskel mellem sulfatsvovlkoncentrationerne i de to perioder for såvel filter som absorptionsvæskeanalyser.

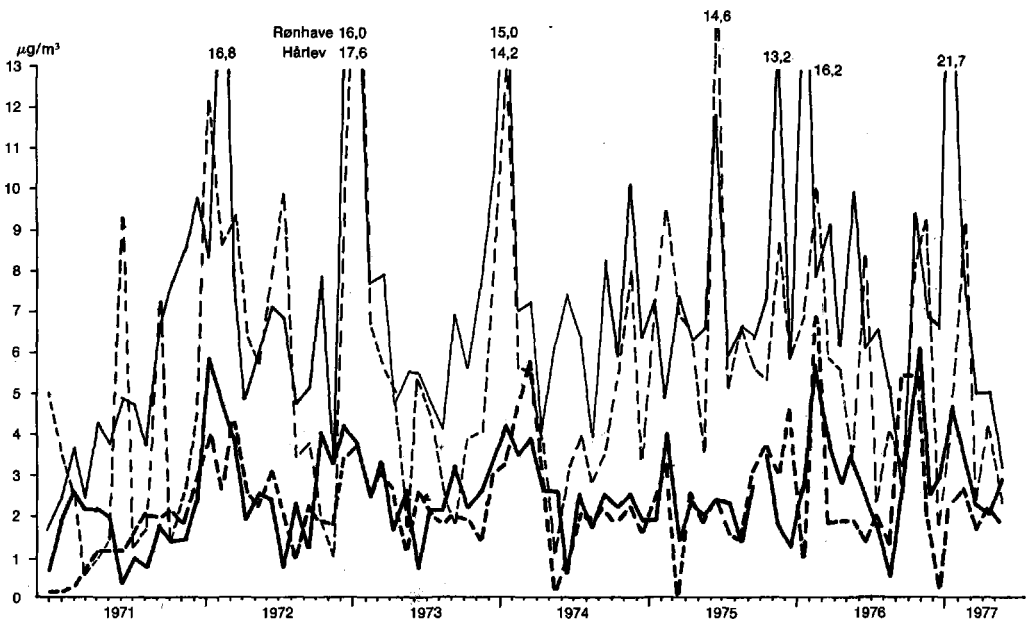


Fig. 8. Koncentrationer af SO₄-S. Filter og abs. opløsning, μg pr. m^3 luft.
Concentrations of SO₄-S. Filter and solution, μg per m^3 air.

	abs. opløsning	filter
	<i>solution</i>	<i>filter</i>
Rønhave	—	—
Hårlev	- - -	- - -

Tabel 6. Sulfatsvovlkoncentrationer i luft ved Rønhave, $\mu\text{g pr. m}^3$
Sulphurconcentration of air at Rønhave, $\mu\text{g per m}^3$

	januar – april	juni – september	LSD ₉₅
Filteranalyser	3,4	1,8	0,7
Absorptionsvæske	9,2	6,0	2,0

Der er fundet en tæt sammenhæng mellem sulfatsvovlkoncentrationen på filteret og i absorptionsopløsningen, signifikans på 99,9 pct. niveau.

Fig. 9 viser pH i nedbør, gennemsnit af alle lokaliteter, som funktion af tiden i perioden marts 1971 til maj 1977. Regressionslinien viser et fald på 0,48 enheder i denne periode. I de fleste år var der nogle karakteristiske korttidsvariationer med de laveste værdier i januar-april.

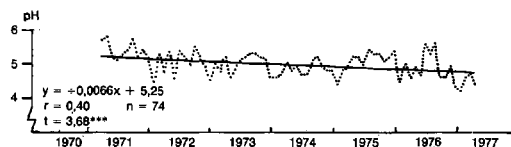


Fig. 9. pH som funktion af tid.
pH as a function of time.

Diskussion

Det største nedfald med nedbøren af chlorid, natrium, magnesium og tildels kalium blev målt i landets vestligste egne. Dette skyldes dels de større nedbørmængder og dels større koncentrationer, som fandtes nær Vesterhavet. For de øvrige stoffer fandtes ikke en lignende geografisk variation.

Når der blev fundet en negativ sammenhæng mellem månedens nedbørmængde og koncentrationerne af nitratkvælstof, ammoniakkvælstof, calcium og sulfatsvovl, kan det skyldes, at disse stoffer ophobes i luften i perioder uden regn. Ved nedbør udvaskes der derefter en relativ stor del med den første nedbør. Koncentrationen bliver derfor en funktion af nedbørmængden, hvilket her har vist sig selv på månedsanalyser, som kan omfatte flere nedbørsperioder, hver med forskellig nedbørmønster. For de øvrige stoffer, chlorid, natrium og magnesium blev en sådan sam-

menhæng kun fundet ved lokaliteter med stor afstand til Vesterhavet. Dette understreger, at hvor havet er primærkilde, er koncentrationerne mere konstante.

Makhon'ko (1967) opstillede en matematisk model for koncentrationer af kemiske forbindelser og aerosoler i nedbøren som funktion af tiden. Modellen beskriver koncentrationerne som funktion af tiden ved hjælp af summen af to med tiden eksponentielt aftagende delfunktioner. Disse beskriver udvaskning over og under skybasen.

For 1975 er det ved to lokaliteter vist, (fig. 3) at Cl/Na forholdet havde et relativt ensartet variationsforløb. Ved Højer, nær Vesterhavet, var koncentrationsforholdet (kf) nær kf i havvand (1,8). Ved Blangstedgård var kf betydelig lavere, ofte mellem 1,3 og 1,6. *Eriksson* (1960) opstillede den teori, at en del chlorid allerede blev fjernet fra luften over havet ved omdannelse af dekomponeret havsalt til gasformig Cl₂ og HCl. Hvis dette sker over havet bevæger gasserne sig til havoverfladen, som fungerer som sink for begge gasser. I en anden hypotese anføres, at nogle af gasserne føres til stratosfæren, hvor de medvirker til at holde ozonlaget i balance (*Paterson* 1975).

Der har for natrium, chlorid og magnesium været en meget karakteristisk og relativ ensartet variation over året med den største immission i efterårsmånederne og et absolut minimum i juni måned. Variationsmønstret var i store træk det samme som for nedbøren.

Det gennemsnitlige nedfald af kalium og magnesium var ens, 2,9 kg pr. ha og år. Det var dog karakteristisk, at ved de vestligste lokaliteter var magnesiumnedfaldet større end kaliumnedfaldet, medens det var omvendt ved de østligste lokaliteter. Dette kan skyldes, at havet er den primære kilde for magnesium, medens kalium fortrinsvis stammer fra andre kilder. I havvand er magnesi-

umindholdet ca. 3,3 gange kaliumkoncentrationen.

For immissionen af kvælstofkomponenterne kan der ikke ud fra det foreliggende materiale udledes nogen geografisk variation, herunder indflydelse fra by og industriområder.

Hansen (1931) og Jensen (1962) bestemte den samlede kvælstofimmission til ca. 7 kg pr. ha og år, medens der i denne undersøgelse fandtes 12 kg pr. ha og år, deraf ca. 60 pct. ammoniakkvælstof. Stigningen kan dels skyldes andre opsamlingslokaliteter og dels en reel stigning i immissionen af kvælstof.

Kvælstof kan tilføres atmosfæren fra en række forskellige kilder. Ammonium kan tilføres fra bakterieaktivitet i jordbunden og kvælstofoxider ved oxidering af kvælstof under forbrændingsprocesser.

Reaktionen kan i princippet beskrives således:

$$3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HNO}_3 + \text{NO}$$

Det må derfor formodes, at der for hver molekyle nitrat dannes der et molekyle brint (Granat 1972).

Ammonium dannes fra ammoniak i nedbøren. Det må derfor antages, at hvert molekyle ammonium har bundet en brintion (Healy et al. 1970).

Svovlindholdet i luft og nedbør har været genstand for en række undersøgelser i de senere år, fordi svovlimmissionen fra en række menneskelige aktiviteter er stigende. Dette har medført en stigende surhedsgrad i nedbør og vandløb i en række lande. Korrosionen på bygninger og andre konstruktioner anses derfor for accelererende. Endelig kan der i visse områder påvises hæmning af eller direkte skader på plantevæksten.

Denne undersøgelse giver ikke mulighed for at påvise markante regionale forskelle i svovlimmissionen og koncentrationer. Der er dog en tendens til, at områder i den sydøstlige del af landet med stor afstand til større byer og industrikoncentrationer har den laveste immission med nedbøren, Tystofte, Abed og Åkirkeby. Af fig. 8 ses, at de fleste filteranalyser viser en koncentration som ligger mellem 1,0 og 4,0 μg sulfatsvovl pr. m^3 luft, medens størsteparten af koncentrationerne i absorbtionsopløsningen findes mellem 3 og 9 μg sulfatsvovl pr. m^3 luft med enkelte værdier i om-

rådet 15–20 μg pr. m^3 luft. Hvis hele denne svovlmængde har været tilstede som SO_2 svarer det til 30–40 μg SO_2 pr. m^3 luft i månedsgennemsnit. Det skal bemærkes, at dette månedsgennemsnit kan dække over betydelige variationer.

I det internationale OECD-projekt »Long Range Transport of air Pollutants« var SO_4/SO_2 forholdet ved seks danske lokaliteter i perioden 1972–74 i området 0,6–1,2 på middeltallet og 0,2–1,1 på max. værdierne. Max. værdierne fandtes i området 40–173 μg SO_2 pr. m^3 luft. Alle seks lokaliteter var i stor afstand fra industrielle aktiviteter af betydning. Tre af lokaliteterne var ved fyrtårne (Buch, H. 1974). Baggrundsværdien for Atlantisk luft er 0,2–0,8 μg SO_4 pr. m^3 (Ottar 1975).

Når SO_2 optages i vanddråber oxideres det til sulfat. Ved tilførsel af ammoniak dannes der ammoniumsulfat, hvorefter der kan optages mere svovldioxid. Undersøgelser omkring Uppsala viste, at oxidationsprocessen går meget hurtigt, og at der var et maximum i udfældningen ca. 60 km fra byområdet (Högström 1973).

Undersøgelser i USA har vist, at partiklernes sulfatindhold er den komponent af de almindelige luftforureninger, som er tættest korreleret med befolkningens almindelige helsetilstand. Tærskelværdien ligger på ca. 10 μg SO_4 pr. m^3 (Anon. 1974).

En kvantitativ vurdering af tørafsætningen er vanskelig, da den afhænger af en række faktorer. Svovldioxid absorberes effektivt af fugtighed og vegetation. Afsætningen kontrolleres af luftens stabilitet, vindhastighed og det underliggende lags ruhed. Ved at måle koncentrationsgradienten i luften er det fundet, at man kan anvende en afsætningshastighed på ca. 0,8 cm pr. sec. For aerosoler er afsætningshastigheden betydelig mindre, ofte nogle få millimeter pr. sec., afhængig af vegetationstype og vindhastighed (Ottar 1975). En afsætningshastighed på denne størrelse synes at passe godt med beregninger, som udføres ved hjælp af spredningsmodeller (Eliassen, A. and J. Saltbones 1975). Anvendes en afsætningshastighed på 8 mm pr. sec. for svovlfraktionen i absorbtionsopløsningen og 2 mm pr. sec. for filterfraktionen, giver gennemsnitstillene i denne undersøgelse en total tørafsætning på ca. 19,5 kg svovl pr. ha.

Planternes reaktion på luftforurening

Lichens (Lav) er meget følsomme overfor svovlforurening og bliver derfor ofte benyttet som indikatorplanter. Svovldioxidets effekt på fotosyntesen i algecellerne er sandsynligvis hovedårsagen. Skaden forstærkes af fugtighed og lavt pH. Hovedeffekten er en klorofyldestruktion eller omdannelse til inaktive former (Hawksworth, D.L. and F. Rose 1976). På andre arter påvirker SO₂ ligeledes klorofyl. Dette fører til kloroser og nekroser. Der er store tolerancesforskelle fra art til art. Nåletræer (coniferous) er følsomme. Fra Sverige rapporteres om alvorlig effekt på nåletræer allerede ved 56 µg pr. m³ og i Ruhr området blev væksten fuldstændigt stoppet i områder, hvor koncentrationen oversteg 196–224 µg pr. m³ (Hawksworth, D.L. and F. Rose 1976).

Tingey et al. (1971) undersøgte effekten af SO₂ og NO₂ på bønne, havre, radis, soyabønne, tobak og tomater under kontrollerede forhold og fandt en kraftig positiv vekselvirkning mellem de to luftarter. Hvis koncentrationen var 10 pphm af begge luftarter (svarende til 18,8 µg pr. m³ af NO₂ og 26,2 µg pr. m³ af SO₂) var der stærke bladskader, især på havre, radis og soyabønne. Hvis der derimod var 10 pphm af den ene luftart og 5 pphm af den anden, opstod der næsten ingen skader. I byområder kan luftkoncentrationerne overstige disse værdier. Målinger i Chicago i perioden 1962–67 viste således, at luften i 1 pct. af tiden indeholdt mere end 65 pphm SO₂, i 10 pct. af tiden over 33 pphm SO₂ og i 30 pct. af tiden over 16 pphm SO₂. 24 timers luftforureningsundersøgelser i Danmark i perioden 1972–74 viste, at SO₂ koncentrationen i landområder i enkelte tilfælde kunne komme op på 100–150 µg SO₂ pr. m³ luft og i byområder på 10–400 µg SO₂ pr. m³ luft. Gennemsnittet var betydelig lavere, ofte 6–9 µg pr. m³ i landområder og 20–90 µg pr. m³ i byområder (Buch, H. 1974).

Mukammal (1976) anfører, at tærsklen for akut SO₂ skade ligger omkring 660–800 µg SO₂ pr. m³ luft og for kronisk skade omkring 135 µg SO₂ pr. m³ luft. Linzon (1973) konkluderede, at der er risiko for SO₂ skade på træer og lav ved følgende koncentrationer: 53 µg pr. m³ i årsgennemsnit,

935 µg pr. m³ i gennemsnit over fire timer og 1470 µg pr. m³ over to timer.

Undersøgelser har vist, at planter kan tilpasse sig til et forurenede miljø. I engelske forsøg blev kommercielle linier af *S 23 L. Perenne*, som havde reageret med nedsat vækst i forurenede luft, sammenlignet med kloner udtaget i et forurenede industriområde. Forsøget blev gennemført under kontrollerede forhold med en SO₂ koncentration, som er almindelig i industriområder (191 µg SO₂ pr. m³ luft) sammenlignet med 9 µg SO₂ pr. m³ luft. Ved 9 µg SO₂ pr. m³ luft blev der opnået samme tørstofproduktion af de to linier. Ved den høje SO₂ koncentration blev udbyttet af den kommercielle linie halveret, medens klonerne fra det forurenede område producerede lige meget ved begge koncentrationer. Analyser viste, at modstandsmekanismen ikke var baseret på en formindsket SO₂ optagelse, f.eks. på grund af ændringer i stomataresistance. Dette tyder på, at modstandsmekanismen må være tilknyttet nogle fysiologiske faktorer, som primært kan være klorofylsyntese eller klorofyldekomponering (Mansfield 1976).

Nedfaldet med partikler af de øvrige stoffer, som der er analyseret for i denne undersøgelse, må formodes at være så lille, at det ikke har praktisk betydning for planteproduktionen.

Der findes ikke oplysninger, som giver mulighed for, at vurdere en eventuel usynlig forureningsskade på planter under danske forhold.

Heggestad (1968) vurderede forureningsskader i USA på planter til 500 mill. dollars på årsbasis, deraf halvdelen i Californien. Benedict et al. (1971) kalkulerede det totale afgrødetab i USA til 85 mill. dollars. Heraf 78 mill. på grund af oxidanter, 3,5 mill. på grund af SO₂ og 4,25 mill. på grund af florider. I nordskandinaviske skovområder formodes der at være nedsat produktivitet, primært på grund af calciumudvaskningen (Odén 1968).

De fleste dyrkede jorder har en høj bufferkapacitet, medens udyrkede svagt sure sandjorder er langt mere udsat for en tiltagende surhedsgrad (Wiklander 1973/74).

Konklusion

Immissionen af svovl, natrium og magnesium er så stor, at den må antages at spille en væsentlig rolle for planternes ernæring. For alle øvrige stoffer er immissionen af relativ mindre betydning.

En stor del af immissionen forekommer i efterårs- og vintermånederne, hvorfor jordtype og nedbørsmønstre spiller en rolle for hvor stor en del af de tilførte plantenæringsstoffer, som bliver tilgængelige for planterne i den følgende vækstsæson.

I gennemsnit af alle lokaliteter faldt pH i nedbøren signifikant med 0,5 enhed. pH har i gennemsnit af opsamlingsperioden været ca. 5,0, hvilket svarer til 4-10 kg calciumcarbonat årligt.

Det har ikke været muligt at påvise statistisk sikre ændringer i koncentrationer eller immissioner af enkeltstoffer i opsamlingsperioden.

I forhold til en ældre dansk undersøgelse (1957-61) er der dog sket en stigning i nedfaldet af de fleste stoffer undtagen kalium og magnesium som begge var uændret. For såvel nitratkvælstof som ammoniakkvælstof er der sket en fordobling af værdierne medens svovlimmissionen med nedbøren er steget fra 12,9 kg pr. ha til 15,6 kg pr. ha. Stigningen kan dels skyldes andre opsamlingslokaliteter og dels en reel stigning i immissionen.

Andre undersøgelser har vist, at månedsværdier kan dække over meget store koncentrationsvariationer. Hvorvidt der i korte perioder under specielle meteorologiske forhold kan opstå så høje svovlkoncentrationer i luften, at det kan virke hæmmende på plantevæksten, kan denne undersøgelse ikke klarlægge. Gennemsnitskoncentrationerne peger mere i retning af muligheden af en positiv effekt i forbindelse med kulturplanternes svovlernæring, hvis der anvendes svovlfattige gødningsstoffer. I skove og naturområder kan helt andre forhold spille ind, bl.a. på grund af stigende calciumudvaskning.

Litteratur

Aron. (1974). Health consequences of sulphur dioxide. US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC 1974. Report EPA-650/1-74-004.

- Benedict, H.M. et al. (1971). Economic impact of air pollutants on plants in USA. Stanford Research Institute, Menlo Park, California USA.
- Buch, H. (1974). Luftforureningens variation med vindretningen i Danmark. Meteorologisk Institut, Luftforureningsgruppen. pp. 17.
- Eliassen, A and J. Saltbones (1975). Decay and transformation rates of SO₂ as estimated from emission data, trajectories and measures air concentrations. *Atm. Env.* 9, 425.
- Eriksson, E. (1960). The yearly circulation of chloride and sulphur in nature. *Tellus XII*, Part II: 63-109.
- Granat, L. (1972). On the relation between pH and the chemical composition in atmospheric precipitation. *Tellus XXIV*, 6: 550-560.
- Goffeng, G. (1973). Hydrological Data Norden, IHD stations, Basic Data 1970-71. 110 s.
- Goffeng, G. (1977). Hydrological Data Norden, IHD stations, Basic Data 1972-74. 149 s.
- Hansen, F. (1926). Om bestemmelse af nitratkvælstof i regnvand, drænvand og jord. *Tidsskrift for planteavl* 32: 69-120.
- Hansen, F. (1931). Undersøgelser af regnvand. *Tidsskrift for planteavl*. 37: 123-150.
- Hawksworth, D.L. og F. Rose (1976). Lichens as Pollution Monitors. Edward Arnold Limited, 25 Hill Street, London, W1X8LL. pp 60.
- Healy, T.V. et al. (1970). Ammonia and ammonium sulphate in the troposphere over the United Kingdom. *J. Geophys. Res.* 76: 2317-21.
- Heggstad, H.E. (1968). Diseases of crops and ornamental plants incited by air pollutants. *Phytopathology* 58. 1089.
- Högström, U. (1973). Residence time of Sulphurous air pollutants from a local source during precipitation. *Ambio* 2, 38.
- Jensen, J. (1962). Undersøgelser over nedbørens indhold af plantenæringsstoffer. *Tidsskrift for planteavl* 65: 894-906.
- Jørgensen, V. (1974). Nedbørens indhold af plantenæringsstoffer, 1970-74. 1168. meddelelse fra Statens Planteavlsforsøg.
- Linzon, S.N. (1973). Sulphur dioxide air quality standards for vegetation. Reprint, 66th Annual Meeting, Air. Poll. Contr. Assoc. Chicago, USA.
- Makhon'ko K.P. (1967). Simplified theoretical notion of contaminant removal by precipitation from the atmosphere. *Tellus* 19: 467-477.
- Mansfield, T.A. (1976). Effects of air pollution on plants. Cambridge University Press, Cambridge. pp 209.
- Mukammal, E.I. (1976). Review of present knowledge of plant injury by air pollution, WMO- nr. 431, Technical note nr. 147. pp 27.
- Odén, S. (1968). Nedbørens och luftens försurningssaker, förlopp och verkan i olika miljöer.

- Institutionen för marklära, Lantbrukshögskolan Uppsala. Ekologikommittén, Bull. nr. 1.
- Ottar, B.* (1975). Årsakene til nedbørens forurening. Nordforsk Miljøvårdssekretariatet, 10.
- Paterson, M.P.* (1975). The atmospheric transport of natural and man-made substances. University of London: 132.
- Reley, J.P. and G. Skirrow* (1965). Chemical Oceanography, Vol. 1. Academic press.
- Taylor, S.R.* 1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28: 1273–85.
- Tingey, D.T. et al.* (1971). Vegetation injury from the interaction of nitrogen dioxide and sulphur dioxide. *Phytopathology* 61 (12): 1506–11.
- Tuxen, C.F.A.* (1890). Undersøgelser over regnens betydning her i landet som kvælstofkilde for kulturplanterne. *Tidsskrift for Landøkonomi*. Bd. 9: 325–350.
- Wiklander, L.* (1973/74). The Acidification of Soil by Acid Precipitation. *Grundförbättring* 4: 155–164.

Manuskript modtaget den 31. maj 1978.