

Havforskning fra Miljøstyrelsen

Nr. 35 1994

Processer for tørdeposition



Miljøministeriet **Miljøstyrelsen**

Om Hav90 forskningsprogrammet

Hav90 forskningsprogrammet skal

- bidrage til at evaluere effekterne af den iværksatte Vandmiljøplan,
- styrke beslutningsgrundlaget for de forholdsregler, der skal tages i fremtiden for at imødegå stigende eutrofiering – og dermed beskytte havmiljøet omkring Danmark.

Denne rapport er én af ca. 55 rapporter, der udsendes som et resultat af Hav90 forskningsprogrammet. Med Miljøstyrelsen som ansvarlig for programmets gennemførelse, er der sat omkring 65 Hav90 projekter i gang ved 15-20 institutioner.

I forbindelse med Folketingets vedtagelse af Vandmiljøplanen i 1987 blev det aktuelt at få en bedre forståelse af de fysiske og kemiske processer samt de biologiske effekter i de danske havområder. Endvidere var der behov for undersøgelser af, hvilken påvirkning af havområderne der sker ved tilførsel af næringsstoffer fra atmosfæren og tilstødende udenlandske farvande. Herudover blev det fundet hensigtsmæssigt at udvikle modeller til beskrivelse af vand- og stoftransporten samt stofomsætningen i de danske farvande.

Med henblik på at skaffe en større viden indenfor disse områder besluttede Folketinget, i forbindelse med Vandmiljøplanens vedtagelse, at bevilge 85 mio. kr. til et forskningsprogram, der skulle strække sig over en 5-årig periode fra 1988 frem til udgangen af 1992.

I 1987 nedsatte Miljøministeren et rådgivende ekspertorgan, der skulle bistå Miljøstyrelsen, dels ved planlægning af den fremtidige havmiljøforskning, dels være med til at sikre den faglige og økonomiske afvejning af denne forskning. Der blev nedsat 4 koordinationsgrupper, som hver fik det faglige ansvar for følgende områder:

- Stofomsætningen- og transporten i kystvandene, herunder belastningernes effekt på samme.
- Stofomsætningen i de frie vandmasser.
- Sedimentets rolle i stofomsætningen.
- Meteorologiske processers betydning for eutrofieringsforholdene.

Rapporterne udsendes i serien: »Havforskning fra Miljøstyrelsen«.

Miljøstyrelsens Hav- og Spildevandskontor har været sekretariat for programmet og har sammen med koordinationsgrupperne stået for redaktionen af rapportserien.

Havforskning fra Miljøstyrelsen

Nr. 35 1994

Processer for tørdeposition

Willem A. H. Asman, Lise-Lotte Sørensen,
Ruwim Berkowicz, Kit Granby, Hans Nielsen,
Bjarne Jensen, Erik H. Runge, Claus Lykkelund,
Sven-Erik Gryning og Anna M. Sempreviva

Danmarks Miljøundersøgelser
Forskningscenter Risø

Indholdsfortegnelse

Forord	7
Sammendrag	9
English Summary	11
1. Indledning	13
2. Turbulens, profiler og fluxe	15
2.1 Turbulens	15
2.2 Turbulente fluxe	16
2.3 Flux - profil relationer	18
2.4 Diffusionskoefficienter	24
3. Transportmodstandene	27
3.1 Modstanden i luften	27
3.2 Overflademodstand	29
3.3 Depositionshastighed	30
4. Kemiske og fysiske egenskaber af gasser	33
4.1 Reaktioner og ligevægte	33
4.2 Diffusivitet i vand og luft	39
5. Ruhedspareparameteren	43
5.1 Ruheden over land	43
5.2 Ruheden over vand	44
5.3 Ruheden for stoffer	47
6. Overflademodstand af vandoverflader	53
6.1 Transport i vand af kemisk inaktive gasser	54
6.2 Transport i vand af kemisk aktive gasser	60
6.3 Beregninger af depositions-hastigheder for gasser over vand	65
7. Tørdeposition af gasser på land	69
7.1 Tørdeposition af gasser til vegetation	69
7.2 Andre forhold der påvirker tørdeposition	73
7.3 Modeller for tørdeposition til land	74
8. Tørdeposition af partikler til land og hav	77
8.1 Generelle aspekter ved partikler	77
8.2 Tørdeposition af partikler (generelt)	79
8.3 Tørdeposition til land	83
8.4 Tørdeposition til havet	85

9.	Metoder til måling af tørdeposition	89
9.1	Måling af den deponerede mængde på en overflade	89
9.2	Gennemdryp	90
9.3	Massebalance-metoder	91
9.3.1	<i>For et landområde</i>	91
9.3.2	<i>Massebalance for luft</i>	92
9.4	Opsamling af sne	93
9.5	Mikrometeorologiske metoder	93
9.5.1	<i>Eddy-korrelation</i>	93
9.5.2	<i>Eddy-akkumulation</i>	94
9.5.3	<i>Gradientmetoder</i>	94
9.6	Variansmetoden	95
9.7	Sporstof	96
9.8	Vindtunnel	96
9.9	Indflydelse af reaktioner på tørdepositionsmålinger	97
10.	Målinger af tørdepositions hastighed	99
10.1	Ammoniak	101
10.1.1	<i>Indflydelse af NH₃ i overfladen på tørdeposition</i>	101
10.1.2	<i>Vekselvirkning mellem SO₂ og NH₃</i>	103
10.1.3	<i>Reaktion med HNO₃ og HCl</i>	103
10.1.4	<i>Overflademodstand og depositions hastighed</i>	104
10.2	Kvælstofmonoxid	105
10.2.1	<i>Indfyldelse af NO i overfladen på tørdeposition</i>	105
10.2.2	<i>Overflademodstand og depositions hastighed</i>	105
10.3	Kvælstofdioxid	106
10.4	Salpetersyre	108
10.5	Salpetersyring	109
10.6	Peroxyacetylnitrat	109
10.7	Svovldioxid	110
10.8	Ozon	115
10.9	Brintoverilte	118
10.10	Partikler	118
10.10.1	<i>Forekomst af stoffer i partikler som funktion af radius</i>	118
10.10.2	<i>Målinger af tørdepositions hastigheder til land</i>	120
10.10.3	<i>Målinger af tørdepositions hastigheder til vand</i>	121
10.11	Tørdepositions hastigheder for gasser og partikler over land	122
11.	Målinger på Anholt	125
11.1	Beskrivelse af lokaliteten og måleopstilling	125
11.2	Meteorologiske målinger	126
11.2.1	<i>Profilmålinger</i>	126
11.2.2	<i>Atmosfærisk turbulens</i>	126
11.3	Kemiske målinger	128
11.3.1	<i>Profilmålinger</i>	128
11.3.2	<i>Måledata</i>	130

12.	Målemetoder til meteorologiske parametre	139
12.1	Profilmålinger	139
12.1.1	Vindhastighed	139
12.1.2	Vindretning	139
12.1.3	Fugtighed	139
12.1.4	Tryk	139
12.1.5	Temperatur	139
12.1.6	Temperaturdifferens	139
12.1.7	Stråling	140
12.1.8	Dataopsamlingssystem for profilmålingerne	140
12.2	Måling af atmosfærisk turbulens	140
13.	Målemetoder til kemiske komponenter	143
13.1	Aerosoler, svovldioxid og ammoniak i atmosfæren	143
13.1.1	Opsamling af SO_2 , NH_3 , NH_4^+ , Cl^- og Na^+	144
13.1.2	Kemisk analyse af gasser og partikler	145
13.1.3	Kvalitetsvurdering af målemetoden	146
13.2	Salpetersyre og nitrataerosoler i atmosfæren	148
13.2.1	Opsamling af HNO_3 og NO_3^-	148
13.2.2	Analyse af HNO_3/NO_3^-	150
13.2.3	Kvalitetsvurdering af målemetoden	151
13.3	Ammoniak i atmosfæren	153
13.3.1	Opsamling af NH_3	153
13.3.2	Opsamlingsenheden	155
13.3.3	Kalibreringsenheden	156
13.3.4	Analyseenheden	158
13.3.5	Kvalitetsvurdering af målemetoden	160
13.4	Ammonium i havvand	162
14.	Bestemmelse af depositionshastigheder ved Anholt	165
14.1	Teoretiske aspekter	165
14.2	Statistiske aspekter	167
14.3	Meteorologiske aspekter	169
14.4	Bearbejdning af data	171
14.5	Diskussion	173
15.	Konklusioner	175
	Referencer	177
	Ordliste	197
	Bilag 1	199
	Navne på stoffer	

Forord

Hav90 programmets formål

Hav90 forskningsprogrammets atmosfæriske del har følgende formål:

- 1) Estimering af atmosfærisk kvælstof- og fosfordeposition over de indre danske farvande.
- 2) Estimering af depositionens rumlige og tidsmæssige variation.
- 3) Estimering af bidraget til deposition fra danske og udenlandske kildeområder.
- 4) Estimering af konsekvenserne af emissionsbegrænsende tiltag for atmosfærisk kvælstof- og fosfordeposition.

Foreløbige skøn viser, at den atmosfæriske kvælstofdeposition bidrager med ca. 1/3 af den samlede kvælstoftilførsel til de indre danske farvande, mens det atmosfæriske bidrag af fosfor er meget ringe. Først for nylig er det blevet klart, at kvælstofbidraget fra atmosfæren er så vigtigt.

Deposition på havet

Det er imidlertid af praktiske årsager vanskeligt direkte at måle depositionen på havet. Målingerne kan derimod, af praktiske hensyn, foregå på øer; men der er for få egnede øer til at betingelserne for et homogent målenet kan opfyldes. Der kan derfor ad denne vej ikke opnås et repræsentativt billede af depositionen over de indre danske farvande. Endvidere er det stort set umuligt at sige noget med sikkerhed om bidrag fra danske og udenlandske kildeområder, eller om konsekvenserne af emissionsbegrænsende tiltag ud fra målinger. Dette skyldes, at der kun kan måles en koncentration, som er resultatet af bidrag fra alle kilder.

Atmosfæriske transportmodeller

Dette er årsagen til, at der blev truffet beslutning om at anvende atmosfæriske transportmodeller til beregning af depositionen af kvælstof og fosfor. Udviklingen af en transportmodel specielt til beregning af depositionen af disse stoffer i et finmasket gitternet foregår ved Danmarks Miljøundersøgelser i forbindelse med Hav90 forskningsprogrammet og benævnes ACDEP (Atmospheric Chemistry and Deposition Model); men også andre atmosfæriske transportmodeller anvendes til beregning af depositionen.

Atmosfæriske processer

For at kunne gennemføre beregninger med en atmosfærisk transportmodel og siden afrapportere, er det nødvendigt at have information om de vigtigste processer der indgår i modellerne:

- 1) Emission (Emission af NH_3 , NO_x , SO_2 og NMVOC til atmosfæren i Danmark).
- 2) Transport og spredning (Vind, turbulens og grænselagshøjde over Kattegat).
- 3) Reaktioner (Beskrivelse af atmosfærekemiske processer).
- 4) Tørdeposition (Processer for tørdeposition).
- 5) Våddeposition (Processer for våddeposition).

Titlerne på de pågældende rapporter er givet i parentes. Udover de 5 rapporter er der en 6. rapport, hvori modelresultaterne præsenteres. Projektet er udført i samarbejde mellem Danmarks Miljøundersøgelser (DMU), Forskningscentret Risø og Danmarks Meteorologiske Institut (DMI).

Nærværende rapport

Nærværende rapport er tørdepositionsrapporten som beskriver processer med relevans for tørdeposition af gasser og partikler.

Tak til:

Pia Johnsen som hjalp med at sætte rapporten op og give det den "finishing touch" der var nødvendig. Arent Hansen, John Hansen og Gunnar Jensen, Risø leverede også deres bidrag til målingerne på Anholt.

Speciel tak til N.O. Jensen, Forskningscentret Risø, for hans mange værdifulde kommentarer til rapportens teoretiske grundlag og forslag til forbedringer.

Sammendrag

Baggrund

I de indre danske farvande kan forhøjede koncentrationer af næringsalte, hvoraf kvælstofforbindelser normalt er den begrænsende faktor, ofte føre til forøget algeproduktion. Når algerne dør og synker til bunds, kan de ved iltforbruget under nedbrydningen forårsage iltsvind, og i alvorlige tilfælde - døde fisk og bunddyr.

Foreløbige skøn viser, at en atmosfærisk deposition af kvælstof bidrager med ca. 1/3 af den samlede kvælstoftilførsel til de indre danske farvande. Det blev derfor besluttet at der under Hav90 skulle udvikles modeller til beskrivelse af det atmosfæriske nedfald af næringsstoffer til de indre danske farvande. Med dette formål er en atmosfærisk transportmodel med navnet ACDEP (Atmospheric Chemistry and Deposition) udviklet på Danmarks Miljøundersøgelser (DMU), Afdelingen for Forureningskilder og Luftforurening.

Den foreliggende rapport beskriver generelt processerne for tørdeposition og modellerne som er udviklet til at beskrive disse processer. Nogle af modellerne vil blive del af ACDEP.

Hvilke stoffer er vigtige?

Rapporten beskriver tørdeposition af alle stoffer, der indgår i modellen ACDEP, men giver mere detaljeret information om kvælstofforbindelserne.

Tørdepositionshastighed

Tørdepositionshastigheden bestemmes generelt af meteorologiske forhold (turbulens), stoffernes egenskaber og overfladens beskaffenhed. Transportprocesserne i luften er kvalitativt ens over land og over hav. Det er forskellen i overfladens egenskaber, som bevirker at tørdepositionshastigheden for hav og land er forskellige.

Ruhed

Overfladeruhed på land er, p.g.a. vegetation og bygninger, langt større end på havet. Havoverfladens ruhed tiltager med tiltagende vindhastighed. I rapporten præsenteres metoder til beregning af overfladeruheden over hav.

Overfladens indflydelse på optagelse af gasser

Tørdepositionshastigheden afhænger ikke kun af transport i luften, men også af hvor godt overfladen optager stofferne. Tørdepositionshastigheden for gasser på havet afhænger af gassernes vandopløselighed og reaktioner i vandet. Letopløselige gasser har generelt betydeligt større tørdepositionshastighed end tungtopløselige gasser. Hvis tungtopløselige gasser reagerer i havvandet øges gassernes optagelse og dermed øges ligeledes depositions-hastigheden. Tørdepositionshastigheden for gasser på land afhænger ligeledes af gassernes opløselighed og reaktivitet, fordi der ofte findes vand i vegetationen eller på overfladen. For mere tungtopløselige gasser spiller biologiske processer, såsom optagelse igennem spalteåbninger en vigtig rolle. For nogle gasser, som f.eks. kvælstofdioxid, afhænger tørdepositionshastigheden på land næsten udelukkende af biologisk aktivitet.

Overfladens indflydelse på afsætning af partikler

Partikler afsættes forholdsvis dårligt på overfladen. Partiklerne transporteres kun langsomt igennem det tynde, ikke turbulente, lag, som findes meget tæt ved overfladen. Tørdepositionshastigheden af partikler på havet er betydelig lavere end på land.

Modeller

I rapporten præsenteres modeller for tørdeposition af gasser og partikler over land og over hav. I det omfang der var muligt, sammenlignes modelresultaterne med eksperimentelle data.

Ammoniakmonitor

For at kunne måle stoffluxen til havet er der på DMU udviklet en ammoniakmonitor, som kan måle lavere koncentrationer og med en større frekvens end standardmetoderne. Denne instrumentudvikling var nødvendig, fordi ammoniakkoncentrationen på havet er meget lav.

Målinger

Stoffluxerne og tørdepositions-hastigheden af ammoniak, salpetersyregas og svovldioxid til havet er forsøgt målt på stranden på øen Anholt. Målingerne er udført ved hjælp af gradientmetoden, hvorved fluxen udledes fra koncentrationsforskelle mellem to højder. Resultaterne viser, at fluxen er langt større end det kan forklares ud fra den turbulente transport i luften. Det formodes derfor, at gradienterne er påvirket af reaktioner mellem gasserne og havsprøjtpartikler.

Forskel mellem hav og land

Nedenstående tabel viser modellerede tørdepositions-hastigheder for hav- og landoverflader for samme vindhastighed. Tabellen viser, at tørdepositions-hastigheden for alle kvælstofforbindelser, som kan fungere som næringstof, er mindre for havet end for land. Det betyder, at der ved modelberegninger eller ved beregning af tørdeposition ud fra målte koncentrationer, skal anvendes andre tørdepositions-hastigheder for havoverflader end for landoverflader.

Tørdepositions-hastigheder for hav- og landoverfladen for en vindhastighed i 10 m's højde på 5 m s⁻¹.

Stof	Hav Tørdep. hastighed (mm s ⁻¹)	Land Tørdep. hastighed (mm s ⁻¹)
Kvælstofmonoxid	3,5×10 ⁻⁴	0,98
Kvælstofdioxid	2,2×10 ⁻³	4,40
Peroxyacetylnitrat	1,0	1,94
Ammoniak	7,6	22,0
Salpetersyre	6,4	65,1
Salpetersyring	6,9	8,67
Ammonium- og nitrat-partikler	0,2	1,23

English Summary

Background

In Danish coastal waters, high concentrations of nutrients often lead to a large production of algae. Nitrogen is usually the limiting factor. When the algae die and are deposited at the bottom of the sea they decompose. Oxygen is consumed in the decomposition, which leads to a depletion of the oxygen contained in the water. In serious cases this may cause the death of fish and benthic fauna.

Preliminary estimates show that atmospheric deposition of nitrogen components contributes with about 1/3 to the total nitrogen load of the Danish coastal waters. It was therefore decided to develop atmospheric transport models to describe this deposition of nitrogen components. For this purpose an atmospheric transport model named ACDEP (Atmospheric Chemistry and Deposition) is developed at the Danish National Environmental Research Institute (NERI).

The present report describes in a general way dry deposition processes as well as models that have been developed to describe these processes. Some of the models will be incorporated into the ACDEP model.

Which components are important?

The report describes dry deposition of all the components that are handled by the ACDEP model, but it gives more detailed information on the nitrogen components.

Dry deposition velocity

The dry deposition velocity is generally determined by the atmospheric turbulence, and the characteristics of the components and the ground surface. The transport processes in the air are basically the same over land and over sea. It are the differences in the surface characteristics that cause different dry deposition velocities for land and for sea.

Surface roughness

Due to vegetation and buildings, the surface roughness for land is far greater than for sea. The surface roughness for sea increases with the wind speed. Methods for computation of surface roughness for sea are presented in the report.

The influence of the surface on the uptake of gases

The dry deposition velocity does not only depend on the atmospheric transport, but also on the surface uptake efficiency. The dry deposition velocity for gases over sea depends on their water solubility and the chemical reactions in the water. Easily soluble gases are generally dry deposited with a greater velocity than sparingly soluble gases. If sparingly soluble gases react in the sea water, their uptake is increased and thus the dry deposition velocity is increased. The dry deposition velocity for gases over land also depends on their water solubility and reactivity, as there often is water in the vegetation and ground surface. For sparingly soluble gases, biological processes, such as uptake through stomata, play an important role. For some gases, the dry deposition velocity over land depends almost entirely on biological processes. Nitrogen dioxide is among these.

The influence of the surface on the deposition of particles

The deposition of particles in general is relatively small. Particles are transported slowly through the thin laminar layer immediately over the surface. The dry deposition velocity of particles is significantly lesser over sea than over land.

Models

Models for dry deposition of gases and particles onto land and sea are described in the report. To the extent that was possible, model results are compared with experimental data.

Ammonia monitor

In order to measure the flux of ammonia to the sea, there has been developed an ammonia monitor at National Environmental Research Institute (NERI) which can measure lower concentrations with a greater frequency than the standard methods. The development of this monitor was conditioned by the very low concentrations of ammonia over sea.

Measurements

The fluxes and dry deposition velocities of ammonia, nitric acid and sulphur dioxide have been measured over the beach on the island of Anholt. The measurements were conducted using the gradient method, in which the fluxes are derived from the concentration differences between two heights. The results of the measurements show that the fluxes are far greater than can be expected when considering only the turbulent atmospheric transport. It seems therefore that the gradients are influenced by the reactions between the gases and sea spray.

Differences between sea and land

The table shows dry deposition velocities for respectively sea and land, as computed by the dry deposition models. A wind speed of 5 m s^{-1} at 10 m height has been used. It follows from the table that the dry deposition velocities for all those nitrogen compounds that act as nutrients are lesser for sea than for land. This implies that different dry deposition velocities should be used for land and sea surfaces in models, or when determining dry deposition from measured concentration differences.

Modelled dry deposition velocities for sea and land for a windspeed of 5 m s^{-1} at 10 m height.

Component	Sea dry dep. velocity (mm s^{-1})	Land dry dep. velocity (mm s^{-1})
Nitrogen oxide	$3,5 \times 10^{-4}$	0,98
Nitrogen dioxide	$2,2 \times 10^{-3}$	4,40
Peroxy acetyl nitrate	1,0	1,94
Ammonia	7,6	22,0
Nitric acid	6,4	65,1
Nitrous acid	6,9	8,67
Particulate ammon- ium- and nitrate	0,2	1,23

1. Indledning

Hvorfor er atmosfærisk tilførsel af næringsstoffer vigtig?

Iltsvind i de indre danske farvande, med deraf følgende fiske- og bunddød, har igennem det sidste tiår tiltrukket sig stadig stigende bekymring. Hovedårsagen til iltsvindet er forbrug af ilt i vandet ved nedbrydning af døde alger. Det har vist sig, at det er kvælstof, der er den begrænsende faktor for algevækst (Richardson & Ærtebjerg, 1991). Det er derfor vigtigt at kende og forstå de forskellige kilder og processer, der har betydning for kvælstoftilførslen til havet.

Hvad er deposition?

Stoffer som befinder sig i atmosfæren, i form af gasser eller i partikelform (aerosoler), kan afsættes på jordoverfladen ved to forskellige processer: Tørdeposition og våddeposition.

Tørdeposition

Ved tørdeposition bliver stofferne transporteret til jordoverfladen ved hjælp af lufthvirvler (turbulens). Hvor meget der afsættes afhænger af stoffernes koncentration i luften, meteorologiske forhold og overfladernes egenskaber. Tørdeposition er en proces, som foregår i det jordnære luftlag, og finder hele tiden sted, også når der regner.

Våddeposition

Ved våddeposition bliver stofferne optaget i skydråber, regndråber og snefnug og de når jordoverfladen i form af nedbør. Hvor meget der på denne måde afsættes afhænger af stoffernes koncentration i luften, meteorologiske forhold (bl.a. nedbørsintensitet) og stoffernes egenskaber. Processerne i forbindelse med våddeposition foregår højere oppe i atmosfæren og finder kun sted i en del af tiden (5-10%).

Foreløbige beregninger viser, at bidrag fra tør- og våddeposition af kvælstofforbindelser til Kattegat er nogenlunde lige store (Asman & Runge, 1991).

Atmosfæriske transportmodeller

Af praktiske årsager er det vanskeligt direkte at måle depositionen i de indre danske farvande. Der findes for få øer, hvor man ville kunne placere målestationer, til at kunne få et repræsentativ billede på denne måde. Det blev derfor besluttet at udvikle en atmosfærisk transportmodel, med navnet ACDEP, til beregning af deposition. I denne model indgår forskellige atmosfæriske processer, bl.a. tørdeposition, som beskrives i nærværende rapport.

Da atmosfærisk tilførsel er vigtig for kvælstof, men ikke for fosfor, blev det besluttet kun at udvikle en model for kvælstof og at estimere det maksimale fosforbidrag alene ud fra målinger.

Vigtige kvælstof-forbindelser

Der findes to former, hvori kvælstof via udslippet tilføres atmosfæren:

- a. Ammoniakgas, som hovedsagelig stammer fra husdyrgødning og handelsgødning. Ammoniakgas omdannes i atmosfæren til ammonium i partikelform.

- b. Kvælstofoxider, som hovedsageligt dannes ved forbrændingsprocesser. Ved høj temperatur reagerer luftens kvælstof med luftens ilt og danner kvælstofoxider. Kvælstofoxider, bestående af en blanding af kvælstof-monoxid (ca. 95% i udslippet) og kvælstofdioxid (ca. 5% i udslippet), stammer således ikke fra selve brændslet. Langt de fleste kvælstofoxider i Danmark stammer fra kraftværker og vejtrafik. Kvælstofoxider omdannes i atmosfæren til bl.a. salpetersyregas, salpetersyringgas, peroxy-acetylnitrat og nitrat i partikelform.

Det skal påpeges her, at en betydelig del af de kvælstofforbindelser, som afsættes i Danmark eller på de indre danske farvande stammer fra udenlandske kilder.

For mere detaljeret information om både danske og europæiske emissioner henvises til Asman *et al.* (1993b), mens Hertel *et al.* (1993) beskriver de atmosfæriske reaktioner.

Formål med rapporten

Formålet med nærværende rapport er:

- a. At give indblik i processer for tørdeposition. I rapporten omhandles deposition af en række gaskomponenter og partikler. Ikke alle komponenterne har direkte betydning for eutroferingsprocesser, men da de indgår i kemiske reaktioner med andre stoffer, har de indirekte betydning for deposition af kvælstofforbindelser.
- b. At beskrive de modeller for tørdeposition, som enten indgår som moduler i den atmosfæriske transportmodel ACDEP, eller hvis resultater indgår i forenklet form i denne transportmodel.
- c. At præsentere resultaterne fra målekampagner gennemført, som et led i Hav90 forskningsprogrammet, på Anholt. Disse målekampagner havde til formål at fremskaffe eksperimentelt materiale til belysning af tørdepositionsprocesser over hav.

Det er således ikke meningen, at nærværende rapport skal indeholde information om den geografiske fordeling af tørdeposition af kvælstofforbindelser. Denne information findes i den afsluttende rapport, hvor resultaterne fra den atmosfæriske transportmodel ACDEP afrapporteres.

Indhold

I kapitlerne 2 til 5 omtales de meteorologiske og kemiske processer, som er vigtige i forbindelse med tørdeposition. I kapitel 6 beskrives en model til beregning af tørdeposition af gasser over vand. I kapitel 7 præsenteres processer og en model for tørdeposition af gasser på land. I kapitel 8 beskrives processer og modeller for tørdeposition både til land og til vand. I kapitel 9 gives en oversigt over målemetoder for tørdeposition, som benyttes i kapitel 10, hvor der gives en oversigt over eksperimentelle resultater for tørdeposition til hav- og landoverflader. I kapitel 11 behandles opstillingen og der gives et generelt overblik over koncentrationer målt under kampagnerne på Anholt. I kapitel 12 gives en kort oversigt over de benyttede meteorologiske instrumenter. I kapitel 13 beskrives de kemiske målemetoder, som er anvendt, især den metode som er udviklet til at måle ammoniak i lave koncentrationer. I kapitel 14 behandles gradientmålingerne på Anholt. Konklusionen er givet i kapitel 15.

2. Turbulens, profiler og fluxe

Dette kapitel omhandler nogle af de vigtigste principper i den teoretiske behandling af tørdepositionsprocesser. Den teori, som her præsenteres, anvendes ved beregning af tørdeposition i transportmodeller og ligeledes i forbindelse med eksperimentel bestemmelse af depositions hastigheder.

Tørdeposition, som proces, afhænger af en række faktorer, som igen kan inddeles i grupper. Som de vigtigste kan nævnes:

- de meteorologiske forhold,
- overfladens egenskaber,
- stoffernes fysiske og kemiske egenskaber.

2.1 Turbulens

Den vigtigste rolle blandt de meteorologiske faktorer spiller turbulens. Turbulens kan beskrives som hvirvler i atmosfæren. De atmosfæriske strømninger er næsten altid turbulente. Transporten af stoffer i luften hen mod en overflade styres af turbulens. Uden turbulens i luften ville afsætning af luftbårne stoffer ved tørdeposition ikke være mulig. Der er forskellige mekanismer, der fører til dannelsen af turbulensen. De to vigtigste er mekanisk turbulens og termisk turbulens.

Mekanisk turbulens

Mekanisk turbulens opstår ved vindens opbremsning mod jordoverfladen, hvorved vindhastigheden aftager ved overfladen. Hvis overfladen er jævn, f.eks. en plan græsmark eller vand, bliver den mekaniske produktion af turbulens svag. En ru overflade, som f.eks. en høj bevoksning, skov eller bebyggelse, giver en større mekanisk turbulens. Vinden er således den drivende kraft i forbindelse med mekanisk turbulens. Når den vindskabte turbulens er den dominerende form, siger man, at turbulensforholdene er neutrale.

Termisk turbulens

Termisk turbulens opstår på grund af opvarmningen af de nederste luftlag ved jordoverfladen. Luften, som bliver opvarmet ved overfladen er let og stiger derfor til vejrs, mens luften fra oven er koldere og tungere og synker ned. Dette skaber ekstra omrøring i luften. Den form for turbulens kaldes også konvektiv turbulens. Solindstråling er den drivende kraft i forbindelse med termisk turbulens. Når den termiske turbulens er den dominerende form for turbulens, siger man, at turbulensforholdene er ustabile eller konvektive.

Termiske effekter kan også have en hæmmende virkning på turbulensen i luften. Dette er tilfældet, når luftens temperatur stiger med højden. En sådan situation forekommer typisk om natten, når jordoverfladen afkøles på grund af varmeudstråling. Den koldere luft ved overfladen bliver tungere end den varmere luft ovenover og dette bevirker, at de vertikale bevægelser og dermed turbulensen i luften hæmmes. Atmosfæren bliver stabil.

Døgn- og sæsonrytmer

Den rolle, som termiske effekter og vindhastighed spiller for dannelsen af turbulens i luften, afspejles i typiske døgn- og sæsonrytmer i turbulensen.

Solindstråling om dagen bevirker, at atmosfæren er mere ustabil om dagen end om natten. Vindhastigheden er, som regel, også større om dagen end om natten. Solindstrålingens betydning for turbulensen bevirker, at luften er oftere ustabil om sommeren end om vinteren. Den vindskabte (mekaniske) turbulens udviser ikke en udpræget sæsonvariation. I lande som Danmark, med kystklima, er der en tendens til lidt hyppigere forekomst af højere vindhastigheder i vinterhalvåret end i sommerhalvåret. I lande med et udpræget kontinental klima, observeres der ofte om vinteren længere perioder med næsten vindstille, hvilket resulterer i meget stabile turbulensforhold (svag turbulens).

Specielle forhold over vandoverflader

Specielle forhold gør sig gældende over vandoverflader. Ved lavere vindhastigheder er vandoverflader som regel meget glatte og produktion af mekanisk turbulens er derfor ret lille. Ved tiltagende vindhastighed vokser vandoverfladens ruhed, og dermed også produktion af den mekaniske turbulens. De termiske effekter over vand er også ret forskellige fra dem over land. Vandoverfladens temperatur udviser ikke den karakteristiske døgnrytme, som ses over land. Derfor kan der heller ikke ses nogen udpræget døgnrytme i den termiske turbulens. I sommerhalvåret er luftens temperatur ofte højere end vandets temperatur, mens det omvendte gør sig gældende i vinterhalvåret. Dette bevirker, at luften over vand oftere er stabil om sommeren og ustabil om vinteren, d.v.s. forholdene er de modsatte af hvad der foregår over land (se også Gryning, 1993).

2.2 Turbulente fluxe

Når gasser (eller partikler) tørdeponeres på en overflade, betyder det, at der sker en transport af de pågældende stoffer mod overfladen, og at overfladen er i stand til at "absorbere" disse stoffer. Bestemmelse af tørdeposition sker således ved bestemmelse af transportfluxe til en overflade, hvilket er emnet for dette afsnit.

Transportprocesser

Der er to væsentlige transportprocesser, som har betydning for tørdeposition. Det er:

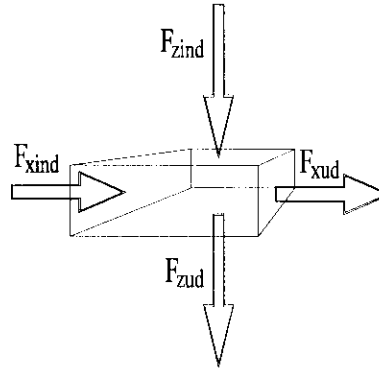
- afsætning ved atmosfærisk turbulens og
- afsætning ved tyngdekraften.

Med turbulens menes, som nævnt, de kaotiske bevægelser i form af hvirvler i luften, som karakteriserer de atmosfæriske luftstrømninger. Disse luftstrømninger kan være særdeles komplicerede. Specielt i tilfælde af inhomogeniteter i terrænet, vil der forekomme transportfænomener, som er vanskelige at beskrive teoretisk. Et eksempel er deposition på bjergskrånninger eller i udkanten af en skov. Den følgende behandling af tørdepositionsprocesser er begrænset til det mere simple tilfælde - afsætning af stoffer på homogene, flade overflader, og specielt, vandoverflader.

Tyngdekraften har betydning for afsætning af større partikler, mens man helt kan se bort fra den i tilfælde af gasser.

Atmosfærisk turbulens har, derimod, betydning for både gasser og partikler.

Figur 2.1 viser en skematisk illustration af transport af stoffer i atmosfæren.



Figur 2.1. Skematisk illustration af transport af stofferne i atmosfæren. F_{zind} og F_{zud} er de vertikale fluxe, mens F_{xind} og F_{xud} er de horisontale fluxe.

Transportfluxe

Vi betragter et lille volumen af luft i umiddelbar nærhed af en overflade. Stofferne (luftforureningen) transporteres ind og ud af dette volumen. Med F_{zind} og F_{zud} betegnes den mængde af stoffer, som per tidsenhed og arealenhed transporteres gennem den øverste, henholdsvis den nederste overflade (fluxen). Med F_{xind} og F_{xud} betegnes de tilsvarende fluxe gennem side-fladerne. De vertikale fluxe er positive, når de er rettet opad. Den ligning, som beskriver ændringen i tiden (Δt) af forureningens koncentration (Δc) i det lille luftvolumen, kan i så tilfælde skrives som,

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = - \frac{F_{xud} - F_{xind}}{\Delta x} - \frac{F_{zind} - F_{zud}}{\Delta z} \quad (2-1)$$

Turbulente fluxe

Hvis man til ligning (2-1) tilføjer de led, som beskriver ændringen af stoffernes koncentrationer som følge af kemiske reaktioner og eventuelt emissioner, fås en komplet beskrivelse af forureningens transport i luften. Fluxerne skal "bare" relateres til de meteorologiske forhold. Når luftens middelhastigheder er nul, bestemmes fluxerne udelukkende af luftens turbulens og man taler om turbulente fluxe.

Et generelt udtryk for fluxerne er:

$$\bar{F} = \bar{w} \bar{c} + \overline{w'c'} \quad (2-2)$$

Overstregning betyder her midling over et tidsinterval. \bar{w} og \bar{c} er, henholdsvis, middelhastighed og middelkoncentration, mens w' og c' er fluktuationer omkring middelværdierne. Første led på højre side af ligning (2-2) kaldes den advective flux, og andet led den turbulente flux.

Middelværdien af den vertikale hastighed, \bar{w} er nul, hvis der midles over et tilstrækkeligt langt tidsinterval (ca. 1/2 - 1 time), og der ikke forekommer væsentlige ændringer i terrænforholdene. I tilfælde af homogent terræn, består den vertikale flux således kun af den turbulente del.

Den mængde af stoffer per tids- og arealenhed som afsættes på overfladen, d.v.s. depositionsfluxen, er givet af $-F_{zud}$. I det følgende beskrives hvordan denne flux kan bestemmes teoretisk. I kapitel 14 beskrives hvordan disse teoretiske betragtninger kan benyttes ved udledning af depositionsfluxe på baggrund af koncentrationsmålinger.

Stationær situation

Lad os betragte en stationær situation, d.v.s. et tilfælde hvor forureningens koncentration ikke ændrer sig med tiden. I dette tilfælde er både venstre og højre side af ligning (2-1) lig nul. Det forudsættes ligeledes, at man kan se bort fra transporten i den horisontale retning, d.v.s. at de horisontale gradienter af koncentrationen er ubetydelige. En sådan situation vil forekomme, når man befinder sig i en stor afstand fra eventuelle kilder, eller midt i et stort kildeområde med jævnt fordelte emissioner. En følge heraf er, at det første led på højre side af ligning (2-1) er lig nul, og dermed skal også andet led være lig nul. Dette er ensbetydende med, at

$$F_{zind} = F_{zud} \quad (2-3)$$

Ligning (2-3) siger altså, at i tilfælde af stationære og horisontalt homogene forhold, er den vertikale flux af stofferne i luften konstant med højden. Dette gælder ikke kun transport af stofferne, men ligeledes transport af

- luftens bevægelsesmængde (momentum),
- fugtighed (vanddamp),
- temperatur (varme).

Det konstante-flux-lag

Man taler således om vertikale turbulente fluxe af momentum, vanddamp eller varme. Disse fluxe kan, i modsætning til stoffluxene, måles relativt nemt. Den såkaldte similaritets-teori beskriver hvordan de turbulente fluxe ved hjælp af nogle basale meteorologiske parametre kan relateres til vertikale profiler af middelstørrelser. De sammenhænge, som vil blive diskuteret i det følgende, gælder dog kun for atmosfærens nederste lag (de nederste ca. 50 m). Det er det lag, hvor det er rimeligt at antage, at fluxene ikke varierer med højden. Dette lag kaldes det konstante-flux-lag.

2.3 Flux - profil relationer

Meteorologisk forskning af turbulensforholdene i atmosfærens nederste lag har resulteret i, at man nu kan opstille en række matematiske relationer mellem de turbulente fluxe og de vertikale profiler af vindhastighed, temperatur, fugtighed og efterfølgende også stofkoncentrationer. I disse relationer indgår nogle fysiske parametre, som man bruger til at beskrive luftens turbulens.

Logaritmisk vindprofil

Hvis atmosfæren er neutral, d.v.s. at varmetilførsel til luften er meget lille og at den mekaniske turbulens er den dominerende form af turbulensen, gælder det, at vindhastigheden ændrer sig logaritmisk med højden.

$$u_2 - u_1 = \frac{u_*}{\kappa} \ln \frac{z_2}{z_1} \quad (2-4)$$

Friktionshastighed

u_1, u_2 er vindhastighed målt i henholdsvis højde z_1 og z_2 over jordoverfladen. u_* er den såkaldte friktionshastighed. Friktionshastigheden er relateret til luftens friktion (τ) mod den overflade som luften bevæger sig over,

$$\tau = -\rho u_*^2 \quad (2-5)$$

hvor ρ er luftens massefylde.

Jo større luftens friktion mod overfladen er, desto større er luftens turbulens. Derfor, kaldes u_* også den turbulente hastighedsskala.

Den vertikale flux af momentum

u_* er ligeledes relateret til den vertikale flux af bevægelsesmængde (momentum).

$$F_m = \overline{w'u'} = -u_*^2 \quad (2-6)$$

På grund af luftens friktion mod overfladen, mister vinden bevægelsesenergi. Vindhastigheden aftager i nærheden af en overflade. Derfor, er den vertikale flux af momentum negativ.

Von Karman's konstant

κ er den såkaldte von Karman's konstant, og

$$\kappa \approx 0.4$$

Der er dog en vis usikkerhed angående den nøjagtige værdi af von Karman's konstanten κ (Gryning, 1993).

Friktionshastigheden u_* kan måles direkte med specielle måleinstrumenter (se f.eks. Gryning, 1993), men den kan også bestemmes ud fra målinger af vindhastigheden i mindst to højder ved hjælp af relationen (2-4).

Tilsvarende relationer kan skrives for temperaturprofiler.

$$\theta_2 - \theta_1 = \frac{\theta_*}{\kappa} \ln \frac{z_2}{z_1} \quad (2-7)$$

Den potentielle temperatur

θ betegner her den potentielle temperatur. Det er den temperatur, som luften ville have hvis den uden varmeudveksling med omgivelserne var blevet transporteret ned til overfladen. Med luftens varmekapacitet og de trykforhold der eksisterer i atmosfæren betyder det, at θ er konstant hvis temperaturen aftager ca. 1°C per 100 m, hvilket kaldes neutral atmosfære. Den potentielle temperatur θ fås således fra den målte temperatur T ved følgende omregning:

$$\theta = T + 0.01z \quad (2-8)$$

Temperaturskala

θ_* er temperaturskala og den er relateret til fluxen af temperaturen i luften,

$$F_\theta = \overline{w'\theta'} = -u_*\theta_* \quad (2-9)$$

Fluxen af varme

Fluxen af varme er entydigt bestemt af temperaturfluxen,

$$F_H = \rho c_p F_\theta \quad (2-10)$$

hvor c_p er luftens varmekapacitet ved konstant tryk.

Ustabil, stabil og neutral atmosfære

Når varmekraften er positiv, betyder det, at atmosfæren får tilført varmekraft fra overfladen, og at turbulensforholdene i atmosfæren er ustabile. Når varmekraften er negativ, betyder det, at atmosfæren afgiver varme til overfladen og at turbulensforholdene er stabile.

En neutral atmosfære er ensbetydende med at varmekraften er nul. Det betyder, at i tilfælde af en præcis neutral atmosfære, er temperaturskalaen θ_* også nul. Dette er igen ensbetydende med at den potentielle temperatur er konstant med højden (se formel (2-7)), eller, at den "ægte" temperatur aftager med højden med ca. 1° per 100m.

Når atmosfæren ikke er præcis neutral, afviger vindhastigheds- og temperaturprofiler fra den simple logaritmiske afhængighed. Dette kan formuleres på følgende måde;

$$u_2 - u_1 = \frac{u_*}{\kappa} \left[\ln \frac{z_2}{z_1} - \Psi_m\left(\frac{z_2}{L}\right) + \Psi_m\left(\frac{z_1}{L}\right) \right] \quad (2-11)$$

$$\theta_2 - \theta_1 = \frac{\theta_*}{\kappa} \left[\ln \frac{z_2}{z_1} - \Psi_h\left(\frac{z_2}{L}\right) + \Psi_h\left(\frac{z_1}{L}\right) \right] \quad (2-12)$$

Similaritetsfunktioner

Afvigelsen fra de logaritmiske profiler er her givet i form af de såkaldte similaritetsfunktioner Ψ_m og Ψ_h . Ifølge teorien, afhænger disse funktioner kun af forholdet mellem højden over overfladen og den såkaldte Monin-Obukhov længde L (Monin & Obukhov, 1954).

Monin-Obukhov længden

Monin-Obukhov længden er relateret til forholdet mellem mekanisk og termisk produceret turbulens. Definitionen er:

$$L = \frac{u_*^2}{\frac{g}{T} \kappa \theta_*} \quad (2-13)$$

hvor T er den absolute temperatur (i Kelvin) og g er tyngdeaccelerationen ($g=9,8 \text{ m s}^{-2}$).

L udtrykkes i længdeenheder (m). Den numeriske værdi af L svarer omtrent til den højde over jordoverfladen, hvor produktionen af mekanisk og termisk turbulens er lige stor. På grund af betydningen af friktionskræfterne, aftager produktionen af mekanisk turbulens med højden, mens produktionen af termisk turbulens er næsten konstant.

Værdien af L og dens fortegn er knyttet til turbulensforholdene.

- En numerisk lille, men negativ L svarer til ustabile turbulensforhold.
- En numerisk lille, men positiv L svarer til stabile turbulensforhold.
- Hvis den numeriske værdi af L er stor (f.eks. nogle hundrede meter), er turbulensforholdene neutrale.

Da similaritetsfunktionerne i væsentlig grad er bestemt empirisk, findes i litteraturen lidt forskellige former af disse. Vi bruger her følgende (Arya, 1988):

For vindhastighedsprofiler,

$$\begin{aligned} \psi_m &= -5 \frac{z}{L} && \text{for } \frac{z}{L} \geq 0 \\ \psi_m &= \ln \left[\left(\frac{1+x^2}{2} \right) \left(\frac{1+x}{2} \right)^2 \right] - 2 \tan^{-1}(x) + \frac{\pi}{2} && \text{for } \frac{z}{L} < 0 \end{aligned} \quad (2-14)$$

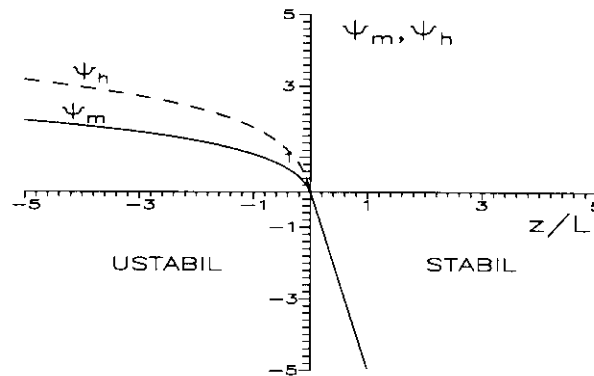
For temperaturprofiler,

$$\begin{aligned} \psi_h &= -5 \frac{z}{L} && \text{for } \frac{z}{L} \geq 0 \\ \psi_h &= 2 \ln \left(\frac{1+x^2}{2} \right) && \text{for } \frac{z}{L} < 0 \end{aligned} \quad (2-15)$$

hvor

$$x = \left(1 - 15 \frac{z}{L} \right)^{1/4}$$

Similaritetsfunktionerne, givet med formlerne (2-14) og (2-15) er vist i Figur 2.2. som funktion af z/L .



Figur 2.2. Similaritetsfunktionerne for momentum og varme som funktion af z/L . Ψ_m og Ψ_h er ens for $z/L > 0$.

Det ses af figuren, at når z/L er lille, antager disse funktioner værdien nul. En lille værdi af z/L fås enten når z er lille, eller når L er numerisk stor. Det sidste, som nævnt tidligere, svarer til neutrale turbulensforhold. Under neutrale forhold fås således, at de vertikale profiler af vindhastighed og temperatur har en logaritmisk afhængighed af højden over jordoverfladen.

Afvigelsen fra de neutrale, logaritmiske profiler er lille så længe,

$$\frac{z}{|L|} \ll 1 \quad (2-16)$$

Afvigelsen fra logaritmiske profiler

Værdien af similaritetsfunktionerne (2-14) og (2-15) er således bestemmende for hvor meget de vertikale profiler af vindhastighed og temperatur afviger fra simple logaritmiske profiler. Under ustabile forhold ($L < 0$) fås profiler som er mindre stejle end logaritmiske profiler (vindhastigheden stiger mindre med højden). Under stabile forhold ($L > 0$) fås profiler som er mere stejle end logaritmiske (vindhastigheden stiger mere med højden).

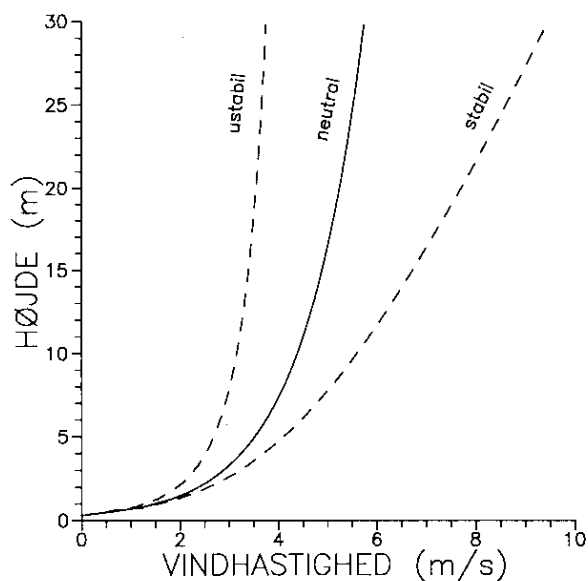
Afvigelsen fra logaritmiske profiler vil altid være lille tæt ved overfladen, og derfor, vil en antagelse om en simpel logaritmisk profil også være en god tilnærmelse. Dette er illustreret i Figur 2.3.

For vindhastigheden gælder, at den skal være nul ved selve overfladen. Den logaritmiske afhængighed kan dog ikke bruges helt tæt ved overfladen, d.v.s. i nærheden af ruhedselementer. Her gælder andre love, således at højdeafhængigheden bliver tilnærmelsesvis lineær (Hinze, 1959). Dette er illustreret i Figur 2.4.

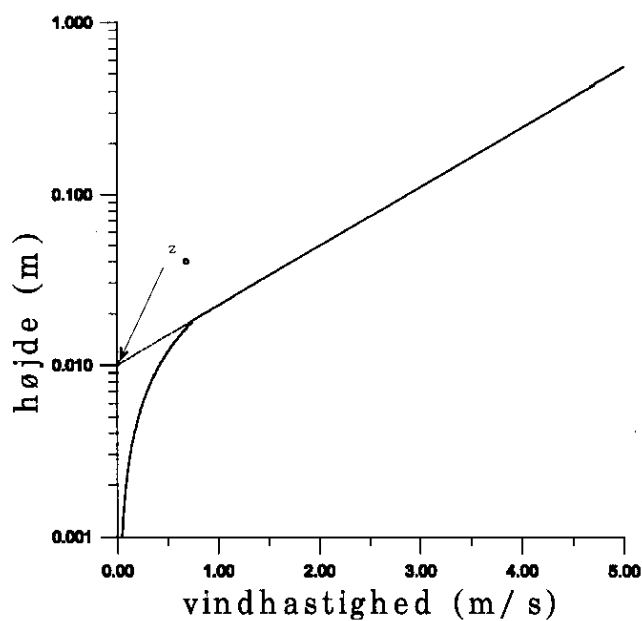
Ruhedsparemeteren

Den logaritmiske afhængighed kan dog ekstrapoleres ned til en højde hvor vindhastigheden bliver nul (den stiplede del af kurven i Figur 2.4.). Denne højde kaldes ruhedshøjden, eller ruhedsparemeteren, z_0 . Ruhedsparemeteren afhænger af overfladens beskaffenhed. Jo mere ru overfladen er, desto

større er z_0 . Bestemmelsen af ruhedsparemeteren z_0 diskuteres i kapitel 5. I dette kapitel behandles også de specielle forhold, som gælder for ruheden over vand.



Figur 2.3. Vindhastighedsprofiler for ustabile, neutrale og stabile forhold, men ved den samme af værdi u_* .



Figur 2.4. Skematisk illustration af vindprofilen i overfladelaget. Den stiplede linie er extrapolation af den logaritmiske profil til den højde hvor vindhastighed bliver nul (ruhedshøjden z_0).

Ved at udnytte ruhedsparmeteren z_0 , kan højdeafhængigheden af vindhastigheden nu skrives som,

$$u(z) = \frac{u_*}{\kappa} \left[\ln \frac{z}{z_0} - \psi_m \left(\frac{z}{L} \right) + \psi_m \left(\frac{z_0}{L} \right) \right] \quad (2-17)$$

Vertikale profiler af stofkoncentrationer

Ifølge similaritetsteori, kan de vertikale profiler af stofkoncentrationer i luften udtrykkes på en tilsvarende måde;

$$c(z) - c_s = \frac{c_*}{\kappa} \left[\ln \frac{z}{z_s} - \psi_h \left(\frac{z}{L} \right) + \psi_h \left(\frac{z_s}{L} \right) \right] \quad (2-18)$$

her er,

c_s - stofkoncentrationen på overfladen,

c_* - koncentrationsskala (svarende til u_* , eller θ_*),

z_s - ruhedsparmeteren for stoffet; normalt forskellig fra z_0 (se kapitel 5).

Baggrunden for formel (2-18) er, at transporten af stoffer foregår på den samme måde som transporten af varme. Derfor anvender man her de samme similaritetsfunktionerne ψ_h , som i formel (2-12) for temperaturen.

2.4 Diffusionskoefficienter

De føromtalte relationer mellem fluxe og profiler af middelstørrelser kan ligeledes udtrykkes ved hjælp af diffusionskoefficienter. De sammenhænge, som diskuteres her, vil bl.a. blive anvendt i forbindelse med formulering af tørdepositionsprocesser over vand.

Fluxen og gradienten

Fluxen af atmosfæriske størrelser, såsom temperatur, momentum eller stofkoncentrationer, afhænger af gradienten af den pågældende størrelse. Den generelle formel er:

$$F_s = -K_s \nabla s \quad (2-19)$$

her er,

F_s - den turbulente flux af størrelsen s , som kan være koncentration, temperatur, momentum, osv,

∇s - gradienten af størrelsen s ; i tilfælde af den vertikale flux: $\nabla s = ds/dz$,

K_s - diffusionskoefficienten for s ; generelt er K_s funktion af højden og de atmosfæriske forhold.

Analogien til molekylær diffusion

Relationen (2-19) er analog til udtrykket for molekylær diffusion (Fick's lov). I tilfælde af turbulent diffusion, udgør denne formel kun en grov tilnærmelse. Diffusion af atmosfæriske størrelser, med oprindelse (kilde) ved overfladen (f.eks. temperatur og momentum), kan dog med rimelighed beskrives med formel (2-19). I tilfælde af diffusion af stoffer emitteret fra høje kilder, kan anvendelse af (2-19) derimod føre til forkerte resultater. I forbindelse med behandling af deposition, har man dog igen at gøre med processer, som foregår tæt ved en overflade, og derfor er det her berettiget at bruge (2-19) til beskrivelsen af relationer mellem fluxe og gradienter.

Formler for diffusionskoefficienten

Det er udenfor nærværende rapports rammer at diskutere teorier af atmosfærisk diffusion. Af dimmensionsgrunde antages det sædvanligvis, at

$$K_s \sim u_s l_s \quad (2-20)$$

eller

$$K_s \sim u_s^2 \tau_s \quad (2-21)$$

hvor,

u_s er en "typisk" hastighedsskala for diffusionsprocessen,

l_s er en "typisk" længdeskala for diffusionsprocessen,

τ_s er en "typisk" tidsskala for diffusionsprocessen.

Diffusionskoefficienten af momentum

For diffusionskoefficienten af momentum gælder, at under neutrale forhold, er

$$K_m = \kappa u_* z \quad (2-22)$$

I det tilfælde, er u_* den passende hastighedsskala, og z , d.v.s. højden over jordoverflade, den passende længdeskala. Som det ses, er K_m en lineær funktion af højden z .

3. Transportmodstandene

3.1 Modstanden i luften

Koncentrationsfluxen

Ved at udnytte de førnævnte relationer mellem koncentrationsprofiler og fluxe kan koncentrationsfluxen skrives som:

$$F_c = \overline{w'c'} = -u_* c_* \quad (3-1)$$

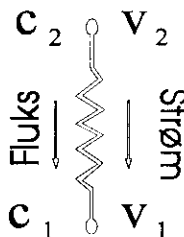
"Luftmodstand"

Vi kan nu definere en "luftmodstand", r_{zs} for transport af stoffet i atmosfæren:

$$r_{zs} = -\frac{c(z) - c_s}{F_c} \quad (3-2)$$

Analogien til Ohm's lov

Udtrykket (3-2) er analogt til Ohm's lov for elektriske kredsløb; $c(z) - c_s$ svarer til spændingen, mens fluxen F_c svarer til strømmen (se Figur 3.1. for illustration). r_{zs} udtrykkes i enheder af $[s \text{ m}^{-1}]$, d.v.s. det reciproke af hastigheden.



Figur 3.1. Skematisk illustration af analogien mellem et elektrisk kredsløb og modstanden for transport af stoffer i atmosfæren.

Ved hjælp af formlene (2-18), (3-1) og (3-2) kan r_{zs} udtrykkes som,

$$r_{zs} = \frac{c(z) - c_s}{u_* c_*} = \frac{1}{u_* \kappa} \left[\ln \frac{z}{z_s} - \psi_h \left(\frac{z}{L} \right) + \psi_h \left(\frac{z_s}{L} \right) \right] \quad (3-3)$$

Modstanden r_{zs} beskriver hvor hurtigt stofferne kan blive transporteret i luften fra højden z til overfladen. Jo mindre denne modstand er, desto hurtigere kan stofferne blive transporteret til overfladen, og dermed deponeret der.

r_{zs} afhænger af de meteorologiske parametre (u_* , L) og ruhedsparameteren for stoffet, z_s . Ruhedsparameteren z_s afhænger af stoffets fysiske egenskaber, og derfor er modstanden r_{zs} forskellig for forskellige stoffer.

Transportmodstanden og turbulens

Jo kraftigere luftens turbulens er, desto mindre er modstanden r_{zs} , og transporten af stofferne til overfladen bliver hurtigere, og dermed bliver depositionen også større. Luftens turbulens tiltager, som nævnt før, med tiltagende vindhastighed og overfladens ruhed. Ligeledes, øges turbulensen ved tilførsel af varme til atmosfæren. Derfor, er modstanden for transport af stoffer i luften mindre ved kraftig vind end ved en svag vind, og mindre ved ustabile forhold end ved stabile. Når der er tale om transport tæt ved en overflade, spiller stabilitetsforholdene dog en mindre rolle end vindhastigheden.

Hvis turbulensforholdene er nær neutrale, kan man se bort fra profilernes afvigelser fra en logaritmisk form og i så tilfælde kan formel (3-3) skrives som,

$$r_{zs} = \frac{1}{u_* K} \left[\ln \frac{z}{z_o} + \ln \frac{z_o}{z_s} \right] \quad (3-4)$$

Formel (3-4) viser, at r_{zs} faktisk kan udtrykkes som en sum af to modstande:

$$r_{zs} = r_a + r_b \quad (3-5)$$

hvor,

$$r_a = \frac{1}{u_* K} \ln \frac{z}{z_o} = \frac{u(z)}{u_*^2} \quad (3-6)$$

og

$$r_b = \frac{1}{u_* K} \ln \frac{z_o}{z_s} \quad (3-7)$$

Aerodynamisk modstand

r_a er den aerodynamiske modstand. For en given højde afhænger den kun af de meteorologiske forhold (u_*) og af overfladens beskaffenhed (z_o). Den aerodynamiske modstand afhænger altså ikke af stoffets kemiske eller fysiske egenskaber.

Overflade-grænselagsmodstand

r_b er den såkaldte overflade-grænselagsmodstand. Den afhænger både af de meteorologiske forhold (u_*) og af stoffets fysiske egenskaber (z_s).

Opdeling af r_{zs} i de to modstande - r_a og r_b har en forståelsesmæssig værdi. Det er dog at foretrække, at bruge udtrykket (3-3) for den samlede

modstand r_{zs} . Specielt gælder det i de tilfælde, hvor man ikke kan se bort fra profilernes afvigelse fra den logaritmiske form, d.v.s. under andre turbulensforhold end de neutrale. For at kunne bestemme r_{zs} skal man have kendskab til ruhedsparemeteren z_s . Bestemmelsen af denne ruhedsparemetere diskuteres i kapitel 5.

3.2 Overflademodstand

Under forudsætning af at fluxen er konstant med højden, kan det siges, at fluxen gennem en overflade (det kan være jordoverflade, planternes overflade eller f.eks. havoverflade) er den samme som fluxen i luften. Det giver os mulighed for at definere endnu en modstand - den såkaldte overflademodstand r_s ,

$$r_s = -\frac{c_s' - c_o}{F_c} \quad (3-8)$$

hvor,

- c_o er koncentrationen af det pågældende stof langt fra overfladen i det medium til hvilket transporten (deposition) finder sted,
- c_s' er koncentrationen af det pågældende stof på overfladen, men i det medium til hvilket transporten finder sted.

Afhængighed af overfladensegenskaber

Overflademodstanden r_s afhænger af overfladens fysiske og kemiske egenskaber og af hvor godt det pågældende stof kan transporteres gennem overfladen. For en bevokset overflade (f.eks. græs, træer, osv) spiller også de biologiske processer en meget vigtig rolle, da de bevirker, at stofferne optages i planterne.

Overflademodstanden er en nøgleparameter i forbindelse med bestemmelsen af deposition. Dette emne er diskuteret i kapitel 6 og 7.

c_s' er, som regel, forskellig fra c_s , d.v.s. koncentrationen på overfladen, men i luften. Det er dog en god antagelse, at c_s' og c_s er i ligevægt med hinanden. Generelt, kan vi altså skrive,

$$c_s' = \alpha c_s \quad (3-9)$$

Proportionalitetsfaktoren α i formlen (3-9) kan have forskellig betydning afhængigt af hvilket medium det drejer sig om. For vand vil α afhænge af stoffernes opløselighed. Dette behandles nærmere i kapitel 6 og 7.

Ved at kombinere formlerne (3-2), (3-8) og (3-9) kan det vises, at

relationen mellem fluxen og koncentrationerne kan skrives som,

$$-F_c = \frac{c(z) - c_0/\alpha}{r_{zs} + r_s/\alpha} \quad (3-10)$$

I litteraturen ses ofte en anden definition af overflademodstanden,

$$r_c = r_s/\alpha \quad (3-11)$$

I det tilfælde refererer modstanden r_c til overflademodstanden set fra luften. Generelt, og specielt i forbindelse med deposition til vandoverflader, er definitionen (3-8) dog mere logisk. I så tilfælde, er r_s overflademodstanden set fra vandside.

Ud fra formlen (3-10) kan vi se, at man kan opdele fluxen F_c i summen af to bidrag:

$$F_c = F_{\text{emiss}} - F_{\text{depos}} \quad (3-12)$$

Emissions- og depositionsfluxen

De to bidrag er: emissionsfluxen F_{emiss} (opadrettet) og depositionsfluxen F_{depos} (nedadrettet).

$$F_{\text{emiss}} = \frac{c_0/\alpha}{r_{zs} + r_s/\alpha} \quad (3-13)$$

$$F_{\text{depos}} = \frac{c(z)}{r_{zs} + r_s/\alpha} \quad (3-14)$$

Om nettofluxen resulterer i deposition (fjernelse af stoffer fra atmosfæren), eller emission (tilførsel af stoffer til atmosfæren), afhænger således af forskellen mellem koncentrationen i luften og koncentrationen i det pågældende medium. Hvis $c(z)$ er større end c_0/α , er der tale om deposition. I modsat tilfælde er der tale om emission.

Ofte er det en god tilnærmelse at se bort fra emissionsfluxen, F_{emiss} , da c_0/α , som regel, er betydeligt mindre end koncentrationen i luften $c(z)$. For stoffer, som f.eks. ammoniak, denne tilnærmelse er dog ikke altid berettiget. Dette diskuteres nærmere i kapitel 10.

3.3 Depositionshastighed

Af (3-14) ses det, at depositionsfluxen (og emissionsfluxen) kontrolleres af en effektiv modstand r_{eff} ,

$$r_{\text{eff}} = r_{z_s} + r_s/\alpha \quad (3-15)$$

Ved at bruge (3-5) og (3-11), kan r_{eff} også udtrykkes som,

$$r_{\text{eff}} = r_a + r_b + r_c \quad (3-16)$$

Depositionsmodstand og depositionshastighed

r_{eff} kaldes for en depositionsmodstand. De to bidrag, r_{z_s} og r_s/α repræsenterer, henholdsvis, modstanden i luften og modstanden i det pågældende medium, hvortil depositionen finder sted. I stedet for depositionsmodstanden bruges ofte den såkaldte depositionshastighed v_d ,

$$v_d = \frac{1}{r_{\text{eff}}} \quad (3-17)$$

Depositionshastigheden udtrykkes i enheder af $[m\ s^{-1}]$, d.v.s. hastighedsenheder.

Depositionsfluxen

Depositionsfluxen kan nu skrives som,

$$F_{\text{depos}} = v_d c(z) \quad (3-18)$$

Formel (3-18) anvendes ofte til beregning af deposition når man kender koncentrationen af det pågældende stof i luften. Fordelen i at bruge (3-18) til beregningen af deposition er, at depositionshastigheden, bestemt enten eksperimentelt eller teoretisk for en lokalitet, efterfølgende kan bruges til beregning af depositionsfluxen for andre lokaliteter. Forudsætningen for at bruge denne metode er selvfølgelig, at koncentrationen af det pågældende stof i luften er kendt og at både overflade- og meteorologiske forhold er de samme (eller sammenlignelige).

Da depositionshastigheden, ligesom r_{z_s} , afhænger af højden, er det vigtigt, at v_d er bestemt for den samme højde z som den målte, eller beregnede koncentration.

I de efterfølgende kapitler diskuteres bestemmelsen af de enkelte elementer, som indgår i udtrykket for depositionshastigheden, d.v.s. modstanden i luften r_{z_s} og overflademodstanden r_s . Der præsenteres ligeledes resultaterne af målingerne og beregningerne af depositionshastigheder for forskellige stoffer, med speciel vægt på deposition over vand.

4. Kemiske og fysiske egenskaber af gasser

I dette kapitel beskrives de fysiske og kemiske egenskaber af gasser, som kan være bestemmende for tørdepositions-hastigheden. Denne information er især vigtig for tørdeposition til vand, men f.eks. spiller opløselighed også en stor rolle ved tørdeposition til vegetation. For almen kemisk viden henvises til Jensen (1968).

4.1 Reaktioner og ligevægte

Definition af pH

Fordi begrebet pH bliver benyttet fremover, bliver det defineret her. pH defineres som: $-^{10}\log[H^+]$, hvor $[H^+]$ er brintionkoncentrationen udtrykt i mol l^{-1} . D.v.s. når H^+ koncentrationen tiltager, så aftager pH og omvendt. Opløsninger betegnes som sure, når pH-værdien er mindre end ca. 7 (H^+ -koncentrationen er så større end 10^{-7} mol l^{-1}), og de er basiske, når pH-værdien er større end ca. 7 (H^+ -koncentrationen er mindre end 10^{-7} mol l^{-1}).

Definition af reaktions-hastighed

Begreberne ved reaktionshastighed vil her blive forklaret ved hjælp af et eksempel. For at en reaktion kan ske, er det nødvendigt at de reagerende stoffer (molekyler, ioner) A og B, mødes. Jo højere koncentrationer, des større chance er der for at de mødes og at reaktionen sker. Ved følgende teoretiske eksempel, hvor A og B er udgangsstoffer og C og D reaktionsprodukter:



reaktionshastigheden s kan udtrykkes som

$$s = k [A][B] \quad (4-2)$$

Hvor: k = reaktionskonstanten. $[A]$ og $[B]$ er koncentrationerne af stofferne A og B (mol l^{-1}).

Koncentrationændringer pr. tidsenhed, eller tabsraten i dette eksempel, kan skrives som følgende differentiaalligning:

$$s = - \frac{d [A]}{dt} = - \frac{d [B]}{dt} = k [A] [B] \quad (4-3a)$$

Hvor: t = tiden (s)

For reaktionsprodukterne er produktionsraten:

$$s = \frac{d [C]}{dt} = \frac{d [D]}{dt} = k [A] [B] \quad (4-3b)$$

Aktiveringsenergi

For at stoffer kan reagere med hinanden, skal de have en energi, som minimalt er nødvendig for at gennemføre en reaktion ved et sammenstød. Denne energi kaldes aktiveringsenergien, og den er forskellig for forskellige reaktioner. Jo højere temperaturen er, des hurtigere bevæger molekylerne sig, og indeholder mere energi. Det er grunden til, at reaktionshastighederne bliver større med temperaturen. Men hvor meget de tiltager, afhænger af den minimale energi, som er nødvendig for at gennemføre den pågældende reaktion.

Temperaturafhængighed

Temperaturafhængigheden udtrykkes ved hjælp af Arrhenius formelen, som til vores brug er skrevet således:

$$s(T) = s(T_0) e^{-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (4-4)$$

Hvor:

s = reaktionshastigheden

ΔH = aktiveringsenergi (J mol^{-1})

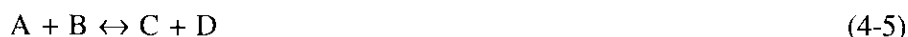
R = gaskonstanten = $8,31441 \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$

T = temperatur (K)

T_0 = referencetemperatur = $298,15 \text{ (K)}$

Ligevægte

Der findes reaktioner, hvorved reaktionsprodukterne kan reagere tilbage til udgangsstofferne:



Følgende udtryk findes for reaktionshastighederne:

Reaktion fra venstre mod højre:

$$s_1 = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] [B] \quad (4-6)$$

Reaktion fra højre til venstre:

$$s_2 = -\frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[D]}{dt} = k_2 [C] [D] \quad (4-7)$$

Efter nogen tid vil der opstå ligevægt, d.v.s. at der pr. tidsenhed dannes lige så meget af et stof, som forbruges. På dette tidspunkt gælder:

$$s_1 = s_2$$

eller

$$k_1 [A][B] = k_2 [C][D] \quad (4-8)$$

Og fra ligning (4-8) findes ligevægtskonstanten K, der defineres som:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (4-9)$$

Er begge reaktioner meget hurtigere end andre reaktioner eller processer, der spiller en rolle, så kan man tilnærmelsesvis antage, at der er ligevægt hele tiden. Det gør det nemmere at beskrive processerne i modeller. Dissociationsligevægte, som beskrives senere i dette kapitel, indstiller sig meget hurtigt sammenlignet med de andre processer.

Pålidelige værdier af konstanter

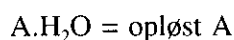
I litteraturen findes mange forskellige værdier for konstanter, som beskriver opløseligheder, reaktionshastigheder og ligevægte. De enheder hvori de pågældende konstanter udtrykkes, og den måde temperaturafhængigheden beskrives på, er meget forskellige. Derfor har Asman (1988) sammenlignet værdier givet af forskellige forfattere, om muligt ved hjælp af den originale litteratur og ikke ved hjælp af oversigtsartikler. De værdier, der præsenteres her, er checket meget grundigt. Men det var umuligt at finde værdier for nogle af konstanterne i litteraturen. Derfor er værdierne for disse komponenter estimerede, hvorved der er taget udgangspunkt i almen kendskab til disse stoffer.

Opløselighed af gasser

Når der er vand tilstede, opløses gasserne i vand, indtil vandet er mættet i forhold til luftkoncentrationen. På dette tidspunkt eksisterer der ligevægt mellem koncentrationen i vand og luft. Den mængde, der opløses tiltager, med koncentrationen i luften (Henry's lov). Denne fysiske absorption af en gas A i vand kan beskrives ved følgende ligning:



Hvor:



Ligevægtskonstant

Ved disse reaktioner går A over i en anden fase. Ved hjælp af ligning (4-9) findes følgende udtryk for ligevægtskonstanten:

$$K = \frac{[\text{A.H}_2\text{O}]}{[\text{A}(\text{gas})][\text{H}_2\text{O}]} \quad (4-11)$$

I fortyndede opløsninger er koncentrationen af vand $[\text{H}_2\text{O}]$ konstant, da væsken består af over 99% vand.

Ligning (4-11) kan derfor forenkles til:

$$H = K [H_2O] = \frac{[A.H_2O]}{[A \text{ (gas)}]} \quad (4-12)$$

Henry's lov konstant

H er Henry's lov konstanten. Hvis gaskoncentrationen udtrykkes i partialtryk, findes følgende udtryk:

$$H = \frac{[A.H_2O]}{p_A} \quad (4-13)$$

Hvor:

$$\begin{aligned} [A.H_2O] &= \text{koncentration af opløst A (mol l}^{-1}\text{)} \\ p_A &= \text{koncentration af A i gasfasen (atm)} \end{aligned}$$

Henry's lov konstant giver forholdet mellem koncentrationen af opløst gas i væskefasen og koncentrationen i gasfasen når der er ligevægt mellem faserne. Jo større den fysiske opløselighed er, des større bliver H. For samme gas aftager H med temperaturen. I tabel 4.1 er Henry's lov konstant præsenteret for nogle relevante gasser.

Forskellige enheder

Henry's lov konstant er i dette kapitel givet i mol l⁻¹ atm⁻¹. Men ofte anvendes også dimensionsløse enheder: forholdet mellem koncentration i vand og koncentration i luft eller omvendt. Selvom denne præsentation af Henry's lov konstanter ofter bevirker, at formlerne bliver kortere, er det p.g.a. dimensionsløsheden svært at gennemskue, hvilket forhold der beskrives. Og det er sjældent at der i publikationer gives en definition af den brugte Henry's lov konstant. Dette bevirker, at man udelukkende kan finde ud af i hvilke dimensionsløse enheder Henry's lov konstant er præsenteret, hvis man kender størrelsesorden i forvejen. Følgende ligning kan benyttes til omregning:

$$H^* = HRT \quad (4-14)$$

Hvor:

$$\begin{aligned} H^* &= \text{Henry's lov konstant (dimensionsløs; koncentration i vand/koncentration i luft)} \\ H &= \text{Henry's lov konstant (mol l}^{-1}\text{ atm}^{-1}\text{)} \\ R &= \text{gas konstant (8,2057} \times 10^{-2} \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

Tabel 4.1. Henry's lov konstanter ved 25°C (mol l⁻¹ atm⁻¹) og temperaturko-
efficienter -ΔH/R (°K).

Komponent ²⁾	H	-ΔH/R ¹⁾	Reference
NO	1,93×10 ⁻³	1479	Schwartz & White (1981)
NO ₂	1,20×10 ⁻²	1965	Schwartz & White (1981)
O ₃	1,13×10 ⁻²	2297	Kosak-Channing & Helz (1983)
OH	∞	-	antaget
HO ₂	∞	-	antaget
HCHO	3,5	6466	Bell & Evans (1966)
ALD	15	-	CH ₃ CHO, Calvert (1985)
C2O3	2,80	6513	samme værdi taget som for PAN
PAN	2,80	6513	Kames <i>et al.</i> (1991)
NH ₃	5,60×10 ⁺¹	4092	Dasgupta & Dong (1986)
O(³ P)	∞	-	antaget
SO ₂	1,24	3169	Maahs (1982)
NO ₃	∞	-	Seigneur & Saxena (1984)
N ₂ O ₅	∞	-	Heikes & Thompson (1983)
HNO ₃	2,10×10 ⁺⁵	8706	Schwartz & White (1981)
CO	9,54×10 ⁻⁴	1364	Wilhelm <i>et al.</i> (1977)
HNO ₂	4,90×10 ⁺¹	4781	Schwartz & White (1981)
H ₂ O ₂	7,36×10 ⁺⁴	6621	Lind & Kok (1986)
HNO ₄	∞	-	antaget
MGLY	1×10 ⁻¹	-	antaget
PAR	1×10 ⁻²	-	antaget
OLE	1×10 ⁻²	-	antaget
ETH	4,9×10 ⁻³	-	Loomis (1928)
TOL	6,61×10 ⁻⁴	-	Mackay & Shiu (1981)
PHEN	1	-	antaget
PHO	1	-	antaget
ONIT	2	-	Kames & Schurath (1992)
XYL	2,03×10 ⁻¹	-	Calvert (1985)
ISOP	1×10 ⁻²	-	antaget

¹⁾ - betyder, at temperaturafhængigheden ikke kendes.

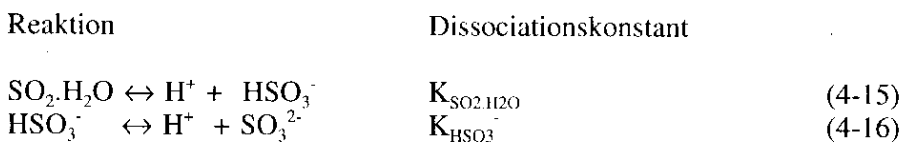
²⁾ - de omvendte forkortelser er forklaret i Bilag 1.

Dissociationskonstanter

Dissociationskonstanter er ligevægstkonstanter for stoffer som dissocierer (spalter). I tabel 4.2 er præsenteret dissociationskonstanter for nogle vigtige opløste gasser og deres temperaturkoefficient (se ligning (4-4))

Effektiv Henry's lov konstant for SO₂

Henry's lov konstant siger kun noget om hvor meget af et stof, der eksisterer i form af A.H₂O. Nogle opløste gasser dissocierer i ioner, hvilket betyder, at der kan opløses meget mere gas i form af ioner, end der kan beregnes ved hjælp af Henry's lov. Et eksempel herpå er SO₂.H₂O, som kan dissociere 2 gange:



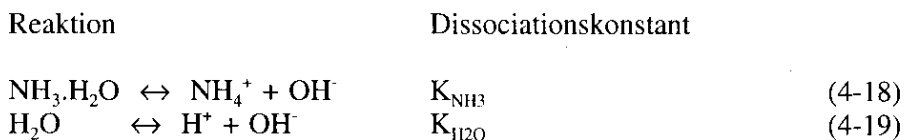
For at udtrykke, hvor meget SO₂ der er opløst i forskellige former (= S(IV) = SO₂.H₂O + HSO₃⁻ + SO₃²⁻) i forhold til gasfasekoncentrationen, defineres en effektiv Henry's lov konstant ved hjælp af (4-13), (4-15) og (4-16):

$$H_{\text{eff,SO}_2} = H_{\text{SO}_2} \left[1 + \frac{K_{\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} K_{\text{HSO}_3^-}}{[\text{H}^+]^2} \right] \quad (4-17)$$

Ligning (4-16) viser, at den totale mængde SO₂, der opløses i vand, afhænger af [H⁺]-koncentrationen og derved af pH.

Effektiv Henry's lov konstant for NH₃

Også NH₃ dissocierer efter at være opløst i vand. For at kunne udtrykke den effektive Henry's lov konstant for NH₃ som funktion af H⁺-koncentrationen er det nødvendigt også at tage dissociation af vand i betragtning:



Den effektive Henry's lov konstant for NH₃ kan nu findes fra (4-14), (4-18) og (4-19):

$$H_{\text{eff,NH}_3} = H_{\text{NH}_3} \left[1 + \frac{K_{\text{NH}_3} [\text{H}^+]}{K_{\text{H}_2\text{O}}} \right] \quad (4-20)$$

Tabel 4.3 giver nogle reaktionskonstanter for reaktioner, som især er af betydning for tørdepositions hastigheden på havet.

Tabel 4.2. Dissociationskonstanter ved 25°C og temperaturkoefficienter $-\Delta H/R$ (°K). Koncentrationer er udtrykt i mol l⁻¹.

Komponent	Ligevægt		K	$-\Delta H/R$	Reference	
HCHO	CH ₂ O.H ₂ O	<->	CH ₂ (OH) ₂	2000	0	Bell & Evans (1966) ¹⁾
NH ₃	NH ₃ .H ₂ O	<->	NH ₄ ⁺ + OH ⁻	1,78×10 ⁻⁵	-429	Bates & Pinching (1950)
SO ₂ (1)	SO ₂ .H ₂ O	<->	H ⁺ + HSO ₃ ⁻	1,32×10 ⁻²	1964	Maahs (1982)
SO ₂ (2)	HSO ₃ ⁻	<->	H ⁺ + SO ₃ ²⁻	6,42×10 ⁻⁸	1432	Maahs (1982)
HNO ₃	HNO ₃ .H ₂ O	<->	H ⁺ + NO ₃ ⁻	1,55×10 ⁺¹	0	Schwartz & White (1981)
HNO ₂	HNO ₂ .H ₂ O	<->	H ⁺ + NO ₂ ⁻	5,01×10 ⁻⁴	-1258	Schwartz & White (1981) ¹⁾
H ₂ O	H ₂ O	<->	H ⁺ + OH ⁻	1,00×10 ⁻¹⁴	-6716	Robinson & Stokes (1970) ²⁾

¹⁾ Giver i sammenhæng med Henry's lov konstanten den korrekte temperaturafhængighed af den effektive Henry's lov konstant.

²⁾ K er defineret som $[H^+][OH^-]$, fordi H₂O-koncentrationen er regnet konstant, hvilket den næsten er i fortyndende opløsninger.

Tabel 4.3. Nogle vigtige reaktionskonstanter ved 25°C. Koncentrationer er udtrykt i mol l⁻¹.

Komponent	Reaktion		k	$-\Delta H/R$ ¹⁾	Reference	
O ₃ ²⁾	O ₃ + I	->	reaktionsprodukt	1000	-	Garland <i>et al.</i> (1980)
CH ₂ O	CH ₂ O	->	CH ₂ (OH) ₂	10	-	Bell & Evans (1966)
PAN	PAN	->	hydrolyse, giver både NO ₂ ⁻ og NO ₃ ⁻	pH-afhængig ³⁾	-	Kames <i>et al.</i> (1991)

¹⁾ - Temperaturafhængigheden kendes ikke.

²⁾ Denne reaktion foregår kun i vand med I-ioner, som f.eks. havvand. Reaktionskonstanten er her givet for havvand med en salinitet på 35‰.

³⁾ $k = 9,3 \times 10^{-4} + 1,5 \times 10^{+2} K_w / [H^+]$, hvor K_w er dissociationskonstanten for vand (se tabel 4.2).

4.2 Diffusivitet i vand og luft

Tørdepositions-hastigheden af gasser både på land og på vand, afhænger af gassens diffusivitet i luften.

Luft

Tabel 4.4 viser diffusiviteten D_g i luft for forskellige gasser. Jo mindre et molekyle er, des hurtigere kan det bevæge sig. Derfor har de mindste molekyler de største diffusiviteter. Diffusiviteten i luften er ca. omvendt proportional med kvadratroden af molekylemassen. D_g er afhængig af temperatur og tryk med omtrent følgende udtryk (Cussler, 1984):

$$D_g = \frac{D_{g25} \left(\frac{T}{298,15} \right)^{1,75}}{P} \quad (4-21)$$

Hvor:

D_{g25} = diffusivitet for gassen ved 25°C og 1 atm ($m^2 s^{-1}$)

T = aktuelle temperatur (K)

P = tryk (atm.)

D_g = diffusivitet for gassen ved den aktuelle temperatur ($m^2 s^{-1}$)

Hvis der ikke er givet en reference i tabel 4.4, er diffusiviteten beregnet ved hjælp af ligning 4-21.

$$D_{g25} = \frac{1.053 \times 10^{-4}}{\sqrt{M}} \quad (4-22)$$

Hvor D_{g25} = gassens diffusivitet i luften ved 25°C ($m^2 s^{-1}$) og M er molekylmassen ($g mol^{-1}$).

Tabel 4.4. Diffusivitet af gasser i luft ved 25°C.

Komponent ¹⁾	Diffusivitet ($m^2 s^{-1}$)	Reference ²⁾
NO	$1,92 \times 10^{-5}$	
NO ₂	$1,55 \times 10^{-5}$	
O ₃	$1,64 \times 10^{-5}$	Overton <i>et al.</i> (1979)
OH	$2,55 \times 10^{-5}$	
HO ₂	$1,83 \times 10^{-5}$	
HCHO	$1,92 \times 10^{-5}$	
ALD	$1,22 \times 10^{-5}$	
C2O3	$1,22 \times 10^{-5}$	
PAN	$9,57 \times 10^{-6}$	
NH ₃	$2,34 \times 10^{-5}$	Andrew (1955)
O(³ P)	$2,63 \times 10^{-5}$	
SO ₂	$1,36 \times 10^{-5}$	Reid & Sherwood (1958)
NO ₃	$1,34 \times 10^{-5}$	
N ₂ O ₅	$1,01 \times 10^{-5}$	
HNO ₃	$1,18 \times 10^{-5}$	Durham & Stockburger (1986)
CO	$1,99 \times 10^{-5}$	
HNO ₂	$1,54 \times 10^{-5}$	

Komponent ¹⁾	Diffusivitet (m ² s ⁻¹)	Reference ²⁾
H ₂ O ₂	1,84×10 ⁻⁵	Reid <i>et al.</i> (1977)
HNO ₄	1,18×10 ⁻⁵	
MGLY	1,24×10 ⁻⁵	
PAR	1,38×10 ⁻⁵	
OLE	1,54×10 ⁻⁵	
ETH	1,99×10 ⁻⁵	
TOL	8,65×10 ⁻⁶	Cussler (1984)
PHEN	1,09×10 ⁻⁵	
PHO	1,01×10 ⁻⁵	
ONIT	1,27×10 ⁻⁵	
XYL	1,02×10 ⁻⁵	
ISOP	1,28×10 ⁻⁵	

¹⁾ - de anvendte forkortelser er forklaret i Bilag 1.

²⁾ - hvis ingen referencer er angivet, er diffusiviteter beregnet ved hjælp af formel (4-21).

Vand

Diffusiviteten i vand er kun for meget få gasser bestemmende for tørdepositions hastigheden på havet. Diffusions hastigheden i vand er antaget at være 1,50×10⁻⁹ m² s⁻¹ for de gasser, hvor den ikke spiller en rolle eller den ikke nemt kunne findes. Tabel 4.5 giver en oversigt over diffusiviteten i vand for de andre gasser.

Tabel 4.4. Diffusivitet af gasser i vand ved 25°C.

Komponent	Diffusivitet (m ² s ⁻¹)	Reference
NO ₂	1,23×10 ⁻⁹	Himmelblau (1964)
O ₃	1,47×10 ⁻⁹	Matrozov <i>et al.</i> (1976)
PAN	6,00×10 ⁻⁹	Kames <i>et al.</i> (1991)
NH ₃	2,28×10 ⁻⁹	Hayduk & Laudie (1974)
SO ₂	1,59×10 ⁻⁹	Hayduk & Laudie (1974)
HNO ₃	2,60×10 ⁻⁹	Cussler (1984)
H ₂ O ₂	1,20×10 ⁻⁹	Stern (1933)
HNO ₃	2,60×10 ⁻⁹	Cussler (1984)

5. Ruhedsparmeteren

Ruhedsparmeteren (eller ruhedshøjden) z_0 er en vigtig parameter, ikke kun for vindprofilen (ligning (2-17)), men også i forbindelsen med bestemmelse af ruheden for stoffer. Ruhedshøjden for stoffer er endvidere en afgørende faktor for bestemmelsen af modstanden i luften r_{zs} . I det efterfølgende vises det også, at overflademodstanden for vand ligeledes afhænger af ruhedshøjden z_0 .

5.1 Ruheden over land

Ruhedsparmeteren er et udtryk for hvor ru overfladen er. Ruhedsparmeteren bør ikke forveksles med højden af ruhedselementerne. Ruheden af f.eks. en skov afhænger således ikke direkte af træernes højde, men snarere af trætoppenes udformning og skovens tæthed.

Tabel 5.1. Ruhedshøjder for forskellige overflader. Litteratordata.

Overflade type	ref. 1.	ref. 2.	ref. 3.	Ruhedshøjde [m]			
Is	10^{-5}						
Vand	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-2}		10^{-4}			
Sne	$2 \cdot 10^{-3}$						
Åbne marker	$3 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}		0,02 - 0,1			
Spredte træer og buske	0,25					0,1	
Skov	1	1				1	
Udkanten af byer							0,4
Bebygget areal	2	2					
Bycentre							0,7 - 3

¹ van Dop, (1983).

² Seinfeld, (1986).

³ Arya, (1988).

Beregning af ruheden

Ruheden kan ikke direkte måles, men beregnes ud fra målte vindprofiler over forskellige overflader (skov, bebyggelse, græs, vand etc.). Princippet for den metode, som bruges til bestemmelsen af z_0 er skitseret i Figur 2.4. De målte vindprofiler afbildes som funktion af logaritmen til højden. Profilerne ekstrapoleres til det punkt, hvor vindhastighed er nul. Tilsvarende punkt på højdeaksen giver værdien af z_0 .

Der er en stor usikkerhed forbundet med bestemmelsen af ruhedshøjder. Her er der tale ikke kun om en måleusikkerhed, men ligeledes om, at de meget lokale forhold kan have betydning for værdien af ruhedshøjden. I Tabel 5.1 er vist eksempler fra forskellige litteraturkilder på ruhedshøjder for en række overflader.

Til brug for modelberegninger er der blevet foretaget kortlægning af ruhedshøjder i Danmark. Med udgangspunkt i de værdier, som er opgivet i Tabel 5.1, og arealanvendelsesdata (Runge & Asman, 1989) er der konstrueret et detaljeret ruhedskort for Danmark. Opdeling i "land use"-kategorier og de tilhørende ruhedsparetre er vist i Tabel 5.2.

Ruhedslængden er beregnet for hver km² i landet.

Indenfor hver km² er ruheden beregnet som:

$$\bar{z}_0 = \exp\left[\sum_{j=1}^5 \frac{A_j}{A} \cdot \ln Z_{0j}\right] \quad (5-1)$$

hvor:

- A_j = arealet af den j 'te arealkategori indenfor et gitterkvadrat,
 A = arealet af gitterkvadratet (her: 1 km²),
 z_{0j} = værdien af z_0 for den j 'te arealkategori (jf. Tabel 5.2.).

Formel (5-1) udtrykker, at en middeldruhedsværdi for et område, som består af forskellige arealtyper, beregnes som en logaritmisk middelværdi, med arealet som en vægtningsfaktor.

Med hensyn til havområder, skal det nævnes, at kun i det tilfælde, hvor de 1-km² gitternet er delvist dækket af hav og landområder, er der foretaget beregninger med værdierne fra Tabel 5.2. Da ruheden for de åbne havområder er stærkt afhængig af de meteorologiske forhold, kan den ikke betragtes som en konstant. Fremgangsmåden for beregningen af ruheden over vand er beskrevet i det efterfølgende afsnit.

Tabel 5.2. Ruhedshøjder for de valgte "land-use"-kategorier.

"Land use"-kategori	Ruhed [m]
Vand (sø, fjord, hav etc.)	5×10 ⁻⁴
Åbne marker	0,1
Områder med spredte træer	0,25
Skov	1
Byområder	2

5.2 Ruheden over vand

Ruheden af vandoverflader er en vigtig parameter, som indgår i bestemmelsen af vind- og turbulensforholdene over vand. Udveksling af gasser og partikler mellem luft og vand er ligeledes afhængig af vandoverfladens ruhed.

Ruhedstilstanden af vandoverflader afhænger af vekselvirkning mellem den turbulente lufstrømning og den frie vandoverflade. Processen er ret kompliceret, og derfor er bestemmelsen af ruheden over vand stadigvæk behæftet med en stor usikkerhed. Generelt, afhænger ruheden over vand af vindhastigheden og bølgetilstanden.

Charnock's formel

Den mest anvendte formel for en ru vandoverflade er givet af Charnock (1955),

$$z_0 = b \frac{u_*^2}{g} \quad (\text{ru vandoverflade}) \quad (5-2)$$

hvor b er en konstant. Værdien af denne konstant er noget usikker, men ifølge litteraturkilder, ligger den i området 0,01 til 0,1. Denne store variation er givetvis et udtryk for at formel (5-2) er meget forenklet, og at også andre parametre end u_* har betydning for ruheden over vand. Mere detaljerede undersøgelser har vist, at sådanne faktorer, som f.eks. frekvensen af bølger og deres hastighed, er vigtige for vandets ruhedstilstand. Ligeledes, har bølgenes alder betydning for værdien af ruhed. De nævnte parametre er meget vanskelige at bestemme, og derfor, bruges Charnock's formel (5-2), på trods af dens forenklinger, ofte til beregninger af z_0 over vand.

Glat vandoverflade

Ved lave vindhastigheder (mindre end ca. 2 - 3 m s⁻¹) kan vandoverfladen ikke længere betragtes som ru. Dette betyder dog ikke, at ruhedsparemeteren for en glat vandoverflade er nul. Tværtimod, for en glat overflade (ikke kun vand) gælder det, at ruhedsparemeteren er bestemt af viskositetskræfterne, sådan at

$$z_0 = a \frac{\nu}{u_*} \quad (\text{glat vandoverflade}) \quad (5-3)$$

hvor ν er luftens viskositetskoefficient; ved 20°C er $\nu = 0,15 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Viskositetskoefficienten svarer til diffusionskoefficienten for momentum, men på molekylært niveau. Konstanten a er, på baggrund af flere vindtunnelundersøgelser, bestemt til at være 0,135.

Interpolationsformel

De to formler, d.v.s., (5-2) og (5-3) bruges således til bestemmelsen af ruhedsparemeteren over vand i tilfælde af henholdsvis ru og glat vandoverflade. For at få en glidende overgang mellem de to regimer, bruges ofte en interpolationsformel, som er bare en sum af (5-2) og (5-3).

$$z_0 = a \frac{\nu}{u_*} + b \frac{u_*^2}{g} \quad (5-4)$$

En ny formel

Vi præsenterer her en anden formel for z_0 , som er baseret på den antagelse, at den turbulente diffusionskoefficient i højden z_0 er summen af bidraget fra den molekylære diffusion af momentum (d.v.s. viskositet ν) og bidraget fra den "bølge-skabte" turbulens.

$$\kappa u_* z_0 = a\nu + bu_*^2 \sqrt{\frac{z_0}{g}} \quad (5-5)$$

Ved opstilling af ligningen (5-5) har vi antaget, at den "bølge-skabte" turbulens kan beskrives med et udtryk af formen (2-21), og hvor u_* er hastighedsskalaen, mens tidsskalaen er,

$$\tau_* \sim \sqrt{\frac{z_0}{g}} \quad (5-6)$$

τ_* defineret med formel (5-6), er proportional med den tid, der tager for en bølgeoverflade at bevæge sig med acceleration g over en afstand z_0 .

Løsningen til ligningen (5-5) er,

$$z_0 = a \frac{\nu}{u_*} + 0.5b \frac{u_*^2}{g} + \sqrt{\left[0.5b \frac{u_*^2}{g}\right]^2 + \left[\frac{a\nu}{u_*}\right] \left[b \frac{u_*^2}{g}\right]} \quad (5-7)$$

Konstanterne a og b i formel (5-7) er valgt sådan, at de er identiske med tilsvarende konstanter i formel (5-4). De to udtryk (d.v.s., (5-4) og (5-7)) for ruhedsparemeteren over vand er vist i Figur 5.1. som funktion af vindhastigheden i 10 m's højde. For konstanterne a og b er valgt følgende værdier:

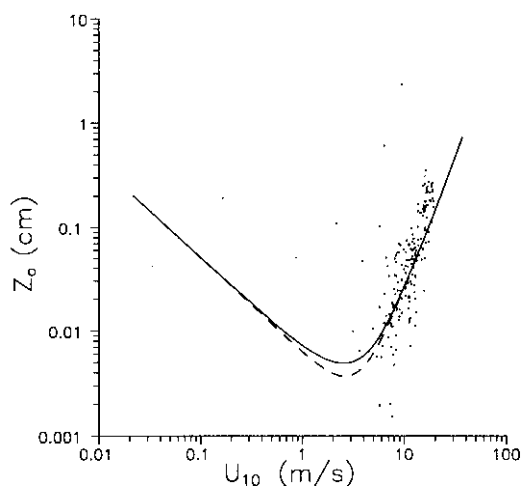
$$a = 0,135 \quad \text{og} \quad b = a^2 = 0,0182 \quad (5-8)$$

Det ses tydeligt af de plots, som er vist i Figur 5.1., at de to udtryk for z_0 over vand giver meget lidt forskellige resultater. Kun for vindhastigheder på omkring 2 til 4 m s⁻¹ fås en lidt større afvigelse. Det nævnte hastighedsinterval svarer til overgangsområdet fra glat til ru vandoverflade. I det følgende vil vi anvende udtryk (5-7) for z_0 over vand, men for mange praktiske anvendelser, vil den enklere formel (5-4) være lige så brugbar.

Målinger fra Anholt

I Figur 5.1. er også vist z_0 bestemt ud fra vindhastighedsmålinger fra masten på Anholt (Gryning, 1993). Til det formål er udvalgt observationer for en vindsektor 250 til 30 grader (vand), og som svarer til neutrale stabilitetsforhold (Monin-Obukhov længde $|L| > 200\text{m}$) og for hvilke vindhastigheden opfylder logaritmisk afhængighed af højden (formel (2-17)). På

trods af en stor spredning, kan der ses en rimelig overensstemmelse med de teoretiske udtryk. Desværre, forefindes der ingen målinger ved vindhastighederne mindre end ca. 2 m s^{-1} , og derfor, kunne væksten af z_0 ved lavere vindhastigheder ikke verificeres. Det bør også bemærkes, at målingerne fra Anholt er behæftet med en ekstra usikkerhed, da den meteorologiske mast er placeret i kystområdet, hvor ruhedsforholdene kan være forskellige fra forholdene over åbent hav.



Figur 5.1. Ruhedsparameteren over vand som funktion af vindhastigheden i 10 m's højde. Stiplede kurve - formel (5-4); optrukne kurve - formel (5-7); punkterne - målingerne fra Anholt.

Det fysiske grundlag for beregning af ruhedsparameteren over vand er stadigvæk mangelfuld, og flere måleeksperimenter er nødvendige for at få en bedre beskrivelse af denne vigtige parameter.

5.3 Ruheden for stoffer

Som omtalt tidligere i kapitel 2, er ruheden for stoffer generelt ikke den samme som ruheden for momentum. Dette hænger sammen med, at transportprocesserne ved en overflade er forskellige for stoffer (og ligeledes varme og fugtighed) og for momentum. Momentum bliver udvekslet ved både molekylær diffusion og trykkraftene, mens udveksling af stoffer hovedsageligt foregår i form af molekylær diffusion.

Generelt kan det siges, at forholdet mellem ruheden for stoffer og ruheden for momentum afhænger af stoffets fysiske egenskaber, overfladens karakter, og til en vis grad, meteorologiske forhold. Disse relationer er dog stadigvæk meget dårligt undersøgte og bestemmelsen af ruheden for stoffer er derfor ret usikkert. Ifølge relationen (3-7), er bestemmelsen af ruhedsparameteren for stoffer ensbetydende med bestemmelsen af den laminære grænselagsmodstand r_b .

I forbindelse med opstilling af depositionsmodellen har vi valgt at anvende relationer foreslået af Brutsaert (1975).

Man skelner mellem to typer overflader: overflader med ugennemtrængelige (eller massive) ruhedselementer og overflader med porøse ruhedselementer. Til den første kategori hører bl.a vandoverflade, mens græs eller skov henføres til den anden kategori.

Ruheden for stoffer over vandoverfladen

For vandoverflader kan man således, ifølge Brutsaert (1975), bruge følgende formler:

$$z_s/z_o = a_1 \exp(-b_1 \kappa Sc_a^{2/3}) \quad \text{glat overflade} \quad (5-9)$$

$$z_s/z_o = a_2 \exp(-b_2 \kappa Re_a^{1/4} Sc_a^{1/2}) \quad \text{ru overflade} \quad (5-10)$$

her er,

z_s - ruhedsparameteren for stoffer
 Re_a - ruheds-Reynoldstal, defineret som,

$$Re_a = \frac{z_o u_*}{\nu_a} \quad (5-11)$$

Sc_a er Schmidttallet, defineret som,

$$Sc_a = \frac{\nu_a}{D_a} \quad (5-12)$$

D_a er stoffets molekylær diffusivitet i luft. For de fleste gasser er D_a af samme størrelsesorden som luftens viskositet ν_a (se kapitel 4).

a_1 , b_1 , og a_2 , b_2 er empiriske konstanter, for hvilke Brutsaert (1975) har foreslået følgende værdier:

$$a_1 = 222 \quad b_1 = 13,6 \quad a_2 = 7,4 \quad b_2 = 7,3$$

Lindfors *et al.*, (1991) anfører dog, at en bedre overenstemmelse med eksperimentale data fås med $a_2 = 20$, og denne værdi bruges i det følgende.

Interpolationsformel

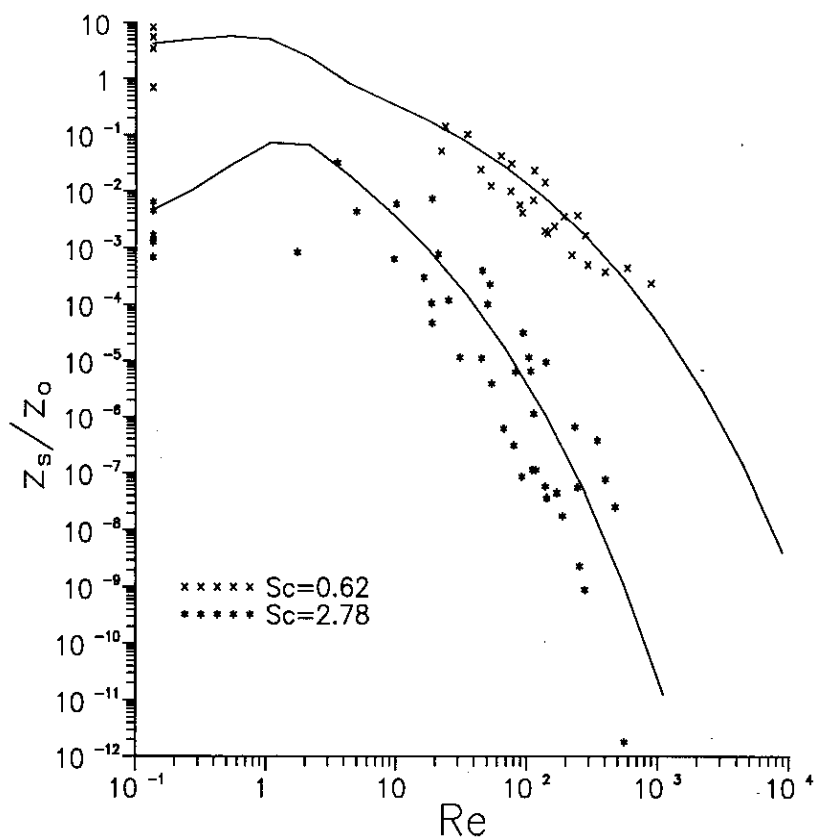
Formlerne (5-9) og (5-10) gælder for henholdsvis glat og ru overflade. Der findes for tiden ingen teoretiske udtryk for overgangsområdet og der anbefales at bruge nogle simple interpolationsformler. En passende interpolationsformel kan være:

$$z_s/z_0 = [w a_1 + (1-w) a_2] \exp(-\kappa [w b_1 Sc_a^{2/3} + (1-w) b_2 Re_a^{1/4} Sc_a^{1/2}]) \quad (5-13)$$

med vægtningsfaktoren $w = \exp(0,135 - Re_a)$

Sammenligning med målinger

I Figur 5.2. er vist sammenligning af ruhedsparmeteren beregnet med formel (5-13) med laboratiormålingerne i en vindtunnel (Chamberlain, 1968). Bestemmelsen af ruhedsparmeteren er foretaget for vanddamp, for hvilke Schmidtallet $Sc_a = 0.62$, og for dampe af ThoriumB med $Sc_a = 2.78$. Målingerne blev foretaget over overflader med kunstige, "bølgeformede" ruhedselementer. En serie af målinger er ligeledes udført over glatte overflader. Ved at variere vindhastigheden (og dermed u_*) og overfladens ruhed, opnås en stor variation i Reynoldstallet Re_a .



Figur 5.2. Sammenligning af det teoretiske udtryk (5.13) for ruhedsparmeteren for stoffer over faste ruhedsoverflader med vindtunnelmålingerne af Chamberlain (1968) for vanddamp ($Sc=0,62$) og dampe af Thorium ($Sc=2,78$).

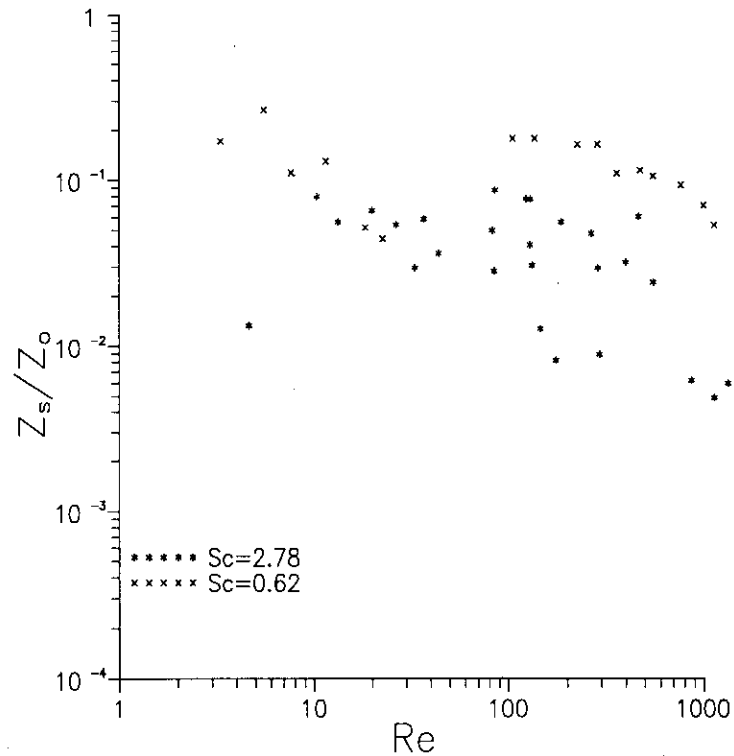
Det ses, at overensstemmelsen mellem de eksperimentelle resultater og det teoretiske udtryk (5-13) er rimeligt godt, og det på trods af, at de målte resultater dækker over flere dekader.

Da de fleste gasser, som har interesse for luftforureningen, har molekylær diffusion af den samme størrelsesorden som f.eks. vanddamp, kan vi forvente at relationen (5-13) gælder også for dem. Da ruhedsparmeteren har en væsentlig betydning for bestemmelsen af stoffluxerne over vand, vil

det dog være ønskeligt med flere direkte målinger af ruhedsparmeteren over vand for de relevante stoffer.

Porøse ruhedselementer

Bestemmelsen af ruhedsparmeteren for stoffer over overflader med porøse ruhedselementer, såsom græs eller anden vegetation, er stadigvæk meget problematisk. Eksperimenterne viser, at ruhedsparmeteren afhænger af overfladens karakter, såsom f.eks. vegetationens tæthed. Til gengæld, er afhængigheden af Reynolds-tallet meget mindre end i tilfælde af ugennemtrængelige ruhedselementer. Dette er illustreret i Figur 5.3., som viser målinger af z_s for vanddamp og dampe af ThoriumB i en vindtunnel med en kunstig græsoverflade.



Figur 5.3. Målingerne af ruhedsparmeteren for vanddamp ($Sc=0,62$) og dampe af ThoriumB ($Sc=2,78$) over en kunstig græsoverflade i en vindtunnel (Chamberlain, 1966).

Brutsaert (1982) foreslår, at for græs og gasser med en værdi af Sc_a på omkring 1, bruges,

$$z_s/z_0 \approx 0,1 \quad (\text{græs}) \quad (5-14)$$

mens for skov med høje træer,

$$z_s/z_o \approx 0.3 \quad (\text{skov})$$

(5-15)

Relationerne (5-14) og (5-15) skal kun betragtes som nogle meget grove tilnærmelser, og flere måleeksperimenter er påkrævet for at belyse afhængigheden af ruhedsparemeteren for stoffer af overfladens karakter.

6. Overflademodstand af vandoverflader

Modstanden i vand

Transport af stoffer gennem vandoverflader afhænger af modstanden på "luftsiden" og modstanden på "vandsiden". Den generelle matematiske formalisme er behandlet i kapitel 3. I kapitel 5 har vi diskuteret metoder til bestemmelsen af ruhedsparemeteren z_s , som indgår i beregning af transportmodstanden r_{zs} på "luftsiden". I dette kapitel præsenteres og diskuteres metoder til bestemmelsen af modstanden r_s for transport af stoffer på "vandsiden". Med henblik på en mere generel oversigt over emnet kan der bl.a. henvises til Hasse & Slinn (1980), Liss & Slinn (1983) og Schwartz (1992).

Vi tager udgangspunkt i den definition, som er givet med formelen (3-8) og som for fuldstændighedsskyld gentages her,

$$r_s = - \frac{c'_s - c_o}{F_c} \quad (6-1)$$

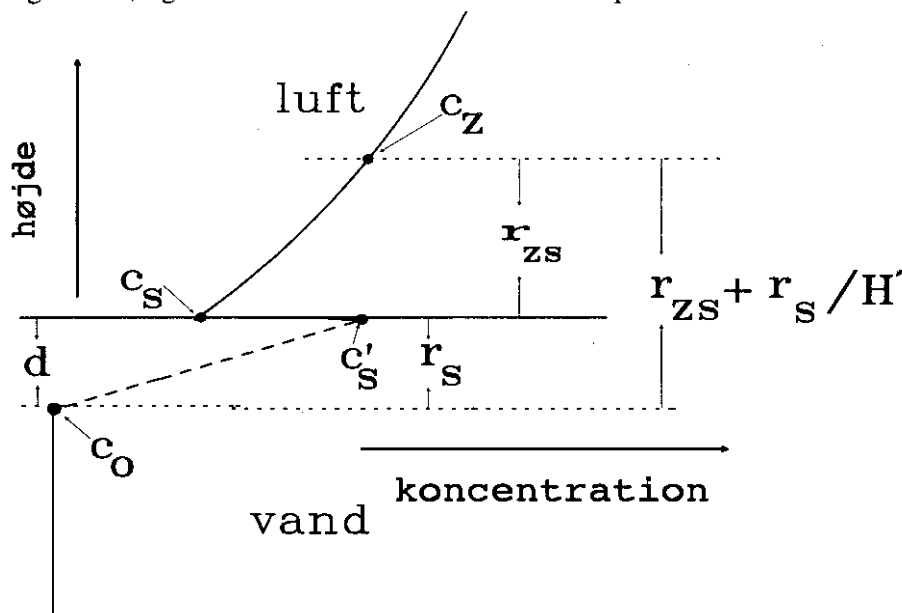
hvor,

c'_s = er koncentrationen af den pågældende gas på vandsiden af vandoverfladen,

c_o = er koncentrationen af gassen i vand, langt fra overfladen,

F_c = er stoffluxen gennem vandoverfladen.

I Figur 6.1. er vist en skematisk illustration af koncentrationsprofilen i luft og i vand, og en illustration af de relevante transportmodstande.



Figur 6.1. Skematisk illustration af koncentrationsprofiler af gasser i luft og i vand. De respektive modstande er ligeledes illustreret. Med d er her betegnet tykkelsen af det molekylære diffusionslag i vand.

Den samlede modstand for transport i luft og gennem vandoverflade, d.v.s. den effektive depositionsmodstand r_{eff} , er defineret i (3-15). For vand kan dette udtryk skrives som,

$$r_{\text{eff}} = r_{\text{zs}} + r_{\text{s}}/H^* \quad (6-2)$$

hvor H^* er dimensionsløs Henry's lov konstant defineret som (se også (4-14)),

$$c_{\text{s}}' = H^* c_{\text{s}} \quad (6-3)$$

d.v.s. Henry's lov konstant angiver opløselighed af den pågældende gas i vand. Jo større H^* er, desto bedre er gassen opløselig i vand. Henry's lov konstanten er nærmere diskuteret i kapitel 4.

Let opløselige gasser

Af formelen (6-2) ses, at i tilfælde af let opløselige gasser, d.v.s. når H er stor, er bidraget fra modstanden i vand, som regel, lille sammenlignet med modstanden i luften. Depositionshastigheden af meget godt opløselige gasser, som f.eks. ammoniak (NH_3), svovldioxid (SO_2) eller salpetersyre (HNO_3), vil praktisk talt, kun afhænge af modstanden i luften.

Tungt opløselige gasser

For tungt opløselige gasser, med en lille værdi af H , kommer det dominerende bidrag til depositionsmodstanden fra modstanden i vand. Depositionshastigheden af disse gasser (f.eks. NO , NO_2 , O_3) vil være bestemt af modstanden i vand.

Transportmodstanden i vand, r_{s} , afhænger af flere faktorer. Den vigtigste er den turbulente tilstand af vandoverfladen. Denne bestemmes igen af den påvirkning vinden har på overfladen. En anden afgørende proces er de kemiske reaktioner gasserne undergår i vand. Transportmodstanden i vand for kemisk reaktive gasser kan blive betydeligt mindre end i tilfælde af inaktive gasser.

6.1 Transport i vand af kemisk inaktive gasser

Denne teori, som præsenteres her, er hovedsageligt relevant for tungt opløselige gasser, for hvilke modstanden i vand bestemmer udvekslings-hastigheden mellem luft og vand.

Hovedmodstanden for transport i vand kommer fra det øverste, meget tynde lag, hvor transporten foregår via molekylær diffusion. Her gælder,

$$F_{\text{c}} = -D_{\text{w}} \frac{\Delta c}{d} \quad (6-4)$$

hvor D_{w} er den molekylære diffusionskoefficient i vand af den pågældende gas, mens d er tykkelsen af det molekylære diffusionslag (se Figur 6.1.).

Koncentrationsgradienten Δc er,

$$\Delta c = c_s' - c_o \quad (6-5)$$

Ud fra (6-1) kan vi således se, at modstanden r_s er,

$$r_s = \frac{d}{D_w} \quad (6-6)$$

Det molekulære diffusionslag

Den molekulære diffusion af gasser i vand er af størrelsesorden $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, hvilket er ca. ti tusind gange mindre end tilsvarende molekulære diffusion i luften. Tykkelsen d af det molekulære diffusionslag i havvand er typisk af størrelsesorden $\sim 10^{-2} \text{ cm}$. Dette resulterer i at r_s er af størrelsesorden $\sim 1000 \text{ s cm}^{-1}$.

Antagelsen om, at d er en konstant parameter er dog kun en meget grov tilnærmelse. Denne tilnærmelse bruges ofte indenfor kemisk industri til beregninger af transport af stoffer mellem gas- og væskefaser, men er tvivlsom i tilfælde af udvekslingsprocesser mellem atmosfære og vand. En endelig teori for parametrisering af disse udvekslingsprocesser findes endnu ikke og den metode, som er valgt her, er ligeledes kun en tilnærmelse.

Vi tager udgangspunkt i formel (6-6) og parametriserer d som,

$$d = \sqrt{D_w \tau} \quad (6-7)$$

hvor τ er en tidskala for udveksling af momentum (turbulens) mellem luft og vand. Udtrykket (6-7) svarer til antagelsen om, at tykkelsen d af det molekulære diffusionslag er bestemt af den afstand gasserne kan diffundere i vand i løbet af tiden τ , som det tager for udveksling mellem luft og vand af momentum. Tidskalaen τ er bestemt af turbulensforholdene (opblanding) i det øverste vandlag, og

$$\tau = \frac{l^2}{K_m} \quad (6-8)$$

hvor l er tykkelsen af grænselaget for transport af momentum i vand og K_m er diffusionskoefficienten for momentum. Denne diffusionskoefficient parametreseres i overensstemmelse med formel (2-20).

$$K_m = \left[u_{*w} \left(\frac{z_o u_{*w}}{v_w} \right)^{-1} \right] z_o \quad (6-9)$$

Udtrykket under de firkantede parenteser i (6-9) er den turbulente hastighedsskala, mens z_0 - overfladeruheden af vand, her er den passende længdeskala. ν_w er vandets viskositet ($\nu_w \approx 0,01 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ved 20°C). u_{*w} er friktionshastigheden i vand (se kapitel 2 for definition af friktionshastigheden). For denne gælder,

$$u_{*w} = u_* \sqrt{\frac{\rho_a}{\rho_w}} \quad (6-10)$$

hvor ρ_a og ρ_w er, henholdsvis, luftens og vandets massefylde. Da $\rho_a/\rho_w \approx 10^{-3}$, betyder det, at friktionshastigheden i vand er ca. 30 gange mindre end friktionshastigheden i luften.

Parametriseringen af diffusionskoefficienten

Parametriseringen af diffusionskoefficienten K_m er baseret på den antagelse, at turbulensen i vandets overfladelag er bestemt af vindens påvirkning på vandoverfladen. Da denne påvirkning ligeledes bestemmer ruhedsparameteren z_0 (se afsnit 5.2), er det logisk at antage, at z_0 er den passende længdeskala for diffusionskoefficienten K_m . Begrundelsen for hastighedsskalaen, som indgår i udtrykket for K_m er knyttet til relationen mellem bølgenes fasehastighed (bevægelseshastighed af bølgenes amplitude) og bølgenes længde. Ifølge denne relation, er bølgenes fasehastighed proportional med kvadratroden af deres længde. En tilsvarende sammenhæng antages her at gælde for - på den ene side - relationen mellem friktionshastigheden u_{*w} og laminær længdeskala ν_w/u_{*w} - og på den anden side - mellem diffusionshastighedsskalaen i (6-9) og længdeskalaen z_0 .

Tykkelsen d af det molekylære diffusionslag kan nu skrives som,

$$d = l \sqrt{\frac{D_w}{\nu_w \text{Re}_w^{3/2}}} \quad (6-11)$$

hvor ruheds-Reynoldstallet for vandoverfladen er givet af,

$$\text{Re}_w = \frac{z_0 u_{*w}}{\nu_w} \quad (6-12)$$

Vi mangler stadigvæk at bestemme l , tykkelsen af grænselaget for transport af momentum i vand. Vi bruger her følgende, empiriske formel:

$$l = 20 \sqrt{\frac{\nu_w u_*}{g}} + 0,3 \frac{\nu_w}{u_{*w}} \quad (6-13)$$

hvor g er tyngdeacceleration.

Formel (6-13) er baseret på en teori af et laminært grænselag, som dannes i kraft af en oscillerende bevægelse på en overflade. Ifølge denne teori, er tykkelsen af et sådan grænselag proportionalt med (Hinze, 1959),

$$\lambda \sim \sqrt{\frac{v_w}{\omega}} \quad (6-14)$$

hvor ω er frekvensen af den oscillerende bevægelse. I tilfælde af bølger på en vandoverflade, er det bølgenes frekvens, som bør bestemme ω . Bølgebevægelser på en vandoverflade er, som regel, sammensat af bevægelser med et bredt spektrum af frekvenser, dog med én frekvens, som er dominerende. Denne frekvens afhænger af den mekanisme, som er ansvarlig for generering af bølger, og ligeledes af bølgenes historie. Med bølgenes historie forstås her sådanne parametre, som f.eks., hvor lang tid der er gået siden deres opståen, eller hvor langt har de bevæget sig fra kysten. Betydningen af disse parametre på bølgenes fysik er stadigvæk ret dårligt undersøgt, og der er kun muligt at opsætte nogle meget tilnærmede relationer. Med udgangspunkt i relationen mellem bølgenes fasehastighed og deres længde, kan skrives,

$$\omega \sim \frac{g}{c_f} \sim \frac{g}{u_*} \quad (6-15)$$

I formel (6-15), er c_f bølgenes fasehastighed, og vi har antaget, at c_f er proportional med friktionshastigheden i luften - u_* . Denne antagelse er tilsyneladende en meget grov forenkling af virkeligheden, da som nævnt før, flere andre parametre har indflydelse på bølgenes form.

Grænselaget for momentum

Når (6-15) indsættes i (6-14), fås det første led i udtrykket (6-13) for parameteren l . Det andet led i (6-13) er tilføjet for at kunne beskrive tykkelsen af grænselaget for momentum i tilfælde af meget lave vindhastigheder (ren laminær strømning). Ifølge teorien (Hinze, 1959), er tykkelsen af et sådant grænselag givet af,

$$\lambda \sim \frac{v_w}{u_{*w}} \quad (6-16)$$

Proportionalitetskonstanterne i (6-13) er bestemt empirisk, og det skal understreges, at usikkerheden på deres bestemmelse er ret stor.

Transportmodstanden i vand

Det endelige udtryk for r_s , transportmodstanden i vand, kan nu skrives som,

$$r_s = \left[20 \sqrt{\frac{v_w u_*}{g}} + 0.3 \frac{v_w}{u_{*w}} \right] v_w^{-1} Sc_w^{1/2} Re_w^{-3/4} \quad (6-17)$$

hvor der er indført Schmidtallet, Sc_w , defineret som,

$$Sc_w = \frac{v_w}{D_w} \quad (6-18)$$

Det ses af formel (6-17), at modstanden r_s afhænger af stoffets molekylære diffusion i vand (via Schmidtallet Sc_w) og af friktionshastigheden u_* . Da vandets viskositet, v_w , afhænger noget af temperaturen, kommer det samme også til at gælde for r_s .

Afhængighed af den molekylære diffusion

Transportmodstandens afhængighed af den molekylære diffusion er blevet verificeret gennem en række eksperimenter (Holmen & Liss, 1984). Afhængigheden af u_* , og dermed af vindhastighed, er derimod ret usikker.

For at vurdere, hvor godt den foreslåede her formel (6-17) beskriver transportmodstanden i vand, har vi sammenlignet de beregnede resultater med data fra en række måleeksperimenter. Dette er vist i Figur 6.2.

Transporthastighed

Sammenligning er gennemført for den såkaldte transporthastighed, defineret som,

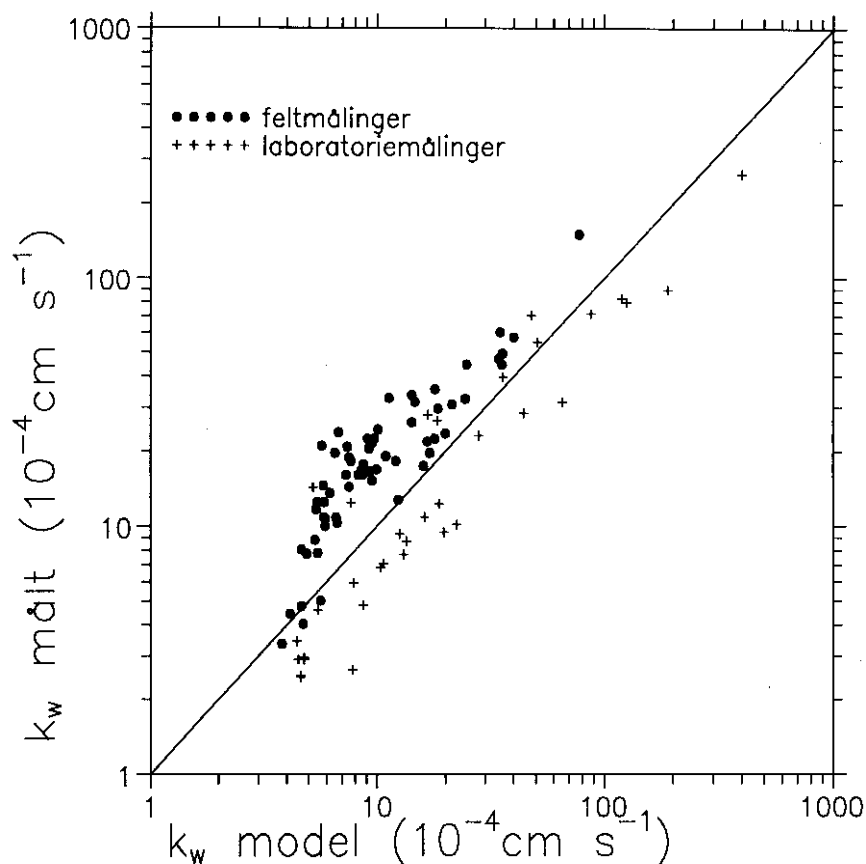
$$k_w = \frac{1}{r_s} \quad (6-19)$$

Sammenligning med målingerne

Målingerne omfatter både felt- og laboratorieeksperimenter. Feltmålingerne er gennemført over nogle søer med SF_6 -gas, som er blevet opløst i vand (Wanninkhof *et al.*, 1985; Watson *et al.*, 1991; Upstill *et al.*, 1990). Transporthastigheden i vand er bestemt ved at måle hvor hurtigt SF_6 transporteres fra vand til luften. Laboratiemålinger er gennemført i vandvindtunneler med forskellige gasser (Hoover & Berkshire, 1969; Merlivat & Memery, 1983; Deacon, 1977). Måleresultaterne, vist i Figur 6.2., er omregnet til transporthastigheden for CO_2 ved $20^\circ C$ ved hjælp af relationen,

$$\frac{k_w(\text{gas})}{k_w(CO_2)} = \frac{Sc_w^{1/2}(CO_2)}{Sc_w^{1/2}(\text{gas})} \quad (6-20)$$

De beregnede resultater svarer ligeledes til transport af CO_2 ved $20^\circ C$ ($Sc_w(CO_2) = 600$).

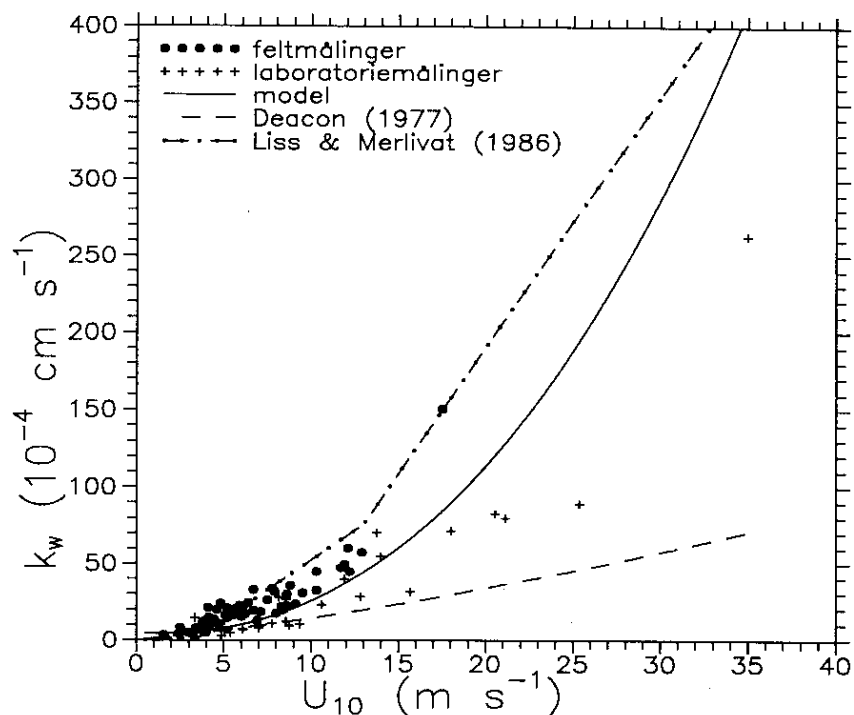


Figur 6.2. Sammenligning mellem målte og beregnede værdier af transporthastigheden i vand.

På trods af en ret stor spredning, kan der ses en klar sammenhæng mellem de målte og de beregnede resultater. Afvigelserne skyldes utvivlsomt forenklingerne i modellen, men også den eksperimentelle usikkerhed er stor.

Afhængigheden af vindhastigheden

Af speciel interesse i forbindelse med anvendelse af modellen til beregninger af deposition over vand er, hvorledes modellen gengiver afhængigheden af transporthastigheden af vindhastigheden. Denne afhængighed er vist i Figur 6.3., hvor både de målte og de beregnede resultater er vist som funktion af vindhastighed i 10 m's højde. Udover den her foreslåede model, er der ligeledes indtegnet beregningsresultater fra to andre modeller. Deacon's (1977) model er baseret på grænselagsteori for en glat overflade. Det ses, at den underestimerer de målte resultater væsentligt, specielt ved højere vindhastigheder. Dette kunne forventes, da vandoverfladen ved højere vindhastigheder ikke kan betragtes som en glat overflade. Den anden model er en empirisk model af Liss & Merlivat (1986). Det ses, at den giver en rimelig overenstemmelse med målingerne, dog med en tendens til at overvurdere transporthastigheden ved højere vindhastigheder. Liss & Merlivat's model bruges ofte i forbindelse med beregninger af emissionsfluxe over hav.



Figur 6.3. Afhængighed mellem transporthastigheden i vand og vindhastigheden i 10m's højde. De målte data, som i Figur 6.2. Kurverne viser resultaterne fra den her præsenterede model, og fra to andre modeller.

En vigtig ting at bemærke i forbindelse med relationen mellem transporthastigheden k_w og vindhastighed er, at denne relation er ulineær. Dette betyder, at udveksling af gasser mellem luft og vand tiltager kraftigt med tiltagende vindhastighed. Korte episoder med en høj vindhastighed bidrager, således, mere til denne udveksling end længere episoder med den samme middelværdi af vindhastigheden.

Modellen for udvekslingshastigheden mellem luft og vand, som er blevet præsenteret her, er baseret på nogle antagelser, for hvilke den teoretiske begrundelse er ret usikker. Modellen gengiver dog de vigtigste hovedtræk ved udveksling mellem luft og vand af kemisk inaktive gasser. Flere undersøgelser er nødvendige for at få et mere sikkert grundlag for teoretisk beskrivelse af udvekslingsprocesser, specielt gælder det forholdene ved høje vindhastigheder, hvor rollen af brydende bølger og havsprøjt er stadigvæk meget dårligt belyst.

6.2 Transport i vand af kemisk aktive gasser

I det forrige afsnit blev det vist, at transporten af kemisk inaktive stoffer i vand hovedsageligt afhænger af molekylær diffusion gennem et tynd overfladevandlag. Tykkelsen af dette lag er bestemt af den turbulente tilstand af vandoverfladen, og dermed af vekselvirkningen mellem vind og vand. Anderledes forholder det sig med stoffer, som er kemisk aktive i vand. Processerne kan være meget indviklede, og en række forenklinger er nødvendige for at få en overkommelig matematisk formulering. Vi følger

her proceduren foreslået af Bolin (1961), oprindeligt udviklet til beskrivelsen af udvekslingsprocesser mellem luft og vand af CO₂.

Kemiske processer

Som en meget kraftig forenkling, kan kemiske omdannelsesprocesser i vand skrives som,



eller i form af en differentiaalligning, som beskriver koncentrationernes ændringer med tiden:

$$\begin{aligned} \frac{dc}{dt} &= -R_1c + R_2c^* \\ \frac{dc^*}{dt} &= R_1c - R_2c^* \end{aligned} \quad (6-22)$$

Formlerne (6-21) og (6-22) beskriver en reversibel omdannelsesproces i vand, hvor stof c omdannes til stof c^* med en omdannelseshastighed R_1 (målt i s^{-1}), som igen kan omdannes til udgangsstoffet c med en omdannelseshastighed R_2 (målt ligeledes i s^{-1}). De nævnte omdannelsesprocesser kan være dissociation af gasser i vand eller kemiske reaktioner med andre stoffer i vand. Forenklingen består i, at disse processer sjældent kan beskrives med en så simpel formel som (6-22). Dissociationen foregår ofte i flere trin og involverer flere mellemprodukter. Kemiske reaktioner involverer ofte andre stoffer end udgangsstoffet og produktet. Berettigelsen af at bruge en så forenklet formulering ligger i, at multitrins-dissociationsprocesser alligevel ofte kan skrives som en effektiv ét-trinsproces, da et af trinene, som regel, dominerer over de andre (Bolin, 1960). Hvis koncentrationen af de andre stoffer, som er involveret i de kemiske processer, kun ændrer sig meget lidt på grund af de kemiske reaktioner, er det ligeledes berettiget at bruge den simple formulering. Under alle omstændigheder må man betragte omdannelseshastighederne R_1 og R_2 som effektive førsteordens reaktionskoefficienter, og deres værdi afhænger af en række faktorer, bl.a: vandets temperatur, koncentration af andre stoffer i vand og ikke mindst af vandets surhedsgrad (pH). En udførlig diskussion af disse problemer kan findes i Seinfeld (1986) eller i Asman & Jensen (1993).

Transportligningen

Hvis vi antager stationære tilstande, d.v.s. at udvekslingen af stoffer mellem luft og vand bliver kompenseret af de kemiske processer, kan transportligningen i vand skrives som:

$$\begin{aligned} D_w \frac{d^2c}{dz^2} - R_1c + R_2c^* &= 0 \\ D_w \frac{d^2c^*}{dz^2} + R_1c - R_2c^* &= 0 \end{aligned} \quad (6-23)$$

Grænsebetingelser

Her har vi udnyttet formlerne (2-1) og (2-19) til at beskrive den diffusive transport i vand, og hvor D_w er den molekylære diffusionskoefficient i vand. Ligningerne (6-23) kan løses for koncentrationerne c og c^* med følgende grænsebetingelser:

$$z = 0: \quad \begin{aligned} c &= c'_s \\ \frac{dc^*}{dz} &= 0 \end{aligned} \quad (6-24)$$

$$z = -d: \quad \begin{aligned} c &= c_o \\ c^* &= \frac{R_1}{R_2} c_o \end{aligned} \quad (6-25)$$

Den første betingelse i (6-24) siger, at koncentrationen af gassen ved vandoverfladen ($z=0$) er lige c'_s , som ifølge ligning (6-1) er i ligevægt med koncentrationen i luften over vandoverfladen. Den anden betingelse siger, at fluxen af reaktionsproduktet, c^* , er nul ved vandoverfladen. Dette er ensbetydende med, at der ikke finder nogen udveksling sted mellem vand og luft af reaktionsproduktet c^* .

Betingelserne i (6-25) gælder for afstanden $z=-d$ fra vandoverfladen, hvor d er tykkelsen af det molekylære diffusionslag, som diskuteret i det forrige afsnit. Her antages det, at udgangsstoffet og reaktionsproduktet er i kemisk ligevægt med hinanden, og at koncentrationen af den vandige opløsning af gassen er c_o .

Transportmodstanden i vand, r_s , beregnes ud fra relationen mellem den diffusive flux af gassen ved vandoverfladen og koncentrationsdifferencen over tykkelsen d af det molekylære diffusionslag.

$$F_c = -D_w \frac{dc}{dz}_{z=0} = -\frac{c'_s - c_o}{r_s} \quad (6-26)$$

Udtrykket for dc/dz fås fra løsningen af ligningerne (6-23) med grænsebetingelserne (6-24) og (6-25).

Det endelige udtryk

Det endelige udtryk for r_s er,

$$r_s = \frac{1}{1+K_c} \frac{\tanh(\beta d)}{\beta D_w} + \frac{d}{D_w} \frac{K_c}{1+K_c} \quad (6-27)$$

hvor,

$$\beta = \sqrt{\frac{R_1(1+K_c)}{D_w}} \quad (6-28)$$

og

$$K_c = \frac{R_2}{R_1} \quad (6-29)$$

er den såkaldte ligevægtskoefficient for reaktionen (6-21).

Den hyperbolske tangens, $\tanh(\beta d)$, er defineret som:

$$\tanh(\beta d) = \frac{e^{\beta d} - e^{-\beta d}}{e^{\beta d} + e^{-\beta d}} \quad (6-30)$$

Langsomtreagerende gasser

Betydningen af de kemiske reaktioner i vand for værdien af transportmodstanden r_s kan undersøges ved at evaluere formlen (6-27). Det ses, at hvis reaktionerne i vand er meget langsomme, d.v.s. når R_1 er meget lille, fås det samme udtryk for r_s , som i tilfælde af kemisk inaktive gasser (formel (6-6)). Det samme er tilfælde når ligevægtskoefficienten K_c er meget stor. Den kemiske ligevægt indstilles øjeblikkeligt og stoftransporten bestemmes udelukkende af den molekylære diffusion.

Hurtigtreagerende gasser

Forholdene er anderledes i tilfælde af stoffer, som undergår hurtige kemiske reaktioner i vand, d.v.s. når R_1 er stor og ligevægtskoefficienten K_c er relativt lille. Gradienten af gassen i vand bliver bestemt af den kemiske omdannelse, og modstanden bliver praktisk talt uafhængig af tykkelsen af det molekylære diffusionslag, og dermed også uafhængig af vindhastigheden. Som et grænsetilfælde (d.v.s. for meget hurtige kemiske reaktioner) fås:

$$r_s = \frac{1}{\sqrt{R_1 D_w}} \quad (6-31)$$

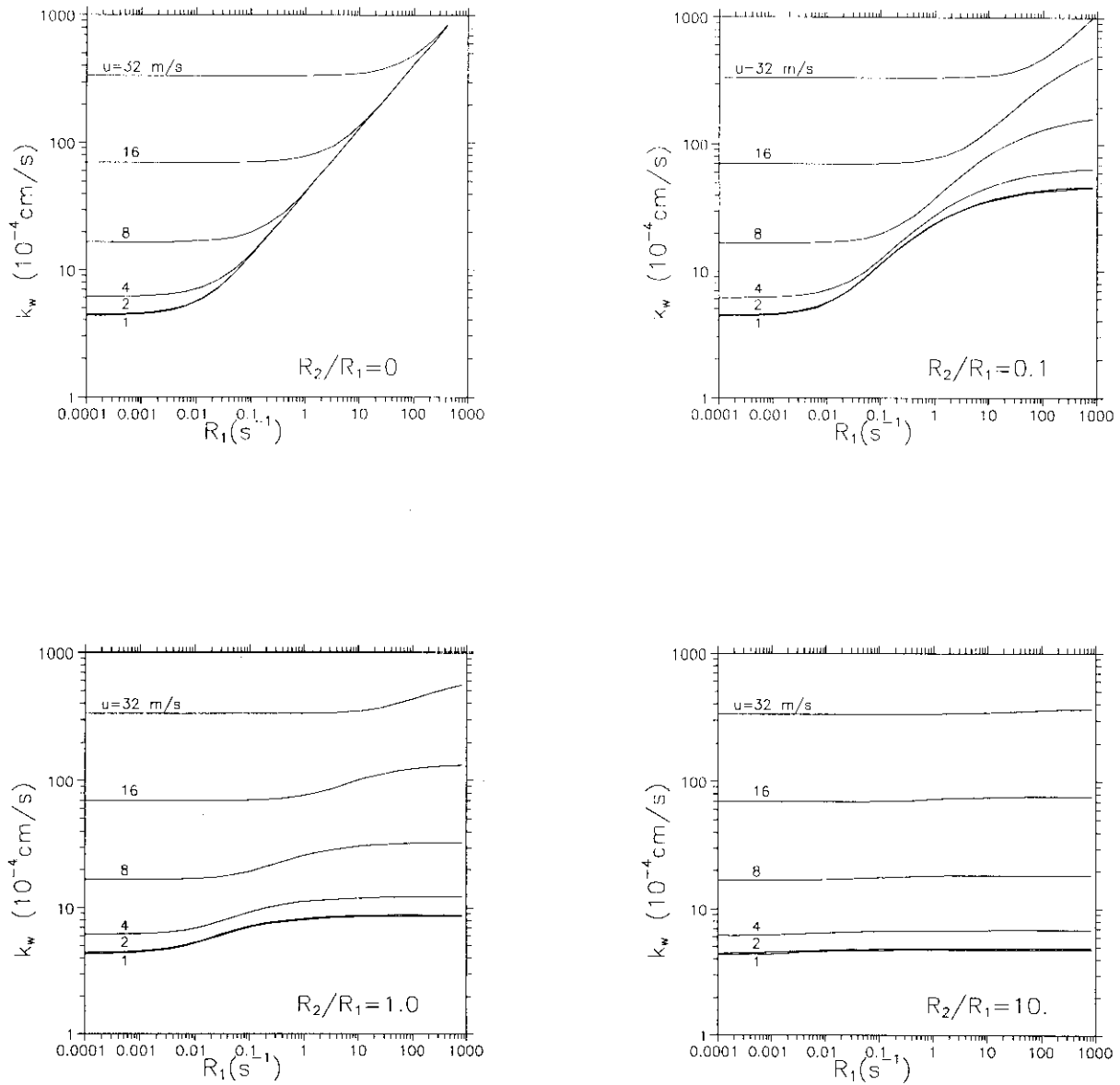
Udtrykket (6-31) forventes at gælde for gasser, som reagerer meget hurtigt og irreversibelt i vand ($R_2=0$). Eksemplet på en sådan gas er ozon (O_3) (Garland *et al.*, 1980).

Reversible reaktioner

Hvis ligevægtskoefficienten ikke er nul, d.v.s. reaktionen er reversibel, bliver den mindste værdi, som r_s kan have,

$$r_s = \frac{d}{D_w} \frac{K_c}{1+K_c} \quad (6-32)$$

Det ses fra (6-32), at den mindste værdi af r_s svarer til værdien af transportmodstanden for inaktive gasser (formel (6-6)) ganget med en faktor $K_c/(1+K_c)$. Denne faktor er altid mindre end én.



Figur 6.4. Transporthastigheden i vand som funktion af førsteordens reaktionskoefficient R_1 og vindhastigheden i 10m's højde for forskellige værdier af $K_c=R_2/R_1$.

De omtalte relationer er illustreret i Figur 6.4. Her er transporthastigheden k_w , defineret i (6-19), afbildet som funktion af reaktionshastigheden R_1 og vindhastigheden i 10m's højde for forskellige værdier af ligevægtskoefficienten K_c . Problemerne forbundet med at bruge formel (6-27) til at be-

stemme transportmodstanden i vand for kemisk aktive gasser består bl.a i, at de relevante reaktionshastigheder er kendt dårligt. I mangel på nøjagtigere værdier må man bruge nogle grove estimater, som tillader bestemmelsen af størrelsesordenen på r_s . Ofte har man bedre kendskab til værdier af ligevægtskoefficienten K_e end til værdierne af reaktionskoefficienterne R_1 og R_2 , hver for sig (se f.eks. Seinfeld, 1986; Asman & Jensen, 1993). For hurtigt reagerende gasser vil denne information ofte være tilstrækkeligt til at bestemme den meget vigtige afhængighed mellem r_s og vindhastigheden.

6.3 Beregninger af depositionshastigheder for gasser over vand

Med udgangspunkt i den teori, som er skitseret i de foregående afsnit kan vi nu beregne depositionshastigheder for gasser over vandoverflader. I Tabel 6.1 er vist de beregnede depositionshastigheder for alle de gasformige komponenter, som indgår i transportmodellen (se Hertel *et al.*, 1993). I tabellen vises depositionshastigheder beregnet for tre værdier af vindhastigheden i 10m's højde: $U_{10} = 5, 10$ og 20 m s^{-1} . Alle depositionshastigheder er beregnet for en referencehøjde på 2 m. De nødvendige kemiske og fysiske parametre, som bruges i beregninger er præsenteret i kapitel 4.

For at illustrere betydningen af de forskellige modstande for depositionshastigheden over vand, vises her også, for nogle udvalgte gasformige komponenter, hvordan modstanden i luften, modstanden i vand og den samlede modstand afhænger af vindhastigheden.

Kvælstofdioxid

I Figur 6.5. er vist resultaterne for kvælstofdioxid (NO_2). NO_2 er et eksempel på en gas, som er dårligt opløselig i vand. Modstanden i vand er betydeligt større end modstanden i luften og den samlede modstand er derfor næsten lig modstanden i vand, der dog afhænger af vindhastighed.

Ozon

I Figur 6.6. er vist resultaterne for ozon (O_3). Ozon er også tungt opløselig i vand, men i modsætning til NO_2 , undergår den hurtige, irreversible reaktioner i havvand (Garland *et al.*, 1980) og disse reaktioner er bestemmende for transportmodstanden i vand, og som derfor er næsten uafhængig af vindhastigheden (se formel (6-31)). Den samlede modstand er næsten lig med modstanden i vand, dog ikke ved meget lave vindhastigheder. Ved disse lave vindhastigheder er det modstanden i luften, som er dominerende.

Ammoniak

Resultaterne for ammoniak (NH_3) er vist i Figur 6.7. Ammoniak er et eksempel på en gas, som er meget godt opløselig i vand. Modstanden i vand er derfor meget lille og den samlede modstand er bestemt af modstanden i luften.

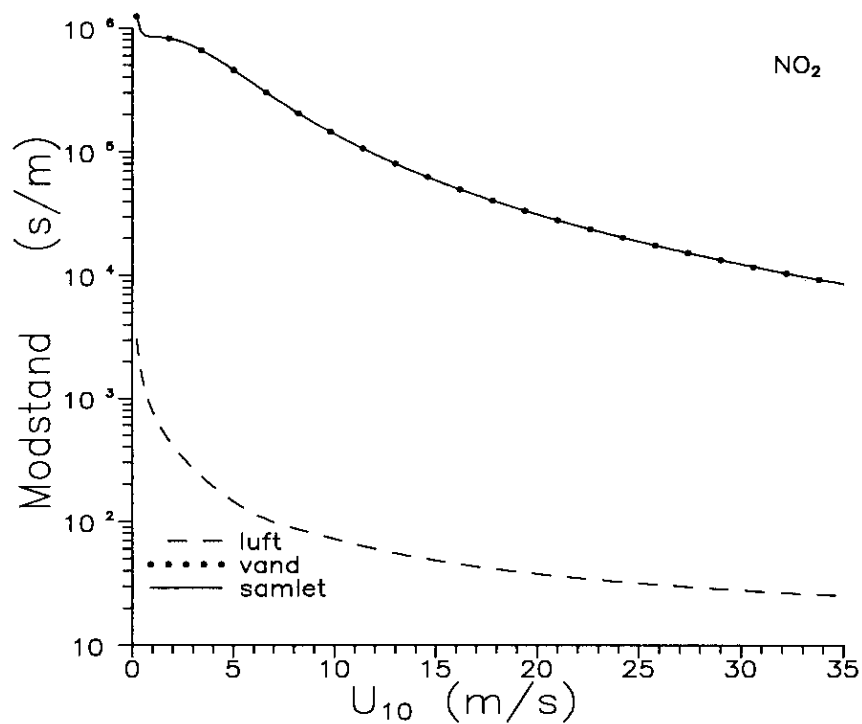
PAN

Det sidste eksempel (Figur 6.8.) er for peroxyacylnitrat (PAN). I tilfælde af PAN, er modstandene i luften og i vand sammenlignelige og begge bidrager ligeligt til den samlede modstand.

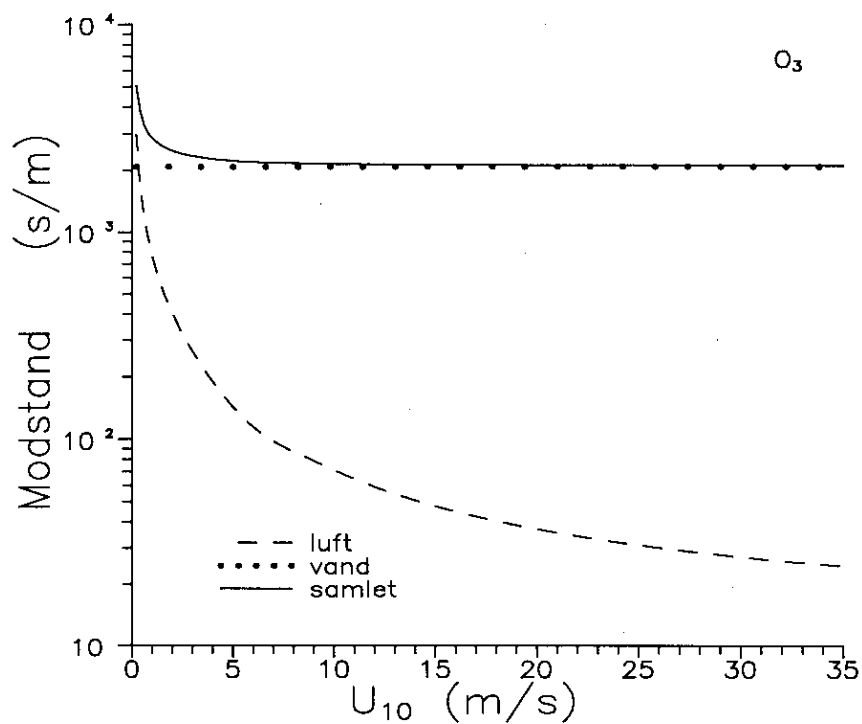
Tabel 6.1. Beregnede depositionshastigheder for gasser over vand for tre værdier af vindhastigheden i 10m's højde. Referencehøjde er 2m.

Gas ¹⁾	v_d (mm s ⁻¹) $u_{10} = 5$ m s ⁻¹	v_d (mm s ⁻¹) $u_{10} = 10$ m s ⁻¹	v_d (mm s ⁻¹) $u_{10} = 20$ m s ⁻¹
NO	$3,5 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$
NO ₂	$2,2 \times 10^{-3}$	$7,1 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-2}$
O ₃	$4,5 \times 10^{-1}$	$4,6 \times 10^{-1}$	$4,7 \times 10^{-1}$
OH	7,8	15,4	31,2
HO ₂	7,2	14,4	28
HCHO	5,9	9,9	15,8
ALD	1,6	4,5	13,6
C ₂ O ₃	1,1	3,1	10,4
PAN	1,0	3,1	10,1
NH ₃	7,6	15,1	30,3
O(³ P)	7,8	15,5	31,5
SO ₂	6,6	13,5	25,3
NO ₃	6,6	13,4	25,2
N ₂ O ₅	6,1	12,5	22,8
HNO ₃	6,4	13,0	24,1
CO	$1,7 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-3}$
HNO ₂	6,9	13,9	26,4
H ₂ O ₂	7,2	14,4	28,1
HNO ₄	6,4	13,0	24,1
MGLY	$1,4 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-1}$
PAR	$1,4 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-2}$
OLE	$1,4 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-2}$
ETH	$6,9 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$
TOL	$9,3 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$
PHEN	$1,4 \times 10^{-1}$	$4,5 \times 10^{-1}$	1,9
PHO	$1,4 \times 10^{-1}$	$4,5 \times 10^{-1}$	1,9
ONIT	$2,7 \times 10^{-1}$	$8,6 \times 10^{-1}$	3,5
XYL	$2,9 \times 10^{-2}$	$9,3 \times 10^{-2}$	$4,1 \times 10^{-1}$
ISOP	$1,4 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-2}$

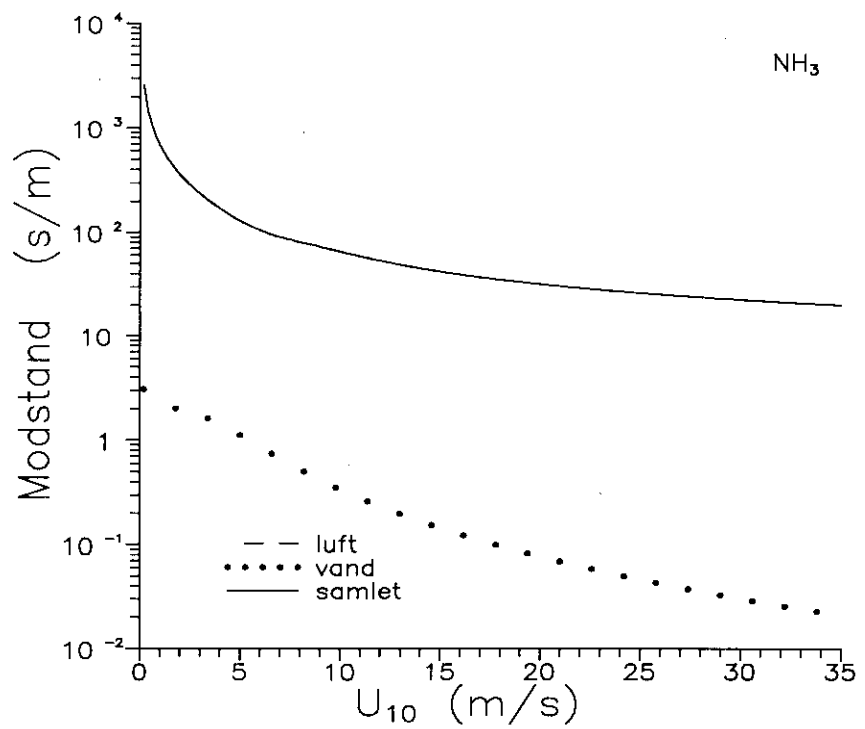
¹⁾ De kemiske symboler for gasser er som i Bilag 1.



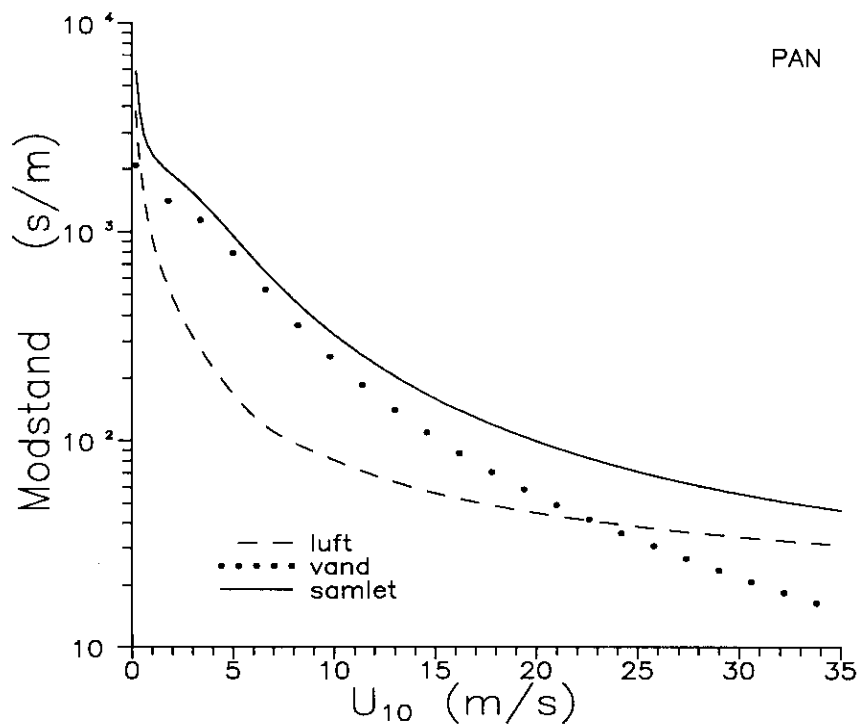
Figur 6.5. Vindhastighedsafhængighed af transportmodstandene for NO₂. Den samlede modstand er praktisk ens med modstanden i vand.



Figur 6.6. Vindhastighedsafhængighed af transportmodstandene for O₃. Den samlede modstand er næsten uafhængig af vindhastigheden og er bestemt af modstanden i vand.



Figur 6.7. Vindhastighedsafhængighed af transportmodstandene for NH₃. Den samlede modstand er praktisk ens med modstanden i luften.



Figur 6.8. Vindhastighedsafhængighed af transportmodstandene for PAN. Modstanden i luften og modstanden i vand bidrager ligeligt til den samlede modstand.

7. Tørdeposition af gasser på land

Forskellen mellem land og vand

Tørdeposition til landoverflader er bl.a. afhængig af meteorologiske forhold. Transporten fra luften til overflade-grænselaget beskrives på en ens måde for land- og vandflader ved hjælp af den aerodynamiske modstand (ligning 3-6). Da ruheden over land er større end over vand (se kapitel 5), vil turbulensen over land være større end over vand. Dette bevirker, at den aerodynamiske modstand over land generelt set vil være mindre end over vand. Beskrivelse af overflade-grænselagsmodstanden for vegetation er forskellig fra den for vand og er givet for græs og skov med høje træer i (5-14) og (5-15). Det er dog især overflademodstanden som kan være forskellig fra land til vand.

Landoverfladen består af forskellige typer overflader: f.eks. vegetation, bebygget område o.s.v.. I nordvest Europa består det meste af overfladen af vegetation. Af denne grund behandles specifikke processer for tørdeposition af gasser til vegetation først. Derefter behandles nogle aspekter af tørdeposition, som er af betydning for tørdeposition af gasser til alle overflader. I det sidste afsnit gøres rede for hvordan den behandlede information indgår i modeller for tørdeposition.

7.1 Tørdeposition af gasser til vegetation

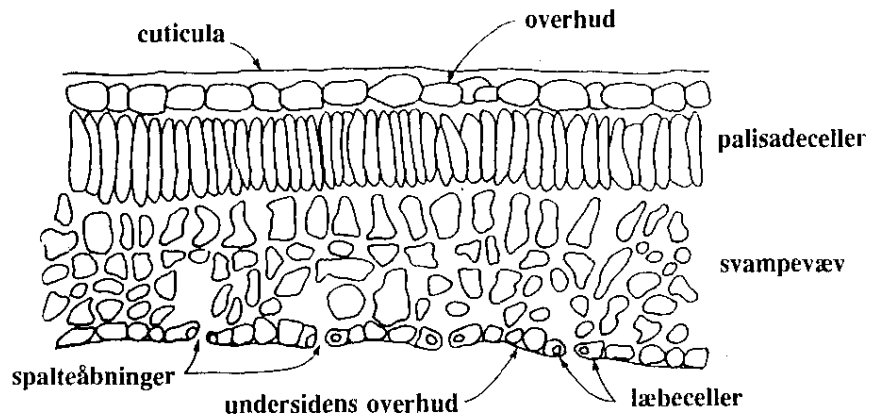
Optagelse i planteoverfladen

Vegetationen består af forskellige overflader: blade, nåle, kviste, bark, som alle optager luftbårne stoffer med forskellige hastigheder. Det er især deposition på blade og nåle, som er vigtig, fordi for mange gasser sker størstedelen af optagelsen gennem bladene. Figur 7.1. viser et tværsnit af et blad. Generelt set foregår optagelse af gasser i planter ved transport igennem spalteåbningerne (Baldochi, 1991). Partikler transporteres ikke igennem spalteåbningerne, men afsættes kun på bladets ydre dele, formodentligt nok fordi diffusiviteten af partikler er meget mindre end for gasser (se kapitel 8). For nogle, meget reaktive gasser, såsom HNO_3 , spiller også optagelsen i et vokslag på overhuden (cuticula) en rolle. Også nåle har spalteåbninger, hvorigennem gasser transporteres. Optagelse af stoffer på kviste og bark er generelt set ikke vigtig, men kan dog alligevel være relativ vigtig om vinteren i løvskove, når bladene er faldet af. Men da er den biologiske aktivitet ringe, hvorfor også tørdepositionen er ringe.

Transport igennem spalteåbningerne

Transporten igennem spalteåbningerne bestemmer for mange gasser tørdepositionshastigheden til vegetationen. Denne transport er naturligvis afhængig af om spalteåbningerne er åbne eller lukkede. Derfor er det vigtigt, at belyse hvilke faktorer har indflydelse på transporthastigheden. Grace (1983) nævner følgende faktorer:

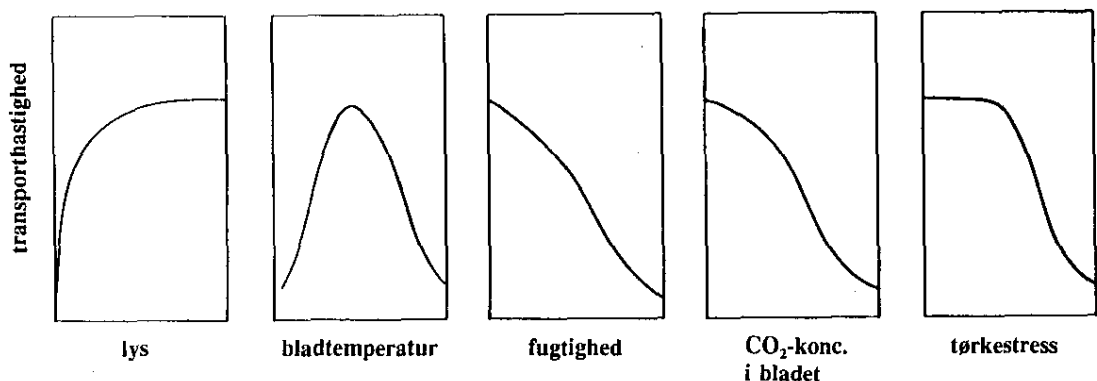
- a. Lysintensitet (fra især blåt lys)
- b. Bladenes vandpotentiale
- c. Temperatur
- d. Relativ fugtighed
- e. Luftens kuldioxidindhold (CO_2)
- f. Bladenes alder eller tidspunkt i sæsonen



Figur 7.1. Tværsnit af et blad.

Desuden kan spalteåbninger reagere på luftforurening, f.eks. på høje koncentrationer af O_3 og SO_2 (Grace, 1983).

Figur 7.2 viser, hvordan transporten igennem spalteåbninger afhænger af de forskellige faktorer (Grace, 1983). Nogle vigtige faktorer uddybes nedenfor.



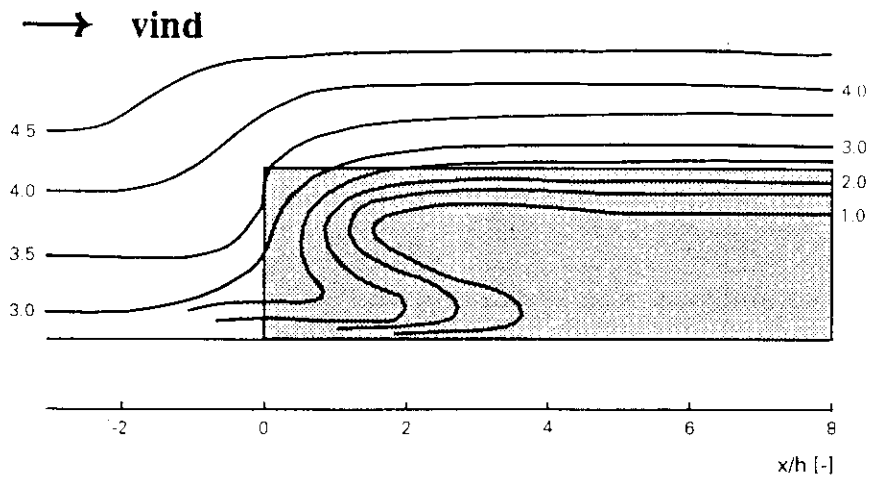
Figur 7.2. Transporthastighed igennem spalteåbninger som funktion af forskellige faktorer.

Lysintensitet og døgnvariation i tørdeposition

I bladene opbygges organiske stoffer ved sollys (fotosyntese) ud fra CO_2 og vand. CO_2 optages fra luften og spalteåbningerne regulerer optagelse af CO_2 og fordampning af vand (Jarvis & Morrison, 1991). Om natten foregår der ingen fotosyntese, og derfor vil spalteåbningerne være lukkede, hvilket betyder, at andre gasser end CO_2 heller ikke optages om natten. Døgnvariationen i optagelsen igennem spalteåbningerne bevirker, at tørdeposition på vegetation for de gasser, for hvilke optagelsen er den vigtigste depositionsmechanisme, vil vise en lignende døgnvariation.

På et træ er de nederste blade i skyggen af de øverste. Selvom der finder en vis tilpasning af bladene til lysintensiteten sted, vil blade i forskellig højde på et træ alligevel vise forskellige transporthastigheder igennem spalteåbningerne. Det betyder, at det ikke uden videre er muligt at måle optagelsen i et blad pr. m^2 bladareal og derfra beregne tørdeposition på et træ ved at multiplicere med træets totale bladareal.

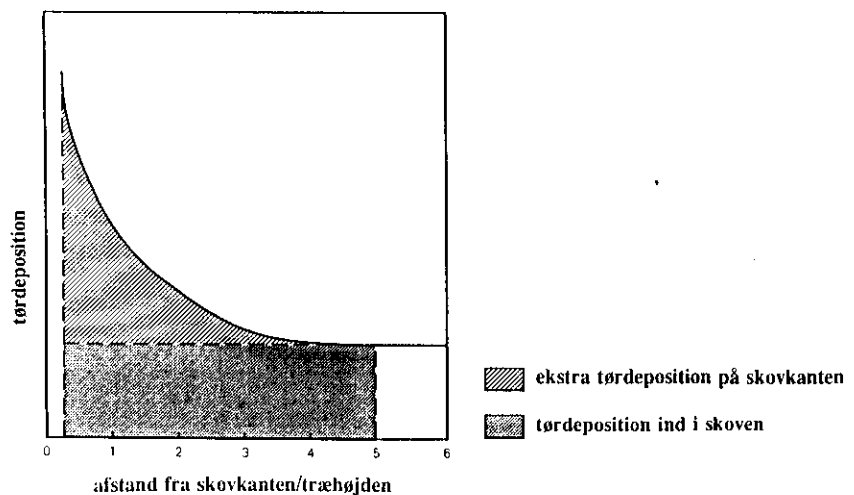
<i>Vand</i>	Hvis planter mangler vand, forsøger de at undgå udtørring ved at lukke spalteåbningerne, også om dagen. Det betyder, at planter som mangler vand heller ikke vil optage gasser om dagen. Det er derfor vigtigt at have kendskab til planternes vandbalance når tørdepositionsmålinger fortolkes. Coe & Callagher (1992) f.eks. målte en meget lav tørdepositions-hastighed af NO ₂ på lyng. Nærmere undersøgelse viste, at lyngen var meget udtørret, hvilket bevirkede, at spalteåbningerne var lukkede, og at resultaterne derfor ikke var repræsentative for lyng generelt.
<i>Temperatur</i>	Optagelseshastigheden igennem spalteåbningerne afhænger også af bladenes temperatur. Optagelseshastigheden er størst ved den såkaldte optimale temperatur, som ligger mellem ca. 20 og 30°C, og ved ekstreme temperaturer (lavere end 5°C eller højere end 45°C) er optagelseshastigheden minimal. Den optimale temperatur er forskellig for forskellige plantearter. Denne temperaturafhængighed forårsages af temperaturafhængigheden af enzymernes aktivitet og vanddamptrykket.
<i>Gassens diffusivitet</i>	Optagelse af gasser igennem spalteåbningerne foregår ved molekylær diffusion og er således afhængig af gassens diffusivitet. Da diffusiviteten aftager ved voksende molekylmasse (se kapitel 4), vil optagelseshastigheden være større for mindre molekyler end for store.
<i>Sæsonvariation</i>	Optagelseshastigheden igennem spalteåbningerne afhænger af bladenes alder, fotosynteseaktiviteten og af bladtemperaturen og vil derfor variere over sæsonen. Om vinteren vil der ikke være blade på træerne, og derfor vil tørdepositions-hastigheden for en løvskov være meget lavere om vinteren end om sommeren. P.g.a. den ringere biologiske aktivitet på en nåleskov vil tørdepositions-hastigheden af de gasser, som optages igennem spalteåbningerne også være ringere om vinteren end om sommeren.
<i>Luftstrømning i skove</i>	Draaijers (1993) giver en oversigt over luftstrømningen i skove og ved skovkanter. Alle skove har kanter og luften kommer ved kanterne delvist ind i skoven, men den største del bliver presset op og bevæger sig over skoven (figur 7.3). I selve skoven aftager vindhastigheden først fra kronetaget af og nedefter. Men den tiltager igen når man kommer ned, hvor der kun er stammer. Helt ned, tæt ved jorden, aftager den igen. Der er altså i skoven i en vis højde et maksimum i vindhastigheden. Den kan endnu detekteres på ca. 6-10 gange træernes højde fra kanten af. I og med at vindhastigheden i skoven er betydelig lavere end over skoven er turbulensen det også. Dette betyder, at transporten af stoffer i luften til blade og nåle i skoven foregår langsommere end helt øverst i kronetaget.



Figur 7.3. Luftstrømning i en skov.

Tørdeposition som funktion af højden

Desuden er koncentrationen i luften lavere i selve kronen p.g.a. tørdepositionen i den øverste del af kronetaget. Dash (1987) målte luftkoncentrationer og depositioner lige over kronetaget og i kronetaget (for HNO_3 , SO_2 , NO_2 og aerosoler). Koncentrationerne i kronetaget var ca. 5-30% lavere end over kronetaget. Og tørdeposition af partikler kunne være op til en faktor 5 højere på den øverste del af kronetaget end indeni.



Figur 7.4. Tørdeposition ved skovkanten.

Skovkanter

P.g.a. den højde- og ruhedsovergang eksisterer der ekstra turbulens ved skovkanterne, som giver udslag i forhøjet tørdeposition ved kanterne indtil ca. 5 gange træhøjden fra skovkanten (Figur 7.4). Også når der senere i skoven, f.eks. er en lysning med igen en skovkant, får man igen forhøjet turbulens og tørdeposition. I skovkanten er det mere lyst end dybere i skoven. Dette betyder en højere optagelseshastighed igennem spalteåbningerne. Men større turbulens og udveksling igennem spalteåbningerne ved skovkanten betyder også en større fordampning (af vand). Dette betyder, at spalteåbningerne i skovkanten vil lukke p.g.a. mangel af vand før spalteåbninger dybere ind i skoven. I dette tilfælde vil der også være

en forringelse af optagelse af gasser igennem spalteåbningerne.

Forøgelse af tørdeposition

I skovkanten er tørdepositionen for $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ ($=\text{SO}_x$), $\text{NO}_x/\text{HNO}_3/\text{NO}_3$ ($=\text{NO}_y$) og $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ($=\text{NH}_x$) ca. dobbelt så stor end langt væk fra skovkanten. For større aerosoler, som Na^+ , Cl^- og Mg^{2+} er forskellen en faktor 5 (Draaijers, 1993). Det estimeres, at tørdepositionen af SO_x , NO_y og NH_x til et landskab bliver ca. 5-10% højere, hvis den forhøjede tørdeposition på skovkanter tages i betragtning. For Na^+ , Cl^- og Mg^{2+} , som stammer fra partikler, er tallet 20-25%.

7.2 Andre forhold der påvirker tørdepositionen

Nedenfor behandles forhold, som påvirker tørdeposition på landoverflader generelt, og ikke udelukkende er vigtige for vegetation.

Overfladens indflydelse

Overflademodstanden r_c på land er forskellig fra overflademodstanden r_c for vand. Overflademodstanden er forskellig for forskellige typer af overflader på land. Den aftager med gassens vandopløselighed, fordi der i eller på landoverflader ofte findes vand. Desuden aftager den med gassens reaktivitet.

Vandlag

P.g.a. dug og regn kan en overflade blive fugtig og bevirke, at der er et vandlag, hvor gasser kan opløses i. For nogle rimeligt opløselige gasser som f.eks. SO_2 kan det betyde, at tørdepositionshastigheden derved øges. Optagelsen af SO_2 kan eventuelt yderligere øges i vandlaget ved at den basiske gas NH_3 opløses og reagere med det syredannede SO_2 . Herved aftager den opløste SO_2 -koncentration, og vandlaget kan yderligere optage SO_2 . For O_3 , som er tungopløselig, bevirker et vandlag en forringelse af optagelsehastigheden (se kapitel 10).

Fugtighed

En øget fugtighed i f.eks. jord, sten o.s.v. kan evt. også øge tørdepositionen af gasser. I det tilfælde drejer det sig ikke direkte om et vandlag over hele overfladen.

Overfladens pH

Overfladens surhedsgrad (pH) kan også have indflydelse på tørdepositionen af syre- eller basedannede gasser. Tørdepositionshastigheden for den syredannede gas SO_2 til jord vil derfor f.eks. aftage med pH, mens det omvendte er tilfældet for en basedannende gas som NH_3 . Det er godt at have kendskab til jordens pH, selvom man undersøger tørdepositionen af en gas til vegetation, som vokser på jorden. Det kan nemlig vel være, at det ikke er udelukkende vegetationen, som bestemmer tørdepositionshastigheden, men også jorden. Ved mange typer af målinger af tørdeposition kan der ikke skelnes mellem deposition til vegetation og deposition til den underliggende jord, hvilket gør det svært at fortolke målinger af tørdeposition. Desuden bevirker det, at der er vanskelig at aflede separate modstande for transport til f.eks. cuticula, igennem spalteåbninger, til jorden o.s.v.

Sne og is

Om vinteren kan overfladen blive dækket af sne (på land) eller is (på vand). Desuden kan fugtighed i jorden også fryse til. Derved får overfladerne andre egenskaber som bevirker, at tørdepositionshastigheden ofte bliver mindre.

Nogle gasser, såsom kvælstofmonoxid (NO) og ammoniak (NH₃) befinder sig ikke kun i luften, men også i visse overflader (se kapitel 10). Udvekslingen af disse gasser afhænger af transporthastigheden til overfladen og af koncentrationsforskellen mellem stoffet i luften og i overfladen. Hvis koncentrationen i overfladen er meget stor, kan der transporteres gas fra overfladen til luften, i stedet for fra luften til overfladen. Dette forhold gør det mere besværligt at fortolke tørdepositions målinger (se kapitel 9).

7.3 Modeller for tørdeposition til land

Biologiske processer har en stor indflydelse på overflademodstanden for vegetation og dermed på overflademodstanden for land. Det til forskel for overflademodstanden for vand, der mest bestemmes af fysiske og kemiske egenskaber i vand. At tørdepositionen på land ofte afhænger af biologiske processer, som påvirkes af mange faktorer, som er meget forskellige for forskellige vegetationstyper, bevirker, at det er svært at udvikle modeller for tørdeposition til land. Ofte bygger modeller for tørdeposition til land mere på udendørsmålinger end på generelt kendskab til stoffernes fysiske og kemiske egenskaber. De mange forskellige faktorer som spiller en rolle ved tørdeposition til vegetation og som ikke kendes godt for de enkelte vegetationstyper, gør det svært at parametrisere tørdeposition til land. I dette afsnit behandles modeller for tørdeposition til landoverflader.

Big leaf model

Den mest enkle model for tørdeposition over land er "big leaf" modellen. Navnet "big leaf" bruges, fordi tørdepositionen på en indviklet overflade beskrives på samme måde som tørdeposition på et enkelt blad. Tørdepositionshastigheden v_d (m s⁻¹) i denne model er en funktion af forskellige modstande på samme måde som tørdepositions hastigheden for vandoverflader (se kapitel 6):

$$v_d = \frac{1}{r_a + r_b + r_c} \quad (7-1)$$

Hvor:

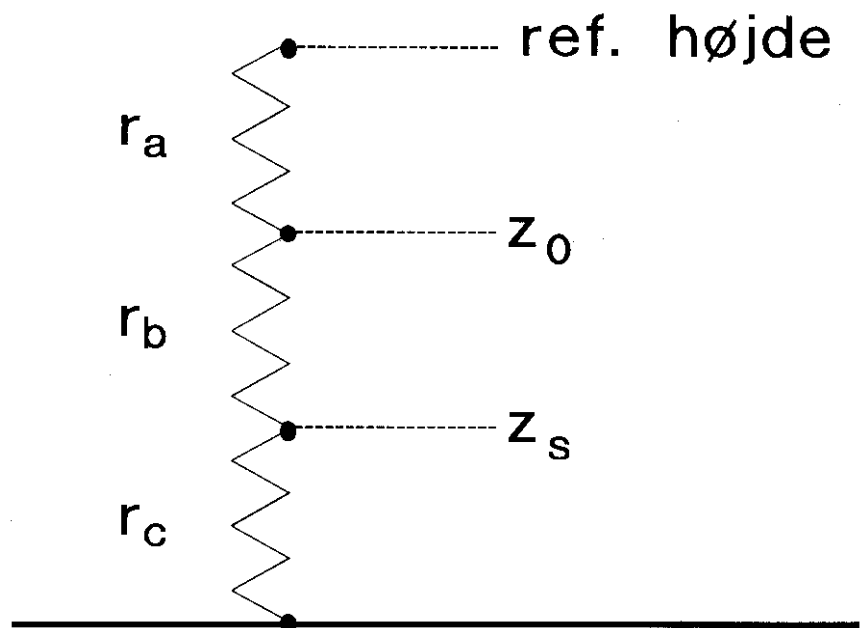
$$\begin{aligned} r_a &= \text{aerodynamiske modstand (s m}^{-1}\text{)} \\ r_b &= \text{overflade-grænselagsmodstand (s m}^{-1}\text{)} \\ r_c &= \text{overflademodstand (s m}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

Det skal bemærkes, at r_b for lav vegetation (græs) er forskellig fra den for høj vegetation (skove). Ved hjælp af (5-14, 5-15 og 3-7) afledes for gasser med Schmidt-tal på ca. 1:

$$r_b = 5,8/u_* \quad (\text{græs}) \quad (7-2)$$

$$r_b = 3,0/u_* \quad (\text{skov}) \quad (7-3)$$

Figur 7.5 viser opbygningen "big leaf" modellen, hvor fluxen er afhængig af tre modstande som står i serie.



Figur 7.5. "Big leaf" model.

Tørdeposition af gasser

På basis af deres egenskaber og deraf følgende tørdepositions-hastighed, kan gasser deles op i to grupper: let- og tungtopløselige gasser. Nedenfor behandles begge grupper og især forskellen mellem dem.

- a. Letopløselige, reaktive gasser. Eksempler på letopløselige og reaktive gasser er HNO_3 , NH_3 , HCl , HF og formodentlig også H_2O_2 . Disse gasser vil hæfte sig på alle overflader og derfor er r_c meget lille. Dette bevirker, at det hovedsageligt er de meteorologiske forhold og dermed r_a og r_b , som bestemmer disse stoffers tørdepositions-hastighed. Det betyder også, at man ved at måle de meteorologiske forhold, hvorfra r_a og r_b kan afledes, kan få et godt estimat af tørdepositions-hastigheden. For at beregne fluxen kan man nøjes med at måle koncentrationen i én højde og multiplicere den med tørdepositions-hastigheden for det pågældene tidspunkt.

Døgnvariation

Døgnvariationen i tørdepositions-hastigheden bestemmes udelukkende af atmosfærisk turbulens og stabilitet.

Sæsonvariation

Sæsonsvariationen i de meteorologiske forhold og overflademodstanden bestemmer årtidsvariationen i tørdepositions-hastigheden.

Tungtopløselige gasser

- b. Mindre opløselige, mindre reaktive gasser f.eks. SO_2 , NO_2 , men også CO_2 og O_2 . Her vil det hovedsageligt være optagelseshastigheden i overfladen (og dermed r_c) som bestemmer tørdepositions-hastigheden. For vegetation betyder det, at optagelseshastigheden igennem spalteåbninger bestemmer tørdepositions-hastigheden. Hvis r_c er meget større end de andre modstande, kan man faktisk nøjes med at måle optagelseshastigheden i planten. Turbulensforholdene spiller i dette tilfælde ikke nogen rolle af betydning, men meteorologiske forhold (sollys, temperatur samt evt. vand på overfladen) har indflydelse på optagelse af stofferne, fordi transporten igennem spalteåbningerne påvirkes af dem.

Døgnvariation

Tørdepositions-hastigheden på vegetation vil vise en døgnvariation p.g.a. åbning af spalteåbningerne. Om natten finder der ikke nogen transport sted igennem spalteåbningerne, men kun deposition på planternes ydre overflader. Tørdepositions-hastigheden vil af denne grund vise en betydelig døgnvariation. Den kan være betydelig større end for letopløselige gasser.

Sæsonvariation

Tørdepositions-hastigheden på vegetationen vil vise en betydelig sæsonvariation, fordi optagelseshastigheden afhænger af sollys og temperatur. Den vil være betydelig lavere om vinteren end om sommeren, så tørdepositions-hastigheden på f.eks. løvskove vil selvfølgelig være betydelig lavere om vinteren, fordi der ikke er blade på træerne.

Partikler

Tørdeposition af partikler kan ligledes beskrives med "big leaf" modellen. Men for partikler er det oftest overflade-grænselagsmodstanden, som er størst og derfor bestemmer tørdepositions-hastigheden (se kapitel 8).

Andre modeller for tørdeposition

"Big leaf" modellen kan udbygges. Transporten til vegetation kan beskrives ved hjælp af flere modstande, f.eks. for transport igennem spalteåbninger, for transport til cuticula, for transport til jordbunden o.s.v. (Fowler, 1985). Problemet er ikke at udvikle en kompliceret model for tørdeposition, men mere at få kendskab til værdier af de forskellige modstande, som skal benyttes i sådan en model.

Wesley (1988, 1989) og Wesely & Lesht (1989) kombinerede en lignende modstandsmodel med information om gassernes vandopløselighed, diffusivitet i luften, reaktivitet og afhængighed af sollys til at beskrive tørdeposition til forskellige landoverflader. Men også her gælder, ligesom ved Fowler (1985), at det er en interessant fremgangsmåde, men at grundlæggende information om mange parametre mangler og derfor skal skønnes.

Selvom Wesely's metode er meget attraktiv har vi valgt at bruge "big leaf" modellen i den atmosfæriske transportmodel ACDEP. Dette begrundet i mangel på den nødvendige information for mange stoffer og landoverflader. Desuden var det i forbindelse med Hav90-projektet ikke nødvendigt at beregne tørdeposition til de enkelte landoverflader, men udelukkende at modellere det gennemsnitlige tab p.g.a. tørdeposition over land godt, således at der fås et realistisk skøn af den mængde stof, der kan nå havet.

8. Tørdeposition af partikler til land og hav

I dette kapitel behandles tørdeposition af partikler til land og til havet. I afsnit 8.1 og afsnit 8.2 behandles generel information om partikler og de fysiske og kemiske forhold, som har betydning for tørdeposition til land og til havet. I afsnit 8.2 behandles tørdeposition af partikler generelt, mens tørdeposition af partikler til land og hav behandles i henholdsvis afsnit 8.3 og 8.4. For yderligere information om partikler henvises til Hinds (1982), Hidy (1984) og Götz *et al.* (1991). Generel information om tørdeposition af partikler findes i Sehmel (1980), Davidson & Wu (1990) og Ruijgrok *et al.* (1992). Et andet navn for en luftbåren partikel er aerosol.

8.1 Generelle aspekter ved partikler

Af de generelle kemiske og fysiske aspekter ved partikler beskrives her faktorer, der har indflydelse på tørdepositions-hastighed, oprindelse og størrelsesfordeling af partikler, massemedian diameter defineres, partiklernes sammensætning samt luftfugtighedens indflydelse.

Vigtige egenskaber for tørdeposition

Tørdepositions-hastigheden af partikler bestemmes hovedsagelig af partiklernes størrelse, overfladens beskaffenhed og meteorologiske forhold. For de allerstørste partikler er massefylde også af betydning, fordi de hovedsagelig bevæger sig under indflydelse af tyngdekraften. Partiklernes kemiske sammensætning har for det meste indflydelse på forhold, som har mindre betydning for tørdepositions-hastigheden, f.eks.: formåen til at tiltrække vand. Kun på massefylden har den kemiske sammensætning betydning for tørdepositions-hastighed. På grund af den ringe indflydelse af partiklernes kemiske sammensætning på deres depositions-hastigheder, skelnes i rapporten ikke mellem partikler af samme størrelse, men med forskellig kemisk sammensætning. Der der fokuseres til gengæld på indflydelsen af partiklens størrelse på tørdepositions-hastigheden. Dette betyder, at stoffer i partikelform vil have forskellige tørdepositions-hastigheder, hvis de findes i partikler af forskellig størrelse.

Størrelse

Partikler i atmosfæren har forskellig oprindelse, som også afspejles i deres kemiske sammensætning som funktion af radius. Der kan skelnes imellem følgende størrelsesklasser:

- a. Partikler med radius $< 0,1 \mu\text{m}$. Disse partikler opstår ved forbrændingsprocesser efter kondensation af flygtige stoffer. Antallet af disse partikler i denne klasse er størst, men deres bidrag til den totale partikelmasse er ikke større end et par procent, fordi de er så små, at deres samlede masse er meget lille. Disse partiklers levetid, er kort p.g.a. koagulation, d.v.s. at de støder sammen, hvorved der dannes en større partikel. Deres levetid er således kort, ikke fordi de fjernes fra atmosfæren, men fordi de, p.g.a. deres nye størrelse, bliver en del af en anden størrelsesklasse ($0,1 < \text{radius} < 1 \mu\text{m}$).
- b. Partikler med radius mellem $0,1$ og $1 \mu\text{m}$. Partikler af denne størrelse siges at være i "accumulation mode" (ophobningsstørrelse), da de fjernes meget dårligt fra atmosfæren. Deres levetid kan godt være

flere uger. De fjernes kun godt med nedbør, hvor de virker som kondensationskerner, d.v.s. partikler hvorpå vanddamp kondenserer. De bliver på denne måde del af opståede skydråber.

Disse partiklers bidrag til aerosolmassen er betydelig. Partiklerne dannes, som nævnt, ved koagulation af mindre partikler (radius $< 0,1 \mu\text{m}$). Desuden kondenserer der gasser på disse partikler som dannes ved reaktioner i atmosfæren (bl.a. svovlsyre). Koagulation er ikke vigtig for partikler i denne klasse.

- c. Partikler med radius $> 0,1 \mu\text{m}$. Disse partikler kommer op i luften, fordi de som jord- og plantestøv hvirvles op af vinden. Desuden opstår de ved havsprøjt (se 8.4), og visse industrielle processer.

Massemedian diameter

For at give et begreb om størrelsen af partiklerne, når man har partikler af forskellige størrelser, bruges begrebet massemedian diameter eller massemedian radius. Per definition er denne valgt således, at 50% af den totale masse befinder sig i partikler, med en diameter mindre end massemedian diameter. Massemedian radius er det halve af den massemedian diameter.

Peaks i størrelsesfordelingen

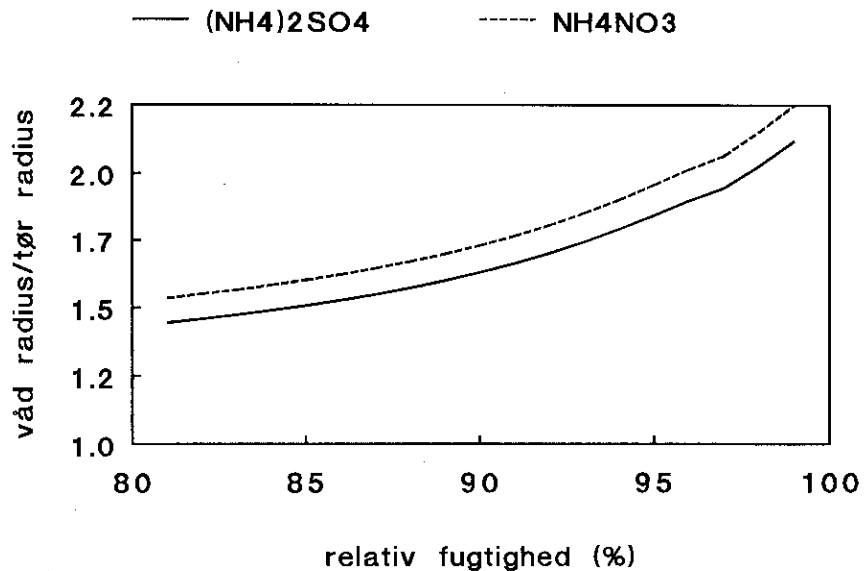
Idealiserede størrelsesfordelinger af partikler viser ét maksimum af partikler ved en bestemt diameter. I praksis vil det dog ofte forekomme at der findes flere maksima, bl.a. hvis partiklerne har forskellig oprindelse.

Sammensætning og størrelse

Det skal bemærkes, at de fleste partikler i atmosfæren ikke består af et enkelt stof, men af flere stoffer. Det er f.eks. således egentlig ikke korrekt sprogbrug at tale om NO_3^- -partikler. I stedet for burde udtrykkene NO_3^- -holdige partikler, NO_3^- i partikler eller partikulært NO_3^- bruges. Partikler af forskellige størrelser har ofte en forskellig kemisk sammensætning. Sammensætningen af partikler af samme størrelse kan også variere med tiden og være forskellig forskellige steder. Dette afhænger bl.a. af kilder, reaktioner og meteorologiske forhold.

Fugtighed

Hygroskopiske partikler vokser, fordi de tiltrækker vanddamp, som kondenserer på overfladen (Fitzgerald, 1975; Hänel, 1976). Dette vil bl.a. ske når de bevæger sig imod en fugtig overflade som f.eks. en græsmark med dug på eller havet. Hvor meget partiklens størrelse varierer som funktion af relativ fugtighed, afhænger af partiklens størrelse, dens kemiske sammensætning og af procentdelen af ikke vandigopløseligt stof. Figur 8.1 viser forholdet mellem radius af en fugtig ("våd") partikel, og radius af en fuldkommen tør partikel, som funktion af den relative fugtighed (Fitzgerald, 1975). I figuren er kurven givet for rene $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - og NH_4NO_3 -partikler, begge med en "tør" radius på $1 \mu\text{m}$. Det ses fra figuren, at en partikel forholdsvis hurtig bliver hurtigere større ved samme forøgelse af den relative fugtighed, hvis den relative fugtigheden er højere. Figuren giver kun resultaterne for relative fugtigheder mellem 80 og 99%, fordi det er nemmere at modellere. Men partiklerne vokser allerede ved lavere relativ fugtighed.



Figur 8.1. Forholdet mellem "våd" og "tør" radius for en partikel som funktion af relativ fugtighed. Den "tørre radius" er på 1 μm .

Inflydelse af fugtighed på tørdepositionshastigheden

Da tørdepositionshastigheden afhænger af partikelstørrelsen, har (ændringer) i den relative fugtighed betydning for tørdepositionshastigheden. Det skal bemærkes, at en partikel også kan blive mindre, når luftfugtigheden aftager. Relativ fugtigheden tæt ved ferskvandsoverfladen kan blive næsten 100%. For det åbne hav med en salinitet på 35‰ kan relativ fugtigheden kun blive ca. 98,1%. Dette skyldes at en overflade af en saltholdig opløsning ikke udelukkende består af vandmolekyler, men også af saltioner. Damptrykket over en saltholdig opløsning bliver derfor tilsvarende lavere. For Østersøen vil den maksimale damptryk svare til en relativ fugtighed på ca. 99%.

8.2 Tørdeposition af partikler (generelt)

For at beskrive tørdeposition af partikler kan "big leaf" modellen benyttes, som er omtalt i kapitel 7. Partikler transporteres fra luften til overfladegrænselaget ved tyngdekraften og ved turbulens. Effekten af turbulens på transporten er ens for alle gasser og partikler. Men til forskel fra gasser, bevirker tyngdekraften også en transport af partikler i luften til overfladegrænselaget og videre til overfladen. Her behandles tyngdekraften og andre processer, som spiller en rolle ved transport af partikler igennem overfladegrænselaget til overfladen.

Tyngdekraften indflydelse

Stoffer, som har en massefylde større end luft, vil falde ned på jordoverfladen. Faldhastigheden v_{fp} for partikler med en radius på mindre end ca. 5 μm (Reynoldstal < 1) kan beskrives med følgende ligning (Hinds, 1982):

$$v_{\text{fp}} = \frac{2\rho r^2 g C}{9\eta} \quad (8-1)$$

Hvor:

- v_{tp} = faldhastighed (m s^{-1})
 ρ = partiklens massefylde (kg m^{-3})
 r = radius (m)
 g = gravitationen ($9,80665 \text{ m s}^{-2}$)
 C = "Cunningham slip correction" faktor (dimensionsløs)
 η = luftens dynamiske viskositet ($\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

"Cunningham slip correction" faktor er en empirisk korrektionsfaktor, som er nødvendig for en korrekt beskrivelse af faldhastigheden for partikler med en radius mindre end ca. $0,1 \mu\text{m}$. Denne faktor er lig med:

$$C = 1 + \frac{\lambda}{2r} \left[2,514 + 0,8 \exp\left(-0,55 \frac{2r}{\lambda}\right) \right] \quad (8-2)$$

Hvor:

- λ = luftmolekylets fri middel vejlængde (m), som er $6,6 \times 10^{-8}$ m ved 20°C .

For partikler større end ca. $5 \mu\text{m}$ kan faldhastigheden beregnes ved hjælp af en iterativ procedure (Hinds, 1982). Ligning 8-1 viser, at faldhastigheden aftager med radius, faldhastigheden som funktion af radius er også gengivet i figur 8.4.

Transport igennem overflade-grænselaget

Tyngdekraften bevirker også transport af partikler igennem overflade-grænselaget, som er især af betydning for større partikler. Tyngdekraftens indflydelse afhænger bl.a. af partiklernes massefylde. Jo større partiklens massefylde er, desto større er transporthastigheden igennem overflade-grænselaget. Derfor er tyngdekraften især af betydning for de store partikler (radius $> 5 \mu\text{m}$). Nedenfor behandles andre processer, som i modsætning til tyngdekraften udelukkende har indflydelse på transporten igennem overflade-grænselaget.

Brownske bevægelser

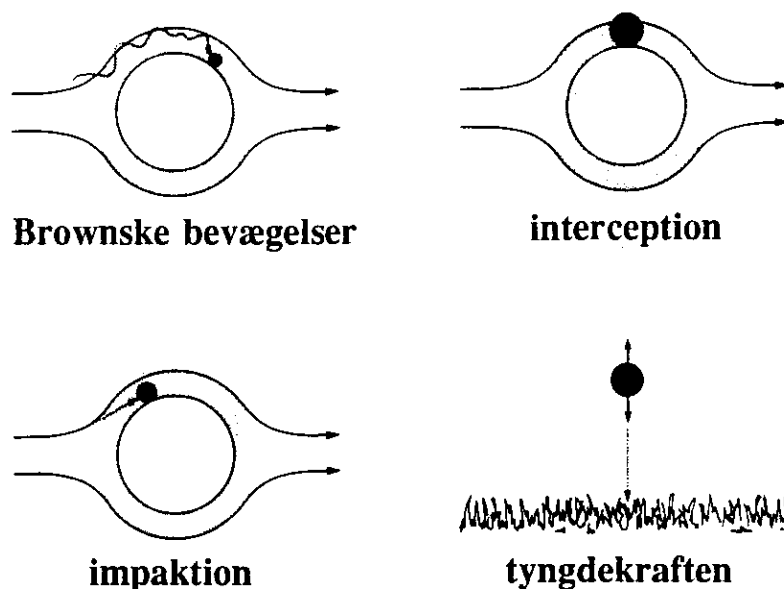
Små partikler vil p.g.a. de såkaldte Brownske bevægelser kunne diffundere igennem dette lag. Brownske bevægelser skyldes stød fra luftmolekyler, der bevæger sig p.g.a. af den termiske energi de har. Jo større partiklerne er, desto mindre vil de bevæge sig p.g.a. stød fra luftmolekyler. Brownske bevægelser er derfor især af betydning for små partikler. Indflydelsen af Brownske bevægelser er kun af betydning tæt ved overfladen, hvor transporten igennem overflade-grænselaget ikke kan foregå ved hjælp af lufthvivler (turbulens).

Interception

For større partikler med en radius større end ca. $0,2 \mu\text{m}$ spiller interception (opsnapping) en rolle. Ved denne mekanisme bevæger partiklerne sig med luftstrømmen så tæt over overfladen at de kolliderer med overfladen, hvilket kun vil finde sted for de partikler, hvis diameter er større end tykkelsen af overflade-grænselaget. Interception sker især, hvis der findes skarpe kanter eller forhindringer på overfladen.

Impaktion

Større partikler som bevæger sig nedad f.eks. med lufthviverne, kan bevæge sig igennem overflade-grænselaget til overfladen, hvilket kaldes impaktion. Ved impaktion kan store partikler ikke længere følge med luftstrømmen, hvis dens retning ændrer sig hurtigt, og de når derfor overfladen. Grunden er, at partiklen p.g.a. dens masse er lidt træg. Denne mekanisme spiller en rolle for partikler med en radius større end ca. 1 μm . Forskellen mellem interception og impaktion er at partiklen ved interception følger luftstrømmen, mens den ikke følger luftstrømmen ved impaktion.

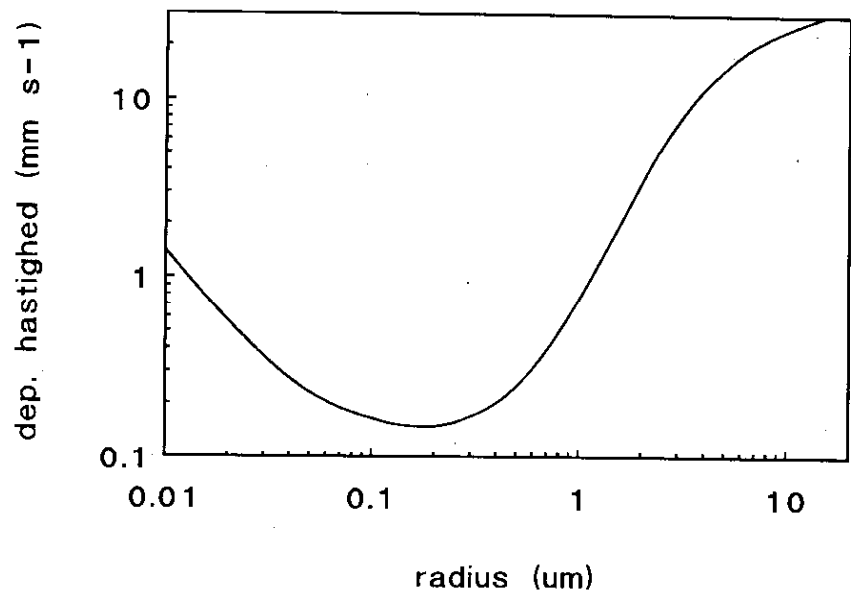


Figur 8.2. Mekanismer, hvorved partikler kan transporteres igennem overflade-grænselaget.

Figur 8.2 illustrerer de forskellige måder, hvorpå partikler kan overvinde overflade-grænselaget. I figuren er overfladen symboliseret ved en cylinder, set fra oven, som er omgivet af overflade-grænselaget, som er tegnet skraveret. I figuren har laget samme tykkelse overalt, men i praksis kan der være en stor rumlig variation.

Partikler og overfladen

For partikler spiller også andre faktorer en rolle. Når en partikel transporteres igennem overflade-grænselaget og rammer overfladen, kan den p.g.a. sammenstødet springe op og forlade overfladen igen. Denne effekt kaldes "bounce-off". Bounce-off er kun vigtig for partikler med en radius større end 2 μm , især når de er tørre. Større partikler kan igen blæses fra overfladen. Denne effekt kaldes blow-off. Der eksisterer altså en vis sandsynlighed for, at partikler forlader overfladen igen. Men sandsynligheden vil også afhænge af selve overfladen, f.eks. af overfladens klæbrighed, tilstedeværelse af hår o.s.v. Hår på f.eks. planters overflade øger chancerne for, at især små partikler bliver hængende på overfladen. Det antages, at partikler generelt set efter at være deponeret forbliver på overfladen, hvor de evt. kan gå i opløsning, hvis der er vand tilstede. Ved planter finder tørdeposition af partikler næsten udelukkende sted på selve overfladen. De optages næsten ikke igennem spalteåbningerne (Hosker & Lindberg, 1982).



Figur 8.3. Tørdepositionshastighed på græs, som funktion af radius for en given vindhastighed.

Tørdeposition som funktion af radius

Figur 8.3 viser tørdepositionshastigheden af en partikel til en græsoverflade, målt i en vindtunnel, som funktion af partiklens radius (Chamberlain, 1983). Formen af kurven er meget karakteristisk for tørdeposition af partikler både til land og til havet, selvom den absolute værdi af tørdepositionshastigheden kan variere meget, bl.a. afhængig af overfladens egenskaber. Tørdepositionshastigheden er forholdsvis høj ved en radius på 0,01 μm , hvilket skyldes den effektivitet hvormed partikler af denne størrelse transporteres af Brownske bevægelser igennem overflade-grænselaget. Ved en radius mellem 0,1 og 1 μm er tørdepositionshastigheden minimal, fordi der ikke er processer, som er særlig effektive, til transport igennem overflade-grænselaget. Dette minimum ligger for alle overflader altid mellem en radius på 0,1 og 1 μm . Ved større radius tiltager depositions-hastigheden med radius, fordi processer som interception, impaktion og transport under indflydelse af tyngdekraften bliver mere effektive. Tyngdekraftens indflydelse er dominerende ved en radius over ca. 5 μm .

Forskel mellem partikler og gasser

En stor forskel mellem partikler og gasser er, at tørdeposition af partikler ikke kun bestemmes af overfladen, men i høj grad også af den store modstand for transport i overflade-grænselaget.

Målinger

Da tørdepositionshastigheden af partikler ofte er relativ lav, i hvert fald i sammenligning med letopløselige gasser, betyder det at den også er svær at måle. Når f.eks. gradientmetoden bruges, hvor der måles koncentrationsforskelle mellem to højder, vil forskellen ofte kun være et par procent, d.v.s. mindre end unøjagtigheden i en måling i en højde (se kapitel 9). Målingerne kan desuden blive påvirket af forskelle i relativ fugtighed, som bevirker at partiklens størrelse vil ændre sig (se afsnit 8.1). Det er bl.a. derfor, at der er fortaget mange målinger af tørdepositionshastigheden for partikler i vindtunneler. Her kan forholdene bedre kontrolleres end i den virkelige atmosfære. Det medfører desværre også, at der eksisterer usikkerhed om, hvorvidt disse målinger kan bruges til at sige noget om forhold i den virkelige atmosfære.

Sammenligning med vind-tunnelmålinger og model-resultater

Man skal, som netop anført, være forsigtig med at sammenligne uden-dørsmålinger med resultater fra vindtunnelmålinger og modeller. Grunden er, at vindtunnelmålinger og modeller for det meste giver resultater for partikler med én bestemt størrelse og ikke for størrelsesfordelinger, som måles udendørs. Tørdepositionshastigheder for en fordeling med massemedian radius på 0,5 µm vil, af principielle grunde, ikke være ens med tørdepositionshastigheden for en partikel med radius på 0,5 µm. Forskellen skyldes, at en gennemsnitlig tørdepositionshastighed er bygges op af bidrag fra partikler af forskellige størrelser:

$$\overline{v_d} = \frac{\sum_i c_i(r_i) v_d(r_i)}{\sum_i c_i(r_i)} \quad (8-3)$$

Hvor:

$\overline{v_d}$ = gennemsnitlige tørdepositionshastighed (m s⁻¹)

$c_i(r_i)$ = koncentration af partikler med radius (m)

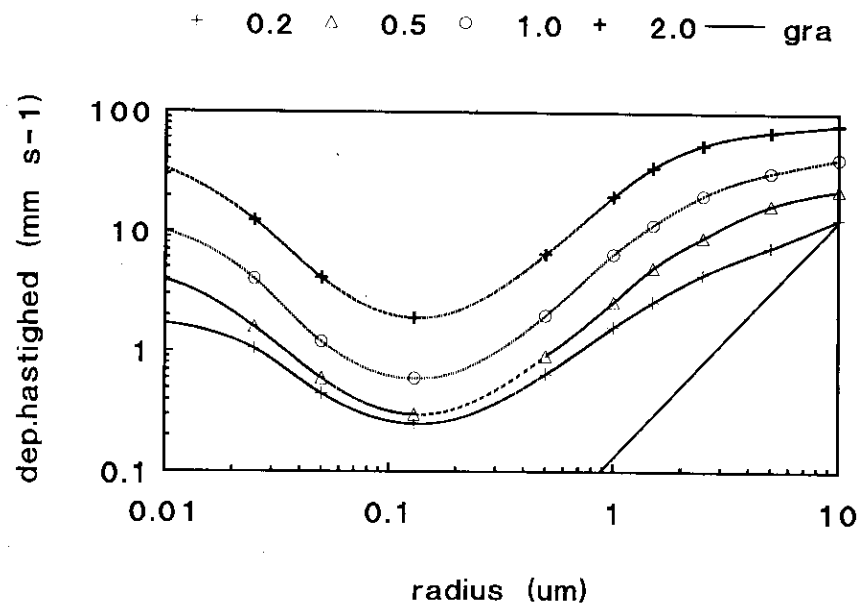
$v_d(r_i)$ = tørdepositionshastighed for en partikel med radius r (m s⁻¹)

Hvis v_d var ens for partikler af alle størrelser, ville tørdepositionshastigheden for en fordeling med massemedian radius på 0,5 µm svare til tørdepositionshastigheden for en partikel på 0,5 µm, men det er den ikke. Tørdepositionshastigheden tiltager med partiklens størrelse. Derfor vil bidraget fra de større partikler til den gennemsnitlige tørdepositionshastighed være større end for de mindre. Tørdepositionshastigheden vil for en fordeling med en bestemt massemedian radius være ca. en faktor 3-6 større end for en partikel med samme diameter (Ruijgrok *et al.*, 1992; Ruijgrok, 1992). De mindste partikler bidrager næsten ikke til den totale partikelmasse for de komponenter vi er interesserede i (NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Ca²⁺ o.s.v.). Derfor kan bidraget af de mindste partikler til den over alle størrelser integrerede tørdepositionshastighed negligeres.

8.3 Tørdeposition til land

Vindtunnelmålinger

Sehmel & Hodgson (1978) udviklede en model for tørdeposition af partikler, baseret på vindtunnelmålinger. Figur 8.4 viser modellerede tørdepositionshastigheder som funktion af friktionshastigheden for en referencehøjde på 1 m (friktionshastigheden tiltager lineært med vindhastigheden i dette eksempel). Partiklerne i modellen har en massefylde på 1 g cm⁻³, overfladen har en ruhedshøjde på 0,03 m. Det viser sig, at tørdepositionshastigheden tiltager med turbulensen (udtrykt i friktionshastigheden u_r). Det skyldes bl.a., at det laminære grænselag bliver tyndere, så partiklerne nemmere kan passere det. Andre resultater viser, at tørdepositionshastigheden øges med ruhedshøjden og partiklernes massefylde.



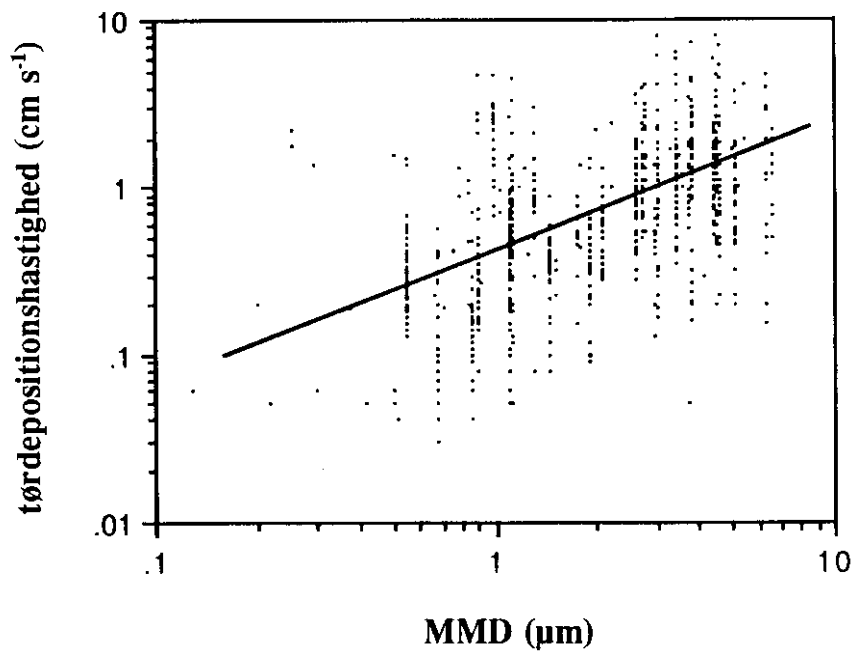
Figur 8.4. Tørdepositions hastighed for som funktion af radius og friktionshastighed (tallene øverst i $m s^{-1}$). Gra er bidrag fra gravitationen.

Möller & Schumann (1970) og Sehmel & Sutter (1974) målte depositions hastigheder af partikler af forskellige størrelser i vindtunneler. Deres målinger viser samme form af kurven som Chamberlains (1983; se afsnit 8.2) målinger for andre overflader. For partikler med en radius mellem 0,1 og 1 μm var depositions hastigheden ca. 0,1 $mm s^{-1}$. For partikler med en radius mindre end 0,5 μm afhang depositions hastigheden ikke mærkbart af vindhastigheden. For større partikler tiltog depositions hastigheden med vindhastigheden. For partikler med en radius på 2 μm var den ved høj vindhastighed (13,8 $m s^{-1}$) ca. 50 $mm s^{-1}$, mens den ved lav vindhastighed (2,2 $m s^{-1}$) var 1 $mm s^{-1}$.

Slinn (1977; 1982) udviklede modeller for tørdeposition til vegetation, som delvist er baseret på vindtunnelmålinger af andre forskere. Davidson *et al.* (1982) udarbejdede en semi-empirisk model for tørdeposition af partikler til naturlige græsoverflader for forskellige græsarter. De meteorologiske data anvendt i modellen er baseret på målinger i vegetationen. I modellen simuleres en græsoverflade, som en overflade som består af cylindre med forskellige højder, diametre og orienteringer. Tørdepositionen beregnes ud fra separate bidrag fra Brownske bevægelser, interception, impaktion og tyngdekraften.

Minimum i tørdepositions hastighed

Selvom tørdepositions hastigheden ved samme radius i Slinn (1977,1982) og Davidson *et al.* (1992) er meget forskellige, har modellerne som fælles træk, at de giver et minimum i tørdepositions hastigheden for partikler med en radius mellem 0,1 og 1 μm . Den minimale tørdepositions hastighed i modellerne varierer mellem 0,01 $mm s^{-1}$ og 1 $mm s^{-1}$, alt afhængig af overfladen, vindhastigheden og selve modellen. Da alle modeller delvist er afledt af eksperimenter afspejler modellerne derfor den store usikkerhed i målingerne. D.v.s., at der ud fra modellerne ikke én tørdepositions hastighed for samme overflade og samme meteorologiske forhold.



Figur 8.5. Målt tørdepositions-hastighed som funktion af radius.

Tørdepositions-hastighed som funktion af diameter

Davidson & Wu (1990) giver en oversigt over tørdepositions-hastigheden for især metaller som funktion af massemedian diameter. Metaller i partikler har forskellig oprindelse og derved forskellige massemedian diameter. D.v.s. at Davidson & Wu (1990) ved hjælp af disse komponenter har mulighed for at få et indtryk af tørdepositions-hastigheden som funktion af radius for et bredere diameterinterval end det er muligt for partikulært NH_4^+ , NO_3^- o.s.v., som har nogenlunde samme størrelse. Figur 8.5 viser oversigten, hvor der er målinger med til både de kunstige og naturlige overflader under meget forskellige forhold. Selvom der er en ret stor spredning (op til to størrelsessordener) i resultaterne for partikler med samme massemedian diameter, viser den alligevel, at tørdepositions-hastigheden tiltager med massemedian diameter. Den bedste linie igennem punkterne giver følgende udtryk:

$$v_d = 0,388 \text{ MMD}^{0,76} \tag{8-4}$$

Hvor:

- v_d = tørdepositions-hastigheden (cm s⁻¹)
- MMD = massemedian diameter (μm)

Det skal her bemærkes, at begrebet MMD ikke er entydigt. D.v.s. vidt forskellige partikelfordelinger kan have den samme MMD. Desuden behøver fordelingen for andre komponenter ikke at have samme form som den for tungmetaller.

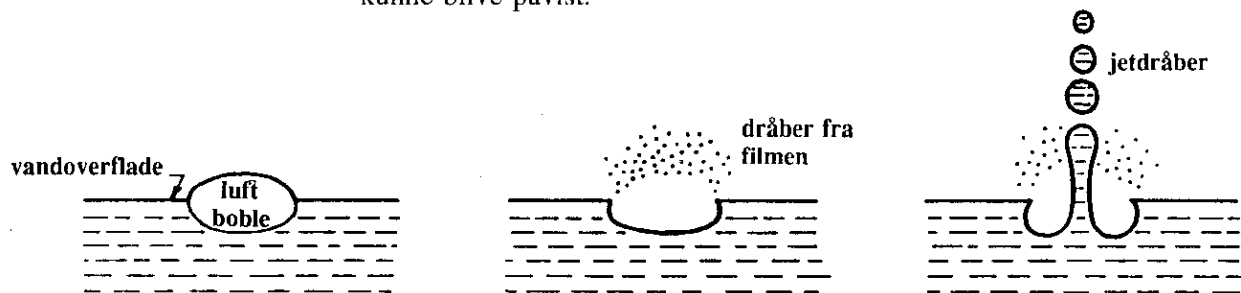
8.4 Tørdeposition til havet

Tørdeposition af partikler til havet bestemmes af samme processer, som tørdeposition på land. Der er dog nogle forskelle (se f.eks, Slinn *et al.*,

1978). På havet afhænger ruheden af vindhastigheden (se afsnit 5.2), mens ruheden på land næsten ikke afhænger af vindhastigheden. Denne afhængighed betyder, at tørdepositionshastigheden vil tiltage med vindhastigheden på en anden måde end over land. Desuden er havets overflade, hvor der genereres havsprøjt, selv en kilde for partikler som kan have indflydelse på tørdepositionen af de øvrige partikler. Af denne grund er det vigtigt at betragte havsprøjt nærmere.

Havsprøjt

I havet findes små luftbobler, som går i stykker p.g.a. bølgerne. (MacIntyre, 1974. Derved opstår 1-5 dråber, som slynes op og kan nå en højde på 15 cm over havets overflade (figur 8.6). Nogle af disse dråber fordamper, før de kan nå havoverfladen igen. Derved opstår store havsaltpartikler (radius > 1 μm). Der dannes også op til flere hundrede små partikler, når boblens øverste hinde går i stykker. Efter fordampning fra disse små partikler dannes havsaltpartikler med en radius mindre end 0,15 μm . Der findes dog mere masse i de store partikler end i de mindre partikler. Partiklerne kaldes havsprøjt. Havsprøjt indeholder de samme stoffer som havvand (f.eks. Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- og SO_4^{2-}). Effekten af havsprøjt kan muligvis være, at overflade-grænselaget "brydes" ved at de lancerede havsprøjt-partikler støder sammen med andre partikler i luften, hvorefter de falder ned og på denne måde transporterer de andre partikler til havoverfladen. På denne side kunne der opstå en "kortslutning" mellem atmosfæren og havet, som bevirker at tørdepositionshastigheden bliver større. Ved undersøgelser i en vind-vand-tunnel indenfor Hav90-projektet (Larsen *et al.*, 1993) var denne "kortslutnings" effekt ikke stor nok til at kunne blive påvist.



Figur 8.6. Generering af partikler af forskellige størrelser ved havsprøjt.

Modeller fra litteraturen

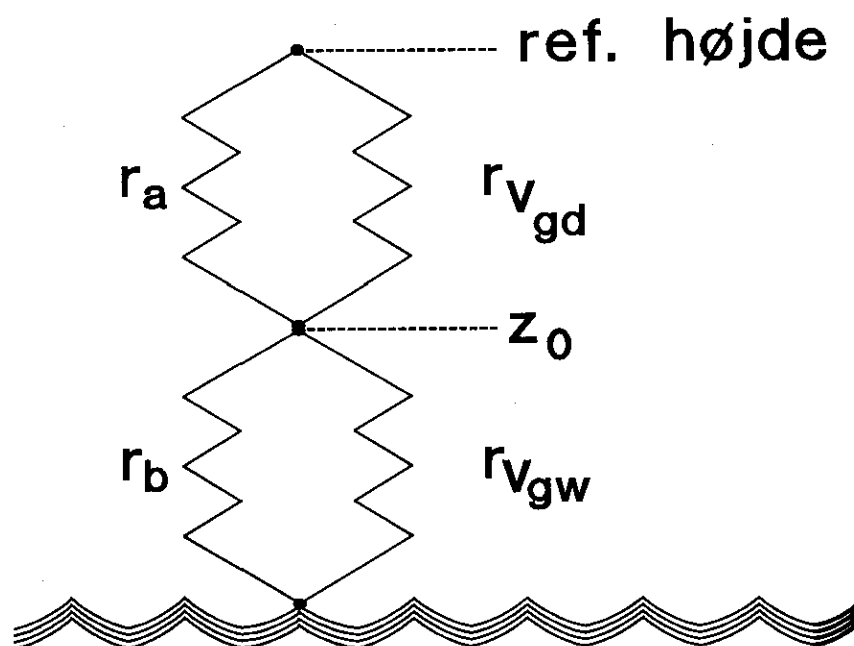
Der er forskellige modeller for tørdeposition til havet. Slinn & Slinn (1980) har udviklet en model for tørdeposition af partikler til havet, som tager diffusioforese, Brownske bevægelser, impaktion og indflydelsen af tyngdekraften i betragtning. Diffusioforese er bevægelse af partikler, p.g.a. koncentrationsforskellen af gasser mellem to steder. P.g.a. koncentrationsforskellen, som gasserne prøver at udligne, bliver en side af partiklen udsat for flere sammenstød med gasmolekylerne end den anden side, som bevirker, at partiklen bevæger sig, ved havet væk fra overfladen, fordi vanddampkoncentrationen er højest ved overfladen.

Williams (1982) har bygget videre på denne model og tager hensyn til, at der ved høj vindhastighed er en fraktion af overfladen, som er dækket af "whitecaps". Whitecaps genererer havsprøjt og derfor antager Williams, at der er kortslutning mellem luften og atmosfæren og havet ved "whitecaps", hvor udvekslingen foregår med en konstant, ukendt hastighed. Modellen tager også hensyn til, at partiklerne vokser tæt ved overfladen, som skyldes

den højere relative fugtighed. Udover en beskrivelse af "whitecaps" indeholder denne model en flux af de modellerede partikler mellem luften over "whitecaps" og luften over anden havoverflade. Dette virker ret usandsynligt. Hummelshøj *et al.* (1992) har udviklet en model med en mere fysisk begrundet beskrivelse af udvekslingen i "whitecap"-området.

Modelbeskrivelse

Da effekten af havsprøjt ikke kunne detekteres i eksperimenter (Larsen *et al.*, 1993), blev den i Hav90-projektet anvendte model baseret på Slinn & Slinn's model. I modellen er diffusioforesen ikke med, da denne proces ikke er af stor betydning. Men der tages hensyn til, at partikler vokser ved tiltagende relativ fugtighed, som er beskrevet af Fitzgerald (1975; se afsnit 8.1). Modellens opbygning fremgår af figur 8.7. Både atmosfærisk turbulens (modstand r_a) og gravitationen (modstand r_{vgd}) bevirker transport fra referencehøjden til overflade-grænselaget. Igennem grænselaget er der transport p.g.a. impaktion (modstand r_b) og gravitationen (modstand r_{vgw}). Begge modstande står, ligesom r_a og r_{vgd} parallelt, da processerne foregår samtidig. Forskellen mellem modstanden r_{vgd} og r_{vgw} er, at det antages, at partiklen er "tør" over overflade-grænselaget, mens det er "våd" i laget. Faldhastigheden i overflade-grænselaget kan af denne grund nemt blive dobbelt så stor som den over laget.



Figur 8.7. Modstandsmodel for transport af partikler til havet.

Modstand for transport i overflade-grænselaget r_b er (Slinn & Slinn, 1980):

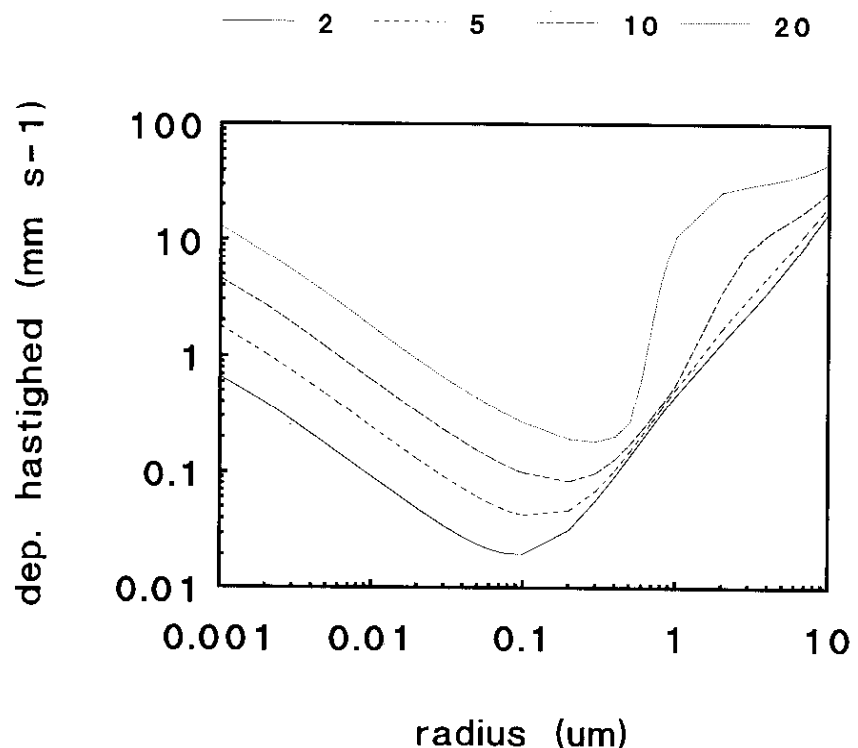
$$r_b = \frac{\kappa u_{10}}{u_*^2 [Sc^{-1/2} + 10^{-3} St]} \quad (8-5)$$

Hvor:

- r_b = overflade-grænselagsmodstand ($s\ m^{-1}$)
 u_* = friktionshastighed ($m\ s^{-1}$)
 Sc = Schmidt-tal = ν/D_{ap} ; hvor ν er luftens kinematiske viskositet ($m^2\ s^{-1}$) og D_{ap} er partiklens diffusivitet ($m^2\ s^{-1}$)
 St = Stokes-tal = $u_*^2 v_{gw}/(g\nu)$; hvor v_{gw} er faldhastigheden af en "våd" partikel ($m\ s^{-1}$) og g er gravitationen ($m\ s^{-2}$)

Friktionshastigheden u_* beregnes ud fra vindhastigheden i 10 m højde u_{10} , relationen mellem u_{10} og u_* (ligning 2-17) og relationen mellem ruhedshøjden for momentum z_0 og u_* (ligning 4-7) gennem en iterativ procedure. Denne proces er nødvendig, fordi u_* afhænger af z_0 , men z_0 er selv en funktion af u_* .

I figur 8.8 vises tørdepositions-hastigheden af partikler som funktion af radius og vindstyrke. Figuren viser, at tørdepositions-hastigheden tiltager med vindhastigheden, dog forskelligt for partikler af forskellige størrelser. Tørdepositionen tiltager særdeles meget for partikler med en radius på ca. $1\ \mu m$. Det skyldes, ruheden tiltager med vindstyrken som bevirker, at impaktion bliver meget mere effektiv.



Figur 8.8. Tørdepositions-hastighed af partikler, som funktion af radius og vindhastighed ($m\ s^{-1}$).

9. Metoder til måling af tørdeposition

I dette kapitel beskrives forskellige metoder til måling af tørdeposition. Denne beskrivelse er medtaget, fordi alle metoderne har deres fordele og ulemper, som er vigtige at kende når måleresultater skal fortolkes (Fowler & Duyzer, 1989; Davidson & Wu, 1990).

Der er mange metoder til måling af tørdeposition. Da målingerne er vanskelige at gennemføre, måles der tit ikke kontinuerligt. Ofte måles under en kampagne en (gennemsnitlig) tørdepositionshastighed eller en overflademodstand. Disse målinger bruges senere til at beregne tørdepositionen ud fra luftkoncentrationer og meteorologiske målinger for perioder for hvilke tørdepositionshastigheden eller overflademodstanden ikke kendes.

Det skal bemærkes, at tørdepositionen kun måles direkte med relativt få metoder. Ved de fleste metoder bliver tørdeposition, indirekte afledt fra målinger af andre parametre, hvilket gør resultaterne mere usikre. Forneden præsenteres en oversigt over metoder til måling af tørdeposition.

9.1 Måling af den deponerede mængde på en overflade

Princippet

Ved denne metode måles den mængde af et givent stof, der deponeres på en overflade. Overfladen skylles af f.eks. med vand og bagefter analyseres vandets indhold. Metoden kan kun benyttes for stoffer, som deponeres på selve overfladen og som kan skylles af. I de fleste tilfælde kan metoden derfor ikke bruges til måling af deposition af gasser, mens den er bedre til måling af partikler, specielt større partikler. Det er vigtigt, at der på eller i overfladen ikke er det stof der analyseres for, før målingerne begynder, idet det vil give fejlagtige resultater. Prøvetagningstiden skal være mindst 10 timer, med mindre analysemetodens detektionsgrænse er meget lav, fordi det tager tid af få opsamlet en mængde der kan analyseres.

Overfladen

Overfladen kan enten være naturlig eller kunstig. Kunstige overflader har andre egenskaber end naturlige. Det er derfor vanskeligt at overføre resultater opnået med kunstige overflader til naturlige overflader. Ved naturlige overflader, f.eks. blade, skal der tages prøver fra mange blade, før resultatet er repræsentativt, fordi overfladens struktur er inhomogen, hvilket bevirker at stoffet bliver inhomogent fordelt over overfladen. Ved kunstige overflader er det ikke nødvendigt at tage så mange prøver, da det vil være mere homogent fordelt, fordi selve overfladen er mere homogen.

Vandflade

Denne teknik kan også benyttes ved bestemmelse af depositioner til vandflader ved at placere nogle beholdere med vand udendørs og analysere vandet efter en vis tid. Selvom beholderne vælges forholdsvis store, kan det være vanskeligt at fortolke resultaterne, ikke mindst fordi forholdene i og omkring en beholder aldrig vil være de samme som de virkelige forhold i en sø eller på havet. Et eksempel på disse forhold er bølger på havet, der aldrig vil kunne efterlignes fuldstændigt i en beholder, eller den turbulens, der vil opstå omkring en beholder, som også vil påvirke depositionen.

Bidrag fra flere stoffer

En yderlige, generel, ulempe ved denne metode er, at de stoffer der analyseres for i det opsamlede vand, kan skyldes deposition af flere forskellige luftbårne stoffer. Det kan f.eks. dreje sig om NO_3^- i vand, som kan være forårsaget af deposition af HNO_3 -gas eller af NO_3^- i partikler. Ligeledes kan NH_4^+ i vandet enten være fra NH_3 -gas eller NH_4^+ i partikler. Og SO_4^{2-} kan være fra gasformig SO_2 eller fra SO_4^{2-} i partikler. I disse tilfælde kan det altså ikke afgøres, hvilke stoffer, der har givet anledning til den målte deposition. Dette giver specielt problemer, hvis man ønsker at udnytte målingerne til bestemmelse af tørdepositions-hastigheder. Denne bestemmelse kan ellers ske ved at dividere den målte deposition per tidsenhed, med den målte koncentration i luften (se ligning 3-17). Da de to stoffer, der bidrager til den målte koncentration i vandet, har forskellige depositions-hastigheder, kan denne bestemmelse for de enkelte stoffer ikke foretages ved brug af denne målemetode.

Fordel

En fordel ved metoden er, at den kræver forholdsvis få ressourcer og lidt udstyr og at den derfor også kan benyttes til at få et bud på deposition over længere perioder, f.eks. et år.

9.2 Gennemdryp

Ved denne metode benytter man, at de stoffer, der afsættes på vegetationens overflade, kan skylles af igen i tilfælde af regn. Målingen gennemføres ved at man under vegetationen, f.eks. et træ i en skov, placerer nedbørsopsamlere og på samme træ opsamlere det regnvand, der løber ned af stammen (den mængde er ikke af stor betydning). Samtidig placerer man nedbørsopsamlere udenfor vegetationen. Ved at sammenligne de opsamlede mængder af stoffer i det regnvand under og udenfor vegetationen fås en differens, der er udtryk for den mængde, der er blevet tørdeponeret til vegetationen i den forudgåede periode (Schaefer & Reiners, 1990; Erisman *et al.*, 1992).

Fordele

Metoden kræver forholdsvis få ressourcer og lidt udstyr og kan derfor også benyttes over længere perioder, f.eks. et år.

Ulemper

Der er to væsentlige problemer i at benytte denne metode. For det første skal der regnes med en forholdsvis lang opsamlingstid, da der skal mindst én regneperiode til, før metoden giver resultater. Desuden kan det ikke, med mindre forekomst af nedbør som funktion af tiden registreres, siges over hvilken periode den målte tørdeposition har fundet sted. Hvis man ønsker at estimere tørdepositions-hastigheden er denne information nødvendig for kende den gennemsnitlige luftkoncentration for denne periode, som bruges til at beregne tørdepositions-hastigheden.

For det andet er det umuligt at sikre sig, at der ikke sker udveksling af stoffer i vegetationen. Der er en del stoffer, som bliver optaget i bladene, f.eks. NO_2 , HNO_3 , NH_3 , visse tungmetaller og formodentligt også NO_3^- og NH_4^+ i partikler. Mange af disse stoffer er næringsstoffer, som bruges i plantens omsætning og derfor optages. Det omvendte kan også være tilfældet. Hvis planten er mættet med f.eks. NH_4^+ kan det måske afgives fra bladene og derved medføre forøget mængde stof i den opsamlede nedbør under vegetationen. Planten kan også afgive andre stoffer, der er optaget gennem rødderne, f.eks. K^+ . Bl.a. af disse årsager skal gennemdrypsmålinger vurderes meget nøje.

SO_4^{2-} og Na^+

For andre stoffer, f.eks. Na^+ og svovl (fra gasformig SO_2 og partikulært SO_4^{2-}) syntes metoden, i.f.t. ovennævnte forbehold, at være mere pålidelig, idet det ikke formodes at der for disse stoffer sker en udveksling med planten. Dog kan man ikke, ligesom ved benyttelsen af metoden med måling af den deponerede mængde til en overflade, finde tørdepositions-hastigheden for SO_2 eller partikulært SO_4^{2-} , da det ikke kan afgøres om det, svovl i depositionen stammer fra SO_2 eller fra partikulært SO_4^{2-} .

Gennemdrypsmetoden er oftest brugt i skove, men den kan også bruges for lav vegetation, som f.eks. hede (Bobbink *et al.*, 1992).

9.3 Massebalance-metoder

Ved denne gruppe af metoder beregnes tørdepositionen ud fra massebalancen for luft eller overfladen indenfor et begrænset område.

9.3.1 For et landområde

Ved denne metode betragtes massebalancen for et landområde på mellem 10 m² og flere km² (Likens *et al.*, 1990; Hultberg & Grennfelt, 1992). D.v.s. at samtlige stofstrømme kvantificeres, inkl. kilder, floder, grundvand, nedbør etc. Tørdepositionen kan af gode grunde ikke kvantificeres og derfor kendes ikke den totale mængde, der transporteres til området. Den totale mængde der transporteres ud af området er kendt. Tørdepositionen kan således bestemmes som forskellen mellem den mængde, der forlader området minus den mængde, der kommer til området. Metoden giver et mål for tørdepositionen over en længere periode.

Svagheder

Der er to indlysende svagheder ved denne metode, for det første er det svært, at kende alle stofstrømme. For det andet vil import og eksport af et givent stof være næsten lige store, som bevirker, at usikkerheden på differencen bliver betydelig.

Potter med planter

En variant af denne metode er, at benytte planter i potter. Men for at få samme deposition på planterne, som i den virkelige verden, skal turbulensen også ligne virkeligheden. Potterne er åbne for oven, men lukkede for neden således, at det kun er udveksling med atmosfæren, der bestemmer ændringer i den mængde af stoffer i potten.

Metoden anvendes både i laboratoriet og under feltforhold. Denne metode er benyttet i Danmark for bestemmelse af tørdeposition af NH_x (Sommer & Jensen, 1991). For at kunne skelne mellem NH_x som stammer fra tørdeposition og NH_x som stammer fra handelsgødning er der i potterne gødet med handelsgødning med en kendt procentdel af isotopen ¹⁵N. Mængden af tørdeponeret NH_x kunne herefter bestemmes af den totale mængde NH_x i systemet og forholdet mellem den tilsatte isotop ¹⁵N og den naturlige forekommende isotop ¹⁴N.

For denne metode gælder også, ligesom for de to foregående, at der ikke kan skelnes mellem bidrag fra forskellige stoffer i luften, som giver anledning til samme stof i overfladen.

9.3.2 Massebalance for luft

Ved at beregne massebalancen for et luftområde, er det muligt at finde tørdepositionshastigheden for et givent stof.

Stor skala

For at kunne gøre det, er det nødvendigt at stoffet ikke reagerer væk. Området kan f.eks. være en tænkt boks, indtil flere hundrede meters højde. Den horisontale flux af stoffet, som bliver blæst ind i den tænkte boks kan beregnes ud fra den vertikale koncentrations- og vindhastighedsprofil (evt. på forskellige steder). Fluxen, der forlader den tænkte boks kan måles på samme måde. Tørdepositionshastigheden kan afledes fra forskellen mellem ind- og udgående flux og opholdstiden i boksen. Opholdstiden findes ved at dividere afstanden mellem de to sider af den tænkte boks med vindhastigheden. Denne metode er brugt af Prahm *et al.* (1976) for at bestemme tørdepositionshastigheden af SO_2 og af SO_4^{2-} i partikler i luftområdet mellem England og Færøerne.

Hvis metoden bruges for store luftmasser, skal afstanden, mellem de to i vindretningen stående sider af boksen, være af størrelsesorden ca. 100 km for at kunne måle en signifikant forskel mellem fluxerne. Denne metode kræver, at fluxen igennem boksens top er ringe i forhold til den mængde der tødeponeres, ellers skal denne mængde også kendes.

Lille skala

Et andet eksempel er et eksperiment, hvor en kasse uden bund (lukket opadtil) anbringes over den vegetation, hvortil tørdepositionshastigheden af en gas ønskes bestemt. En luftstrøm med en kendt koncentration af gassen ledes horisontalt henover vegetationen. Dette gøres ved at føre gassen igennem et hul på den ene side af kassen og ud af et hul på den anden side af kassen. Udfra koncentrationsforskellen af gassen mellem den ind- og udgående strøm, strømhastigheden og kassens længde, beregnes tørdepositionshastigheden.

Ved en variant af denne metode anvendes samme type kasse, men kun med et hul, hvorigennem der ledes gas ind på et kort øjeblik (Ludwig *et al.*, 1992). Udfra aftagelsen af koncentrationen pr. tidsenhed bestemmes tørdepositionshastigheden.

Ulemper

En ulempe af disse "kasseeksperimenter" er, at gassen også kan afsættes på alle kassens sider. Det kan der evt. korrigeres for, men det gør resultatet mere unøjagtigt. Et særligt problem kan opstå, hvis overfladen er naturlig vegetation, som afgiver vanddamp, som kondenseres på siderne, når luften udenfor kassen er forholdsvis kølig. Gassen kan i det tilfælde ofte afsættes endnu bedre på de våde sider. Bruges en sådan kasse i naturlig vegetation kan luften i boksen blive meget varm, hvorved vegetationen vil optage gassen med en anden hastighed, end den ville have gjort udenfor kassen. Et andet problem er, at der ikke er turbulens i boksen, eller en kunstig turbulens, frembragt f.eks. af en ventilator. Denne situation vil heller ikke afspejle situationen udenfor boksen.

Metoden kan dog alligevel bruges for de stoffer, hvorved optagelsen i overfladen og dermed overflademodstanden bestemmer tørdepositionshastigheden. I dette tilfælde vil det være bedst at sørge for så meget ventilation, at transporten til overfladen aldrig vil dominere tørdepositionshastigheden. Metoden er bl.a. brugt af Garland & Penkett (1976) og Dollard *et al.* (1990) for peroxyacetylnitrat.

9.4 Opsamling af sne

Tørdeposition til et snedække kan bestemmes ved at måle den mængde af stoffer, der falder på selve sneen. Mængden i det øverste lag sne bestemmes. Desuden måles mængden i et lignende lag sne, som ikke er udsat for tørdeposition. Tørdepositionen afledes ved at trække de to mængder fra hinanden. (Whelpdale & Shaw, 1974). For at få et repræsentativt billede er det nødvendigt at tage mange prøver.

Fordele og ulemper

Metoden har den fordel, at den kræver forholdsvis få ressourcer. Der kan dog opstå problemer p.g.a. kontaminering af sneen med jordstøv eller stoffer af naturlig oprindelse. Desuden kan koncentrationen i sne også ændres p.g.a. fordampning. For denne metode gælder det også, at der ikke kan skelnes mellem forskellige luftbårne stoffer, som i sneen vil forekomme i samme form.

9.5 Mikrometeorologiske metoder

Dette er en fællesbetegnelse for metoder der baserer sig på meteorologiske målinger til bestemmelse af tørdepositions-hastigheder. De metoder der beskrives her er: eddy-korrelation, eddy-akkumulation og gradientmetoderne.

9.5.1 Eddy-korrelation

Den vertikale flux F for et stof er gennemsnitligt over en periode (se ligning 2-2):

$$F = \bar{w} \bar{c} + \overline{w'c'} \quad (9-1)$$

Hvor \bar{w} og \bar{c} er henholdsvis den gennemsnitlige vertikale komponent af vindhastigheden og middelkoncentrationen, mens w' og c' er fluktuationer p.g.a. turbulens omkring de tilsvarende middelværdier. Hvis det antages, at middelværdien af den vertikale hastighed er nul, når man midler over et tilstrækkeligt langt tidsinterval (ca. ½-1 time), kan ligning 9-1 også skrives som:

$$F = \overline{w'c'} \quad (9-2)$$

Ved at måle den vertikale komponent af vindhastigheden og koncentrationen med en hurtig sensor (helst 10 målinger s^{-1} , men dog mindst 1 måling s^{-1}) og midle resultaterne, kan fluxen findes. Der kan evt. korrigeres for fejlen hvis sensoren er langsommere end 10 målinger s^{-1} (Fowler & Duyzer, 1989).

Indflydelse af opvarmning og afkøling

I virkeligheden er den gennemsnitlige vertikale vindhastighed ikke lig nul, fordi opvarmning/afkøling af overfladen kan forårsage små vertikale hastigheder. Det er dog kun ved måling af lave depositions-hastigheder (mindre end 5 mm s^{-1}), denne afvigelse fra nul i den gennemsnitlige vertikale vindhastighed har betydning (Fowler & Duyzer, 1989). Fluxen som måles er repræsentativ for en overflade op til flere hundrede m op mod vinden. For

at få gode resultater er det nødvendigt at overfladen (f.eks. vegetationen) er nogenlunde homogen, og at vinden heller ikke forstyrres i større afstand fra målestedet. Desuden må der ikke være kilder i nærheden.

Hurtige sensorer

Desværre findes der ikke hurtige sensorer for alle stoffer. For øjeblikket er der udviklet hurtige sensorer for bl.a. SO₂, O₃, NO, NO₂, CO₂ og vanddamp. Metoden kan også bruges fra fly. Det gør det muligt at måle fluxe over svært tilgængelige områder. Det kræver dog sensorer, som er endnu hurtigere. Ved hjælp af eddy-korrelation kan man få en forholdsvis høj tidsopløsning af tørdepositionshastigheden. Det gør det muligt at relatere resultaterne til forskellige processer, som foregår. På denne måde opnås en bedre forståelse for de tilgrundliggende processer.

9.5.2 Eddy-akkumulation

Metoden baseres på, at koncentrationen i opadgående luft gennemsnitlig vil være forskellig fra den i nedadgående luft. Dette forårsages af tørdeposition, som bevirker at koncentrationen tæt ved overfladen, er lavere. Der opsamles luft med to opsamlere. Den ene opsamler kun opadgående luft og den anden kun nedadgående. De to opsamlere styres af en hurtig vindhastighedsmåler (mindst 1 måling s⁻¹), som måler den vertikale vindhastighed, og som fører den indsugede luftstrøm til den ene eller den anden opsamler. Indsugningshastigheden skal være proportional med den vertikale komponent af vindhastigheden. Tørdepositionshastigheden beregnes ud fra koncentrationsforskellen og information om vindhastigheden (Speer *et al.*, 1985). Denne metode er især attraktiv for de stoffer, hvortil der ikke findes hurtige målemetoder.

9.5.3 Gradientmetoder

Der findes to lidt forskellige "gradientmetoder", som beskrives her, nemlig: aerodynamiske metode og Bowen-ratio metode (Fowler & Duyzer, 1989). Disse metoder har tilfælles, at der måles koncentrationer i mindst to højder. P.g.a. tørdeposition, som finder sted på overfladen vil koncentrationen i den laveste højde være lidt lavere end den højere oppe. Den vertikale flux kan findes ud fra koncentrationsforskellen og information om den vertikale udvekslingshastighed, der forårsages af turbulens. Den vertikale udvekslingshastighed kan indirekte måles på to forskellige måder: ved hjælp af den aerodynamiske metode og ved Bowen-ratio metoden.

Fordele og ulemper

Ved gradientmetoderne fås en relativ høj tidsopløsning, ca. ½ - 3 timer, hvilket bevirker at metoden er egnet til processtudier. Ved alle gradientmetoder antages det, at de meteorologiske forhold er nogenlunde ens under opsamlingsperioden. Hvis det ikke er tilfældet kan metoden ikke bruges. Det betyder f.eks. at metoden ikke kan bruges ved solopgang/solnedgang på land, fordi indstrålingen ændrer sig for meget. Koncentrationsforskellen mellem de to højder er ikke særlig stor, ofte ca. 10% eller mindre. Dette stiller store krav til opsamlingen og målemetoden. For at øge nøjagtigheden tages derfor ofte flere prøver i hver højde. Det har også den fordel, at fra-vigende koncentrationer kan opdages og frasorteres. Når der er flere samtidige målinger i samme højde er der, selvom nogle målinger bliver frasorteret, brugbare målinger tilbage.

Aerodynamiske metode

Ved den aerodynamiske metode måles vindhastigheden i mindst to højder og udledes udvekslingshastigheden heraf. Det er nemlig forskellen i vindhastigheden mellem to højder, som afspejler den turbulens, som opstår når

vinden stryger over en ru overflade. Når atmosfæren er meget stabil eller ustabil, skal udvekslingshastigheden korrigeres for dette. For at kunne korrigere for indflydelsen af den atmosfæriske stabilitet er det yderligere nødvendigt at måle en vertikal temperaturprofil, d.v.s. temperaturen i mindst to højder (Fowler & Duyzer, 1989).

Bowen-ratio metode

En anden metode til bestemmelse af udvekslingshastigheden er Bowen-ratio metoden. Ved denne metode, som også kaldes energibalancemetoden, er det ikke nødvendigt at måle vindhastigheden. Metoden går ud på, at man betragter energibalancen i jordniveau. Netto-strålingen skal være i balance med den vertikale varme flux, den vertikale flux af fugtighed og den jordvarme flux. Netto stråling er forskellen mellem indkommende (sol-) stråling og udgående stråling. Ved at måle temperatur og fugtighed i mindst to højder kan udvekslingshastigheden afledes. Den kan, ligesom ved gradientmetoden bruges til at beregne stoffluxen ud fra koncentrationsforskellen i to højder.

Fordele og ulemper

Bowen-ratio metoden har den fordel, at det ikke er nødvendigt at lave korrektioner for stabilitet. Derfor kan der antages, at jordvarme fluxen er lille i forhold til de andre fluxe og derfor kan negligeres. Denne antagelse er ikke korrekt for vandoverflader, da vandet har en stor varmekapacitet. Bowen-ratio metoden er uegnet til målinger over høj vegetation som skov. Grunden er, at der også finder en vis "opbevaring" af varme sted i skoven, som der skal tages hensyn til i energibalancen, og da den ikke er kendt, volder dette problemer. Denne fejl er mindre ved lav vegetation, hvor der opbevares forholdsvis mindre varme.

Varianter

Der findes forskellige varianter af begge metoder. Udvekslingshastigheden kan ved den aerodynamiske metode også afledes fra hurtige vindhastighedsmålinger, hvorved der direkte måles turbulens. Korrektion for stabilitet kan i dette tilfælde ske ved at måle varme fluxen ved hjælp af eddykorrelation. Det gøres ved at måle temperatur og den vertikale komponent af vindhastigheden med hurtige sensorer. Denne metode er blevet anvendt til at måle tørdepositions hastigheder over havet i Hav90-projektet.

9.6 Variansmetoden

Ved denne metode bruges information om fluktuationer i stoffets koncentration (σ_c) og fluktuationer i temperaturen (σ_T) eller fugtigheden (σ_w), målt med hurtige sensorer, til at estimere fluxen. Samtidig måles varme fluxen (F_H) eller fugtighedsfluxen (F_w). Stoffets flux (F_c) kan nu afledes fra de følgende tilnærmelsesvis relationer:

$$F_c \approx F_H \sigma_c / \sigma_T \quad (9-3)$$

eller

$$F_c \approx F_w \sigma_c / \sigma_w \quad (9-4)$$

Denne metode bygger på, at stoffluxen hænger meget tæt sammen med varme og fugtighedsfluxen i atmosfæren. Metoden har den ulempe, at der skal bruges hurtige sensorer, som ikke findes for alle stoffer.

9.7 Sporstof

Ved et sporstofforsøg foretages et kontrolleret udslip af et sporstof. Luftkoncentrationen og den deponerede mængde måles i passende afstand i vindens retning. Udfra forholdet mellem koncentrationen og depositionen beregnes depositions-hastigheden.

Egenskaber

Et sporstof er et stof, som enten ikke findes i naturen eller ikke findes i så høje koncentrationer, som der bruges i eksperimentet. Det gør det muligt at være sikker på, at dette stof udelukkende stammer fra det foretagne eksperiment. Sporstoffer vælges således, at deres egenskaber er lig eller næsten lig med de egenskaber af det stof man egentligt vil have information om. Sporstoffer skal kunne analyseres i meget små mængder fordi deres koncentration ved forsøgene fortyndes p.g.a. turbulens. Som sporstoffer bruges f.eks. gasser med specielle isotoper (evt. radioaktive) og pollen.

Prøverne, som tages, skal være repræsentative. Det kan være besværligt at få repræsentative prøver af afgrøder fordi sporstoffet ikke er homogent fordelt over afgrødernes overflade. Sporstofforsøg kan f.eks. også anvendes i en vindtunnel i et laboratorium.

Anvendelse af to sporstoffer

Der kan også laves forsøg med to sporstoffer, som frigøres samtidig fra samme kilde, i et fast forhold. Det ene sporstof er inert, d.v.s. at det ikke reagerer bort eller tørdeponeres mærkbart. Ved at måle dets koncentration kan fortyndningen af fanen i atmosfæren måles. Det andet sporstof er det stof man egentligt ønsker at undersøge. Det skal heller ikke reagerer bort, men tørdeponeres i modsætning til det første stof. Ved at måle forholdet mellem de to sporstoffers koncentrationer i luften kan det beregnes, hvor meget af det ene stof, der er blevet tørdeponeret. Udfra dette forhold, afstanden til kilden og vindhastigheden, kan tørdepositions-hastigheden beregnes (Doran & Horst, 1985)

Fordele og ulemper

Sporstofmetoderne har den fordel, at de også kan anvendes ved ikke ideelle forhold, som f.eks. ved ruhedsovergange. Sporstofforsøg er mindre egnet til at bruge kontinuerligt, fordi det vil medføre, at der findes sporstof på overfladen i forvejen. Det vil kunne forstyrre målingerne.

9.8 Vindtunnel

Tørdepositions-hastigheden kan også måles i en vindtunnel, f.eks. på samme måde som ved sporstofforsøg. Metoden har den store fordel, at de meteorologiske forhold kan varieres efter behov, så det f.eks. kan undersøges hvordan tørdepositions-hastigheden til græs tiltager med vindhastigheden (Chamberlain, 1966, 1983). Ved samme eksperiment i naturen skal man vente, indtil der har været perioder med forskellig vindhastighed, hvilket kan vare længe.

Fordele

Vindtunneleksperimentet har derfor den fordel, at de er nemmere at planlægge. Under kontrollerede forhold, som i en vindtunnel kan man undersøge processer i en detaljering, som vil være umuligt i den virkelige natur, fordi forstyrrende processer kan udelukkes. Vindtunneler kan ikke

kun anvendes i et laboratorium, men også udenfor. Til dette formål har man såkaldte mobile vindtunneler, som kan placeres over en lav vegetation.

Ulemper

Selvom det er muligt, at generere turbulens i en vindtunnel er den ikke helt magen til turbulensen udendørs. Grunden er, at hvirvlerne i en vindtunnel ikke kan være større end tunnelens diameter. Derfor kan resultaterne i en vindtunnel være anderledes end udendørs. Der kan måles deposition til både naturlige og kunstige overflader i en vindtunnel.

9.9 Indflydelse af reaktioner på tørdepositions målinger

Den vertikale flux, beregnet ud fra målinger med de mikrometeorologiske metoder kan være fejlbehæftet. Det forårsages af, at den vertikale koncentrationsprofil i stor afstand fra kilder, ikke udelukkende bestemmes af tørdepositionen. Koncentrationsprofilen kan også påvirkes af hurtige reaktioner (Fitzjarrald & Lenschow, 1983). Dette er f.eks. tilfældet for stofferne O_3 , NO og NO_2 . Under indflydelse af solstråling opstår følgende ligevægt:



Koncentrationen af O_2 er næsten konstant. O_3 deponeres relativt nemt, mens NO i mindre grad deponeres. Dette medfører, at tørdepositionen har en større indflydelse på koncentrationen af O_3 i luftlaget netop over overfladen, end på koncentrationen af NO .

Ligevægten modsvarer ændringer

En ligevægt vil altid modsvare ændringer. Da O_3 tørdeponeres, vil ligevægten (se 9-5) forskubbes mod venstre, hvilket giver en større koncentration af NO . Af denne grund opstår der en vertikal NO gradient med højere koncentrationer tæt ved jorden end højere oppe. Gennem målinger af kun NO -koncentrationsprofilen, kunne det konkluderes, at der finder jordnære emissioner af NO sted. Denne konklusion kan være en mistolkning, som især vil kunne ske, når NO_x -fluxen er lille i forhold til O_3 -fluxen. Hvis dette er tilfældet, kan NO -fluxen samtidig måles v.h.a. massebalancemetoden, hvorved der fås en antydning om koncentrationsgradienten skyldes emission eller reaktion.

Dette var kun et eksempel på den indflydelse af reaktioner på tørdepositions målinger. For andre stoffer kan reaktioner også have indflydelse, men indflydelsen er kun væsentlig når reaktionen er hurtig i forhold til den vertikale transport.

10. Målinger af tørdepositions-hastighed

I dette kapitel gives en oversigt over målte værdier af tørdepositions-hastigheder og overflademodstande for nogle stoffer, som er relevante for Hav90-projektet. Både deposition til land og vand behandles. Målinger af tørdepositions-hastigheden på havet sammenlignes med de mere teoretisk afledte værdier (se kapitel 6). Der findes næsten ingen målte tørdepositions-hastigheder for havet, hvilket medfører, at nærværende kapitel mest omhandler tørdeposition til land.

Generalisering af måle-resultater

Der er mange målinger af tørdeposition beskrevet i litteraturen. Men fortolkning og især generalisering af disse målinger er ikke uden problemer. I mange publikationer mangler der information om f.eks. meteorologiske forhold, referencehøjden, overfladens tilstand og partiklernes størrelse. Desuden findes der ikke mange målinger som er foregået om natten eller om vinteren. Ikke alle typer af overflader er belyst på samme måde eller med samme hyppighed. Næsten alle målinger er kampagnemålinger, d.v.s. at de kun er repræsentative for en kort periode, ofte kun et par dage. Der bruges mange forskellige målemetoder, som har forskellige fordele og ulemper (se kapitel 9). Ovenstående betyder, at der eksisterer store forskelle mellem målte tørdepositions-hastigheder og overflademodstande for samme type overflade. Det gør det svært at fortolke målingerne, især for de stoffer, for hvilke overfladen bestemmer optagelseshastigheden.

Repræsentativitet

Af og til kan der sættes spørgsmålstegn ved hvor repræsentative målingerne, som behandles nedenfor, er for danske eller vesteuropæiske forhold. Det skyldes, at nogle af målingerne er foretaget i områder med klima- og jorbundsforhold, som er forskellige fra danske, og for træarter, som ikke forekommer i Danmark. Hvor meget sådanne forskelle betyder, vil også afhænge af f.eks. stoffernes egenskaber. Generelt set findes der relativt få målinger af tørdeposition og derfor er det ofte nødvendigt at tage alle målinger i betragtning, der kan findes.

Definition af landover-fladen

Da størstedelen af landoverfladen i Nordvest-Europa er dækket af vegetation, er det tørdepositions-hastigheden til vegetation som er bestemmende for hvilken tørdepositions-hastighed der skal anvendes for landområder. I de følgende afsnit behandles derfor tørdeposition til vegetation mere udførligt end tørdeposition til andre overflader. Det skyldes også delvist, at der findes mere information om tørdeposition til vegetation end til andre (land)overflader. Den overflademodstand, som skal bruges i den atmosfæriske transportmodel ACDEP til beregning af tørdepositions-hastigheden til land vil derfor ofte være baseret på målinger af tørdepositions-hastigheden til vegetation. Da det i forbindelse med Hav90 udelukkende er vigtig at beregne korrekte depositioner til havet, har vi anvendt en ens overflademodstand for alle landoverflader, som skulle være repræsentativ for den gennemsnitlige landoverflade. På denne måde fås en korrekt beskrivelse af tab p.g.a. tørdeposition på landstrækningen fra kildeområderne til havet, men anvendelse af denne overflademodstand for specifikke landoverflader (f.eks. skove) behøver ikke nødvendigvis at give korrekte depositioner for det pågældende overflade.

Døgnvariation

For nogle gasser findes der en udpræget døgnvariation i overflademodstanden på land. Den skyldes, at planterne optager gasserne igennem spalteåbninger, hvilket udelukkende foregår om dagen. Overflademodstanden om natten behøver ikke at være meget større end om dagen, men det afhænger af, om der findes andre planteoverflader den pågældende gas vil deponere til. Da den ene gas er meget bedre undersøgt end den anden, vil der for nogle gasser ikke være tilstrækkelig information til stede om en døgnvariation i overflademodstanden. Hvor det var muligt er der, for overflademodstanden til brug i den atmosfæriske transportmodel ACDEP, valgt to værdier: en værdi for om dagen og en anden værdi for om natten.

Sæsonvariation

Sæsonvariationen i overflademodstanden for gasser på land afhænger af flere faktorer. For det første afhænger den af den procentdel af overfladen, som er dækket med vegetation. Den procentdel vil variere over året. Dette skyldes ændringer i overfladen dækket med afgøder (i forskellige stadier) og sæsonsvariationer i bladoverflade for løvskove. Desuden afhænger transporten igennem spalteåbningerne af temperaturen (se kapitel 7), hvilket igen betyder at der er en årtidsvariation. Da vi ikke har oplysninger om plantedækket og dets tilstand for hele Europa, har vi valgt ikke at indbygge en årtidsvariation i tørdepositions hastigheden i modellen ACDEP. Der er dog alligevel indirekte en begrænset årtidsvariation af overflademodstanden i modellen, fordi antallet af dag- og nattimer er en funktion af årstiden, hvilket betyder, at den gennemsnitlige overflademodstand i modellen vil være lidt større om vinteren end om sommeren for de stoffer, for hvilke overflademodstanden antages at være forskellig om dagen og om natten.

Benyttet information

I dette kapitel gives information i tabelform, som ikke tillader mange noter. Ved generalisering af den i tabellerne beskrevet information er der dog taget hensyn til anden information fra de originale artikler. Den information som gives for de forskellige stoffer er meget forskellig. Dette skyldes dels, at der er mere information om nogle stoffer end om andre og dels, at forskellige stoffer har forskellige egenskaber, hvilket gør det nødvendigt at belyse forskellige aspekter.

Nedenfor behandles tørdepositions hastigheder og overflademodstande for de vigtigste stoffer: NH_3 , NO , NO_2 , HNO_3 , HNO_2 , PAN, SO_2 , O_3 , H_2O_2 og partikler. I hvert afsnit behandles kortfattet nogle vigtige aspekter ved tørdeposition for det pågældende stof. Efter hvert afsnit vælges en værdi for overflademodstanden for land, som vil blive brugt i transportmodellen ACDEP, til beregning af tørdeposition på land. Som nævnt i kapitel 7, har brug af overflademodstanden i stedet for tørdepositions hastigheden den fordel, at det er muligt at simulere tørdepositions hastighedens afhængighed af meteorologiske forhold.

I det sidste afsnit gives en oversigt over overflademodstande for land-overfladen for alle stoffer, der indgår i den atmosfæriske transportmodel ACDEP, også for de stoffer, som ikke er behandlet i de foregående afsnit. Desuden præsenteres de derfra afledte tørdepositions hastigheder ved forskellige vindhastigheder.

I kapitel 14 behandles tørdepositions hastigheder, som er målt i nærværende Hav90-projekt ved øen Anholt, og resultaterne sammenlignes med teoretiske og målte værdier. I slutkapitlet 15 sammenlignes tørdepositions hastigheder til land og vand for alle stoffer, der indgår i model ACDEP.

10.1 Ammoniak

Både emission og deposition

Ammoniak (NH_3) er en letopløselig gas og er en af de få komponenter, som både kan emitteres fra overflader og tørdeponeres på overflader. Retningen af fluxen afhænger af forskellen i NH_3 koncentrationen mellem overfladen og luften over overfladen. Vegetation, spredt gødning og (hav)vand indeholder ammonium (NH_4^+), som afhængig af de ovennævnte vilkår i visse tilfælde emitteres, hvilket medfører, at der ikke kan finde deposition sted. Derfor omtales i nedenstående oversigt, som er delvist baseret på Sutton *et al.* (1993b), også emission af NH_3 , for så vidt det kan have betydning for tørdeposition. Endvidere behandles vekselvirkningen mellem tørdeposition af NH_3 og tørdeposition af SO_2 og den mulige indflydelse af reaktioner på målinger af tørdeposition af NH_3 .

10.1.1 Indflydelse af NH_3 i overfladen på tørdeposition

Emission direkte efter spredning

Emissionen fra gødning og handelsgødning op til ca. 14 dage efter spredning, er en del af den normale emissionsopgørelse (Asman *et al.*, 1993b) og behandles i den atmosfæriske transportmodel ACDEP som emission. I princippet kunne denne emission modelmæssigt også behandles ved at definere NH_4^+ , pH, fugtighed og temperatur af den spredte gødning. Derfra kunne man modellere fordampningen af NH_3 som funktion af forskellen mellem NH_3 -koncentrationen i overfladen og luften over overfladen. Det er imidlertid ikke gjort grundet mangel på information om bl.a. landbrugsaktiviteter, og det er heller ikke af principiel betydning, hvordan fluxerne behandles i modeller, men det skal dog undgås at tage samme flux med to gange i modellen.

Emission længere efter spredning

Emission fra gødning længere end 14 dage efter spredningen er meget ringe. Den er i hvert fald så ringe at den ikke bidrager væsentligt til den totale NH_3 -emission. Alligevel vil en meget ringe NH_3 -koncentration i overfladen kunne føre til den effekt, at fluxen er opadrettet. Eller når fluxen er nedadrettet, vil depositionen være mindre end den skal være, når NH_3 -koncentrationen i overfladen er lig med 0. D.v.s., at forholdsvis ubetydelige mængder af NH_3 i overfladen bevirker, at tørdepositionen bliver mindre end man vil forvente p.g.a. stoffets egenskaber.

Asman (1986) har forsøgt at estimere denne effekt på tørdepositionen ud fra information om, hvor hurtigt NH_3 -emissionen aftager efter spredningen i de første ca. 14 dage og ved at antage en baggrunds NH_3 -koncentration på $3 \mu\text{g m}^{-3}$. Konklusionen er, at netto NH_3 -emission vil finde sted mellem ca. 30-70 dage efter spredningen. Efter denne periode vil der finde tørdeposition sted, men dog i mindre omfang, fordi der stadigvæk befinder sig NH_3 i overfladen. Asman estimerer, at spredning af gødning på denne måde kan føre til en reduktion i depositionshastigheden på 10-30% på årsbasis. Asmans betragtninger gælder dog mest for græsmarker. Marker, hvor gødningen pløjes kort tid efter spredningen (som er mere repræsentativt for danske forhold) vil reduktionen i depositionshastigheden være mindre.

Græsning

Når køer, får og heste græsser, opstår der netto-emission af NH_3 også p.g.a. dyrenes efterladenskaber. (Luebs *et al.*, 1973; Ryden & McNeill, 1984; Ball & Ryden, 1984; Jarvis *et al.*, 1989; Bussink, 1990; Jarvis & Pain, 1990). Asman (1986) og Sutton *et al.* (1993b) estimerer, at der finder netto-emission sted under hele græsningsperioden, d.v.s. at fra ca. maj t.o.m. oktober. Selvom græsning ikke er et særligt vigtigt fænomen i Danmark,

findes der dele af Europa, hvor græsning finder sted på en stor del af overfladen, og emission eller deposition fra eller til disse overflader er ikke uden betydning for den mængde NH_4^+ som langtransporteres til Danmark.

Afgrøder

Efter at der er spredt gødning på marker, frigøres NH_3 . Bagefter er der en periode, hvor afgrøderne vokser hurtigt. Afgrøderne har behov for kvælstof til opbygning af proteiner og i denne periode vil de "plukke" NH_3 fra luften, d.v.s. der finder netto-deposition sted. Senere, når nedvisning og kærnevækst (kvælstof som remobiliseres til kernen) finder sted, kan NH_3 -fordampning forekomme fra planter (Harper *et al.* 1987; Whitehead and Lockyer, 1987). Denne sæsonvariation er også fundet af Schjørring *et al.* (1992 a,b) i Danmark ved byg.

Udover sæsonvariationen påvirkes denne emission også af temperatur og regn. Den vigtigste NH_3 -kilde i planter befinder sig i bladvæv og transporten til/fra atmosfæren finder sted igennem spalteaåbninger. Emissionen fra afgrøderne forventes derfor at være størst om dagen, når spalteaåbningerne er åbne. Denmead *et al.* (1976) observerede også høje NH_3 -emissioner fra jorden, som muligvis forårsagedes af nedbrydning af planterne, men fastslog, at denne NH_3 for det meste absorberedes igen højere oppe af planterne.

Kompensationspunkt

NH_3 -udveksling med planter afhænger af NH_4^+ -koncentrationen i bladvæv. Den teoretiske NH_3 -koncentration i luft som ville være i ligevægt med den NH_4^+ -koncentration og pH i bladvæv kaldes kompensationspunkt (Farquhar *et al.*, 1980). Grunden er, at brutto-fluxen opad er lig med brutto-fluxen nedad, når luftens NH_3 -indhold er lig med kompensationspunktskoncentrationen. Hvis NH_3 -koncentrationen i luften er lavere end kompensationspunktet, finder der emission sted og i omvendt tilfælde deposition. Når bladene er våde finder der også direkte deposition af NH_3 på bladets vandlag sted. Harper *et al.* (1987) i U.S.A. og Schjørring *et al.* (1992a) finder netto-emissioner fra planter i 3-4 måneder om året (om foråret og om sommeren).

Naturområder

Til forskel fra landområder finder der i naturområder næsten altid tørdeposition sted og kun i nogle enkelte tilfælde emission. Overflademodstanden viser sig at være mindre når vegetationen er fugtig (Duyzer *et al.*, 1987; Sutton *et al.* (1992a) og i dette tilfælde deponeres størstedelen af NH_3 til bladoverfladen. Fugtighedens effekter forårsages formodentligt, af at der findes salte på bladenes overflade, som et resultat af tørdeposition af gasser og partikler. Disse salte er hygroskopiske og tiltrækker vanddamp ved relative fugtigheder på over 70%. På denne måde dannes en vandhinde på bladene som fremmer tørdepositionen af letopløselige gasser som NH_3 (van Hove *et al.*, 1989).

Kompensationspunktet i naturområder er generelt set næsten altid så lille, at det ikke spiller nogen rolle ved NH_3 -fluxe. Men i naturområder tæt ved områder med en høj NH_3 -emissionstæthed kan der under meget tørre forhold finde emission sted, fordi der har hobet sig meget kvælstof op i økosystemet (Sutton *et al.*, 1992b; Erisman & Weyers, 1993).

Deposition afhængig af koncentrationen

Målinger af Langford & Fehsenfeld (1992) i en skov i Colorado (U.S.A.) viser at skoven emitterer NH_3 når NH_3 -koncentrationen i luften over skoven er lav, men at der tørdeponeres NH_3 når NH_3 -koncentrationen er høj.

10.1.2 Vekselvirkning mellem SO₂ og NH₃

NH₃ er en basisk gas. Svovldioxid (SO₂) er en syredannende gas (se kapitel 4). NH₃ er letopløselig, til forskel fra SO₂ som ikke er så godt opløselig. Efter at NH₃ er tørdeponeret på våd vegetation, stiger pH-værdien i vandlaget således, at der kan opløses mere SO₂ end uden at NH₃ er tilstede. Tilstedeværelse af NH₃ vil derfor øge tørdepositions-hastigheden for SO₂. Omvendt vil tilstedeværelse af opløst SO₂ i et vandlag kunne øge tørdepositions-hastigheden for NH₃, dog i mindre grad, fordi NH₃ er bedre vandopløselig end SO₂. Denne effekt er modelmæssig undersøgt af Brimblecombe (1978) og Benner *et al.* (1992). Adema *et al.* (1986) udførte vindtunneleksperimenter, hvor SO₂ og NH₃ absorberedes på en våd overflade. Konklusionen var, at deposition af disse komponenter er større når den anden komponent også er tilstede.

Bladkammer

Van Hove *et al.* (1989) undersøgte vekselvirkning ved deposition af NH₃ og SO₂ i et bladkammer. Et bladkammer er et lille kammer som indeholder et blad af en plante, som så bliver udsat for luftkoncentrationer. De udførte eksperimentet ved forskellige relative fugtigheder og fandt en øget deposition til bladets overflade ved større relative fugtigheder når begge gasser var tilstede. Men denne deposition var lille i forhold til optagelsen via spalteåbninger og bladoverfladen viste sig at blive mættet efter ca. 5-10 timer. De brugte forholdsvis høje koncentrationer (55-100 µg NH₃ m⁻³, 53-84 µg SO₂ m⁻³). Det er derfor ikke umuligt at indflydelsen af vekselvirkning mellem NH₃- og SO₂ deposition er vigtigere ved lave koncentrationer.

Mikrometeorologiske metoder

Først for nylig er der lavet eksperimenter, hvor vekselvirkningen er undersøgt ved hjælp af mikrometeorologiske metoder. Fowler *et al.* (1992) har undersøgt udveksling af NH₃ over en græsmark som før havde været brugt til græsning. Luftkoncentrationerne var ca. 2-6 µg NH₃ m⁻³ og 1-3 µg SO₂ m⁻³. Det viste sig, at der var så meget NH₄⁺ i jorden p.g.a. ekskrementer deponeret under græsningen, at der fandt emission sted. Samtidig var overflademodstanden for SO₂-deposition næsten lig med 0. Efter at overfladen var blevet våd at dug, fandt der deposition af NH₃ sted mens overflademodstanden for SO₂ samtidig blev meget større (>200 s m⁻¹).

Erisman & Wyers (1993) fandt at vekselvirkning mellem NH₃ og SO₂ ved deposition afhænger af koncentrationernes størrelse.

Indtil nu formodes det, at SO₂-depositionen under normale atmosfæriske forhold påvirkes af tilstedeværende NH₃ på overflader, men ikke omvendt. Grunden er, at SO₂ ikke er så letopløselig i vand som NH₃ og derfor vil blive mere påvirket af tilstedeværelsen af NH₃.

10.1.3 Reaktion med HNO₃ og HCl

NH₃ kan reagere med salpetersyregas (HNO₃) eller saltsyregas (HCl), hvorved der opstår henholdsvis ammoniumtratholdig aerosol (NH₄NO₃) og ammoniumchloridholdig aerosol. Hvis der er nok af gasserne NH₃, HNO₃ og HCl tilstede, dannes disse aerosoler. Hvis en eller flere af gaskoncentrationer mindskes kan aerosolerne splittes, hvorved gasserne dannes igen. Derfor kan det observeres at NH₄⁺-aerosol koncentrationerne aftager meget ned til en overflade, hvor der finder deposition sted. Denne gradient kan være større end for f.eks. HNO₃. Men de observerede gradienter skyldes hovedsageligt, at NH₄⁺-holdige aerosoler splittes igen. Målingerne udført af Huebert *et al.* (1988) er dog foretaget i nærheden af større NH₃-

kilder og derfor kan der sættes spørgsmålstegn ved, hvor repræsentative de er for almindelige forhold (Harrison et al, 1989; Sutton *et al.*, 1993c). Situationen er modelleret af Brost *et al.* (1988), men det lykkedes ikke at drage konklusioner p.g.a. manglende information om den hastighed, hvorved den implicerede ligevægt indstilles.

10.1.4 Overflademodstand og depositions-hastighed

Tabel 10.1 viser målte overflademodstande og tørdepositions-hastigheder for NH₃ for forskellige overflader. Målinger viser, at depositionen hæmmes i frostvejr eller ved snedække (Sutton *et al.*, 1992a). Depositionshastigheden over skove er større end over lav vegetation p.g.a. større turbulens over den ru skovoverflade. Generelt er overflademodstanden ret lav. For samtlige landoverflader gælder, at der er en vis mængde NH₄⁺ i overfladen, som bevirker, at der kan finde emission sted, eller at depositionen ikke bliver så stor, som i det tilfælde, hvor overfladekoncentrationen er lig med nul. For at simulere denne effekt, er der ved modelberegningerne antaget, at overflademodstanden ikke er lig med nul, men 30 s m⁻¹. Tørdepositions-hastigheden af NH₃ over havet er ikke målt, bortset fra i nærværende projekt. Den bliver behandlet i kapitel 14.

Tabel 10.1. Overflademodstand og tørdepositions-hastigheden for NH₃.

Overflademodstand (s m ⁻¹)	Dep. hastighed (mm s ⁻¹)	Bemærkninger	Reference
Græs			
3	16		Sutton (1990)
Hede			
-	19		Duyzer <i>et al.</i> (1987)
28	-	Tør overflade	Duyzer <i>et al.</i> (1987)
9	-	Våd overflade	Duyzer <i>et al.</i> (1987)
6	28	Ikke tilfrosset	Sutton <i>et al.</i> (1992a)
50-200	9	Tilfrosset	Sutton <i>et al.</i> (1992a)
-	Emission	Tør, rel.fugt.<70% om dagen	Sutton <i>et al.</i> (1992b)
0-100	0-15	Fugtig, rel.fugt.>70% dag og nat	Sutton <i>et al.</i> (1992b)
0-300	-	Tør, rel.fugt.<70%	Erisman & Wyers (1993)
0-100	-	Fugtig, rel.fugt.>70%	Erisman & Wyers (1993)
200	-	Tilfrosset	Erisman & Wyers (1993)
Nåleskov			
4	32		Duyzer <i>et al.</i> (1992)
-	32		Wyers <i>et al.</i> (1992)
-	14-200		Andersen <i>et al.</i> (1993)

10.2 Kvælstofmonoxid

10.2.1 Indflydelse af NO i overfladen på tørdeposition

Kvælstofmonoxid (NO) er en tungtopløselig gas og kan ligesom NH_3 både emitteres fra eller deponeres til land- og havoverflader.

Land

NO-emission opstår formodentlig ved bakterielle processer i jorden (nitrificering). Disse processer påvirkes af jordtemperatur, jordfugtighed, plantedække og jordens kvælstofindhold. På vores breddegrader er NO-emissioner fra landbrugsjord ca. $1-10 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Johansson, 1989). Emissionstætheden i naturområder vil formodentlig være ringere. Wesely *et al.* (1989) målte på en ikke gødet græsmark i U.S.A. og kunne ikke finde NO-deposition af betydning. Men han fandt for samme periode en emission på $1,4-4,2 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Hargreaves *et al.* (1992) og Duyzer (1992) målte en NO-emission på en ikke særlig gødet græsmark i England på ca. $10 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ med en maksimum på $40 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Naturlig emission danske landområder

En NO-emission på $10 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for hele Danmark ville svare til ca. 13 kton N år^{-1} , som er 15% af de menneskeskabte NO_x -emissioner. Men tallet er meget usikkert og formodentligt lavere. I emissionsopgørelsen for Danmark tages der ikke højde for den mulige naturlige emission (Asman *et al.*, 1993b).

Afhængighed af koncentrationsforskellen

Faktisk vil NO-fluxen afhænge af forskellen mellem NO-koncentrationen i jord og NO-koncentrationen i luften, ligesom for NH_3 . (Slemr & Seiler, 1991). Resultatet er, at der finder NO-deposition sted ved høje NO-koncentrationer i luften, mens der finder NO-emission sted ved lave NO-koncentrationer i luften. Duyzer & Fowler (1993) konkluderer, at NO-fluxen til jorden godt ville kunne efterlignes ved at antage, at NO-koncentrationen i jorden svarer til en luftkoncentration på $20 \mu\text{g NO m}^{-3}$ og overflademodstanden til 1000 s m^{-1} .

Havet

NO kan dannes ved fotolyse (spaltning under indflydelse af lys) af NO_2^- (nitrit) i havvand (Zafirou *et al.*, 1980). Men det er meget usikkert, om Kattegat er en kilde for NO. I hver fald er der ikke kendt noget om emissionen af NO fra danske havområder. Evt. tilstedeværende NO i havvand vil formindske tørdeposition af NO til havet. Men den vil være meget ringe i forvejen, hvilket skyldes, at NO er en tungtopløselig gas (se tabel 4.1) og af denne grund har en lav tørdepositionshastighed (tabel 6.1).

10.2.2 Overflademodstand og depositions-hastighed

Duyzer & Fowler (1993) drager den konklusion, at hvis der finder deposition af NO sted, vil depositions-hastigheden ikke være særlig stor, d.v.s mindre end 10 mm s^{-1} . En af årsagerne er, at NO er tungtopløselig i vand, og at den af den grund ikke vil afsættes særlig godt på våde overflader. I tabel 10.2 præsenteres ældre målinger af tørdepositions-hastigheden for NO for forskellige overflader. Disse peger alle på lave tørdepositions-hastigheder.

Reaktioner

Fortolkning af målinger af tørdeposition af NO og NO_2 vanskeliggøres af den hurtige reaktion mellem NO, O_3 , NO_2 under indflydelse af lys (se afsnit 9.9). Derfor skal reaktionerne altid tages i betragtning i modsætning til situationen med ligevægten af NH_3 , HNO_3 og NH_4NO_3 i aerosol (Fitzjarrald & Lenschow, 1983; Lenschow & Delany, 1987; Gao *et al.*

(1991), Kramm *et al.* (1991), Kristensen, 1992; Duyzer, 1992; Vila-Guerau de Arellano, 1992).

På basis af den lave tørdepositionshastighed er der valgt en værdi på 1000 s m^{-1} for overflademodstanden for land.

Tørdepositionshastigheden over havet målt af Böttger *et al.* (1980) er større end præsenteret i tabel 6.1, men er i hvert fald også meget lav.

Tabel 10.2. Overflademodstand og tørdepositionshastigheden af NO.

Overflademodstand (s m^{-1})	Depositionshastighed (mm s^{-1})	Bemærkninger	Reference
Alfalfa -	1		Hill (1971)
Sand -	$<10^{-4}$		Böttger <i>et al.</i> (1980)
Sandy loam soil -	1,9		Judeikis & Wren (1978)
Adobe clay -	1,3		Judeikis & Wren (1978)
Cement -	2,1		Judeikis & Wren (1978)
Skovbund -	$<10^{-4}$		Böttger <i>et al.</i> (1980)
Vand -	7×10^{-3}		Böttger <i>et al.</i> (1980)
Havvand -	$1,5 \times 10^{-2}$		Böttger <i>et al.</i> (1980)

10.3 Kvælstofdioxid

Kvælstofdioxid (NO_2) er en tungtopløselig gas, som hurtigt dannes fra NO efter denne gas er tilført atmosfæren ved forbrændingsprocesser. I Danmark udgør NO_2 største delen af NO_x (summen af NO og NO_2) uden forbyområderne. Ved bestemmelse af tørdeposition af kvælstofdioxid (NO_2) skal reaktionerne af NO, NO_2 og O_3 tages i betragtning (se afsnit 9.9).

Optagelse i planter

Målinger af tørdeposition af NO_2 til vegetation (tabel 10.3) viser, at NO_2 hovedsagelig optages igennem spalteåbningerne og ikke afsættes på planternes ydre bladoverflade (Hanson *et al.*, 1989). Selvom optagelsen af NO_2 i bladvæv er rimelig efficient (Hills, 1971; Rogers *et al.*, 1979), er den alligevel så langsom, at tørdepositionshastigheden for NO_2 bestemmes af optagelse igennem spalteåbningerne og i mindre omfang af atmosfærisk turbulens (Wesely *et al.*, 1982). Hanson *et al.* (1989) udsatte små træer for NO_2 -koncentrationer og fandt, at tørdepositionen af NO_2 pr. m^2 planteoverflade kunne variere med en faktor 10, alt afhængig af træets art. De målte en meget høj potentiel depositionshastighed til skovbunden (ca. 50 mm s^{-1}) i et forsøgskammer. Denne høje potentielle depositionshastighed til skovbunden er ikke af særlig stor betydning i praksis, da turbulensen i skoven under træerne ikke er særlig stor, hvilket betyder at luftmodstanden for transport bliver stor. Johansson (1987) målte et lineært forhold mellem NO_2 -optagelse og NO_2 -koncentration ved Scots pine grene ved koncentrationer større end 10 ppb. Ved lave koncentrationer (1-3 ppb) målte han ikke nogen optagelse. Det tyder på, at der eksisterer et kompensationspunkt

på ca. 2 ppb for NO₂. Det skal bemærkes, at kompensationspunktet muligvis afhænger af planternes kvælstofindhold. Kvælstofindholdet vil bl.a. afhænge af planternes gødningssituation. Coe & Gallagher (1992) målte tørdeposition på en hede i Holland, men fandt ingen nævneværdig optagelse igennem spalteåbningerne, fordi de var lukkede p.g.a. temperaturen og mangel på vand.

Tørdepositionshastigheden af NO₂ på land er afhængig af planternes muligheder for at optage gassen. Den er langt større om dagen end om natten. Derfor er der til brug i transportmodellen ACDEP valgt en overflademodstand på 150 s⁻¹ m om dagen og 350 s⁻¹ m om natten. Tørdepositionshastigheden over havet målt af Böttger *et al.* (1980) er større end værdien præsenteret i tabel 6.1, men er i hvert fald meget lav.

Tabel 10.3. Overflademodstand og tørdepositionshastigheden af NO₂.

Overflademodstand (s m ⁻¹)	Depositionshastighed (mm s ⁻¹)	Bemærkninger	Reference
Græs			
-	0,3-4		Gravenhorst & Böttger (1983)
-	0-15	NO _x	Duyzer <i>et al.</i> (1983)
80-560	1-6	NO _x	Delany & Davies (1983)
150	6	Om dagen	Fowler <i>et al.</i> (1991)
-	2	Om natten	Fowler <i>et al.</i> (1991)
60-1000	-		Hargreaves <i>et al.</i> (1992)
Hede			
500	-	Tør	Coe & Gallagher (1992)
Soyabønneemark			
1500	0,5		Wesely <i>et al.</i> (1982)
Skov			
-	5	Sommer, om dagen	Granat & Johansson (1983)
-	2	Sommer, om natten	Granat & Johansson (1983)
-	< 0,5	Vinter, dag og nat	Granat & Johansson (1983)
-	5	Sne	Grennfelt <i>et al.</i> (1984)
-	8	Ingen sne, om dagen	Grennfelt <i>et al.</i> (1984)

Overflademodstand (s m ⁻¹)	Depositionshastighed (mm s ⁻¹)	Bemærkninger	Reference
-	2	Ingen sne, om natten	Grennfelt <i>et al.</i> (1984)
-	5,5	Gennemsnit maj-okt.	Grennfelt <i>et al.</i> (1984)
-	3,6	Gennemsnit nov.-april	Grennfelt <i>et al.</i> (1984)
-	1,8-6,8	Årsgennemsnit for forskellige skovtyper	Hanson <i>et al.</i> (1989)
Sne			
-	< 0,15-0,20		Gravenhorst & Böttger (1983)
-	< 0,3		Granat & Johansson (1983)
-	0,12	Om dagen	Valdez <i>et al.</i> (1987)
-	0,05	Om natten	Valdez <i>et al.</i> (1987)
Jord			
1300-4800	2,1-7,7		Judeikis & Wren (1978)
1700-3600	2,8-6,0		Böttger <i>et al.</i> (1980)
-	0,15-1,4		Gravenhorst & Böttger (1983)
Vand			
10000	0,10		Böttger <i>et al.</i> (1980)
Havvand			
7000	0,15		Böttger <i>et al.</i> (1980)

10.4 Salpetersyre

Salpetersyre (HNO₃) er en letopløselig gas. Tabel 10.4 viser målte overflademodstande og tørdepositionshastigheder for salpetersyre (HNO₃) på land. Målingerne viser, at overflademodstanden for HNO₃ er lig med 0, hvis overfladen ikke er dækket med sne. Laboratorieforsøg i Sverige (Johansson & Granat, 1986) viser at overflademodstanden for HNO₃ ved snedække kan være stor. Den er 900 s m⁻¹ ved -2°C, 2500 ved -8 til -5°C og > 5000 ved -18°C. Den lave overflademodstand for andre overflader end sne skyldes, at HNO₃ er letopløselig og reaktiv og åbenbart tørdeponeres på alle overflader, og ikke kun optages af planter igennem spalteåbningerne.

På basis af målingerne er der valgt en værdi på 0 s m^{-1} for overflademodstanden på land. Der findes ikke målinger af tørdepositionshastigheden for HNO_3 for havet, bortset fra de målinger, der er udført i forbindelse med Hav90-projektet og som afrapporteres i kapitel 14.

Tabel 10.4. Overflademodstand og tørdepositionshastigheden for HNO_3 .

Overflademodstand (s m^{-1})	Dep. hastighed (mm s^{-1})	Bemærkninger	Reference
Græs			
0	25	Om dagen	Huebert & Robert (1985)
0	17-47		Dollard <i>et al.</i> (1986)
0	60	Om dagen	Erisman <i>et al.</i> (1988) og Erisman (1992)
0	29	Om natten	Erisman <i>et al.</i> (1988) og Erisman (1992)
0	7-77		Harrison <i>et al.</i> (1989)
0	5-40		Meixner <i>et al.</i> (1990)
Hvedemark			
-	26		Müller <i>et al.</i> (1989)
0	29-260		Dollard <i>et al.</i> (1986)
Løvskov			
0	4		Meyers <i>et al.</i> (1989)
Sne			
900 - >5000	-	Overflademodstand er større ved lavere temp.	Johansson & Granat (1986)

10.5 Salpetersyrling

Salpetersyrling (HNO_2) er en rimeligt opløselig gas. Den er bedre opløselig end SO_2 (se kapitel 4). Der findes ikke målinger af tørdepositionshastigheden for HNO_2 . P.g.a. stoffets vandopløselighed formodes det, at tørdepositionshastigheden i hvert fald vil være så stor som for SO_2 og måske enda så stor som for HNO_3 . Vi har derfor valgt en overflademodstand på 100 s m^{-1} for landoverflader.

10.6 Peroxyacetylnitrat

Peroxyacetylnitrat (PAN) er en tungtopløselig gas. Der findes ikke mange målinger af tørdepositionshastigheden for PAN (tabel 10.5). Garland & Penkett (1976) og Dollard *et al.* (1990a) konkluderede, at tørdepositions-

hastigheden til land og havet bestemmes af optagelsen på overfladen, som er langsom. PAN er tungtopløselig i vand, men efter opløsning reagerer det med vand, hvorved det brydes i stykker (hydrolyse). Denne reaktion katalyseres af OH⁻-ioner, hvilket betyder, at optagelsen tiltager med jordens og vandets pH-værdi (Schurath *et al.*, 1984; Lee, 1984; Kames *et al.* 1991).

Land

Dollard (1990b) målte en tørdepositions-hastighed til surt sand på 0,7 mm s⁻¹ og på basisk jord på 1,5 mm s⁻¹. Depositionshastigheden til jord tiltager også med jorden fugtighed, hvilket er i overensstemmelse med det faktum, at tørdepositions-hastigheden for PAN bestemmes af hydrolysen. For overflademodstanden på land er der valgt en værdi på 500 s m⁻¹.

Sammenligning med teorien for havvand

Den modellerede værdi for tørdepositions-hastighed til havet på 1 mm s⁻¹ ved en vindhastighed på 5 m s⁻¹ (tabel 6.1) er større en den af Garland & Penkett (1976) rapporterede værdi. Det skyldes formodentligt, at forholdene (turbulens, bølger) under deres laboratorieeksperiment ikke var repræsentative for udendørs forhold.

Tabel 10.5. Overflademodstand og tørdepositions-hastigheden af PAN.

Overflademodstand (s m ⁻¹)	Dep. hastighed (mm s ⁻¹)	Bemærkninger	Reference
Græs			
380	2,5		Garland & Penkett (1976)
-	0,9-1,5		Dollard <i>et al.</i> (1990a,b)
Jord			
290-430	2,1-3,0		Garland & Penkett (1976)
-	0,7-2,3	7 typer jord	Dollard (1990b)
Havvand			
-	< 0,2		Garland & Penkett (1976)

10.7 Svovldioxid

Svovldioxid (SO₂) er en ikke så letopløselig gas. Det er et af de mest undersøgte stoffer men alligevel er ikke alle dets facetter m.h.t. tørdeposition klarlagt. Oversigter over tørdeposition af SO₂ findes i Garland; 1978, McMahon & Denison, 1979; Sehmel, 1980; Chamberlain, 1980; Fowler, 1985; Davidson & Wu (1990). I tabel 10.6 præsenteres overflademodstande og tørdepositions-hastigheder for SO₂.

Vegetation

Den vigtigste del af SO₂, der optages af vegetationen, transporteres igennem spalteaåbningerne. Men til forskel fra NO₂ og O₃ er der også andre planteoverflader, som optager SO₂. Dette skyldes, at SO₂ er mere vandopløselig end NO₂ og O₃, og derfor kan det forventes, at denne modstand vil være ringere når vegetationen er våd af dug, tåge eller regn. Dette resulterer i, at tørdepositions-hastigheden af SO₂ for vegetation om dagen hovedsagelig bestemmes af optagelseshastigheden igennem spalteaåbning-

erne, og om natten af optagelse på andre overflader. For græs, landbrugsafgrøder, heder og skove ligger spalteåbningsmodstanden om dagen på 10-300 s m⁻¹. En rimelig gennemsnitsværdi vil være 100 s m⁻¹. Den øvrige modstand (bladenes ydre side: bark og jord) vil være af størrelsesorden 300 s m⁻¹.

Vandlag på vegetation

SO₂'s opløselighed tiltager med pH p.g.a. dissociation (SO₂·H₂O ↔ H⁺ + HSO₃⁻) (se kapitel 4). Dette betyder, at overflademodstanden for SO₂ mindskes når basiske stoffer, som NH₃, opløses i et vandlag på vegetationen. Denne effekt er behandlet i afsnit 10.1.2. Ivens (1990) fandt således betydelig højere tørdepositions-hastighed for SO₂ for skove i områder med høje NH₃-emissioner (25 mm s⁻¹). Tørdepositions-hastigheden for SO₂ vil også kunne øges ved en hurtig omdannelse af opløst SO₂ i vandlaget, fordi det på denne måde bortreagerer, hvorefter der påny kan optages SO₂. Men reaktionerne med O₃ og H₂O₂ er ikke hurtige nok (Chameides, 1987; Wesely *et al.*, 1990) og derfor spiller denne effekt ingen rolle.

Sne

Overflademodstanden for overflader dækket med sne er ret stor, ca. 1000 s m⁻¹.

Bygningsmaterialer

Judeikis & Stewart (1976) målte høje tørdepositions-hastigheder til bygningsmaterialer med SO₂, og efter nogen tid blev overfladerne mættet for SO₂. Det bevirker lavere tørdepositions-hastigheder. Et estimat af overflademodstanden er 500 s m⁻¹.

Overflademodstand land

Tørdepositions-hastigheden af SO₂ til landoverflader er langt større om dagen end om natten, hvilket skyldes døgnvariationer i optagelsen af SO₂ i planter. Derfor er der valgt en overflademodstand for landoverflader på 80 s m⁻¹ om dagen og 150 s m⁻¹ om natten.

Vand

Tørdepositions-hastigheden for SO₂ for vand vil afhænge af vandets pH. Brimblecombe & Spedding (1972) undersøgte opløsnings-hastigheden af SO₂ i vand med forskellig pH. Modelresultater og målinger viste sig at være i god overensstemmelse med hinanden (Brimblecombe & Spedding, 1972). Kun i meget surt vand (pH<4) er SO₂ så tungtopløseligt, at modstanden i vandet begrænser optagelse af SO₂ (ved disse pH-værdier er SO₂·H₂O næsten ikke dissocieret). For de fleste naturlige vandoverflader gælder det dog, at modstanden i vandfasen er så lille, at det er den atmosfæriske modstand, som bestemmer tørdepositions-hastigheden. Dette gælder også for havet som har en pH på ca. 8,2 (Spedding, 1972; Beilke & Lamb, 1974).

Målinger af tørdepositions-hastigheden for ferskvand (tabel 10.6) viser store forskelle, som ikke skyldes forskelle i vandets pH-værdi, men formodentlig mere meteorologiske forhold. Målinger af tørdepositions-hastigheden på havet viser også store forskelle, som formodentlig ligeledes skyldes forskelle i meteorologiske forhold. Modelresultaterne viser en tørdepositions-hastighed på 6,6 mm s⁻¹ ved en vindstyrke på 5 m s⁻¹ (tabel 6.1), hvilket er i rimelig overensstemmelse med værdier målt af Owers & Powell (1974) og Smith & Jeffrey (1975). I kapitel 14 behandles målinger af tørdepositions-hastigheden for SO₂, foretaget i Hav90-projektet.

Tabel 10.6. Overflademodstand og tørdepositionshastighed for SO₂.

Overflademodstand (s m ⁻¹)	Depositionshastighed (mm s ⁻¹)	Bemærkninger	Reference
Græs			
-	8,5		Garland et al. (1973)
-	5,5		Garland et al. (1974)
-	8		Owers & Powell (1974)
-	2,7-15,1		Shepherd (1974)
-	5-26	Græs ca. 100 mm høj	Whelpdale & Shaw (1974)
-	4		Garland (1977)
-	3,3-9		Milne <i>et al.</i> (1979)
70-165	5,6	Tør overflade	Davies & Mitchell (1983)
8-110	9,3	Våd overflade	Davies & Mitchell (1983)
-	3,3	Om dagen	Neuman & den Hartog (1985)
-	2,1	Om natten	Neuman & den Hartog (1985)
-	1-5		Davis & Wright (1985)
13	-	Tør	Mennen <i>et al.</i> (1992)
6	-	Våd	Mennen <i>et al.</i> (1992)
-	12	Årsgennemsnit	Mennen <i>et al.</i> (1992)
Hede			
280	6,5		Duyzer et al. (1989)
55	-	Tør overflade	Erisman <i>et al.</i> (1991)
12	-	Våd overflade	Erisman <i>et al.</i> (1991)
-	8		Erisman <i>et al.</i> (1991)
70	-	Tør overflade	Mennen <i>et al.</i> (1992)
20	-	Våd overflade	Mennen <i>et al.</i> (1992)
-	8		Mennen <i>et al.</i> (1992)
Marker			
-	8	Flymålinger over England	Smith & Jeffrey (1975)
70	-	-	Wesely & Hicks (1977)
-	6		Galbally <i>et al.</i> (1979)

Tabel 10.6. Fortsat.

Overflademodstand (s m ⁻¹)	Depositionshastighed (mm s ⁻¹)	Bemærkninger	Reference
Hvedemark			
-	5		Dannevik <i>et al.</i> (1976)
-	8		Fowler (1978)
140	-	Modstand spalteåbninger om dagen	Fowler & Unsworth (1979)
Hvedemark			
Uendelig stor	-	Modstand spalteåbninger om natten	Fowler & Unsworth (1979)
250	-	Modstand cuticula	Fowler & Unsworth (1979)
-	1-15		Fowler & Unsworth (1979)
Soyabønneemark			
-	13		Dannevik <i>et al.</i> (1979)
>50	-	Modstand spalteåbninger	Meyers & Hicks (1988)
7500	-	Modstand cuticula	Meyers & Hicks (1988)
-	2,6-12,9		Meyers & Hicks (1988)
Majs			
>200	-	Modstand spalteåbninger	Meyers & Hicks (1988)
7500	-	Modstand cuticula	Meyers & Hicks (1988)
-	2,2-12,8		Meyers & Hicks (1988)
Alfalfa			
>200	-	Modstand spalteåbninger	Meyers & Hicks (1988)
7500	-	Modstand cuticula	Meyers & Hicks (1988)
-	2,7-12,8		Meyers & Hicks (1988)
Skovfyrskov			
-	2		Galbally <i>et al.</i> (1979)
-	5	Om dagen	Fowler & Cape (1983)
-	1	Om natten	Fowler & Cape (1983)

Tabel 10.6. Fortsat.

Overflademod-stand (s m ⁻¹)	Depositionshastighed (mm s ⁻¹)	Bemærkninger	Reference
-	3,5	Gennemsnit	Fowler & Cape (1983)
Skov- og korsikansk fyrskov			
-	6	Tør, om dagen	Garland (1977)
-	1	Tør, om dagen	Garland 1977) Garland & Branson (1977)
244	3,8	Tør, om dagen	Bache (1977)
Gran og fyreskov			
-	<0,9	Om vinteren	Granat & Johansson (1983)
Pinus taeda (Loblolly fyr) skov			
-	7		Hicks <i>et al.</i> (1982)
Nåleskov			
-	1-6		Johansson (1987)
Skov			
-	10		Matt <i>et al.</i> (1987)
Sne			
-	1,5		Whelpdale & Shaw (1974)
-	1		Dovland & Eliassen (1976)
-	2,5		Barrie & Walmsley (1978)
-	0,4	Nyfalden sne - 2°C	Valdez <i>et al.</i> (1987)
-	0,2	Gammel sne	Valdez <i>et al.</i> (1987)
-	0,7	0°C	Valdez <i>et al.</i> (1987)
-	1,4	Tøende sne	Valdez <i>et al.</i> (1987)
Jord			
24-383	1,9-6	Afhænger af pH	Payrissat & Beilke (1975)
-	12	pH=8	Garland (1977)
-	0,4	Tør	Milne <i>et al.</i> (1979)
Cement			
-	16-25		Judeikis & Stewart (1976)
Adobe clay soil			
-	6,6		Judeikis & Stewart (1976)

Tabel 10.6. Fortsat.

Overflademodstand (s m ⁻¹)	Depositionshastighed (mm s ⁻¹)	Bemærkninger	Reference
Asfalt			
-	6,5		Judeikis & Stewart (1976)
Ferskvand			
-	$v_d(20m)=0,024u_*$ hvor u_* er i m s ⁻¹	pH=7,5	Shepherd (1974)
-	40	Ustabile forhold pH=8	Whelpdale & Shaw (1974)
-	22	Neutrale forhold pH=8	Whelpdale & Shaw (1974)
-	1,6	Stabile forhold pH=6	Whelpdale & Shaw (1974)
56	4,1	pH=8	Garland (1977)
Havvand			
-	5		Owers & Powell (1974)
-	6-8	Flymålinger	Smith & Jeffrey (1975)
-	20	Sammenligning målinger og modelresultater	Prahm <i>et al.</i> (1976)

10.8 Ozon

Ozon (O₃) er en tungtopløselig gas. O₃ kan forårsage planteskader, som også påvirker optagelsehastigheden i planter (Krupa & Manning, 1988). Opløseligheden er af betydning for tørdepositionshastigheden. Således aftager tørdepositionshastigheden med jordens fugtighed (Turner *et al.*, 1973). D.v.s. det hæfter sig dårligere på overflader når de er fugtige. Samme effekt kan forventes for vegetation som er våd p.g.a. dug eller regn (Wesely *et al.*, 1978). Det skal bemærkes her, at dette forhold er forskellig fra letopløselige gasser, som netop tørdeponeres bedre på overflader når de er fugtige. I tabel 10.7 præsenteres en litteraturoversigt over målte overflademodstande og tørdepositionshastigheder for O₃.

Vegetation

For vegetation spiller optagelse igennem spalteåbningerne en stor rolle. Deposition til planternes ydre dele er ikke vigtig. O₃ optages godt i planterne, efter transport igennem spalteåbningerne, på trods af dens ringe opløselighed. Dette skyldes formodentlig en reaktion med kulbrinter, som genereres i planten, hvorved O₃ reagerer bort (Taylor, 1992). At O₃ hovedsageligt optages igennem spalteåbningerne bevirker, at der eksisterer en stor døgnvariation i tørdepositionshastigheden (Garland & Derwent, 1979; Hargreaves *et al.*, 1992; van Pul, 1992). Om natten kan en stor del af tørdepositionen til en overflade med vegetation, skyldes optagelsen i jorden.

Samme store døgnvariation findes også ved tørdeposition på skove (Rondón *et al.*, 1992).

Land	På grund af den store døgnvariation antages to forskellige værdier for overflademodstanden for O ₃ for landoverflader: 150 s m ⁻¹ om dagen og 350 s m ⁻¹ om natten.
Indflydelse af NO på målinger	Målinger af tørdepositions-hastigheden for O ₃ kan påvirkes af reaktionen med NO. Denne mulige effekt er beskrevet i afsnit 9.9.
Vand	Tørdepositions-hastigheden for O ₃ på vand er lav og er for det meste bestemt af reaktioner i vand. Garland <i>et al.</i> (1980) og Garland & Curtis (1981) målte reaktions-hastigheden af forskellige opløste stoffer i havvand i laboratoriet og konkluderede, at det er reaktionen med jodid (I ⁻), som bestemmer optagelseshastigheden. Ved samme proces frigøres jod (I ₂) til atmosfæren. Også i ferskvand spiller reaktioner formodentlig en rolle, fordi tørdepositions-hastigheden er større end det kan forventes ud fra stoffets vandopløselighed alene (Wesely <i>et al.</i> , 1989). Reaktionen skyldes formodentlig tilstedeværelse af organiske stoffer i vandet. Modelberegninger af overflademodstanden for O ₃ (figur 6.6) giver en værdi på ca. 2000 s m ⁻¹ , som er i god overensstemmelse med målte værdier (Aldaz, 1969; Garland & Penkett, 1976; Garland <i>et al.</i> , 1980).

Tabel 10.7. Overflademodstand og tørdepositions-hastigheden for O₃.

Overflademodstand (s m ⁻¹)	Dep.hastighed (mm s ⁻¹)	Bemærkninger	Reference
Græs			
-	5	Vindtunnel	Garland & Penkett (1976)
-	13		van Dop <i>et al.</i> (1977)
120	5,8	Om dagen	Garland & Derwent (1979)
250	2,9	Om natten	Garland & Derwent (1979)
137	5,3	Om dagen	Colbeck & Harrison (1985)
-	4-6	Om dagen	Droppo (1985)
-	6	Om dagen	Delany <i>et al.</i> (1986)
100-300	-	Få målinger	Duyzer (1992)
100	-	Minimum om dagen	Hargreaves <i>et al.</i> (1992)
5000		Om natten	Hargreaves <i>et al.</i> (1992)
-	1,7	Meget tør	Horvath <i>et al.</i> (1992)
Jordoverfladen generelt (inkl. vegetation)			
170	-		Aldaz (1969)
100	-	Inkl. målinger andre forfattere	Galbally (1971)
-	4,7	Flymålinger, om dagen	Lenschow <i>et al.</i> (1981)

Tabel 10.7. Fortsat.

Overflademodstand (s m ⁻¹)	Dep.hastighed (mm s ⁻¹)	Bemærkninger	Reference
Soyabønne			
100-300	-	Om dagen	Wesely <i>et al.</i> (1982)
Majs			
400-2500	-	Om dagen, få målinger	Turner <i>et al.</i> (1974)
210	2-8	Om dagen	Wesely <i>et al.</i> (1978)
320	-	Om dagen	Leuning <i>et al.</i> (1979)
167	-	Om dagen	Van Pul (1992)
100	-	Midt på dagen	Van Pul (1992)
500	-	Om natten	Van Pul (1992)
Sne			
5000	-		Aldaz (1969)
-	<1,5	Gammel sne	Galbally & Allison (1972)
3400	0,37	Tøet sne	Wesely <i>et al.</i> (1981)
1200	-		Colbeck & Harrison (1985)
Jord			
210	-	Ler, 0% H ₂ O	Turner <i>et al.</i> (1973)
370	-	Ler, 14% H ₂ O	Turner <i>et al.</i> (1973)
270	-	Anden jord, 0% H ₂ O	Turner <i>et al.</i> (1973)
400	-	Anden jord, 11% H ₂ O	Turner <i>et al.</i> (1973)
590	-	Anden jord, 22% H ₂ O	Turner <i>et al.</i> (1973)
1290	-	Anden jord, 32% H ₂ O	Turner <i>et al.</i> (1973)
200	-	Om dagen, få målinger	Turner <i>et al.</i> (1974)
20	16	Vindtunnel	Garland & Penkett (1976)
1000	-	Sandholdig jord	Van Pul (1992)
Vand			
1000	-	Ionbyttetvand	Garland <i>et al.</i> (1980)
4900	-	Kvartsdestilleret vand	Garland <i>et al.</i> (1980)
Ferskvand			
9000	0,13		Wesely <i>et al.</i> (1981)

Tabel 10.7. Fortsat.

Overflademodstand (s m ⁻¹)	Dep.hastighed (mm s ⁻¹)	Bemærkninger	Reference
Havvand			
2500	-		Aldaz (1969)
2400	-	Vindtunnel	Garland & Penkett (1976)
1900-3200	-		Garland <i>et al.</i> (1980)

10.9 Brintoverilte

Brintoverilte (H₂O₂) er en letopløselig gas, som dannes ved reaktioner af kulbrinter under indflydelse af sollys.

Land

Der findes ikke målinger af tørdepositionshastigheden for H₂O₂ med mikrometeorologiske metoder, men Dollard *et al.* (1989) målte H₂O₂-koncentration i en periode med fotokemisk smog. Da H₂O₂ kun dannes om dagen kunne de estimere tørdepositionshastigheder om natten ud fra den hastighed, hvormed koncentrationen i luften efter solnedgang aftager. Den estimerede tørdepositionshastighed for landoverfladen var ca. 2,8 mm s⁻¹. For samme periode ville tørdepositionshastigheden ved overflademodstanden lig med 0 have været ca. 4,5 mm s⁻¹. Dette tyder på, at overflademodstanden ikke er særlig stor: ca. 60-400 s m⁻¹. Om dagen vil tørdepositionshastigheden på land være langt større end 2,8 mm s⁻¹ p.g.a. den store turbulens. Det skal bemærkes, at disse målinger er temmelige usikre, fordi koncentrationsændringer forårsages af ændringer i opblandingen. Da H₂O₂ er en letopløselig gas vil man forvente, at overflademodstanden er meget lav. Vi har derfor valgt en værdi på 50 s m⁻¹ for landoverflader.

Vand

Der er ingen målinger af tørdepositionshastigheden for H₂O₂ for vand.

10.10 Partikler

Oversigter

Oversigter over målte tørdepositionshastigheder af partikler findes i McMahon & Denison (1979), Sehmel (1980), Voldner *et al.* (1986), Nicholson (1988), Davidson & Wu (1990) og Ruijgrok *et al.* (1992). Tørdeposition af partikler afhænger af størrelsen og derfor er det hensigtsmæssigt se på at de forskellige stoffers forekomst i partikler som funktion af størrelsen, som behandles i afsnit 10.10.1. I afsnit 10.10.2 behandles målinger af tørdeposition til landoverflader og i afsnit 10.10.3 behandles målinger af tørdeposition til vand.

10.10.1 Forekomst af stoffer i partikler som funktion af radius

Nedenfor behandles størrelsesfordelingen for nogle stoffer i partikler i form af massemedian radius (MMR). Desværre findes der ikke målinger i

Danmark, som bevirker at de målinger som omtales ikke behøver at være repræsentative for danske forhold.

NH_4^+

Whitby (1978) giver en MMR på $0,19 \pm 0,04 \mu m$ for partikler, der indeholder NH_4^+ . Cadle (1985) giver en MMR for partikler der indeholder NH_4^+ på $0,23 \mu m$, Dash & Cadle (1986) giver en MMR på $0,22 \mu m$ og Höfken *et al.* (1983) giver en værdi på $0,35 \mu m$. Generelt set er NH_4^+ tæt knyttet til menneskeskabt SO_4^{2-} i aerosoler. Det kan derfor forventes, at MMR for partikler, der indeholder NH_4^+ vil være nogenlunde den samme som for menneskeskabt SO_4^{2-} .

NO_3^-

Höfken *et al.* (1983) målte en MMR på $1,2 \mu m$ i en skov i Tyskland. John *et al.* (1985), citeret i Davidson & Wu (1990), målte en MMR på $1,2 \mu m$ ved målinger i en vegetation. NO_3^- befinder sig i partikler med radius mellem $0,1$ og $1 \mu m$, men forekommer også i store partikler. Den forskel kan formodentlig opstå fordi den gasformige syre HNO_3 reagerer med de store basiske partikler. Store partikler er ofte basiske, fordi de hovedsagelig er ophvirvlet jordstøv, som ofte er basisk. De mindre partikler er ofte sure (p.g.a. H_2SO_4). Derfor vil det være attraktivt for HNO_3 at reagere med de store basiske partikler, hvorved der kommer NO_3^- i disse partikler. Det er også kendt, at HNO_3 , reagerer med havsaltpartikler, som er store (Cadle, 1973). Disse processer kan være grunden til, at MMR for partikler indeholdende NO_3^- i partikler er forholdsvis store. Det skal dog bemærkes, at usikkerheden i MMR er ret stor, fordi der ikke foreligger mange målinger.

Fejl ved prøvetagning af partikulært NO_3^-

I forbindelse med opsamlingen til bestemmelse af fordelingen af stoffet over partikler af forskellig størrelse med en kaskadeimpaktor kan der forekomme systematisk målefejl. Kaskadeimpaktoren består af et antal plader, hvor partikler af forskellige størrelser kommer til at ligge på. På den første plade ligger de største partikler, og det er også den plade der først er udsat for udeluft med HNO_3 . Det kunne derfor vel tænkes, at HNO_3 mest afsættes på den første plade og reagerer med de største, mest basiske partikler. Derved forøges NO_3^- -koncentrationen i partiklen på den første plade, men først efter prøvetagningen. Hvis dette er tilfældet vil den virkelige MMR være mindre end den målte. En antydning af denne mulige effekt er, at den målte tørdepositions-hastighed for NO_3^- i partikler til land (afsnit 10.10.2) ikke er større end for NH_4^+ og SO_4^{2-} , som har en mindre MMR end beskrevet ovenfor for NO_3^- .

SO_4^{2-}

Whitby (1978) og Milford & Davidson (1987) giver en oversigt over målte MMR's for kontinental (menneskeskabt) SO_4^{2-} i partikler. De fandt værdier på henholdsvis $0,48 \pm 0,10 \mu m$ og $0,26 \pm 0,12 \mu m$. For havområder giver Milford & Davidson (1987) en MDD på $1,2 \pm 0,9 \mu m$ for partikler indeholdende SO_4^{2-} i partikler. Den store forskel mellem MMR for kontinentale områder og havområder skyldes en forskellig oprindelse. I kontinentale områder stammer SO_4^{2-} i partikler hovedsagelig fra gasfasereaktioner (Hertel *et al.*, 1993), hvorved SO_2 oxideres til H_2SO_4 (svovlsyre). I havområder stammer SO_4^{2-} delvist fra havsprøjt, hvorved der genereres større partikler. Men der tages ikke hensyn til denne SO_4^{2-} i modellen ACDEP, fordi den ikke er menneskeskabt.

Fugtighed

Det skal bemærkes, at den målte MMR afhænger af den relative fugtighed (se afsnit 9.1). Der vil således kunne eksistere en forskel på en faktor 2 i MMR (se kapitel 8) p.g.a. usikkerhed i den relative fugtighed, hvilket ofte ikke nævnes i publikationerne.

10.10.2 Målinger af tørdepositionshastigheder til land

Tabel 10.8 viser målte tørdepositionshastigheder for forskellige stoffer i partikler. Der er brugt information fra mange publikationer. Disse målinger tyder, som nævnt i afsnit 10.10.1 ikke på, at tørdepositionshastigheden af NO_3^- er større end for NH_4^+ og SO_4^{2-} . Forskellen i tørdepositionshastigheder målt med forskellige metoder er stor. Målinger i gennemdryp giver de højeste tørdepositionshastigheder. Gennemdrypsmålinger foretages mest i skove, som har en forholdsvis ru overflade, hvilket kan være grunden til større tørdepositionshastigheder med denne metode. En anden grund kan være, at gennemdrypskoncentrationer ikke kun afspejler tørdeposition af partikler, men også tørdeposition af gasser (NH_3 , HNO_3 , SO_2 , HCl ; se kapitel 9). Hvis det sidste er tilfældet, vil den derfra afledte tørdepositionshastighed være for høj. De mest realistiske målinger vil formodentlig være de mikrometeorologiske målinger, men også der kan der afhængig af målemetoden være interferencer fra andre komponenter.

Anvendte værdien i modellen

I ACDEP-modellen er der antaget, at alle partikler har samme tørdepositionshastighed. For partikler er det modstanden i overflade-grænselaget, som begrænser tørdepositionshastigheden, og for den er der antaget en værdi på 800 s m^{-1} . Desuden er det antaget, at alle partikler som deponeres til overfladen, bliver på overfladen. Men det skal bemærkes, at usikkerheden i den anvendte overflade-grænselagsmodstand er ret stor og at den vil være meget forskellig for forskellige landoverflader. Den anvendte værdi giver dog tørdepositionshastigheder, som er i overensstemmelse med dem benyttet i andre modeller (Asman & van Jaarsveld, 1992).

Tabel 10.8. Målte tørdepositionshastigheder v_d for partikler til landoverflader. (Nicholson, 1988; Davidson & Wu, 1990).

Komponent	Metode	v_d (mm s^{-1})	Interval	Antal publ.
NH_4^+	Mikrometeorologisk	-	-	
	Ekstraktion af blade	4,4	-	1
	Kunstige overflader	2	0,8-6	7
	Gennemdryp	10	5-14	7
NO_3^-	Mikrometeorologisk	-	-	
	Ekstraktion af blade	2,1	1,3-4,3	7
	Kunstige overflader	5	1,3-6,9	3
	Gennemdryp	12,4	3,3-22,5	9
SO_4^{2-}	Mikrometeorologisk	5,5	0,1-29	20
	Ekstraktion af blade	2,3	0,5-12	5
	Kunstige overflader	2,6	0,1-8,7	26
	Gennemdryp	10	3,8-20	9
Ca^{2+}	Kunstige overflader	24	2-70	11
Mg^{2+}	Kunstige overflader	19	2-110	9
Na^+	Kunstige overflader	16	2-74	12

Tabel 10.8. Fortsat.

Komponent	Metode	v_d (mm s ⁻¹)	Interval	Antal publ.
K ⁺	Kunstige overflader	9	2-19	8

10.10.3 Målinger af tørdepositions-hastigheder til vand

Prahm *et al.* (1976) estimerede tørdepositions-hastigheden for menneskeskabte SO₄²⁻-holdige partikler til havområdet mellem England og Færøerne ud fra en sammenligning mellem målte koncentrationer for de to steder og modelberegninger for transport og deposition til 4 mm s⁻¹ (med en usikkerhed på 50%).

Dolske & Sievering (1979) estimerede en tørdepositions-hastighed for partikler til Lake Michigan under forudsætning, at overflade-grænselagsmodstanden er lille og fandt en værdi på 5 mm s⁻¹ (radius mellem 0,05 og 1 µm). Men denne antagelse er ikke berettiget, fordi overflade-grænselagsmodstanden er stor (se kapitel 8). Delumyea & Petel (1979) målte fosforkoncentrationer i partikler på land og på et skib på Lake Huron og beregnede tørdepositions-hastigheden ud fra horisontale koncentrationsgradienter. Deres konklusion er, at tørdepositions-hastigheden er 5,7 mm s⁻¹. Ca. 30% af partikelmassen forekom i partikler med radius mindre end 0,12 µm, men også en betydelig del fandtes i partikler med radius større end 1 µm. Største delen af fosforholdige partikler stammer fra jorderosion.

Sievering (1981, 1984a) målte tørdepositions-hastigheden for partikler af forskellig størrelse på Lake Michigan. Hans konklusion er, at forholdet mellem depositions-hastigheden af små partikler (radius mellem 0,05 og 0,3 µm) og større partikler (radius mellem 0,3 og 1 µm) er 40%. Denne forskel er meget mindre end resultaterne fra målinger i vindtunneler og modelberegninger giver. Hicks & Williams (1980) kritiserer denne type af målinger, fordi usikkerheden er så stor, at der kun kan konkluderes at tørdepositions-hastigheden ikke er forskellig fra nul. Sievering (1984b) diskuterer målinger og modelresultater og konkluderer, at usikkerheden i tørdepositions-hastigheden for partikler med radius < 0,05 µm er ca. to størrelsesordener.

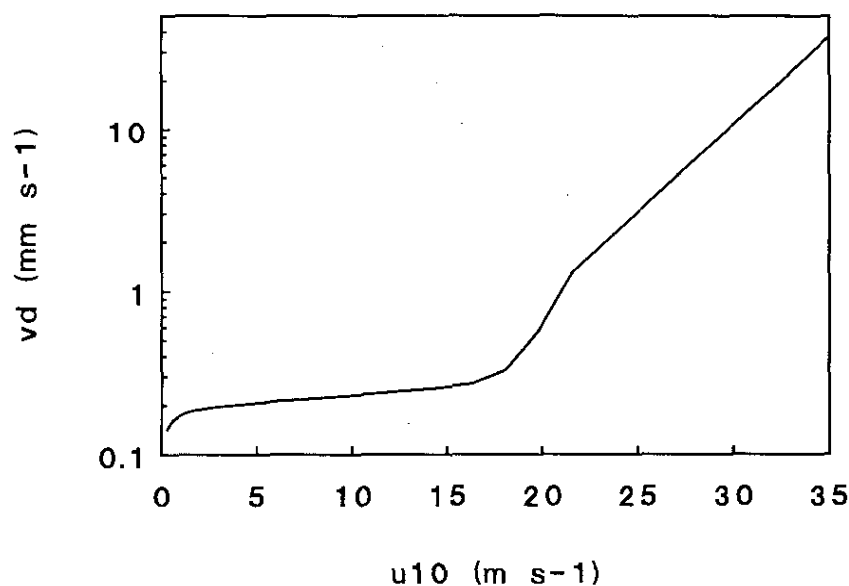
Smith *et al.* (1991) målte partikler af forskellige størrelser af maritim oprindelse på Hebriderne efter en periode med høj vindhastighed. Koncentrationerne aftog i den efterfølgende periode med aftagende vindstyrke. De forklarer koncentrationsformindskelsen med tørdeposition af partikler og finder en depositions-hastighed på ca. 5 mm s⁻¹ for partikler med radius på 0, 1 og 3 µm og ca. 30 mm s⁻¹ for partikler med en radius på 10 µm. Vindhastigheden var ca. 2,5 m s⁻¹. For at kunne drage konklusioner ud af deres målinger måtte de gøre mange antagelser, bl.a. at partikelkoncentrationen var nogenlunde ens med højden. Der kan dog også være andre forklaringer for den observerede fald i partikelkoncentrationer.

Anvendte værdier i modellen

De målte tørdepositions-hastigheder er så usikre, at det ikke vil være forsvarligt, at anvende målte værdier i modellen. Desuden skal bemærkes, at hvis tørdepositions-hastigheden for partikler til havet gennemsnitligt er af størrelsesorden 5 mm s⁻¹, så ville det betyde, at aerosoler ikke transporteres

over store afstande, hvilket er i modsætning til det nuværende kendskab udfra målinger og modelresultater. Det er derfor valgt, at benytte tørdepositionsmodellen (afsnit 9.4) til at beregne tørdepositions hastigheden i ACDEP-modellen. Da den over alle partikelstørrelser vægtede tørdepositions hastighed for en fordeling med en bestemt massemedian radius (MMR) kan være op til en faktor 3-6 større end tørdepositions hastigheden for en partikel med samme radius som MMR, er der anvendt en "tør" radius på $0,6 \mu\text{m}$ for alle partikler i ACDEP-modellen (se afsnit 8.2).

Figur 10.1 giver tørdepositions hastigheden for partikler som funktion af vindhastigheden for en partikel af denne radius. Tørdepositions hastigheden har en næsten konstant værdi på ca. $0,2 \text{ mm s}^{-1}$ op til en vindhastighed på 17 m s^{-1} , men bliver hurtig større.



Figur 10.1. Tørdepositions hastighed for partikler anvendt i modellen ACDEP, som funktion af vindhastighed i 10 m højde.

10.11 Tørdepositions hastigheder for gasser og partikler over land

I de foregående afsnit er overflademodstande for gasser og partikler præsenteret, som er vigtige for Hav90-projektet. Der er dog flere gasser i modellen ACDEP end som er behandlet i de foregående afsnit. Der findes næsten ingen målinger af tørdepositions hastigheden for disse gasser. Derfor er overflademodstanden for disse gasser estimeret udfra kendskab til vandopløselighed (se kapitel 4) og reaktivitet. Forneden præsenteres en oversigt, som giver overflademodstande (r_c) og tørdepositions hastigheden (v_d) ved tre forskellige værdier af vindhastigheden i 10 m højde (u_{10}). Ved beregningerne antages en referencehøjde på 2 m, en gennemsnitlig ruhedshøjde på 0,3 m og et forhold z_s/z_0 på 0,2 (d.v.s. en værdi mellem forholdet for græs og for skov, se kapitel 5). Tabellen viser, at tørdepositions hastigheden varierer meget med vindhastigheden for stoffer med en lille overflademodstand, men varierer næsten ikke for stoffer med en stor overflademodstand (se også kapitel 7).

Tabel 10.9. Overflademodstand og depositionshastighed til landoverflader ved forskellige vindstyrker for alle stoffer.

Stof ¹⁾	r_c (s m ⁻¹)	v_d (mm s ⁻¹) $u_{10} = 5$ m s ⁻¹	v_d (mm s ⁻¹) $u_{10} = 10$ m s ⁻¹	v_d (mm s ⁻¹) $u_{10} = 20$ m s ⁻¹
NO	1000	0,98	0,99	0,99
NO ₂ dag	150	6,05	6,34	6,50
nat	350	2,74	2,80	2,83
O ₃ dag	150	6,05	6,34	6,50
nat	350	2,74	2,80	2,83
OH	0	65,1	130	260
HO ₂	0	65,1	130	260
HCHO	250	3,77	3,88	3,94
ALD	500	1,94	1,97	1,99
C ₂ O ₃	500	1,94	1,97	1,99
PAN	500	1,94	1,97	1,99
NH ₃	30	22,0	26,5	29,6
O(³ P)	0	65,1	130	260
SO ₂ dag	80	10,5	11,4	11,9
nat	150	6,05	6,34	6,50
NO ₃	0	65,1	130	260
N ₂ O ₅	0	65,1	130	260
HNO ₃	0	65,1	130	260
CO	2000	0,49	0,49	0,50
HNO ₂	100	8,67	9,29	9,63
H ₂ O ₂	50	15,3	17,3	18,6
HNO ₄	0	65,1	130	260
MGLY	2000	0,49	0,49	0,50
PAR	2000	0,49	0,49	0,50
OLE	2000	0,49	0,49	0,50
ETH	2000	0,49	0,49	0,50
TOL	2000	0,49	0,49	0,50

Tabel 10.9. Fortsat.

Stof ¹⁾	r_c (s m ⁻¹)	v_d (mm s ⁻¹) $u_{10} = 5$ m s ⁻¹	v_d (mm s ⁻¹) $u_{10} = 10$ m s ⁻¹	v_d (mm s ⁻¹) $u_{10} = 20$ m s ⁻¹
NO	1000	0,98	0,99	0,99
PHEN	2000	0,49	0,49	0,50
PHO	2000	0,49	0,49	0,50
ONIT	800	1,23	1,24	1,24
XYL	2000	0,49	0,49	0,50
ISOP	2000	0,49	0,49	0,50
partikler	800	1,23	1,24	1,24

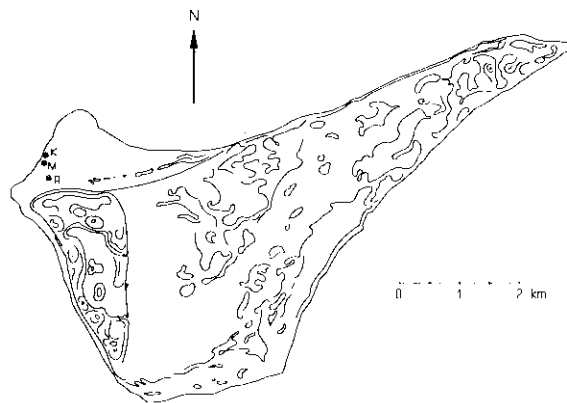
¹⁾ De anvendte forkortelser for stoffer er forklaret i Bilag 1.

11. Målinger på Anholt

Med det formål at bestemme depositionshastighederne for NH_3 og HNO_3 over de indre danske farvande blev gradientteknikken anvendt. Der blev opstillet en atmosfærekemisk/meteorologisk målestation på Anholt. Målingerne blev foretaget i 3 kampagner á 2 ugers varighed. Kampagnerne lå i perioderne 7. - 21. juni 1991, 23. marts - 3. april 1992, 5. - 20. juni 1992.

11.1 Beskrivelse af lokaliteten og måleopstilling

Placeringen af målestationen er vist på figur 11.1. Som det ses, er den placeret på den nordvestlige del af Anholt, hvorved det kan antages, at målingerne er repræsentative for forholdene over vand i en vindsektor fra 230° til 30° . Ved udvælgelsen af positionen er der ligeledes taget hensyn til, at landskabet bagved stationen så vidt muligt skal være fladt for at undgå blokerings effekter og trykeffekter forårsaget af klinter, skrænter og lignende, som kan have stor effekt på de lokale meteorologiske forhold. Inspektion af forholdene på Anholt viste, at et af de få velegnede steder, hvor der ikke var en skrænt i umiddelbar nærhed af stranden, var på øens nordveststrand. Der hvor højdeforskellen på overgangen mellem stranden og klitten var mindst, blev målestationen placeret. Da det yderligere viste sig at være i nærheden af campingpladsen, løste denne placering desuden praktiske problemer, hvad angår strøm, opsyn med mere.



Figur 11.1. Placering af meteorologimast(er) (M) og radiosondestation (R) og kemistillads (K) på Anholt.

Som det fremgår af figur 11.1, er der i sektoren 90° til 180° cirka 300 meter fra positionen af de meteorologiske master til en cirka 40 meter høj bakke, i andre retninger er landskabet fladt. Denne bakke forventes ikke at påvirke de meteorologiske forhold ved målepositionen, når vinden kommer fra vandet, men vil naturligvis påvirke de meteorologiske forhold, når målestationen ligger i læ af bakken.

11.2 Meteorologiske målinger

De meteorologiske målinger bestod dels af 10 min middelværdier af vindhastighed, vindretning, fugtighed, temperatur, temperaturdifferens samt stråling og lufttryk (profilmålinger), dels af målinger af den atmosfæriske turbulens samt grænselagshøjden ved hjælp af radiosonderinger.

11.2.1 Profilmålinger

Master

Profiler af meteorologiske parametre blev målt ved hjælp af to master. I vindretningssektoren 230° til 30° er der mellem vandet og målepositionen en strand på cirka 15 meter, men afhængiger af vandstanden, dernæst følger et cirka 300 meter fladt område med klitbevoksning, hvor masten var placeret cirka 20 meter fra stranden. Klitområdet afsluttes ved campingpladsen. Overgangen mellem strand og klitområdet består af en cirka 30 cm høj skrænt.

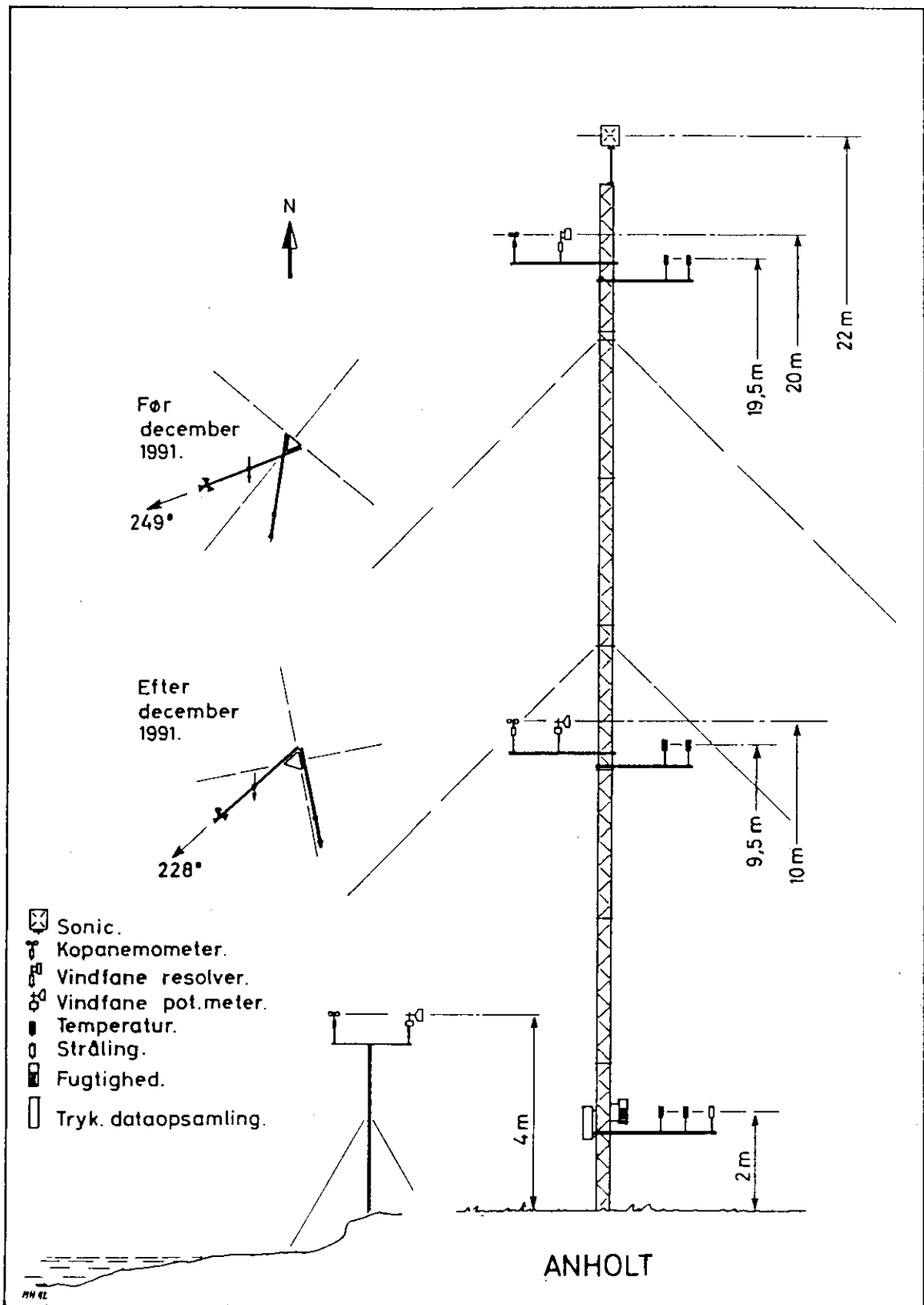
Placering

Det var naturligvis ønskeligt at foretage målinger fra en mast placeret direkte på stranden eller endnu bedre i vandet. Dette er imidlertid praksis umuligt; da fundamentet til masten ville blive uforholdsmæssigt dyrt, idet sandet mister sin bæreevne, når det bliver oversvømmet. Målepositionen blev derfor placeret i klitområdet, og på en sådan måde at bardunerne blev befæstet i klitten, som kun under exceptionelle betingelser bliver oversvømmet.

Målingerne blev derfor i praksis udført på 2 master. En 20 meter høj mast blev rejst 20 meter fra overgangen mellem strand og klit. Målinger på den nederste del af masten kan være forstyrret af stranden og klitten og vil således ikke altid være repræsentative for forholdene over vand. Effekten af stranden vil kunne mærkes i strømmingen i op til cirka 3 meters højde. Derfor blev der placeret en mindre mast i overgangen mellem stranden og klitten, for at repræsentere forholdene i den nederste del af atmosfæren over vand. Instrumenteringen af masten fremgår af tabel 11.1 og er figur 11.2.

11.2.2 Atmosfærisk turbulens

Målinger af fluktuationer i vindhastighed og temperatur samt deres statistiske karakteristika blev foretaget med et ultrasonic-anemometer. Instrumentet var placeret i den store meteorologimast i 22 meters højde.



Figur 11.2. Illustration af instrumenteringen af meteorologimasterne.

Tabel 11.1. Instrumentering af meteorologimasterne (profilmålinger).

Type af instrument	Højde over jorden (m)	Bemærkninger
Kop-anemometer	2(l),10,20	(l) Før 17. April 1991 2 meters højde, derefter 4 meters højde
Vind fane (retning)	2(l),10	(l) Før 17. April 1991 2 meters højde, derefter 4 meters højde
Vind fane (varians)	20	
Temperatur	2(s),19.5	(s) målt på store mast
Temperaturdifferens	9.5-2(s),19.5-9.5	(s) målt på store mast
Fugtighed	2(s)	(s) målt på store mast
Stråling	2(s)	(s) målt på store mast
Tryk	2(s)	(s) målt på store mast

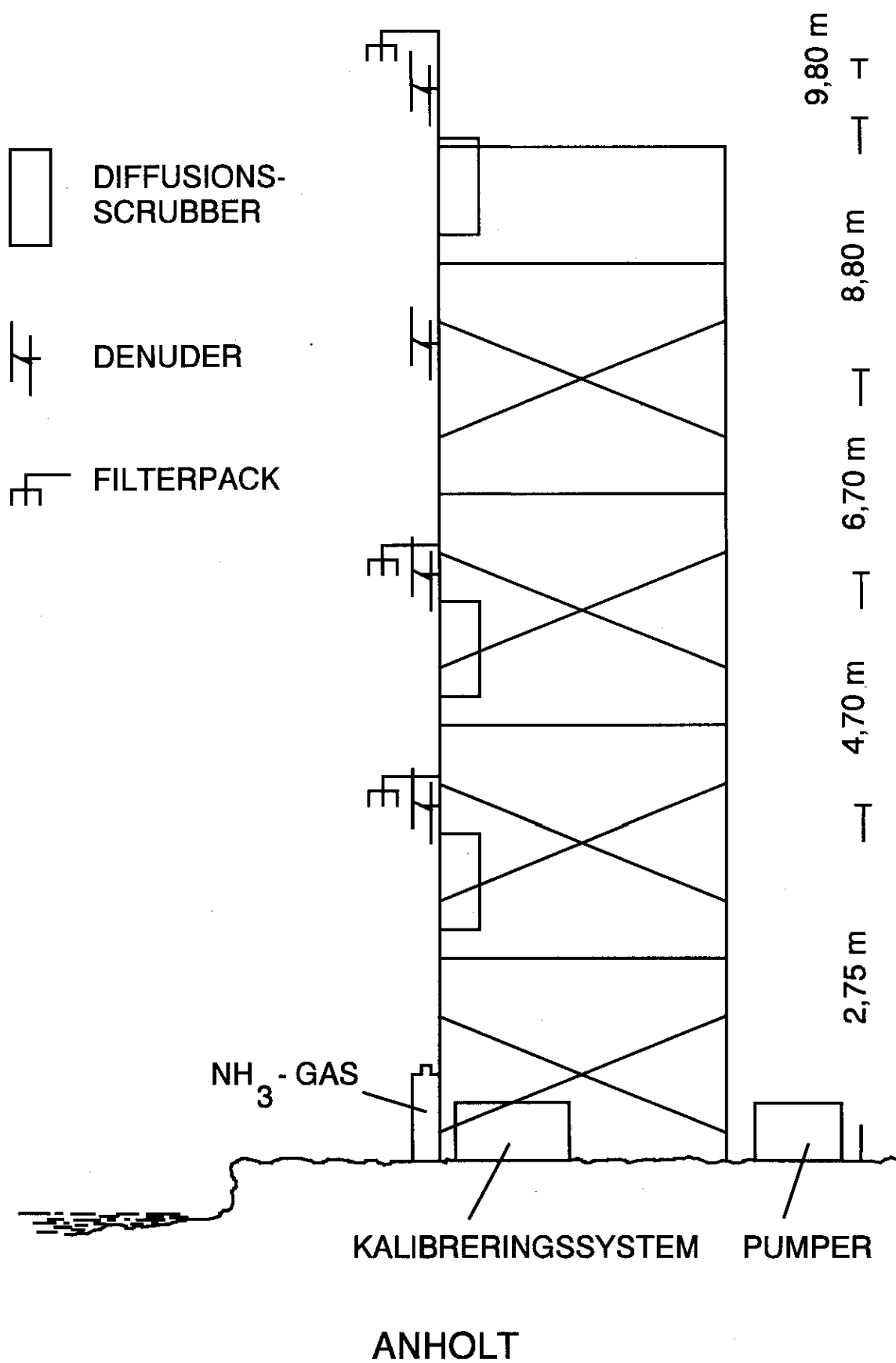
11.3 Kemiske målinger

De kemiske målinger bestod af 3 timers opsamlinger af salpetersyre (HNO_3), svovldioxid (SO_2), ammoniak (NH_3), ammonium (NH_4^+), nitrat (NO_3^-), natrium (Na) og klorid (Cl) samt 10 minutters opsamlinger af NH_3 .

11.3.1 Profilmålinger

De kemiske målinger blev udført i et stillads. Fra vandkanten til stilladset var der en afstand på ca. 10 meter. Stilladset var placeret på en skrænt, som i 1991 var ca. 40 cm høj, men p.g.a. en storm, som ændrede kystens udseende var skrænten 80 cm i 1992. Ved placeringen af stilladset var der taget hensyn til, at stilladset ikke måtte komme for tæt på meteorologimasten og således forstyrre vindfeltet, og tildels et krav om en plan overflade af hensyn til stilladsets stabilitet. Skrænten kan forårsage ekstra turbulens i lavere højder.

Stilladset var 10 meter højt, og instrumenteringen af stilladset fremgår af tabel 11.2 og er illustreret på figur 11.3.



Figur 11.3. Illustration af instrumentering af kemistilladset.

Tabel 11.2. Instrumentering af kemistilladset

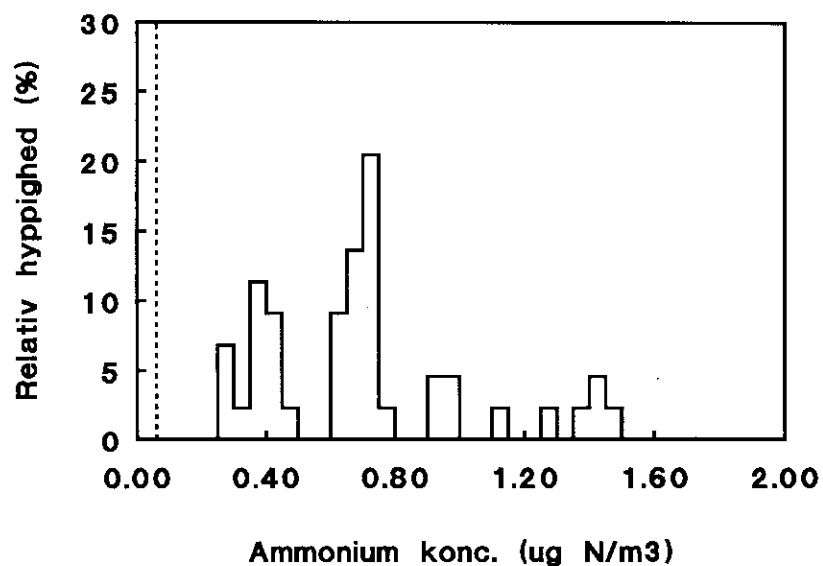
Type af instrument	Højde over jorden (m)	Bemærkninger
Filterpack til 3 timers opsamling af SO ₂ , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , Na, Cl og NH ₃	2,8 (1)(2) 5,1 9,8 (2)	(1) målekampagnen i juni 1991 var højden 2 m. (2) Der var 2 filterpack i alle højder, men i de to sidste målinger var der 3 filterpack højderne 2,8 og 9,8
Denudere til 3 timers opsamling af HNO ₃ og NO ₃ ⁻	2,7, 4,7, 6,7, 8,9 (1)	(1) Placeringen var i målekampagnen juni 1991 2, 5,1 og 8,9
Diffusionsscrubber til 10 minutters opsamling af NH ₃	2,7, 4,7, 8,8 (1)	(1) I målekampagnen juni 1991 var der kun diffusionsscrubber i højden 1 m.

11.3.2 Måledata

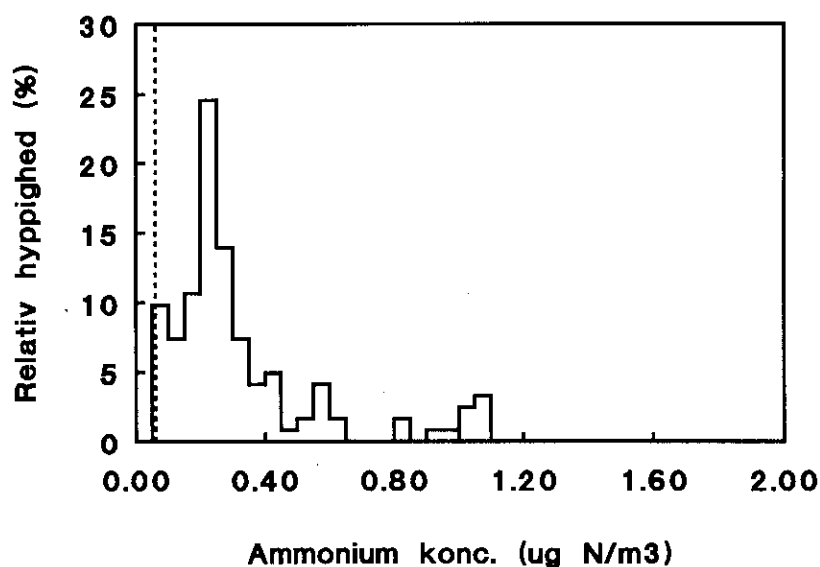
Formålet med målekampagnerne er bl.a. at bestemme depositions-hastigheder af kvælstofforbindelser over havet. Derfor er det kun foretaget målinger i situationer med vind fra havet, d.v.s. i vindretningssektoren 230° til 30°.

Under målekampagnerne lå en del af målingerne omkring måle-metodens detektionsgrænse. Detektionsgrænsen her er den koncentrationsgrænse hvorover den målte koncentration kan bestemmes med 95% sikkerhed. Der kan altså godt måles koncentrationer lavere end detektionsgrænsen. Detektionsgrænsen er bestemt ved ligning 13-1 (se kap. 13). Målinger under detektionsgrænsen er frasorteret.

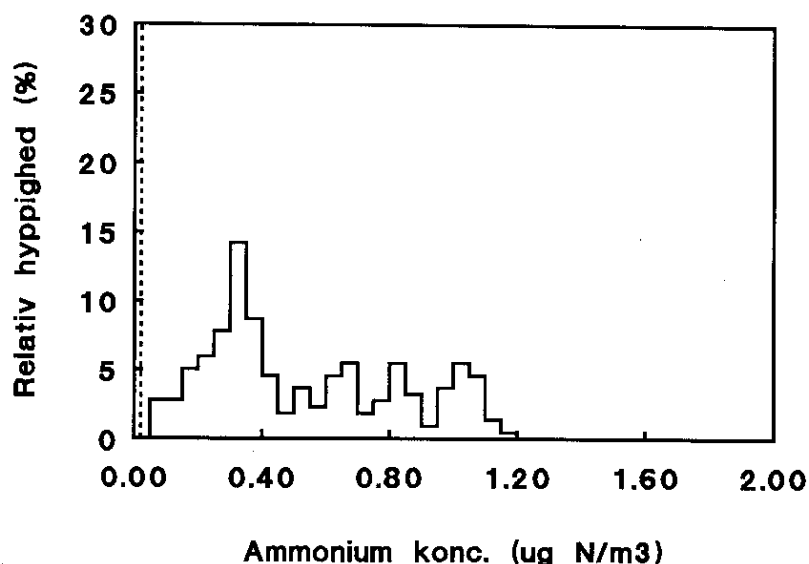
Koncentrations fordelingen af NO₃⁻ og NH₄⁺ målt med filterpack under målekampagnerne i juni 1991, marts 1992 og juni 1992 er vist på figurene 11.4, 11.5, 11.6, 11.7, 11.8 og 11.9. Den horisontale akse viser koncentrationen, den vertikale akse viser antal af målinger i procent.



Figur 11.4. Koncentrationsfordelingen af ammoniumkoncentrationer målt på Anholt i juni 1991. Den horisontale akse viser koncentrationen i $\mu\text{g N m}^{-3}$. Den vertikale akse viser relative antal målinger. Den vertikale stiplede linie viser detektionsgrænsen.

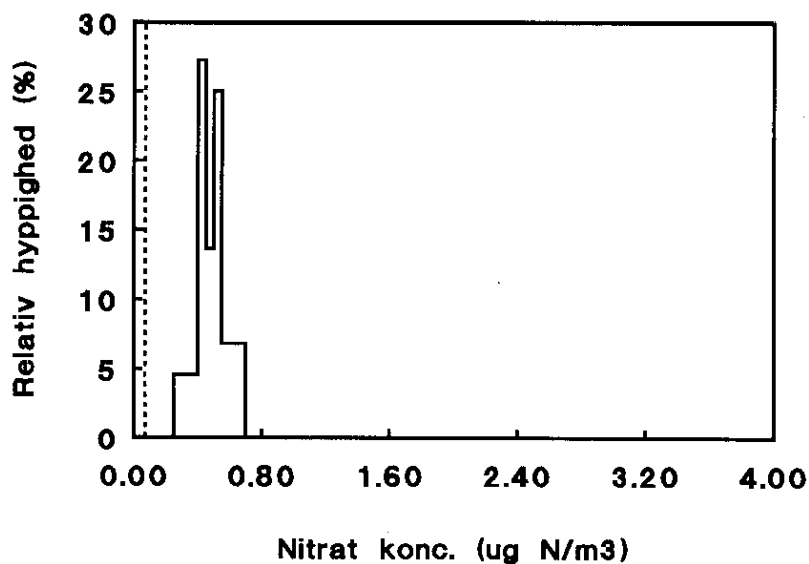


Figur 11.5. Koncentrationsfordelingen af ammoniumkoncentrationer målt på Anholt i marts 1992. Den horisontale akse viser koncentrationen i $\mu\text{g N m}^{-3}$. Den vertikale akse viser relative antal målinger. Den vertikale stiplede linie viser detektionsgrænsen.

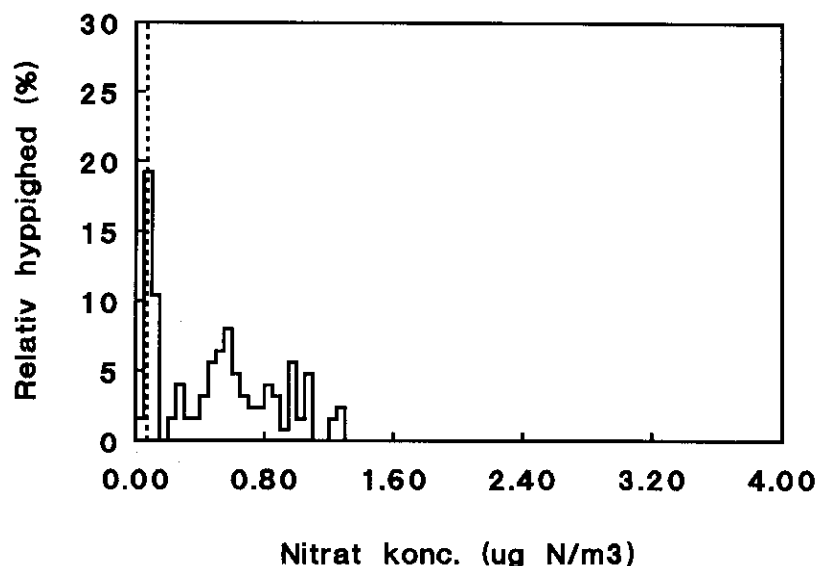


Figur 11.6. Koncentrationsfordelingen af ammoniumkoncentrationer målt på Anholt i juni 1992. Den horisontale akse viser koncentrationen i $\mu\text{g N m}^{-3}$. Den vertikale akse viser relative antal målinger. Den vertikale stiplede linie viser detektionsgrænsen.

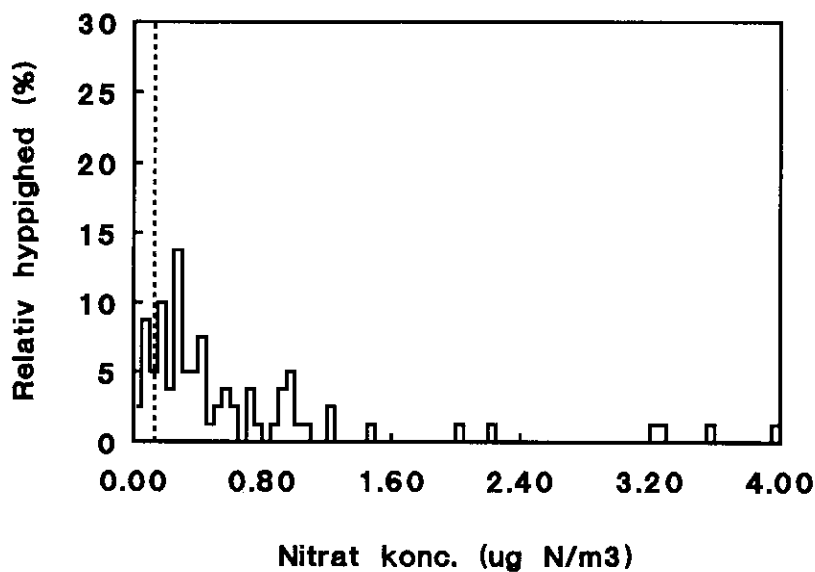
De laveste koncentrationer af NH_4^+ blev fundet under kampagnen i marts 1992. Som det fremgår af figurene, lå de fundne koncentrationer i alle tre kampagner over detektionsgrænsen.



Figur 11.7. Koncentrationsfordelingen af nitratkoncentrationer målt med filterpack på Anholt i juni 1991. Den horisontale akse viser koncentrationen i $\mu\text{g N m}^{-3}$. Den vertikale akse viser relative antal målinger. Den vertikale stiplede linie viser detektionsgrænsen.



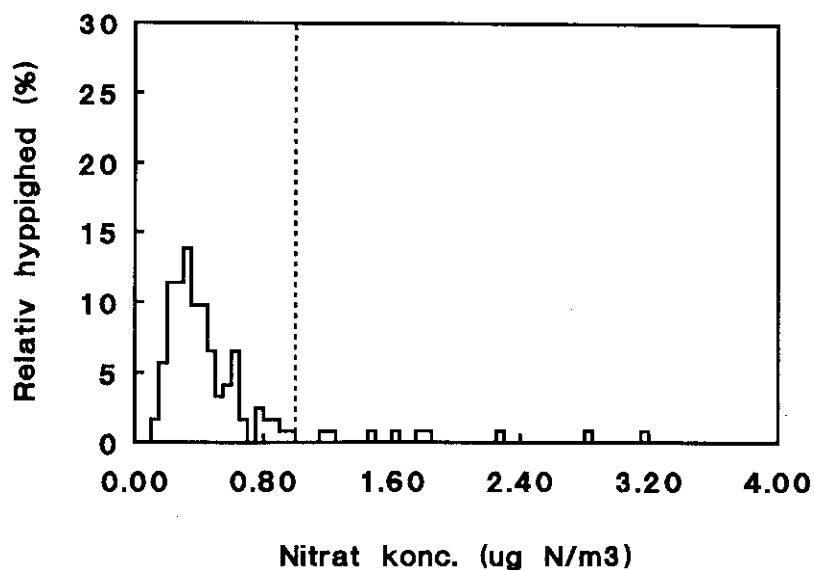
Figur 11.8. Koncentrationsfordelingen af nitratkoncentrationer målt med filterpack på Anholt i marts 1992. Den horisontale akse viser koncentrationen i $\mu\text{g N m}^{-3}$. Den vertikale akse viser relative antal målinger. Den vertikale stiplede linie viser detektionsgrænsen.



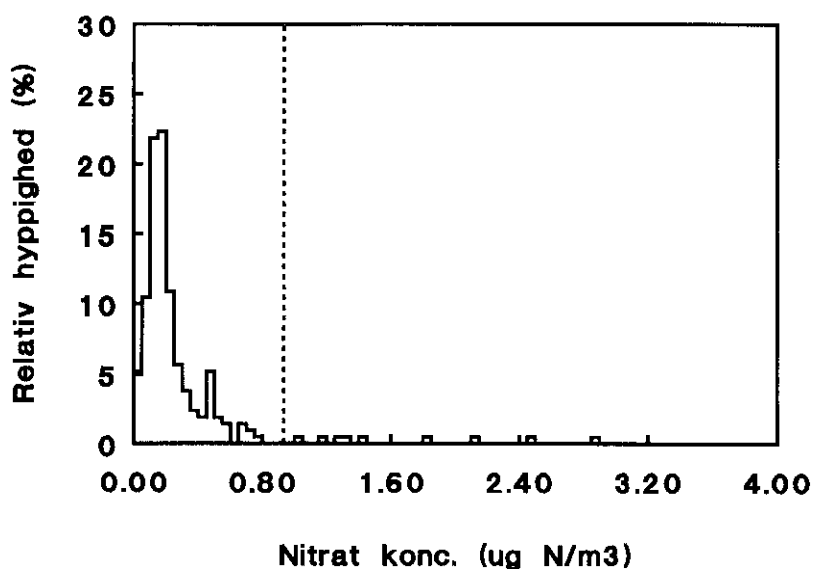
Figur 11.9. Koncentrationsfordelingen af nitratkoncentrationer målt med filterpack på Anholt i juni 1992. Den horisontale akse viser koncentrationen i $\mu\text{g N m}^{-3}$. Den vertikale akse viser relative antal målinger. Den vertikale stiplede linie viser detektionsgrænsen.

NO_3^- målingerne foretaget med filterpack viser en del lave koncentrationer under målekampagnerne i 1992. Detektionsgrænserne er lave, og kun få målinger fra juni, måtte frasorteres. NO_3^- målingerne, som blev foretaget på filtre efter denudere, ses på figur 11.10 og 11.11. Der er kun lille

forskel på fordelingen af koncentrationerne i måleperioderne fra 1992. Der er ikke målt NO_3^- i kampagnen i 1991. Detektionsgrænsen for denne målemetode er høj i begge tilfælde, så kun få målinger er anvendt.

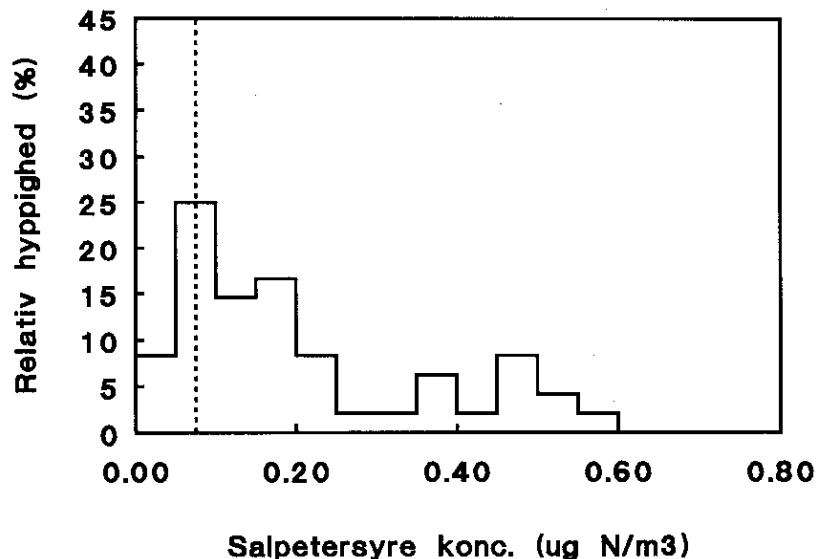


Figur 11.10. Fordelingen af nitratkoncentrationer målt med denuderfilter på Anholt i marts 1992. Den horisontale akse viser koncentrationen i $\mu\text{g N m}^{-3}$. Den vertikale akse viser relative antal målinger. Den vertikale stiplede linie viser detektionsgrænsen.

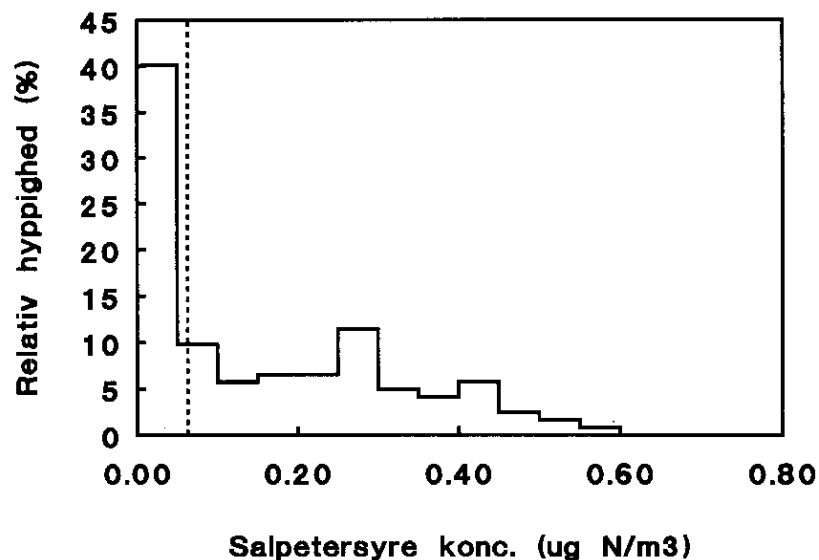


Figur 11.11. Fordelingen af nitratkoncentrationer målt med denuderfilter på Anholt i juni 1992. Den horisontale akse viser koncentrationen i $\mu\text{g N m}^{-3}$. Den vertikale akse viser relative antal målinger. Den vertikale stiplede linie viser detektionsgrænsen.

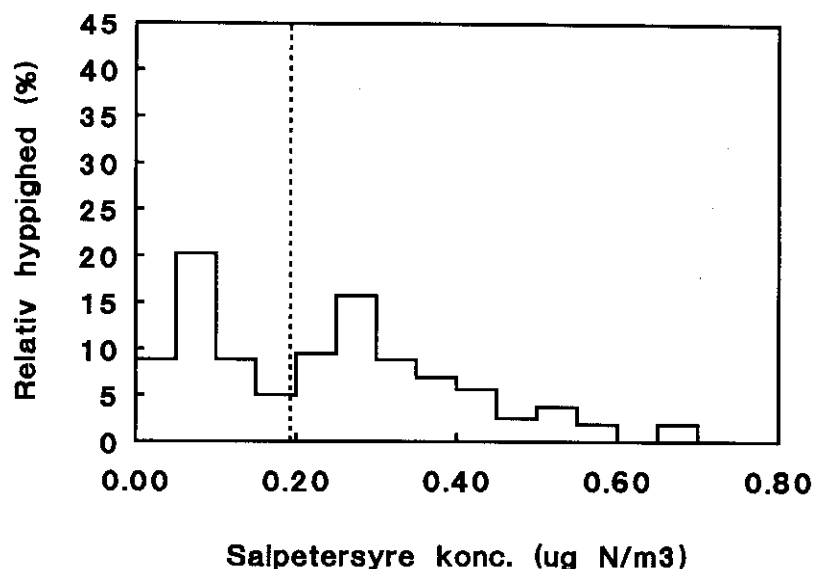
Sammenholdes NO_3^- målinger for de to forskellige opsamlingsmetoder ses det, at filterpacken opsamler højere koncentrationer i juni målekampagnen end denuderfilteret. Årsagen kan være interferens af HNO_3 på filterpacken. Dette beskrives i kapitel 13.2.1. HNO_3 koncentrationen er højere i junikampagnerne, figur 11.12, 11.13 og 11.14.



Figur 11.12. Koncentrationsfordelingen af salpetersyrekoncentrationer målt på Anholt i juni 1991. Den horisontale akse viser koncentrationen i $\mu\text{g N m}^{-3}$. Den vertikale akse viser relative antal målinger. Den vertikale stiplede linie viser detektionsgrænsen.



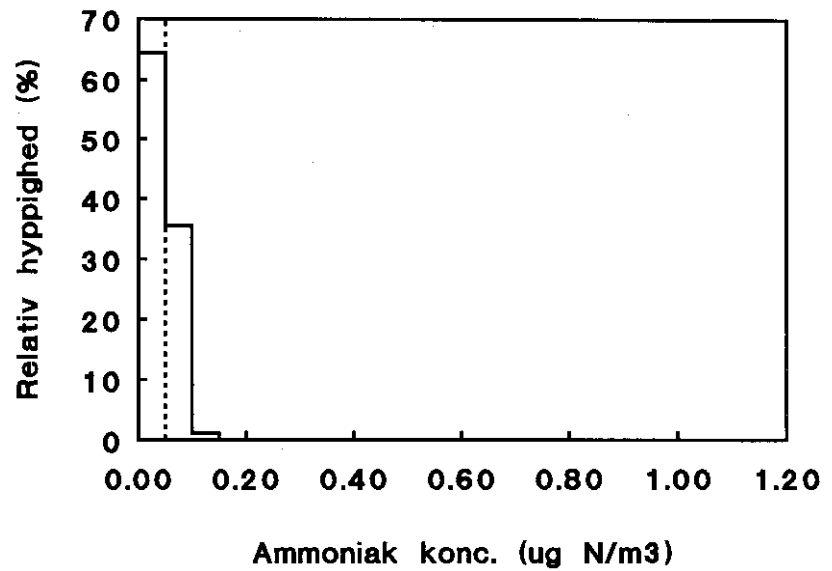
Figur 11.13. Koncentrationsfordelingen af salpetersyrekoncentrationer målt på Anholt i marts 1992. Den horisontale akse viser koncentrationen i $\mu\text{g N m}^{-3}$. Den vertikale akse viser relative antal målinger. Den vertikale stiplede linie viser detektionsgrænsen.



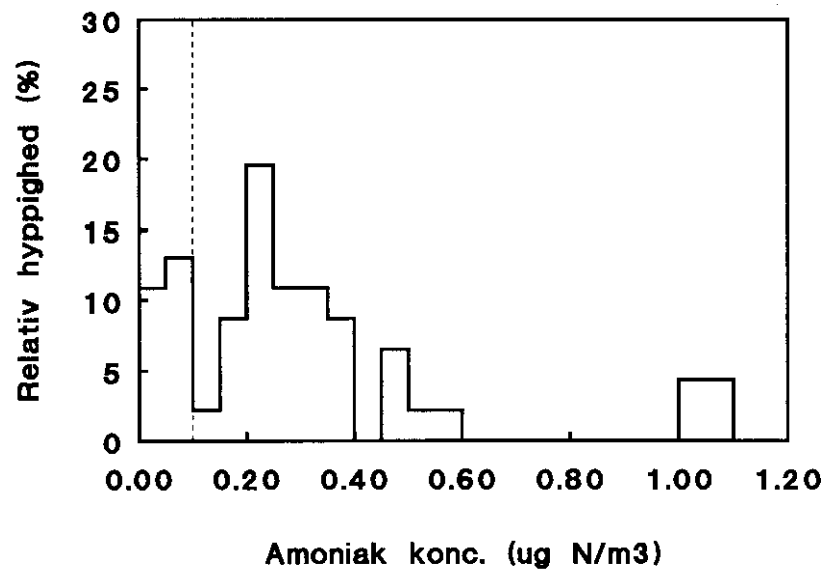
Figur 11.14. koncentrationsfordelingen af salpetersyrekoncentrationer målt på Anholt i juni 1992. Den horisontale akse viser koncentrationen i $\mu\text{g N m}^{-3}$. Den vertikale akse viser relative antal målinger. Den vertikale stiplede linie viser detektionsgrænsen.

Detektionsgrænsen er høj for målekampagnen i juni 1992, men koncentrationerne er i denne periode ligeledes høje. Detektionsgrænsen er lavere i marts, men atmosfære-koncentrationen er i denne periode relativ lav, så ikke alle opsamlinger kan bestemmes. For begge kampagner er ca. halvdelen af målematerialet frasorteret, da koncentrationerne lå under detektionsgrænsen. Under målekampagnen i juni 1991, var detektionsgrænsen lav, og koncentrationerne høje.

Målingerne af NH_3 i marts og juni 1992 kan ses på figur 11.15 og 11.16. Det fremgår tydeligt, at de største koncentrationer ligger i juni kampagnen, hvor også de største ammoniakemissioner formodes at finde sted. Detektionsgrænsen er højest i junikampagnen, men p.g.a. relativt højere koncentrationer er kun ca. 25% af materialet frasorteret fra denne kampagne. Detektionsgrænsen under marts-kampagnen er lav, men da koncentrationerne er relative lave, er ca. 65% af målingerne frasorteret.



Figur 11.15. Koncentrationsfordelingen af ammoniakkoncentrationer målt på Anholt i marts 1992. Den horisontale akse viser koncentrationen i $\mu\text{g N m}^{-3}$. Den vertikale akse viser relative antal målinger. Den vertikale stiplede linie viser detektionsgrænsen.



Figur 11.16. Koncentrationsfordelingen af ammoniakkoncentrationer målt på Anholt i juni 1992. Den horisontale akse viser koncentrationen i $\mu\text{g N m}^{-3}$. Den vertikale akse viser relative antal målinger. Den vertikale stiplede linie viser detektionsgrænsen.

12. Målemetoder til meteorologiske parametre

De meteorologiske målinger er udført af RISØ, afdeling for meteorologi og vindenergi (Gryning, 1993), supplerende målinger er foretaget af DMU.

12.1 Profilmålinger

12.1.1 Vindhastighed

Respons

De kop-anemometre, der er anvendt, er af typen Aanderaa. Dette er et robust instrument med en lav vægt med 3 kopper, der er lavet af plastik. Responstiden er afhængig af vindhastigheden og svarer til en længdekonstant på cirka 1,5 meter. Det vil sige, at på den tid, det tager koppen at ændre hastigheden med 63% af en påtrykt ændring af vindhastigheden, har luften bevæget sig en afstand svarende til længdekonstanten. Kop-anemometre reagerer imidlertid hurtigere, når vindhastigheden øges, end når den aftager. Denne effekt kaldes overspeeding. En af konsekvenserne af overspeeding er, at i et turbulent flow vil et kop-anemometer måle for høj en vindhastighed, hvis det er kalibreret i et laminart flow, for eksempel en vindtunnel, hvilket ofte er tilfældet.

12.1.2 Vindretning

Den horisontelle vindretning er bestemt med et Aanderaa Instruments 2750 vind fane. Den består af en letvægts fane, der er fastgjort til en vertikal aksel. Fanens retning aflæses ved at fastholde fanen og aflæse dens retning.

12.1.3 Fugtighed

Nøjagtighed

Luftfugtigheden er målt med et hårhygrometer af fabrikat Lambrecht. Kalibreringen foretages ved at måle luftfugtigheden med et Asmann-psykrometer. Efter nogle vedligeholdelseseftersyn er et passende fugtighedsområde dækket, og regressionslinjen mellem luftfugtighed målt med Asmann-psykrometeret og hårhygrometeret kan bestemmes. På denne måde er hårhygrometeret individuelt kalibreret. Fugtighedsmålingen med Assmann-psykrometeret er gennemført ved hvert servicebesøg, således at kalibreringen af hårhygrometeret løbende er kontrolleret.

12.1.4 Tryk

Måling af lufttrykket er udført med et Yellow Spring Aneroid barometer. Nøjagtigheden på trykmålingen er på 0,4 mb.

12.1.5 Temperatur

Strålingsfejl

Temperatur og temperaturdifferens er målt med "platinum-resistance" termometre. Følerne er placeret inde i en skærm for at udelukke direkte eller diffus stråling, som om dagen kan bevirke, for høj temperatur og om natten for lav temperatur. Strålingsskærmen er ikke ventileret, det vil sige, at den ventileres udelukkende af vinden.

12.1.6 Temperaturdifferens

Temperaturdifferensen blev bestemt som den relative forskel mellem målingerne af to "platinum-resistance" følere af samme type, som beskrevet under temperaturmålinger. Temperaturdifferensgiverne er individuelt kalibreret, og den absolutte nøjagtighed er bestemt til 0,04°C. Det skal

bemærkes, at sensorerne til bestemmelse af temperaturdifferensen er placeret i særskilte strålingsskærme af samme type, som der anvendes ved temperaturmålingerne.

12.1.7 Stråling

Måling af den indkommende solstråling og diffuse stråling blev foretaget med en solar radiation sensor 2770 (pyranometer) fra Aanderaa Instruments. Målingerne af den indkommende stråling er karakteristisk for stråling med bølgelængder i området $0,3-2,5 \cdot 10^{-6}$ m. Målegiveren består af en lysfølsom termisk bro, som måler temperaturforøgelsen af en sort overflade under en glaskuppel. Den absolutte målenøjagtighed er bedre end 20 W m^{-2} med en opløselighed på 4 W m^{-2} . Måleområdet er på -2000 til 2000 W m^{-2} med en linearitet bedre end 1%.

12.1.8 Dataopsamlingsystem for profilmålingerne

Målingerne fra kop-anemometrene, vindfaner (retning samt varians på retningen i 20 meters højde), temperaturgiverne, fugtighed og strålingssensoren blev opsamlet på et dataopsamlingsystem, der er udviklet på Risø. Målingerne blev foretaget hvert 10. minut. Målingen af vindretning og variansen af vindretningsfluktuationerne i 20 meters højde er midlet over 10 min., det samme gælder vindhastigheden. De øvrige målinger repræsenterer øjebliksværdier bestemt ved slutningen af hver 10 min. måleperiode.

12.2 Måling af atmosfærisk turbulens

Måleprincip

Et ultrasonisk anemometer måler den tid, det tager for en lydimpuls at passere mellem en lille højttaler og en mikrofon, anbragt på sensoren. Ved at foretage målinger i begge retninger opnås, at rejsetiderne for lydimpulsen repræsenterer lydimpulshastighed plus vindhastigheden samt lydimpulshastighed minus vindhastigheden, hvorved vindhastigheden kan bestemmes. Ved at foretage målingen i tre forskellige retninger er det muligt at bestemme den tredimensionale vindvektor. Lydimpulshastigheden afhænger af den aktuelle lufttemperatur, er det ligeledes muligt at bestemme luftens temperatur.

Forvrængning

Transducerne på sonic-anemometeret er anbragt i et gitter, hvilket for en række vindretninger bevirker, at vindhastigheden påvirkes af instrumentet selv, og anemometeret ved disse vindretninger ikke måler den korrekte vindhastighed. Disse forvrængninger af vindhastigheden er både en funktion af vindvektorens vinkel til det horisontale plan såvel som det vertikale plan. Afvigelse fra den sande vindhastighed er generelt små, men kan være så store som 13%. Forvrængningen af vindhastigheden skyldes:

- 1) transducerne, der giver en 60° symmetri,
- 2) sonic gitteret, der giver en 120° symmetri,
- 3) foden, som sonic-anemometeret sidder på, der giver en dæmpning af der vertikale vindhastigheder.

Korrektion

Flowforvrængningen er bestemt ved at anbringe sonic-anemometeret i en vindtunnel med kendt vindhastighed og dernæst dreje det i forhold til flowet i vindtunnelen samtidig med, at den vindhastighed, som sonic-anemometeret måler, er registreret. På denne måde er fejlen bestemt i 1° intervaller ved forskellige hældninger af sonic-anemometeret og tabellagt.

Korrektionen af vindhastigheden foregår i praksis ved, at den øjeblikkeligt målte vindretning bestemmes, og vindhastigheden dernæst korrigeres ved opslag i en tabel. Det er vigtigt, at korrektionen sker på de enkelte målinger af vindvektoren, det vil sige i Anholts tilfældet 19 gange i sekundet. Ved at antage at forvrængningen af strømmingen i vindtunnelen svarer til den forvrængning, der sker i den turbulente atmosfære, opnås ved denne korrektion, en korrekt bestemmelse af den øjeblikkelige vindhastighed, som danner grundlag for bestemmelsen af de statistiske parametre, der anvendes til beskrivelsen af turbulensen i atmosfæren.

13. Målemetoder til kemiske komponenter

Koncentrationerne af nogle komponenter er lave over hav, og forskellen mellem koncentrationer målt i to højder er endnu mindre. Det betyder, at de anvendte målemetoder skal have en god følsomhed og reproducerbarhed, for at en vertikal koncentrationsgradient kan bestemmes. Opsamlings- og analysemetoder for de forskellige komponenter beskrives i det følgende. Kvaliteten af målingerne vurderes ved en undersøgelse af detektionsgrænser, reproducerbarhed og repeterbarhed. Detektionsgrænsen (DL) er beregnet ved følgende ligning (Nordisk Ministerråd, 1984):

$$DL = t_{0,95}(f) \cdot 2 \cdot s_B \sqrt{1 + \frac{1}{n}} \quad (13-1)$$

Hvor s_B er spredningen på blindværdier, som er bestemt ved gentagende målinger af nulluft (NH_3 fri gas), n er antal af prøver, f er antal frihedsgrader ($n-1$) og $t_{0,95}$ er t-fordelingen med 95% konfidens. Reproducerbarheden udtrykker standardafvigelsen på en prøveopsamling målt med forskellige instrumenter, forskellige laboratorier og/eller forskellige personer. Repeterbarheden udtrykker standardafvigelsen på den samme prøve målt med samme instrument på samme laboratorie og/eller af samme person.

I det følgende beskrives i 13.1 opsamlinger af komponenter, hvor filterpackmetoden er anvendt, i 13.2 opsamlinger med anvendelse af denudermetoden, i 13.3 opsamlinger med anvendelse af diffusionsscrubbermetoden. I afsnit 13.4 beskrives analysemetoden for målinger i havvandet.

13.1 Aerosoler, svovldioxid og ammoniak i atmosfæren

Den gasformige svovldioxid er medtaget i depositions målinger, idet den forventes, at udvekslingen mellem luft og hav vil foregå med en hastighed på niveau med kvælstofforbindelserne salpetersyre (HNO_3) og ammoniak (NH_3). I modsætning til NH_3 emitteres SO_2 ikke fra havet. Svovldioxid omdannes i atmosfæren til partikulært sulfat (SO_4^{2-}), der har en lav depositions hastighed og derfor langtransporteres.

NH_3 bliver optaget af tilstedeværende partikler eller reagerer med HNO_3 og danner partikulært ammonium (NH_4^+), der har en lav depositions hastighed og derfor langtransporteres. Koncentrationen af NH_4^+ stammer dels fra ammoniak-emissioner i Danmark og dels fra langtransporteret NH_4^+ .

Natrium og klorid stammer fra havaerosoler (havsprøjt). Koncentrationerne kan bl.a. bruges til at vurdere havsprøjts eventuelle påvirkning af koncentrationsgradienterne, samt deres betydning for eventuelle interferenser i opsamlingsmetoderne.

13.1.1 Opsamling af SO₂, NH₃, NH₄⁺, Cl⁻ og Na⁺

Filtermetoden

Måling af gasserne SO₂ og NH₃ og partikulært ammonium, klorid og natrium er foretaget ved opsamling på filtre monteret i en filterholder, en såkaldt "filterpack" (Fuglsang, 1986).

Filterholderen er konstrueret, således at en luftmængde suges gennem 3 filtre monteret i serie. De partikulært bundne forbindelser opsamles på det første filter. Med et anvendt flow på 35 l min⁻¹ opsamles partikler med en diameter mindre end ca. 20 µm (størrelsen på de partikler der opsamles afhænger bl.a. af meteorologiske turbulensforhold, som igen afhænger af vindhastigheden (Barret, 1984)). Efterfølgende opsamles gasserne SO₂ og NH₃ på Whatmann filtre (diameter 50 cm). Effektiviteten for opsamlingsmetoden er fundet til at være tæt på 100%.

Interferens

Opsamlingsmetoden kan normalt adskille gasformig NH₃ fra NH₄⁺-aerosoler (Andersen & Hovmand, 1993). Ved meget lave NH₃-koncentrationer, hvilket f.eks. er tilfældet på Kattegat (0,02-1 µg N m⁻³) og ved væsentlig højere NH₄⁺-koncentrationer, bliver bestemmelsen af gassen dog mere usikker. Dels kan der ske en afgasning af NH₄⁺ fra partikelfilteret, hvilket vil forhøje den målte NH₃-koncentration, dels kan sure partikler på partikelfilteret binde NH₃, så det bestemmes som NH₄⁺ i stedet for NH₃, hvilket reducerer den målte NH₃-koncentration (Andersen & Hovmand, 1993).

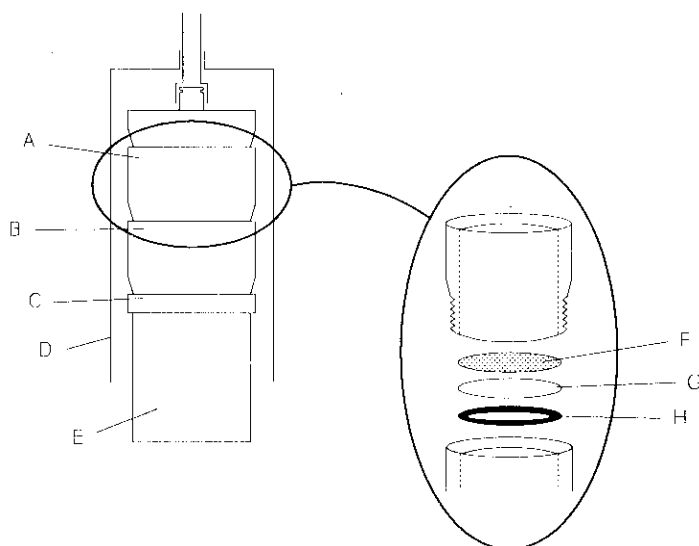
Fremstilling

Før filtrene anvendes i filterpacken, er de vasket i deioniseret vand og imprægneret med henholdsvis 2% kaliumhydroxid i ethanol til opsamling af SO₂ og 2% oxalsyre i ethanol til opsamling af NH₃.

Flowstyring

Filtrene monteres i et prøveopsamlingssystem bestående af en pumpe med en ventil (indbygget i en shunt) til at regulere gennemstrømningen gennem filtrene. Efter pumpen indsættes en slange til afkøling af luften. Luften ledes til en gastæller, hvor den samlede mængde luft, der er suget gennem filtrene, registreres.

Spredningen på volumenmålingen af de opsamlede luftmængder, registreret ved hjælp af gastællere, er under 1%. Dette er undersøgt ved gentagne gange at måle de enkelte gastællere overfor en referencegastæller. Gastællerne er korrigeret for evt. systematiske afvigelser, der dog alle var under 2%. Opsamlingsenheden med filterpack, pumpe og gastæller er regelmæssigt undersøgt for evt. utætheder ved at måle med et flowmeter (Rotameter) på filterpack'en før filtrene og ved udgangen af gastælleren, for at konstatere at der var overensstemmende flow. Ved tryktest af filterpacks efter et måleeksperiment blev der fundet 2 utætte filterpacks, hvorfor disse resultater er kasseret. Figur 13.1 viser en filterpack.



Figur 13.1. Filterpack med 3 serielle filtre:

- a. Whatman-filter (diameter 50 mm) vasket i deioniseret vand og imprægneret med 2% oxalsyre i ethanol, analyseres for NH_3 ,
- b. Whatman-filter (diameter 50 mm) vasket i deioniseret vand og imprægneret med 2% kaliumhydroxid i ethanol, analyseres for SO_2 ,
- c. Millipore partikelfilter (diameter 50 mm, porestørrelse 1,2 μm), analyseres for NH_4^+ , Cl^- og Na^+ ,
- d. Regnkappe,
- e. PVC-indløbsrør (indre diameter 40 mm, længde 80 mm)
- f. Perforeret plade,
- g. Filteret,
- h. Gummipakning.

13.1.2 Kemisk analyse af gasser og partikler

Prøveforberedelse

Efter eksponering overføres filtrene straks til opbevaring i rensede polyethylen-rør indtil de analyseres. Filtrene opbevares kun i filterpacken under eksponeringen da der kan forekomme en passiv opsamling af gasserne NH_3 og SO_2 fra omgivelserne.

Analysemetode

Koncentrationen af SO_2 i luften bestemmes ved at ekstrahere det eksponerede kaliumhydroxid-filter i 10 ml deioniseret vand. Den opløste SO_2 findes som sulfit (SO_3^{2-}) i vandfasen og oxideres til sulfat (SO_4^{2-}) ved reaktion med hydrogenperoxid (H_2O_2). Prøven analyseres ved hjælp af ionkromatografi med mikromembransuppression under anvendelse af en AS-4A separatkolonne, karbonatbuffer som eluent og en lednings-evnedetektor.

Koncentrationen af Cl^- i aerosoler bestemmes ved at ekstrahere det eksponerede partikel-filter i 10 ml deioniseret vand. Prøven analyseres ved hjælp af ionkromatografi med mikromembransuppression under anvendelse af en AS-4A separatkolonne, karbonatbuffer som eluent og en lednings-evnedetektor.

Koncentrationen af NH_4^+ i aerosolerne og gasformig NH_3 bestemmes ved analyse af ekstraherede partikelfiltre og oxalsyrefiltre. NH_4^+ i prøven reagerer i basisk væske med hypoklorit under dannelse af monokloramin, der i overskud af phenol danner farvekomplekset indophenolblåt, som detekteres spektrofotometrisk. Analysen foregår automatisk efter "segmentet flow" princippet.

Na^+ bestemmes ved atomabsorptionsanalyse af ekstraktionsvæsken fra partikelfilteret.

Detektionsgrænser

13.1.3 Kvalitetsvurdering af målemetoden

Detektionsgrænser for filterpackmålinger baseret på 3 timers opsamling og en luftgennemstrømning på 35 l min^{-1} fremgår af tabel 13.1. Beregningerne er foretaget på baggrund af spredningen på blind-filtre. Blind-filtrene har været monteret i filterholdere og er behandlet som de eksponerede filtre, men har ikke været gennemstrømmet med luft.

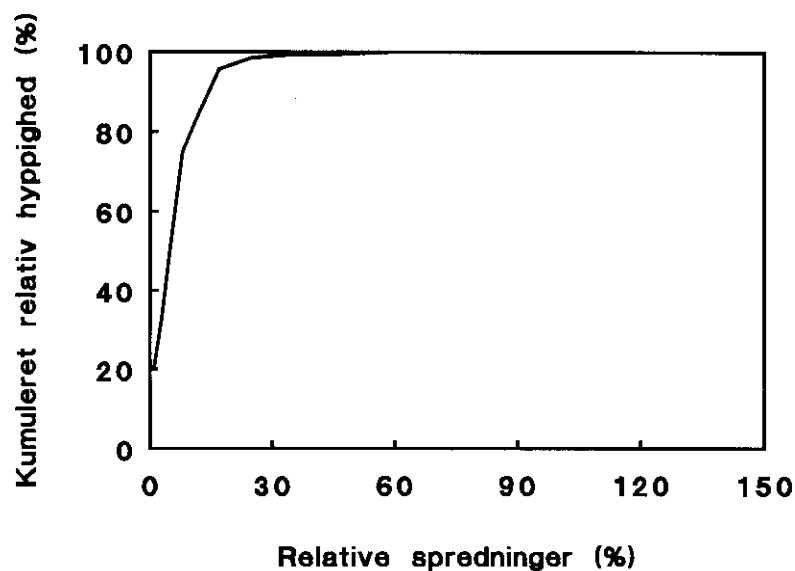
Tabel 13.1. Detektionsgrænser for målinger foretaget med filterpack under 3 måleeksperimenter på Anholt ($\mu\text{g S-}$, N- , Cl- eller Na m^{-3}).

	juni 1991	marts 1992	juni 1992
SO_2	0,19	0,02	0,06
NH_3	-	0,02	0,04
NH_4^+	0,06	0,06	0,02
SO_4^{2-}	0,05	0,05	0,05
NO_3^-	0,07	0,07	0,13
Cl^-	1,0	1,0	1,0
Na^+	0,5	0,5	0,4

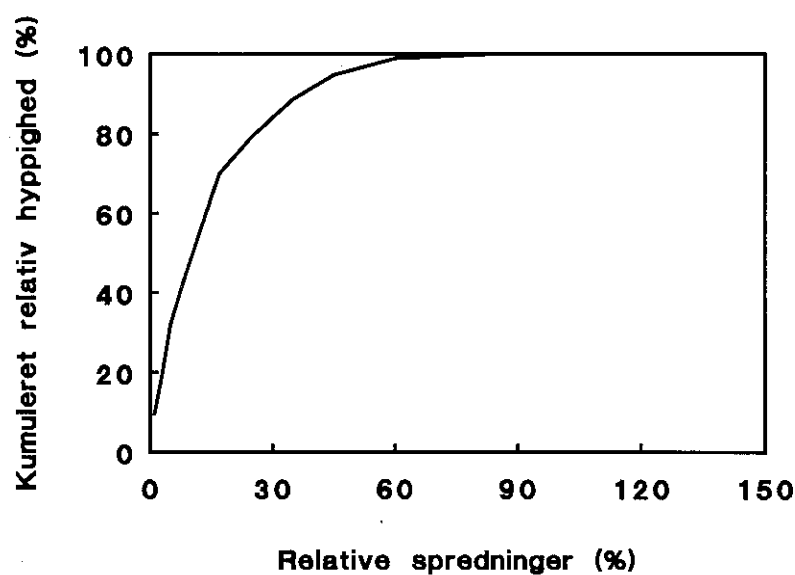
Reproducerbarhed

Ved gradientmålinger bestemmes koncentrationsforskelle af f.eks. gasserne SO_2 og NH_3 mellem 2 eller flere målehøjder, der afhængig af de meteorologiske og overflademæssige variable forventes at være omkring 10% eller derunder. Det er derfor væsentligt, at reproducerbarheden er god, d.v.s. at spredningen på målingerne er lav. I forbindelse med denne undersøgelse er filterpackopsamlingen, der anvendes rutinemæssigt i Danmarks Miljøundersøgelsers luftovervågningsprogram, optimeret til at måle lave koncentrationer med god reproducerbarhed. F.eks. er de imprægnerede filtre vasket flere gange i vand og imprægneringsvæske inden anvendelse for at mindske spredningen på blindværdierne. Ligeledes er polyethylenrørene, som filtrene ekstraheres i, renses med deioniseret vand på et ultralydsbad. Reproducerbarheden på de kemiske analyser er målt til ca. 2,7% for SO_2 (antal målinger (n) =120) og til ca. 8,5% for NH_3 (n=100).

Den absolutte spredning på målinger foretaget samtidig under samme betingelser, det vil i dette tilfælde sige i samme højde over jordoverfladen, forventes af være af samme størrelse uafhængig af koncentrationen, dog kan der forekomme lidt mindre spredninger ved lavere koncentrationer. Figur 13.2 og 13.3 viser fordelingen af de relative spredninger for henholdsvis SO_2 - og NH_3 -målinger. Fra figur 13.2 ses det at 50% af SO_2 målingerne har en relativ spredning på ca. 8%.



Figur 13.2. Sumpolygon, som viser den relative spredning på bestemmelsen af SO₂. Den horisontale akse beskriver den relative spredning, og den vertikale akse beskriver akkumuleret antal målinger i procent (hyppighed).



Figur 13.3. Sumpolygon, som viser den relative spredning på bestemmelsen af NH₃. Den horisontale akse beskriver den relative spredning, og den vertikale akse beskriver akkumuleret antal målinger i procent (hyppighed).

13.2 Salpetersyre og nitrataerosoler i atmosfæren

Atmosfærisk HNO_3 er en kvælstofgas, som varierer meget i koncentrationsniveau, fra $0,01 \mu\text{g N m}^{-3}$ - $1 \mu\text{g N m}^{-3}$. HNO_3 vil ved optagelse på tilstedeværende partikler eller ved reaktion med NH_3 danne NO_3^- . Da gasser og partikler, ikke har den samme depositions-hastighed, skal målinger til bestemmelse af denne foretages separat for de to komponenter.

13.2.1 Opsamling af HNO_3 og NO_3^-

En kvantitativ bestemmelse af HNO_3 og NO_3^- kan være vanskelig, idet komponenten på gas- og partikelfase kan reagere med hinanden. Ved opsamling af NO_3^- kan der ske en fordampning og en del af nitraten omdannes til HNO_3 . Omvendt kan HNO_3 omdannes til NO_3^- under opsamling (Ferm, 1986). Denne interferens kan mindskes ved at vælge en målemetode, hvor HNO_3 udtages af luftvolumenet før NO_3^- opsamles. Hvis opsamlingen af HNO_3 er næsten 100% effektiv, vil det betyde at HNO_3 ikke interfererer på en efterfølgende NO_3^- opsamling. Diffusionsdenuderen opfylder dette krav.

Denudermetoden

Diffusionsdenuder-metoden har været anvendt til adskillelse af gas- og partikelfase i adskillige eksperimenter (Ferm, 1986; Kitto & Harrison, 1992; Forrest *et al.*, 1982). Denuderen består af et glasrør, hvis indre vægge er belagt med NaCl , der virker som absorbant for HNO_3 . Ved at suge igennem røret ved laminær strømning, vil gasformig HNO_3 diffundere til væggen, idet gasser, som bl.a. HNO_3 , har en langt større diffusions-hastighed end feks. NO_3^- -holdige partikler. Partiklerne vil fortsætte igennem røret og opsamles på et filter efter denuderen (Forrest *et al.*, 1982). For at opnå laminær strømning må Reynolds tal (R) ikke overstige 580 (Engelund & Pedersen, 1982). Reynolds tal er defineret ved:

$$R = V \cdot d / \nu \quad (13-2)$$

hvor V er hastigheden (m s^{-1}), d er rørets indre diameter (m) og ν er den kinematiske viskositet af luften ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). Rørets diameter er valgt til 4 mm, og strømningen skal, udfra krav om laminær strømning, derfor være ca. $1,5 \text{ l min}^{-1}$. Dette flow er for det meste mindre end vindhastigheden, og vil derfor medføre, at der opsamles færre store partikler. Laminær strømning opnås et lille stykke oppe i røret, hvorimod der vil være turbulens i indløbet af røret. Udfra følgende formel kan det turbulente stykke l_t beregnes (Ali *et al.*, 1989):

$$l_t = 0,07 \cdot d \cdot R \quad (13-3)$$

Med det valgte flow og den valgte diameter er l_t ca. 10 cm.

Effektivitet

Effektiviteten af opsamlingen afhænger af strømningshastigheden i røret, diffusionshastigheden for HNO_3 og længden af røret. Effektiviteten kan beregnes Gormly-Kennedy (1949) ligningen:

$$f = c/c_0 = 0,819\exp(-3,657a) + 0,097\exp(-22,3a) + 0,033\exp(-57a) \quad (13-4)$$

hvor f er fraktionen, som kommer igennem røret, c er koncentrationen, som kommer ud af røret, c_0 er koncentrationen, som kommer ind i røret, a =

$\pi \cdot D \cdot l / Q$, D er diffusionskoefficienten for HNO_3 ($0,16 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), l er længden af røret og Q er luftflowet. Rørets længde vælges til 35 cm, hvorved vi i teorien opnår 100% effektivitet.

Interferens

Ferm (1986) fandt interferens fra andre kvælstofkomponenter som NO_2 eller HNO_2 afhængig af hvilket stof, der valgtes til belægning. HNO_3 sætter sig på næsten alle overflader, men p.g.a. førnævnte interferenser, skal belægningen være selektiv for HNO_3 . NaCl er vurderet til at være det mest selektive belægningsmateriale (Perrino *et al.*, 1990).

I den første del af røret, vil muligheden for afsætning af partikler være til stede, da disse transporteres til væggen med turbulensen. Indløbet belægges og analyseres derfor ikke. Da HNO_3 sætter sig på næsten alle overflader (specielt glas, der ofte er basisk), vil en del af stoffet sætte sig i det ubelagte indløb. Dette er vist ved forsøg med opsamling på ubelagte denudere, der viste sig at være næsten lige så effektive som belagte rør (Andersen & Hilbert, 1992). For at undgå opsamling af HNO_3 i indløbet er dette belagt med fosforsyre, idet en sur gas ikke vil sætte sig på en sur overflade. Dette er eftervist ved flere sammenligninger foretaget ved Danmarks Miljøundersøgelser.

Fremstilling

Der anvendes 50 cm denudere af sodaglas med indre diameter 4 mm og ydre diameter 6 mm. Før brug renses denuderne ved iblødsætning i sæbe i 1 - 2 døgn, efterfulgt af iblødsætning i 2% Decon75 (Decon Laboratories Ltd), som er en stærk, ren sæbe. De skylles grundigt i vand og en enkelt gang i metanol, hvorefter de tørres. Som imprægneringsvæske anvendes 0,5% NaCl i 1:9 vand/metanol, som suges 35 cm op i røret. Røret tørres derefter i en ren luftstrøm. Fra den anden ende af røret opsuges 1% fosforsyre i de resterende 15 cm af røret, som ligeledes tørres. Røret lukkes i begge ender med parafilm. Til opsamling af nitrat anvendes Whatman40 rundfiltre, diameter 2,5 cm. Filtrene dyppes i NaCl-opløsningen og tørres i stinkskaab.

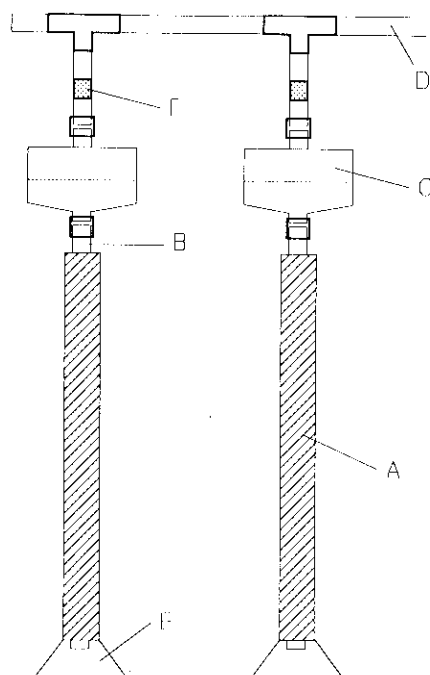
Flowstyring

For at beregne koncentrationen af komponenten i atmosfæren er det nødvendigt at kende det opsamlede luftvolumen. Volumenet kan beregnes, hvis flowet i opsamlingsperioden er kendt. Ved at suge luft igennem denuderen over en blænde vil der opnåes konstant flow, som afhænger af indgangstrykket på blænden (indgangstrykket vil ikke ændres nævneværdigt ved sug, idet atmosfæretrykket er relativt stabilt), og flowet vil være stabilt, når trykfaldet over blænden er større end 0,5 bar. Trykfaldet afhænger af pumpens kapacitet. Hver enkelt blænde er udmålt, idet de ikke er helt ens. Der er anvendt blænder, hvor flowene varierer fra $0,9 \text{ l min}^{-1}$ til $1,6 \text{ l min}^{-1}$. Hver enkelt blænde er udmålt flere gange (altid før og efter eksperimenter), og den relative standard afvigelse på flowet er ca. 1%.

Opsamlingsperioden er bestemt af de meteorologiske forhold; 3 timer er valgt som maksimum længde på opsamlingsperioden.

Opstilling

Denuderen er under opsamlingen placeret i en varmekappe, som opvarmer ca. 5°C over den omgivende temperatur. Dette er nødvendigt, for at undgå kondens i denuderen, som kan vaske det opsamlede HNO_3 af. Filterholderen er fastgjort til denuderen med et stykke silikoneslange. Selve opstillingen kan ses på figur 13.4.



Figur 13.4. Diffusionsdenudere i opsamlingsopstilling. A er varmekappe, B er selve diffusionsdenuderen, C er filterholder med filter, D er slange til pumpe, E er tragt på varmekappen der skal forhindre vand (fra regn) i at trænge ind i denuderen. F er blænden.

Oplukning af prøve

13.2.2 Analyse af $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$

Efter opsamling på denuderen lukkes begge ender med parafilm. Denuderen transporteres derefter til laboratoriet, hvor den ekstraheres. Denuderen rengøres udvendigt med ethanol før ekstraktionen. Først ekstraheres den del af røret, som er belagt med NaCl i 3 ml vand. Dette foregår ved, at enden af røret (den NaCl belagte ende) dyppes i et prøvebæger med 3 ml deioniseret vand, og vandet suges 35 cm op i denuderen 3 gange. Den opløste salpetersyre findes som NO_3^- i vandfasen. Herefter tørres denuderen. Der udtages stikprøver, hvor den fosforsyre belagte del ekstraheres. Dette gøres for at kontrollere indflydelsen af partikeldeponering i røret.

Filteret tages ud af filterholderen med en ren pincet, og lægges i en polyethylenbeholder og transporteres til laboratoriet. Der tilsættes 5 ml deioniseret vand til polyethylenbeholderen, og filteret ekstraheres ca. en halv time.

Analysemetoden

Når røret og filtrene er ekstraheret, analyseres prøverne på en ionkromatograf med UV detektion (216 nm). Detektionsgrænsen for denne metode er ved analyser af rent vand og anvendelse af ligning 13-1 beregnet til $0,001 \mu\text{g N ml}^{-1}$. Usikkerheden på målingerne er størst i det lave koncentrationsområde, hvilket kan ses i tabel 13.2.

Tabel 13.2. Relative spredninger (rsd) på analysemetoden. Spredningen er vist for 3 forskellige kørsler af standardrækker (stand. 1, stand. 2 og stand. 3). Spredningen er vist ved 4 forskellige koncentrationer.

Koncentration $\mu\text{g N ml}^{-1}$	Stand. 1 rsd (%)	Stand. 2 rsd (%)	Stand. 3 rsd (%)
0,005	6,08	4,26	5,76
0,01	7,35	5,16	2,9
0,05	0,09	0,77	-
0,1	0,40	0,41	0,61

Detektionsgrænse

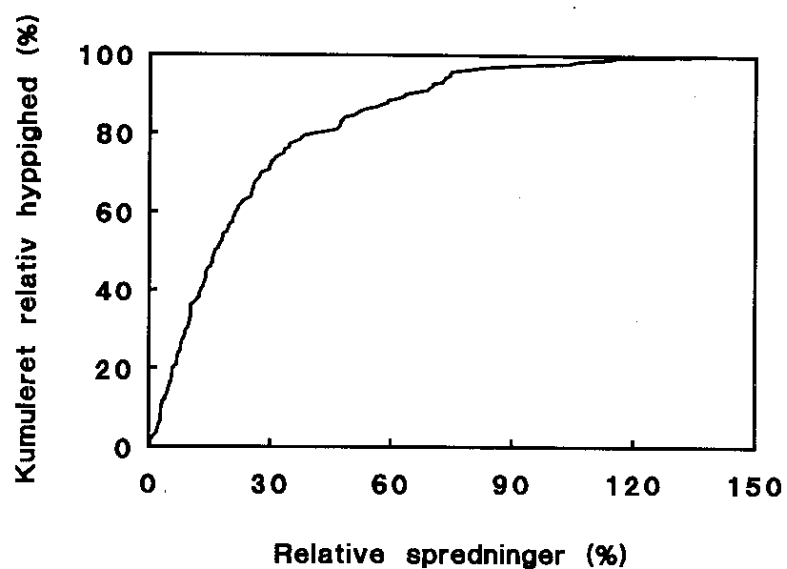
13.2.3 Kvalitetsvurdering af målemetoden

Den laveste atmosfærekoncentration, der kan måles, vil være $0,02 \mu\text{g N m}^{-3}$, idet detektionsgrænsen for analysemetoden er $0,001 \mu\text{g N ml}^{-1}$, gennemstrømning er ca. 1 l min^{-1} , og opsamlingsperioden er 3 timer. Den reelle detektionsgrænse for målemetoden kan variere og er derfor bestemt for de tre målekampanjer på Anholt. Beregningerne er foretaget ud fra spredninger på blind-denudere, det vil sige denudere, der har været håndteret på samme måde, som de eksponerede denudere, dog uden gennemsug af luft. Detektionsgrænserne kan ses i tabel 13.3.

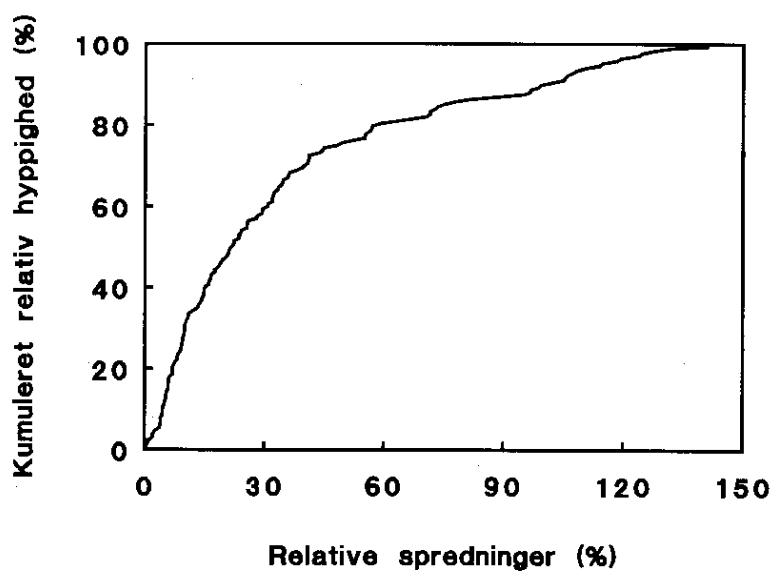
Tabel 13.3. Detektionsgrænser for målinger foretaget med diffusionsdenudere under 3 måleeksperimenter på Anholt ($\mu\text{g N m}^{-3}$).

Periode	Juni 1991	Marts 1992	Juni 1992
Komponent			
HNO_3	0,075	0,063	0,193
NO_3^-	-	2,426	0,933

Da spredningen på analysemetodens målinger er størst i det lave koncentrationsområde, er værdier omkring detektionsgrænsen være behæftet med stor usikkerhed. Reproducerbarheden for målemetoden kan bestemmes, idet der er foretaget adskillige målinger med to eller flere denudere i samme niveau. Figur 13.5 og figur 13.6 viser fordelingen af spredningen på henholdsvis HNO_3 målingerne og NO_3^- målingerne. Det ses f.eks. at 50% af HNO_3 målingerne har en spredning mindre end 17%, og 50% af NO_3^- målingerne har en spredning mindre end 22%.



Figur 13.5. Sumpolygon, som viser den relative spredning på bestemmelser af HNO_3 . Den horisontale akse beskriver den relative spredning, og den vertikale akse beskriver akkumuleret antal målinger i procent (hyppighed).



Figur 13.6. Sumpolygon, som viser den relative spredning på bestemmelser af nitrat. Den horisontale akse beskriver den relative spredning, og den vertikale akse beskriver akkumuleret antal målinger i procent (hyppighed).

13.3 Ammoniak i atmosfæren

NH₃ koncentrationen i atmosfæren afhænger af afstanden til kilderne. Koncentrationen over hav er forholdsvis lille (0,02-1 ppb, se: Gravenhorst, 1977; Ayers & Gras, 1983; Erisman *et al.*, 1986; Ottley & Harrison, 1992), målinger har dog vist, at havet kan være kilde til NH₃ (Quinn *et al.*, 1998a, 1988b, 1990; Asman *et al.*, 1993a), og NH₃ kan således både afgasse fra og deponeres til havet.

Måling af atmosfærisk NH₃ er ofte foretaget med filtermetoder (Quinn *et al.*, 1990). Som beskrevet i afsnit 13.1, kan opsamling med filtermetoder give interferens fra NH₄⁺ partikler. Som ved HNO₃ opsamlinger, hvor HNO₃ og NO₃⁻ separeres, er det muligt at separere NH₄⁺ og NH₃ ved denuderopsamlinger (Ferm, 1979). Denne metode er dog ikke så følsom, at den kan anvendes til opsamlinger ved meget lave ammoniak koncentrationer (mindre end 0,1 ppb) over en så kort periode, at de meteorologiske forhold ikke ændres for meget til, at kunne beregne tørdepositionshastigheden. Maksimal opsamlingstid må antages at være ca. 3 timer.

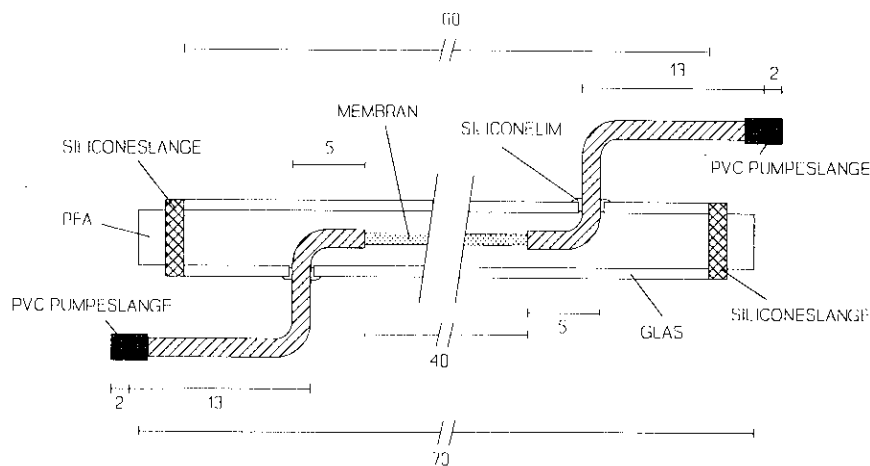
13.3.1 Opsamling af NH₃

En ny metode til opsamling og måling af NH₃ er bygget og videreudviklet i projektet. Ved denne metode forekommer der ikke en håndtering af prøven, idet prøven analyseres automatisk efter opsamlingen. Det er ønskeligt at undgå håndtering af en NH₃-prøve, da der i laboratoriet findes NH₃-kilder (bl.a. mennesker). Den nyudviklede metode har en tilfredsstillende følsomhed, eliminerer NH₄⁺ interferens og har kort opsamlingstid. Der kan derefter måles i kort tidsrum, hvor de meteorologiske parametre, som anvendes til depositionsregningerne, er konstante.

Metoden til NH₃ målinger består af tre enheder: opsamlingsenhed, kalibreringsenhed og en analyseenhed. Opsamlings- og analyseenheden er indbygget i en termostateret kasse (DS-box).

*Konfiguration af
diffusionsscrubber*

Opsamlingsenheden er baseret på denuderprincippet, hvor man udnytter, at diffusionshastigheden for gasser er højere end for partikler, se foregående afsnit. Enheden er en diffusionsscrubber, som består af et glasrør, hvori der er indsat et rør af perfluoralkoxy (PFA). Heri er en mikroporøs polypropylen membran centreret. Membranen indeholder vand. Diffusionsscrubberen er vist i figur 13.7.



Figur 13.7. Diffusionsscrubber. PFA-rørets indre diameter er 4 mm. Alle mål på figuren er opgivet i centimeter.

Når der suges luft ind i røret med et laminært flow, vil ammoniakken diffundere til membranen og optages i vandet. Væsken fra diffusionsscrubberen sendes v.h.a. en peristaltisk pumpe direkte til et analysesystem. Opsamlingen af NH_3 i en diffusionsscrubber kan svinge fra 95% til 20% effektivitet. Effektiviteten afhænger af længden af membranen og atmosfæretrykket, temperaturen og den relative fugtighed (RH) (Genfa & Dasgupta, 1989; Dasgupta & Lindgren, 1989). Derfor skal enten opsamlingseffektiviteten bestemmes, eller der skal foretages løbende kalibrering af diffusionsscrubberen med en kendt NH_3 -koncentration.

Målefrekvens

I indgangen til diffusionsscrubberen er der placeret en ventil, som kan indstilles til tre forskellige åbningspositioner. Afhængig af hvilken åbning der vælges, tilføres atmosfærisk luft, nulluft eller kalibreringsgas. Ved måling af atmosfærisk luft programmeres ventilen i en fast cyklus: 10 minutter kalibreringsgas, 70 minutter nulluft, 10 minutter atmosfærisk luft, 70 minutter nulluft. I ti minutter står væsken i membranen stille for at opsamle NH_3 (load), og i de følgende ti minutter strømmer den ind i analyseenheden (injektion). Under injektion tilføres nulluft for ikke at kontaminere systemet. Der opsamles ligeledes nulluft for at bestemme detektionsgrænsen ved spredningen på blankværdierne og for at rense diffusionsscrubberen for NH_3 , idet der er observeret rester af NH_3 i nulluften efter tilførsel af atmosfærisk luft eller kalibreringsgas. Efter 70 minutter nullufttilførsel er nulluftresponset konstant, og NH_3 rester er renset ud af diffusionsscrubberen.

Indgangsventilen og den peristaltiske pumpe er styret med en programmerbar kontrolenhed (PLC). Opsamlingsenheden, kalibreringssystemet og analysesystemet er beskrevet nærmere i henholdsvis afsnit 13.3.2, 13.3.3 og 13.3.4.

13.3.2 Opsamlingsenheden

Interferens

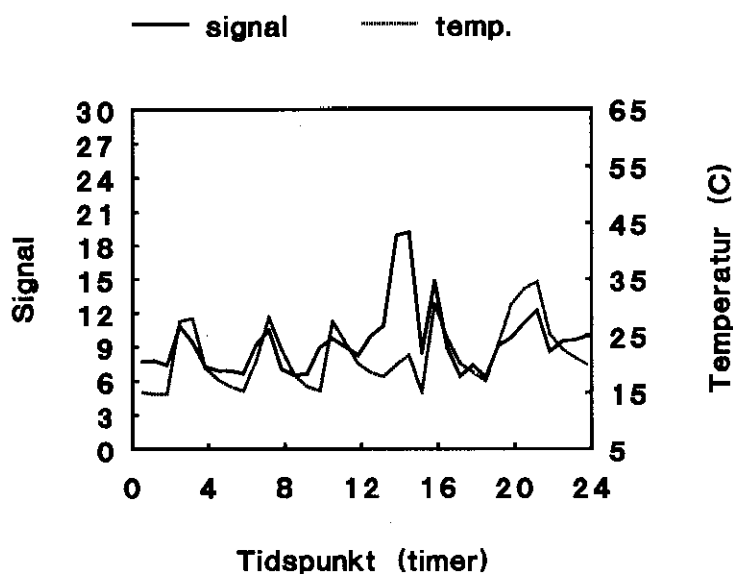
Opsamlingsenheden er beskrevet i foregående afsnit. Det fremgår at enheden har en stor overflade som evt. kan opsamle NH_3 , som ikke indgår i analysen. Absorption af NH_3 til overflader, der ikke analyseres, skal undgås. En optagelse af NH_3 på diffusionsscrubberens vægge vil resultere i en varierende NH_3 udveksling med væggen, som vil kunne bidrage til de efterfølgende opsamlinger. Tidligere eksperimenter har vist, at PTFE-teflon bør undgås i forbindelse med NH_3 opsamlinger, idet materialet p.g.a. dets porøsitet optager NH_3 (Williams *et al.*, 1992). I stedet er der anvendt PFA.

Effektivitet

Som nævnt i 13.3.1 afhænger effektiviteten af længden på membranen og af atmosfæretrykket, temperaturen og RH, som alle er parametre, der påvirker membranen.

Temperatur

Der er i projektet foretaget en undersøgelse af opsamlingseffektivitetens ændringer med temperaturen. Samme kalibreringskoncentration har været anvendt under hele forsøgets forløb. På figur 13.8 ses der, at signalet stiger med stigende temperatur. Ved højere temperature vil porene i membranen sandsynligvis åbne sig mere, hvorved opsamlingseffektiviteten øges, og derved fremkommer en højere koncentration. Stigende signal ved stigende temperatur kan også skyldes fordampning fra membranen, som fører til en højere NH_3 koncentration. Diffusionshastigheden af gasser stiger desuden ved stigende temperatur, hvilket også kan være en årsag til den observerede koncentrationsvariation.



Figur 13.8. Kalibreringsgassen er målt over en periode, hvor temperaturen i DS-boxen er målt.

Relativ fugtighed

Ved højere luftfugtigheder sker der et fald i responset, medens lav luftfugtighed forårsager et øget respons. Fordampningen fra membranen stiger, når luftfugtigheden falder, hvilket er undersøgt i projektet.

Natriumklorid (NaCl) blev tilsat diffusionsscrubber væsken. NaCl vil ikke fordampe, og koncentrationen af NaCl i væsken vil derfor øges ved

væskefordampning. Udfra koncentrationsændringen kan mængden af den fordampede væske beregnes. Væsken i membranen står stille i 20 minutter, hvorefter der tappes væske fra diffusionsscrubberen i to minutter. Den aftappede mængde væske analyseres for klorid på en ionchromatograf. Undersøgelsen er foretaget ved RH på 20%, 40% og 60% og en temperatur på 23°C, og er gentaget med en strømmende væske. Resultatet kan ses i tabel 13.4., som viser at fordampningen afhænger tydeligt af RH.

Tabel 13.4. Væsketab fra membranen under opsamling ved løbende væskestrømning og ved stop af væskestrømning i 20 minutter.

	løbende væske	Væskestrøm stoppes
20% RH	9 µl	57 µl
40% RH	4 µl	46 µl
60% RH	3 µl	33 µl

Membranens opsamlingseffektivitet kan ikke forudsiges p.g.a. af ovennævnte varierende parametre. Det er derfor nødvendigt at foretage hyppige kalibreringsmålinger, og da opsamlingen afhænger af RH og temperatur, skal disse parametre være ens for kalibrerings-opsamlingen og atmosfæreluft-opsamlingen. Da det er koncentrationsforskellen imellem højderne, der skal måles, er det vigtigt, at samme kalibreringsgas anvendes for alle måleenhederne.

Undersøgelser har vist, at responset for kalibreringsgassen kun i ringe grad afhænger af kalibreringsgassens relative fugtighed indenfor området fra 20%-80% RH (temperatur 21°C). Den relative fugtighed i Danmark ligger normalt indenfor dette område.

13.3.3 Kalibreringsenheden

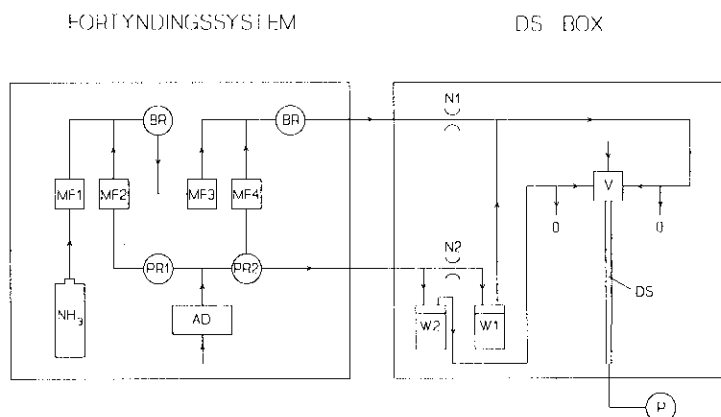
Diffusionsscrubberne kalibreres med en gas med kendt NH₃-koncentration. Kalibreringsgassen fremstilles ved at fortynde en kendt NH₃-koncentration fra en gasflaske. Koncentrationen i flasken er 30 ppm og skal fortyndes ned til 0,01 ppb, d.v.s. en faktor 10⁶. NH₃ gassen fortyndes ved at blande en NH₃-fri luft (nulluft) med flaskegassen. Opblandingen styres ved hjælp af masseflow controllere, som er regulerbare ventiler. Ved fortynding kan kalibreringens koncentrationen varieres, hvilket har den fordel, at koncentrationen af kalibreringsgassen altid kan indstilles til det samme niveau, som koncentrationen i atmosfæren, og målingerne kan derfor også anvendes, hvis f.eks. opsamlingseffektiviteten afhænger af koncentrationen.

Nulluften, som anvendes til fortynding af ammoniakgassen, er fremstillet ved at sende trykluft igennem et filtersystem, som både renser for vand og ammoniak. Filteret er en molekylærsi, som frafiltrerer molekyler af størrelse som vandmolekyler (NH₃ har ca. samme størrelse som vandmolekyler).

Selve fortyndingssystemet består af en 30 ppm ammoniakgas, et rensesystem til nulluft fremstilling, fire masseflow controllere, et befugtnings-system, en kritisk dyse og en nåventil. Kalibreringsopstillingen kan ses på figur 13.9. Udover det nævnte hardware indgår der yderligere nogle

Konfiguration

regulatore i kalibreringssystemet. Regulatorene anvendes til at styre trykkene. En yderligere beskrivelse kan findes i (Sørensen *et al.*, 1993).



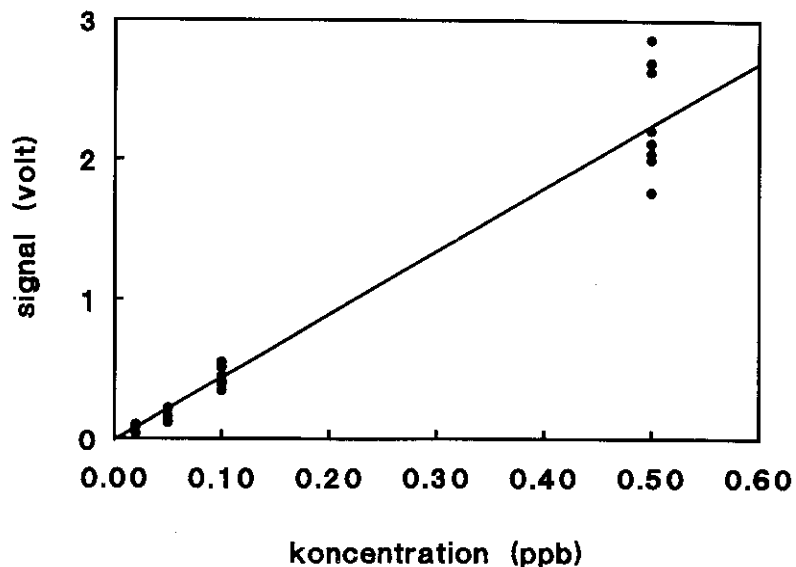
Figur 13.9. Kalibreringsgasenheden. Lufttørrer (AD). Præcisionsregulator (PR1, PR2). Back pressure regulator (BR). Vandgennembobler (W2, W1). Teflon kugleventil (V). Diffusionsscrubber (DS). Pumpe (P). Masseflow controllere (MF1, MF2, MF3, MF4). Dyser (N1, N2). Overskudsluft (O).

Parameterafhængighed

Som beskrevet i afsnit 13.3.2 er opsamlings effektiviteten afhængig af den relative fugtighed og temperatur. For at kunne sammenligne en kalibreringsgas med en atmosfærisk opsamling skal temperaturen være ens for de to gasser. Kalibreringsgassen bliver sendt igennem 10 meter udvendig slange til diffusionsscrubberne, for at temperaturen for kalibreringsgassen og atmosfæreluften skal være ens. DS-boxene er desuden termostateret til en fast temperatur på 25°C. For at opnå en tilfredsstillende RH på kalibreringsgassen (d.v.s. mellem 20% og 80%) er den befugtet i DS-boxen ved at sende tør nulluft over en vandoverflade i en plastbeholder. Da det er vanskeligt at befugte ammoniakgassen direkte, er der indsat et ekstra fortyndingsled i DS-boxen, således at tør ammoniakgas og befugtet nulluft blandes. Den opnåede relative fugtighed vil afhænge af temperaturen i DS-boxen. Kassen er sat til at have en konstant temperatur på 25°C, hvorved RH bliver 40%.

Linearitet

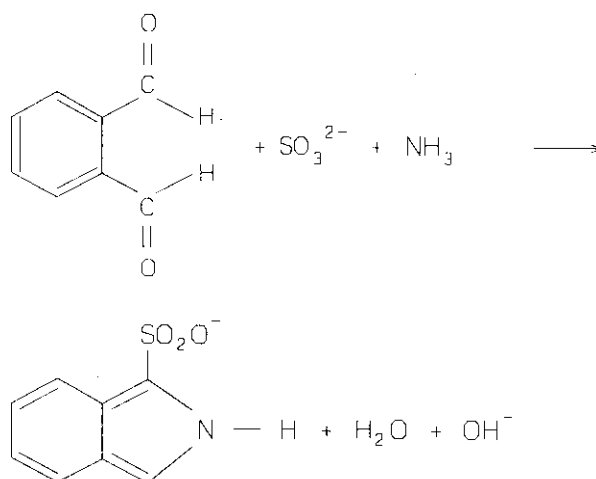
Det er undersøgt om responset fra detektoren i analysesystemet korresponderer lineært til koncentrationen af kalibreringsgassen. Når der foretages en linearitetsundersøgelse, skal dette gøres under samme forhold for alle koncentrationsmålinger og i det samme tidsrum. Det vil sige indenfor den samme time og ved konstant temperatur og tryk. Dette har i praksis ikke kunnet lade sig gøre med diffusionsscrubber-systemet, idet hver ændring af kalibreringsgaskoncentrationen kræver ca. et døgn stabilisering. Desuden har termostateringen af systemet ikke virket optimalt, og temperaturen i måleperioden har derfor varieret. Det kan ses på figur 13.10, at ændringen i koncentrationerne for kalibreringsgassen giver et lineært respons, således at en fordobling af kalibreringsgaskoncentrationen giver en fordobling af signalet. Det viser også at opsamlings effektiviteten ikke er konstant, fordi temperaturen varierende under linearitetsundersøgelsen.



Figur 13.10. Linearitetsundersøgelse for diffusionsscrubbersystemet. Den horisontale akse viser koncentrationen af kalibreringsgassen, og den vertikale akse viser signalet fra fluorescensmonitoren i volt. Kalibreringsgaskoncentrationer på 0,02 ppb, 0,05 ppb, 0,1 ppb og 0,5 ppb er anvendt. Temperaturen har varieret under opsamlingen. Standardrækken er målt over en uge.

13.3.4 Analyseenheden

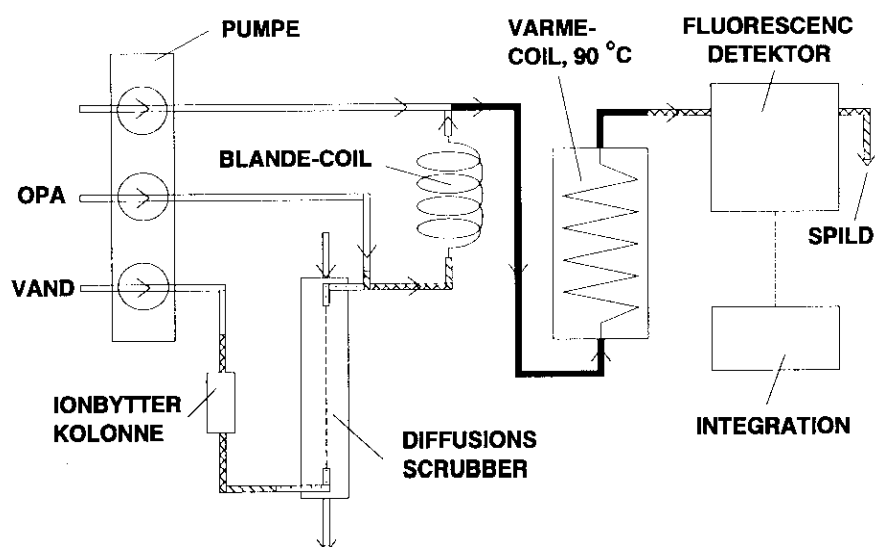
Analysemetoden er baseret på en reaktion imellem ortho-phtaldialdehyd (OPA), et reducerende stof og ammoniak, hvorved der dannes et fluorescensprodukt. Sulfit blev valgt som reducerende stof p.g.a. god selektivitet for NH_3 (Genfa & Dasgupta, 1989; Jacobs, 1987). Fluorescensproduktet er 1-sulfonatoisindol, reaktionen er illustreret på fig 13.11.



Figur 13.11. Reaktionen af o-phtaldialdehyd, sulfit og ammoniak.

Konfiguration

Ved hjælp af en peristaltisk pumpe sendes væsken fra diffusionsscrubberen til analyse systemet. Strømningshastigheden er ca. $80 \mu\text{l min}^{-1}$. For at opnå lav detektionsgrænse skal NH_3 -koncentrationen i opsamlingsvæsken (baggrundskoncentrationen) være nul eller tæt på nul. Opsamlingsvæsken sendes derfor igennem en ionbytterkolonne, hvor ammoniumioner bliver opsamlet fra væsken inden den sendes til diffusionsscrubberen. Opsamlingsvæsken står stille i membranen i 10 minutter for at opsamle ammoniak. Efter opsamlingen i membranen starter den peristaltiske pumpe igen, og prøven blandes med reagenser. For at opnå et hurtigt respons øges reaktionshastigheden ved at lede væsken ind i en elektrisk varmecoil (90°C), og detektionen udføres med en fluorescensdetektor. De anvendte reagenser er 10 mM o-phtaldialdehyd, 3 mM natriumsulfit i en fosfatbuffer med pH 11. Analyseenheden er vist i figur 13.12.



Figur 13.12. Analyseenheden.

Parameterafhængighed

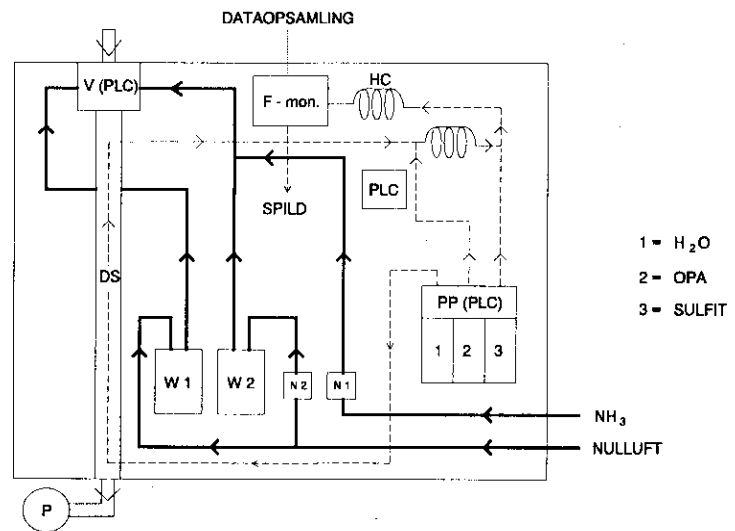
Fluorescenssignalet er influeret af følgende reaktionsparametre: koncentrationen af ammoniak, koncentrationen af OPA, koncentrationen af sulfit, pH under reaktionen, temperatur under reaktionen og reaktionstiden (opholdstiden i reaktionscoilen, hvilket igen vil sige længden på reaktionscoilen).

Genfa & Dasgupta (1989) har vist at højeste respons er produceret ved pH 11, reaktions temperatur 85°C , OPA koncentration 10 mM og sulfit koncentration 3 mM. Vi har undersøgt responset ved forskellige temperature og fundet en optimal temperatur på 90°C . Jeppesen & Hansen (1991) har vist, at reaktionstiden (længden på reaktionscoilen) ikke har signifikant indflydelse på størrelsen af responset sammenlignet med pH, temperatur og OPA koncentrationen. Produktet af OPA og sulfit er ikke stabilt, og OPA og opsamlingsvæsken blandes derfor før sulfit tilsættes. Detektionen af reaktionsproduktet er påvirket af excitation/emmissions betingelserne og af den opsamlede prøves spredning i væskesystemet. Spredningen af prøven i analysesystemet er minimeret ved at optimere slangedimensionerne i systemet. Genfa & Dasgupta (1989) har fundet maksimum emmissions- og excitationbølglængder til at være henholdsvis 425 nm og 365 nm.

Detektionsgrænsen for analysesystemet er undersøgt af Jeppesen & Hansen (1991), Rapsomanikis *et al.* (1988) og Genfa & Dasgupta (1989), og bestemt til henholdsvis $0,014 \mu\text{g N ml}^{-1}$, $0,018 \mu\text{g N ml}^{-1}$ og $0,020 \mu\text{g N ml}^{-1}$. Udfra analysemetodens detektionsgrænse kan den lavest mulige detekterbare atmosfærekoncentration bestemmes. Dette er en teoretisk værdi og ikke en detektionsgrænse for systemet.

Membranen indeholder $30 \mu\text{l}$ vand, luftvolumenet, hvorfra prøven opsamles, er 10 liter. Hvis det forudsættes, at opsamlings effektiviteten er 50%, og at der opsamles lineært over hele membranen, (altså ens over alle $30 \mu\text{l}$), bestemmes den lavest mulige detekterbare koncentration til at være $0,1 \mu\text{g N m}^{-3}$. Den reelle værdi kan dog være lavere afhængig af effektiviteten, fordeling af opsamlet mængde i væskevolumenet, opkoncentrering af væsken og spredning af prøven i analyseenheden.

Det samlede system kan ses på figur 13.13.



Figur 13.13. Det samlede system. Vandgennemboblere (W1, W2). Dyser (N1, N2). Diffusionsscrubber (DS). Pumpe (P). Varmecoil (HC). Teflon kugleventil (V). Programmerbar styreenhed (PLC).

13.3.5 Kvalitetsvurdering af målemetoden

Det er fundet, at detektionsgrænsen for målemetoden varierer. Dette skyldes bl.a., at detektionsgrænsen afhænger af koncentrationen af NH_3 i luften omkring diffusionsscrubberboxen. NH_3 fra den omgivende luft kan bl.a. trænge ind i væskesystemet og give en forhøjet baggrunds-koncentration. Denne koncentration kan variere meget. Da detektionsgrænsen varierer, er den bestemt for hver af de tre eksperimenter juni 1991, april og juni 1992. Detektionsgrænserne er bestemt ved ligning 13-1 og kan ses i tabel 13.5.

Tabel 13.5. Detektionsgrænser for 2 diffusionsscrubber-systemer under de tre målekampagner, juni 1991, marts/april 1992 og juni 1992 (ppb).

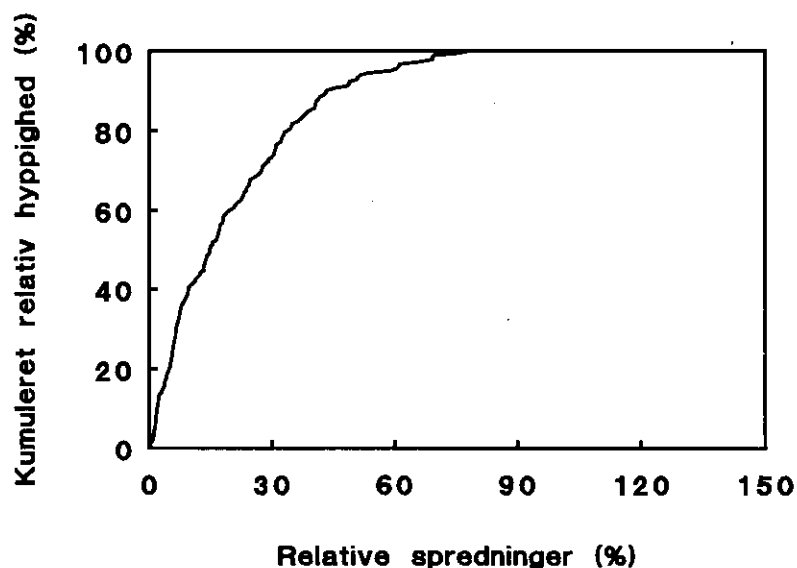
	Juni 1991	Marts 1992		Juni 1992	
		1. uge	2. uge	1. uge	2. uge
DS-box 1		0,01	0,03	0,05	0,1
DS-box 2	0,25	0,02	0,09	0,05	0,1

Repeterbarhed

Repeterbarheden udtrykkes ved spredningen på koncentrationsbestemmelsen. For at undersøge repeterbarheden er spredningen bestemt for en række ens kalibreringskoncentrationer, målt med det samme diffusionsscrubber-system. Ved koncentrationer mellem 0.05 ppb og 3 ppb er den relative spredning på bestemmelsen 10%.

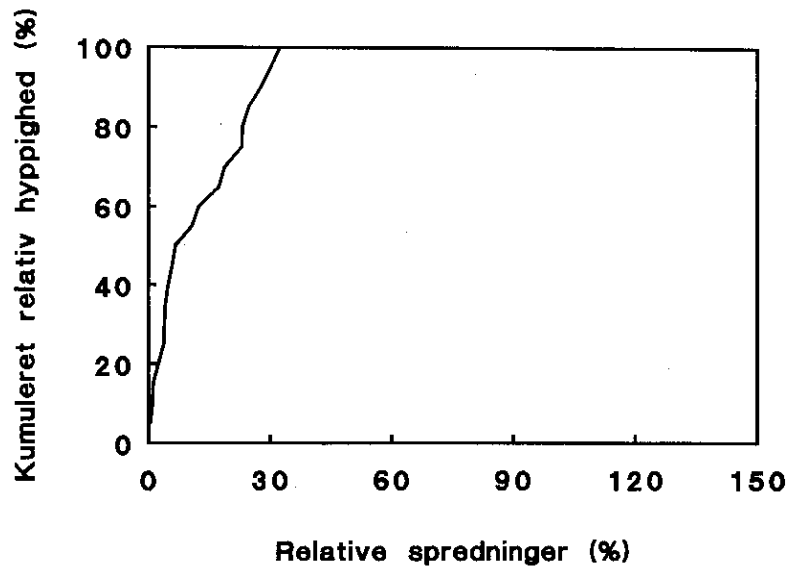
Reproducerbarhed

For at kunne bestemme vertikale gradienter med stor sikkerhed v.h.a. tre diffusionsscrubber-systemer placeret i tre forskellige niveauer skal reproducerbarhedsspredningen mellem disse tre systemer være lav. Repeterbarheden kan have indflydelse på reproducerbarheden, idet variationen på målingerne foretaget med den samme diffusionsscrubber ikke nødvendigvis følges ad for tre målesystemer. Reproducerbarheden er bestemt som den relative spredning på koncentrationsbestemmelsen af den samme atmosfæreopsamling udført med to forskellige diffusionsscrubber-systemer. Målingerne er foretaget på forskellige tidspunkter, og der er foretaget 181 målinger. Fordelingen af reproducerbarhedsspredningen kan ses på figur 13.14.



Figur 13.14. Sumpolygon, som viser reproducerbarhedsspredningen på ammoniakmålinger foretaget med 2 diffusionsscrubbersystemer på DMU. Den horisontale akse beskriver den relative spredning på NH_3 -bestemmelsen, og den vertikale akse beskriver akkumuleret antal målinger i procent (hyppighed).

Figur 13.14 viser at 50% af målingerne, der er udført med de to systemer ved DMU, Roskilde, har en reproducerbarhedsspredning på mindre end 15%. Reproducerbarhedsspredningen blev målt på Anholt, hvor den relative spredning var bedre, se figur 13.15. Figuren viser, at 50% af målingerne har en relativ spredning, mindre end 8%



Figur 13.15. Sumpolygon, som viser reproducerbarhedsspredningen på ammoniakmålinger foretaget med 2 diffusionsscrubbersystemer på Anholt. Den horisontale akse beskriver den relative spredning på ammoniakbestemmelsen, og den vertikale akse beskriver akkumuleret antal målinger i procent (hyppighed).

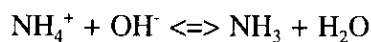
Reproducerbarhedsspredningerne er dog relativt store, hvorfor at meget små vertikale gradienter ikke ville kunne bestemmes. Vurdering af de opsamlede data og gradienterne er beskrevet nærmere i kapitel 5 og 8.

13.4 Ammonium i havvand

For at kunne måle de meget lave NH_4^+ koncentrationer i havvand, blev der anvendt en ny analysemetode udviklet på DMU, Afdeling for Havmiljø og Mikrobiologi i samarbejde med DMU, Afdeling for Forureningskilder og Luftforurening.

Analysemetoden

Analysemetoden bygger på et flow injection system med diffusionsmodul. Den opsamlede vandprøve gøres basisk ($\text{pH} > 11,4$) ved tilblanding af natriumhydroxid/citrat reagens (NaOH 0,3 M; trisnatriumcitrat 0,4 M). Herved omdannes vandprøvens indhold af NH_4^+ til NH_3 :



NH_3 er i modsætning til havvandets ioner i stand til at diffundere gennem diffusionsmodulets hydrofobe teflonmembran. Den overførte NH_3 opsamles i en neutral vandstrøm, og den ovenfor anførte reaktion forløber fra højre mod venstre. Herefter foregår analyse som ved NH_3 målinger i atmosfæren

med diffusionsscrubbermetoden. Der tilledes OPA-reagens (o-phtaldialdehyd 4 mM) og sulfitreagens (natriumsulfit 20 mM; fosfatbuffer 0,2 M; pH=11,0). Reaktionsblandingen opvarmes til 85°C i en varmecoil, hvorved der dannes 1-sulfonatoisindol, som udviser en kraftig fluorescens. I sin nuværende opsætning har analysemetoden en detektionsgrænse på 30nM. Metoden var under målingerne endnu ikke fuldt optimeret, og ikke alle potentielle fejlkilder undersøgt. Metoden er beskrevet nærmere i (Lykkelund, 1993).

14. Bestemmelse af depositions hastigheder ved Anholt

14.1 Teoretiske aspekter

Ved beregning af fluxe og tørdepositions hastigheder udfra gradientmålinger tages udgangspunkt i den i kapitel 2 behandlede flux-profilrelation for stoffer. Koncentrationskalaen c_* (2-18) kan udtrykkes i fluxen og friktionshastigheden:

$$c_* = \frac{-F_c}{u_*} \quad (14-1)$$

Hvor:

c_* = koncentrationsskala (f.eks. i kg m^{-3})
 F_c = fluxen (f.eks. i $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

Ved hjælp af (2-18) og (14-1) findes et udtryk for koncentrationen $c(z)$ i højden z :

$$c(z) - c_s = \frac{-F_c}{\kappa u_*} \left[\ln \left(\frac{z}{z_s} \right) - \psi_h \left(\frac{z}{L} \right) + \psi_h \left(\frac{z_s}{L} \right) \right] \quad (14-2)$$

Hvor:

$c(z)$ = koncentration i højde z (f.eks. i kg m^{-3})
 c_s = koncentration på overfladen (f.eks. i kg m^{-3})
 κ = von Karman's konstant (dimensionsløs; ca. 0,4)
 z_s = ruhedsparemeteren for stoffet (m)
 ψ_h = similaritetsfunktionen for varme, som også gælder for stoffer, se (2-15)
 L = Monin-Obukhov længde (m)

Ved hjælp af udtrykket (14-2) er det i princippet muligt at finde fluxen udfra koncentrationsmålinger i to højder. I forbindelse med bearbejdning af feltmålinger er det mere hensigtsmæssigt at skrive (14-2) som:

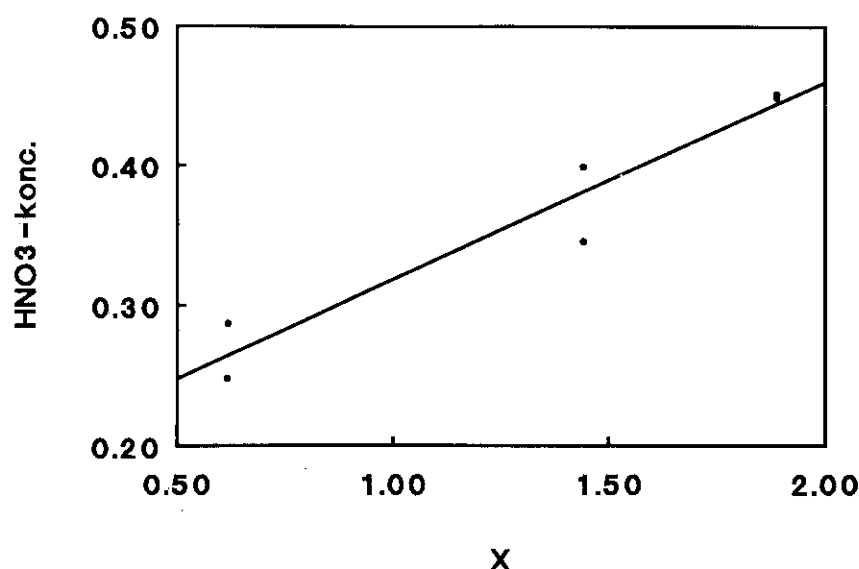
$$c(z) = bX + a \quad (14-3a)$$

Hvor:

$$b = \frac{-F_c}{\kappa u_*} \quad (14-3b)$$

$$X = \ln(z) - \psi_h\left(\frac{z}{L}\right) \quad (14-3c)$$

$$a = b \left[-\ln(z_s) + \psi_h\left(\frac{z_s}{L}\right) \right] + c_s \quad (14-3d)$$



Figur 14.1. Eksempel på $c(z)$ som funktion af X for HNO_3 .

Ved neutrale atmosfæriske forhold er $c(z)$ en lineær funktion af logaritmen til højden z . Afsætter man $c(z)$ vs. $\ln(z)$, forventes ud fra teorien, at alle punkter ligger på en ret linie. P.g.a. usikkerheden i målingerne vil punkterne dog ligge spredt omkring den forventede teoretiske linie. Ved andre atmosfæriske forhold skal der korrigeres for den atmosfæriske stabilitet. Ved at afsætte $c(z)$ vs. X istedet for $\ln(z)$ vil man, ligesom ved neutrale forhold forvente, at punkterne ligger på en ret linie. Det gør det muligt at bruge standardstatistik for at behandle data. Ved betragtning af (14-3a og 14-3b) fremgår det, at fluxen F_c kan beregnes udfra hældningen af linien, da κ er en kendt konstant og u_* findes fra meteorologiske målinger. Det skal bemærkes, at fluxen ikke er en funktion af de mere usikre variable z_s og c_s . Figur 14.1 giver et eksempel på hvordan $c(z)$ som funktion af X ser ud for HNO_3 for en af måleperioderne på Anholt.

Overfladekoncentration

Overfladekoncentrationen c_s kan i princippet bestemmes fra (14-3d). Men værdien for z_s , som for gassernes vedkommende findes fra (5-13) er usikker. Da c_s beregnes udfra det stykke linien afskærer fra y-aksen (a) og der p.g.a. usikkerheden i hældningen b er en stor usikkerhed i a , er usikkerheden i c_s meget stor. Antages det, at c_s er nul, kan z_s findes fra 14-3d ved hjælp af en iterativ procedure (en kombination af Newton-Raphson

og bisektionsmetode, se Press *et al.*, 1989). Værdien af z_s er ret usikker, da både a og b er usikre.

Depositionshastighed

For stoffer, såsom SO_2 og HNO_3 for hvilke man kan se bort fra emissionsfluxen, er F_c lige med $-F_{\text{depos}}$ så tørdepositionshastigheden kan findes fra:

$$v_d(z) = \frac{F_{\text{depos}}}{c(z)} \quad (14-4)$$

Den totale modstand for transport er (se også 3-16):

$$r_{\text{eff}} = r_a(z) + r_b + r_c = \frac{1}{v_d(z)} \quad (14-5)$$

Den aerodynamiske modstand r_a kan findes fra:

$$r_a(z) = \frac{1}{\kappa u_*} \left[\ln \left(\frac{z}{z_0} \right) - \Psi_h \left(\frac{z}{L} \right) + \Psi_h \left(\frac{z_0}{L} \right) \right] \quad (14-6)$$

For gasser findes r_b fra (3-7) og (5-13). For fuldstændighedens skyld gentages (3-7) her:

$$r_b = \frac{1}{u_* \kappa} \ln \frac{z_0}{z_s} \quad (14-7)$$

Overflademodstanden r_c kan nu findes fra:

$$r_c = r_{\text{eff}} - r_a(z) - r_b \quad (14-8)$$

14.2 Statistiske aspekter

For alle stoffer med undtagelse af NH_3 er der for en opsamlingsperiode flere end 2 målinger. For det meste er der enda udført mere end een måling i hver højde samtidig. Når $c(z)$ skal afsættes mod X for at finde fluxen, skal der tages hensyn til alle målinger ved beregning af den mest sandsynlige linie, som giver både b og a. Desuden er det hensigtsmæssig at få information om korrelationen mellem $c(z)$ og X. For at finde b og a, usikkerheden i dem og korrelationskoefficienten bruges statistiske metoder (Wonnacott & Wonnacott, 1985).

Korrelation

Korrelationskoefficienten r for $c(z)$ og X findes fra:

$$r = \frac{\sum_i x_i c_i}{\sqrt{\sum_i x_i^2} \sqrt{\sum_i c_i^2}} \quad (14-9)$$

Med:

$$x_i = X_i - \bar{X}$$

$$c_i = c(z)_i - \overline{c(z)}$$

$$b = \frac{\sum_i x_i y_i}{\sum_i x_i^2} \quad (14-10)$$

$$a = \overline{c(z)} - b\bar{X} \quad (14-11)$$

Fluxen er generelt set større end nul. Det er derfor i de fleste tilfælde vigtigt at kunne fastslå om den beregnede flux statistisk set er forskellig fra nul. Dertil benyttes t-testen. Først skal udtrykket t beregnes:

$$t = \frac{b}{\sigma} \quad (14-12)$$

Hvor:

σ = standardafvigelse i b, som findes fra:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (c(z)_i - c(z)_{i,c})^2}{(n - 2) \sum_i x_i^2}} \quad (14-13)$$

Hvor:

$c(z)_{i,c}$ = værdi af $c(z)$ beregnet fra: $c(z)_{i,c} = a + bX$
 n = antal prøver for een periode
 $(n - 2)$ = antal frihedsgrader

Sandsynligheden prob, for at b er forskellig fra nul, kan findes fra sandsynligheden stud af t i Student's t-fordeling:

$$\text{prob} = 1 - \frac{(1 - \text{stud})}{2} \quad (14-14)$$

Denne sandsynlighed er beregnet på basis af en procedure givet af Press *et al.* (1989). Det relative tosidige 95% konfidensinterval confb af hældningen b findes fra:

$$\text{confb} = \frac{100 t_{0,025}(n-2)\sigma}{b} \quad (\%) \quad (14-15)$$

Hvor $t_{0,025}(n-2)$ er $t_{0,025}$ værdien for $(n-2)$ frihedsgrader. Det relative tosidige 95% konfidensinterval confa af interceptet a findes fra:

$$\text{confa} = 100 t_{0,025}(n-2) \sqrt{\frac{(c(z)_i - c(z)_{i,c})^2}{(n-2)} \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_i x_i^2} \right)} \quad (14-16)$$

14.3 Meteorologiske aspekter

Monin-Obukov-længden, som er defineret i (2-13) beregnes ud fra målinger på følgende måde:

$$L = - \frac{u_*^3}{k \left(\frac{g}{T_v} \right) \overline{w'\theta'}} \quad (14-17)$$

Hvor:

- u_* = friktionshastighed (m s^{-1})
- g = tyngdekraftens acceleration (m s^{-2})
- T_v = virtuelle temperatur i luft (K), som er defineret ved $T_v = T_0(1 + 0.61q_s)$; T_0 er den absolutte temperatur (K)
- k = von Karman's konstanten (dimensionsløs)

$$\overline{w'\theta'} = \text{virtuelle vertikale varmefflux (mK s}^{-1}\text{)}$$

Den med sonic anemometeret målte vertikale varmefflux $w'T_0'$ (sonic) er forskellig fra den vertikale virtuelle varmefflux $w'\theta'$. Det skyldes fugtigheden. For denne korrektion er det nødvendigt at kende den specifikke fugtighed q_s og den vertikale specifikke fugtighedsflux $w'q_s'$. Sonic anemometeret måler udelukkende den absolutte fugtighed q_a og den vertikale absolutte fugtighedsflux $w'q_a'$. Den specifikke fugtighed q_s ($\text{kg H}_2\text{O/kg}$ luft) findes fra den absolutte fugtighed q_a (g m^{-3}) fra:

$$q_s = \frac{q_a}{1225} \quad (14-18)$$

Ligeledes findes den vertikale specifikke fugtighedsflux $w'q_s'$ fra den vertikale absolutte fugtighedsflux $w'q_a'$.

$$w'q_s' = \frac{w'q_a'}{1225} \quad (14-19)$$

Korrektionen foregår i to trin. I det første trin beregnes den følbare vertikale varmefflux $w'T_0'$ ud fra varmefflux $w'T_0'$ (sonic) målt med sonic-anemometeret. I det andet trin beregnes den virtuelle vertikale varmefflux $w'\theta_v'$ ud fra den følbare vertikale varmefflux $w'T_0'$.

Den følbare varmefflux $w'T_0'$ beregnes den varmefflux målt med sonic-anemometeret fra (Schotanus *et al.*, 1983):

$$\overline{w'T_0'} = \overline{w'T_0'}(\text{sonic}) - 0,51T_0\overline{w'q_s'} + \frac{2T_0\overline{u'u'w'}}{c^2} \quad (14-20)$$

Hvor:

$$\overline{w'T_0'} = \text{følbare varmefflux (mK s}^{-1}\text{)}$$

u = horisontale komponent af vindhastigheden (m s⁻¹)

w = vertikale komponent af vindhastigheden (m s⁻¹)

c = lydens hastighed (m s⁻¹)

Overstregningen angiver, at det drejer sig som et gennemsnit, i dette tilfælde over den kemiske prøvetagningsperiode.

Den virtuelle vertikale varmefflux $w'\theta_v'$ findes nu fra den følbare vertikale varmefflux fra (Busch, 1973):

$$\overline{w'\theta_v'} = \overline{w'T_0'}(1 + 0,61\overline{q_s'}) + 0,61T_0\overline{w'q_s'} \quad (14-21)$$

Hvor:

$$\overline{w'\theta_v'} = \text{virtuelle vertikale varmefflux (mK s}^{-1}\text{)}$$

$$\overline{w'q_s'} = \text{specifikke vertikale fugtighedsflux}$$

14.4 Bearbejdning af data

Under målekampagnerne var vindretningen i en forholdsvis stor del af tiden således, at vinden kom over øen, eller fra en retning som p.g.a. særlige meteorologiske forhold ikke kunne bestemmes med sikkerhed. Under de forhold blev der ikke foretaget målinger, hvilket har begrænset det totale antal målinger. Desværre virkede kun 2 af de 3 diffusionsscrubbere.

Detektionsgrænse

Ved bearbejdning af data er først de målinger frasorteret som giver lavere koncentrationer end detektionsgrænsen. Det viste sig, at der var mange målinger af HNO_3 og NH_3 som af denne grund måtte kasseres. Næste skridt i processen var at undersøge om spredningen omkring den beregnede funktion af $c(z)$ vs. X , ikke var for stor. Det viste sig, at størstedelen af målingerne blev frasorteret p.g.a. dette kriterium. Det skyldes delvist, at koncentrationerne for mange komponenter ganske vist lå over detektionsgrænsen, men alligevel så tæt på detektionsgrænsen, at måleusikkerheden var for stor. Det skal bemærkes at det ikke er ualmindeligt at over halvdelen af målingerne frasorteres, når tørdepositionen bestemmes ved hjælp af gradientmetoden. Det skyldes de forholdsvis små koncentrationsforskelle i to højder og den spredning der er i f.eks. blindværdierne på filtre eller i denuderrøret. For NH_3 hvor der kun er 2 målinger i alt, benyttes kun de målinger hvor differencen er større end to gange standardafvigelsen.

Målehøjden

Der er usikkerhed i bestemmelsen af målehøjden, d.v.s. højden mellem opsamlere og havoverfladen, som er en vigtig parameter i ligning 14-3. For det første, er havets overflade ikke godt fastlagt på grund af bølgerne. En anden vigtig årsag er terrænforholdene omkring målestilladset. En 80 cm høj skrænt ved foden af stilladset virker forstyrrende på luftstrømninger, og dermed også på koncentrationsprofilerne. Det er usikkert hvorvidt de faktiske målehøjder bliver påvirket af skrænten.

Andre forstyrrelser

Da stranden er en anden overflade end havet og derved har en anden overflademodstand end havet, vil de vertikale koncentrationsprofiler ændre sig. Dette sker dog så langsomt, at det kun har indflydelse på den del af profilen, som befinder sig under den nederste målehøjde.

Resultater for HNO_3 og SO_2

I tabel 14.1 er der præsenteret værdier for tørdepositionshastigheden v_d , den aerodynamiske modstand r_a , overfladegrænselagsmodstanden r_b , r_a er beregnet med 14-6, ruhedshøjderne z_s og z_{sm} , er henholdsvis udfra teorien (5-13) og udfra målinger beregnede værdier (se afsnit 14.1). Den relative usikkerhed på bestemmelsen af v_d og vindhastigheden i 10m's højden er ligeledes vist i tabellen.

Fra tabellen fremgår det at den beregnede r_c værdi er negativ, hvilket ikke burde være tilfældet. Det skyldes, at den vertikale koncentrationsgradient er langt større end der kan forklares udfra tørdeposition ved overfladen, selv om man antager, at overfladegrænselagsmodstanden og overflademodstanden er nul. Det betyder, at andre tabsprocesser end tørdeposition har indflydelse på gradienterne. Den mest sandsynlige tabsproces for disse stoffer er optagelse i eller reaktion med havsprøjtpartikler. Både HNO_3 og SO_2 er meget godt opløselige stoffer ved havsprøjtpartiklernes basiske pH-værdi, og vil derfor optages godt i partiklerne. HNO_3 er desuden meget

Tabel 14.1. Tørdepositions hastigheder, modstande, ruhedshøjder, procentvise afvigelser i tørdepositions hastighed og vindhastighed i 10m's højde for forskellige måleperioder på Anholt.

Periode	Stof	v_d (mm s ⁻¹)	r_a (s m ⁻¹)	r_b (s m ⁻¹)	r_c (s m ⁻¹)	z_s (m)	z_{sm} (m)	afv. (%)	u_{10} (m s ⁻¹)
1	HNO3	51,5	109	0,7	-90	$4,56 \times 10^{-5}$	0,29	38	7,1
3	HNO3	24,2	153	3,4	-115	$3,90 \times 10^{-5}$	0,10	67	5,8
10	HNO3	303	67	15	-78	$2,93 \times 10^{-5}$	1,23	41	9,4
107	HNO3	85,2	212	7,9	-208	$3,66 \times 10^{-5}$	0,90	103	3,5
108	HNO3	117	255	14	-261	$2,75 \times 10^{-5}$	1,20	77	2,1
110	HNO3	67,9	196	5,2	-186	$4,26 \times 10^{-5}$	0,78	64	2,0
111	HNO3	106	170	2,2	-163	$5,51 \times 10^{-5}$	1,03	72	2,3
112	HNO3	49,8	236	11	-227	$3,11 \times 10^{-5}$	0,63	163	2,4
213	HNO3	36,5	135	0,5	-108	$7,7 \times 10^{-5}$	0,18	157	4,5
227	HNO3	31,0	166	2,5	-136	$5,67 \times 10^{-5}$	0,21	71	3,3
1	SO2	35,5	109	-3,5	-78	$6,85 \times 10^{-5}$	0,12	37	7,1
14	SO2	114	74	10	-75	$5,17 \times 10^{-5}$	0,64	64	8,0
207	SO2	12,7	193	-2,8	-111	$6,59 \times 10^{-5}$	0,02	134	3,2
209	SO2	6,0	189	-2,9	-21	$6,62 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-4}$	205	3,0
221	SO2	26,0	58	14	-34	$3,4 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-3}$	81	9,3
223	SO2	16,9	87	5,6	-34	$8,22 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-3}$	114	7,1
10001	NH3	210	125	-17	-103	$3,63 \times 10^{-4}$	1,37	-	5,4
10004	NH3	45,6	115	-14	-79	$3,43 \times 10^{-4}$	0,28	-	7,7
10008	NH3	214	71	3,1	-70	$1,35 \times 10^{-4}$	1,05	-	9,9
10010	NH3	401	71	3,2	-71	$1,33 \times 10^{-4}$	1,40	-	10,3
10011	NH3	465	62	5,5	-65	$1,13 \times 10^{-4}$	1,43	-	11,1
10018	NH3	645	73	2,5	-74	$1,39 \times 10^{-4}$	1,61	-	8,6
10019	NH3	187	131	-19	-106	$3,64 \times 10^{-4}$	1,26	-	6,3
20010	NH3	20	72	2,3	-24	$1,49 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-3}$	-	10,1
20011	NH3	50	45	8,3	-33	$8,84 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-2}$	-	11,0
20012	NH3	-10,5	54	6,6	emiss.	$1,07 \times 10^{-4}$	-	-	10,7
20013	NH3	-63,5	66	4,1	emiss.	$1,30 \times 10^{-4}$	-	-	9,7
20014	NH3	-10,6	76	0,5	emiss.	$1,69 \times 10^{-4}$	-	-	5,8
20015	NH3	9,7	129	-19	-6,7	$3,82 \times 10^{-4}$	$6,35 \times 10^{-4}$	-	9,2
20016	NH3	19,0	102	-10	-39	$3,15 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^{-2}$	-	5,1
20017	NH3	-23,5	180	-29	-29	$3,04 \times 10^{-3}$	-	-	3,2
20022	NH3	135	41	9,1	-42	$7,71 \times 10^{-5}$	0,42	-	12,5
20023	NH3	446	35	10	-42	$6,13 \times 10^{-5}$	1,16	-	12,3
20027	NH3	-73,5	340	-57	-297	$2,07 \times 10^{-4}$	-	-	2,2
20028	NH3	-20,0	230	-35	-245	$2,44 \times 10^{-4}$	-	-	0,9

reaktiv og vil reagere med alle overflader, også med havsprøjt. Ud fra målingerne af Cl (ikke præsenteret her) kan det ses, at havsprøjtpartikler også udviser en vertikal gradient; deres koncentration er størst tæt ved overfladen. Dette kunne bevirke at tabshastighed p.g.a. optagelsen også er en funktion af højden.

Inflydelse af usikkerhed i målehøjden

Som nævnt før, er målehøjden usikker. Derfor blev beregningerne, som er præsenteret i tabel 14.1 gennemført under antagelsen om at jordniveauet, der hvor stilladset står, svarer til havniveauet. De under denne antagelse beregnede tørdepositionshastigheder er mindre end når man antager, at koncentrationsprofilerne ikke vil følge terrænet. Derved bliver også den beregnede r_c værdi numerisk mindre. D.v.s. tabsledet i praksis kunne have været endnu større end herved antaget.

Ruhedshøjden for stoffer

Den ud fra gradienterne beregnede ruhedshøjde er langt større end den ud fra teori beregnede, hvilket også peger i retning af en tabsproces, som finder sted i en vis højde, over havniveauet.

Resultaterne for NH₃

Tabel 14.1 viser resultaterne for NH₃. De er mere usikre end målingerne for HNO₃ og SO₂ fordi der for hver måleperiode kun er 2 målinger til rådighed og ikke 6 eller 8 som ved HNO₃ og SO₂. Derfor skal resultaterne tages med forbehold. NH₃ er desuden et stof, som også findes i overfladen, hvilket betyder at der kan finde emission sted fra havet, hvilket er observeret for Nordsøen (Asman *et al.*, 1993a). For nogle perioder tyder målingerne på at der finder en emission sted. Den beregnede depositions-hastighed for NH₃ kan være mindre end den teoretisk maksimale, hvis der også findes en mærkbar NH₃ koncentration i overfladen. Hvis emissions-fluxen er større end depositionsfluxen, beregnes en negativ værdi af depositions-hastigheden.

Tabel 14.1 viser, at NH₃-fluxen i de perioder for hvilke målinger foreligger, for det meste var nedadrettede, hvad der er ensbetydende med at depositionsfluxen er større end emissionsfluxen. Også for NH₃ er gradienten ofte større end det kan forklares ud fra tørdeposition ved overfladen. Det formodes derfor, at også for NH₃ kan andre tabsprocesser spille en rolle. Som nævnt før, er usikkerheden i NH₃ resultaterne dog større end for de andre komponenter.

Tørdeposition af partikler

De målte koncentrationsgradienter af partikler var praktisk talt for alle måleperioder ikke signifikant forskellige fra nul. Dette resultat kunne forventes p.g.a. partiklernes ekstremt lille depositions-hastighed over hav. Målingerne af depositions-hastigheden af partikler behandles derfor ikke i dette kapitel.

14.5 Diskussion

Tørdeposition til en overflade kan maksimalt være så stor som turbulensen bestemmer. Tørdepositionshastigheden i følge "big leaf" modellen (se afsnit 7.1), som også kan anvendes for tørdeposition til havet, kan således ikke være større end $1/r_a$. Men som diskuteret i afsnit 14.4 kan der sættes spørgsmålstegn ved om de letopløselige, reaktive gasser deponeres på havoverfladen eller på havsprøjtpartikler. Hvis det sidste er tilfældet

behøver denne deposition, ikke at føre til deposition til havet. Er partiklerne store (og nogle havsprøjtpartikler er meget store), så vil de efter kort tid deponeres på overfladen under indflydelse fra tyngdekraften. Hvis de er små, så kan de transporteres over store afstande før de (tør)deponeres, og (tør)depositionen behøver i det tilfælde ikke at finde sted på havet. Men som nævnt i afsnit 14.4 er det usikkert om vekselvirkningen mellem gasserne og havsprøjt finder sted.

Partiklernes overflade

Den faktor, som vil have betydning for vekselvirkningen med partikler, er partiklernes overflade. De mindre partikler bidrager relativt mest til den totale partikeloverflade. Koncentrationen af de store partikler er forholdsvis stor tæt ved overfladen, men den bliver hurtigt mindre med højden. Gasserne vil derfor på vej ned til overfladen sandsynligvis først møde de små partikler. Men det kan ikke uden videre forskning fastslås hvad effekten af optagelsen i eller reaktion med havsprøjt betyder for tørdeposition til havet. For tungopløselige gasser spiller vekselvirkning med havsprøjtpartikler formodentlig ingen rolle.

15. Konklusioner

I den foreliggende rapport præsenteres og diskuteres tørdepositionsprocesser over hav og over land. Depositionsprocesser afhænger af de meteorologiske forhold, stoffernes fysiske og kemiske egenskaber og af overfladens karakter. Både for gasser og for partikler er tørdepositions hastigheder over havområder væsentligt forskellige fra tørdepositions hastigheder over land. I Tabel 15.1 er opsummeret beregnede værdier af tørdepositions hastigheder for hav- og landområder. Beregningerne er gennemført for en vindhastighed i 10 m's højde på 5 m s^{-1} . For praktisk talt alle komponenter gælder det, at tørdepositions hastigheden over land er større end tørdepositions hastigheden over hav. En mindre tørdepositions hastighed over hav betyder, at stofferne kan transporteres over større afstande over hav end over land. Endvidere kan det konkluderes, at hvis beregninger af tilførsel af stoffer fra luften til havområder gennemføres med de samme depositionshastigheder som for land, vil det føre til en overvurdering af den deponerede mængde.

Tørdepositionsmodeller

Det teoretiske grundlag for tørdepositionsmodeller, som præsenteres her, er stadigvæk usikkert. Modellerne gengiver dog de generelle træk ved tørdepositionsprocesserne ved at tage hensyn til stoffernes fysiske og kemiske egenskaber og specielt til vandoverfladens beskaffenhed.

Flere undersøgelser er nødvendige for at få et mere sikkert grundlag for teoretisk beskrivelse af udvekslingsprocesser mellem luft og vand af tungt opløselige gasser.

Videre forskning er ligeledes nødvendig for at få en bedre parameterisering af tørdeposition til landoverflader, særligt med henblik på differentieringen af afsætningen til forskellige overfladetyper, såsom skov, græs, kornmarker, osv.

Målinger ved Anholt

Målingerne på Anholt af de vertikale koncentrationsgradienter af HNO_3 , SO_2 og NH_3 viser større gradienter end det kan forklares udelukkende udfra tørdeposition. Dette skyldes antageligt de nævnte stoffers optagelse i, eller reaktion med havsprøjtpartikler.

Repræsentativitet for åbent hav

Omfanget af målinger er dog ikke tilstrækkeligt til at kunne fastslå hvor generelt dette fænomen er og om forholdene ved de kystnære områder er væsentligt forskellige fra forholdene over åbent hav. Der kan anbefales videre forskning angående vekselvirkningen mellem letopløselige gasser og havsprøjtpartikler. Indtil videre er de bedste bud på tørdepositions hastigheder angivet i tabel 15.1. Disse værdier bruges i ACDEP modellen, for således at få en bedre beregning af tørdepositionen til havet end det har været muligt tidligere.

Tabel 15.1. Sammenligning af tørdepositions hastigheder for hav- og landoverfladen for en vindhastighed i 10 m's højde på 5 m s⁻¹.

Stof	v _d (mm s ⁻¹)	
	hav	land
NO	3,5×10 ⁻⁴	0,98
NO ₂	2,2×10 ⁻³	6,05 dag 2,74 nat
O ₃	4,5×10 ⁻¹	6,05 dag 2,74 nat
OH	7,8	65,1
HO ₂	7,2	65,1
HCHO	5,9	3,77
ALD	1,6	1,94
C ₂ O ₃	1,1	1,94
PAN	1,0	1,94
NH ₃	7,6	22,0
O(³ P)	7,8	65,1
SO ₂	6,6	10,50 dag 6,05 nat
NO ₃	6,6	65,1
N ₂ O ₅	6,1	65,1
HNO ₃	6,4	65,1
CO	1,7×10 ⁻⁴	0,49
HNO ₂	6,9	8,67
H ₂ O ₂	7,2	15,3
HNO ₄	6,4	65,1
MGLY	1,4×10 ⁻²	0,49
PAR	1,4×10 ⁻³	0,49
OLE	1,4×10 ⁻³	0,49
ETH	6,9×10 ⁻⁴	0,49
TOL	9,3×10 ⁻⁵	0,49
PHEN	1,4×10 ⁻¹	0,49
PHO	1,4×10 ⁻¹	0,49
ONIT	2,7×10 ⁻¹	1,23
XYL	2,9×10 ⁻²	0,49
ISOP	1,4×10 ⁻³	0,49
Partikler	0,2	1,23

Referencer

- Adema, E.H., Heeres, P. & Hulskotte, J. (1986): On the dry deposition of NH_3 , SO_2 and NO_2 on wet surfaces in a small scale windtunnel. In: Hartmann, H.F. (red.): Proceedings 7th World Clean Air Congress, Clean Air Society Australia and New Zealand, 2, 1-8.
- Aldaz, L. (1969): Flux measurements of atmospheric ozone over land and water. *J. Geophys. Res.* 74, 6943-6946.
- Ali, Z., Thomas, C.L.P. & Alder, J.F. (1989): Denuder tubes for sampling of gaseous species. *Analyst*, 114, 759-769.
- Andersen, H.V., Hovmand, M.F., Hummelshøj, P. & Jensen, N.O. (1993): Measurements of the NH_3 flux to spruce forest in Denmark. *Atmospheric Environment* 27A, 189-202.
- Andersen, H.V. & Hovmand, M.F. (1993): Measurements of $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ by denuder and filterpack. National Environmental Research Institute, under udarbejdelse.
- Andersen, H.V. & Hilbert, G. (1992): Measurement of $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ and $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ by denuder and filterpack. Rapport DMU, under udarbejdelse.
- Andrew, S.P.S. (1955): A simple method of measuring gaseous diffusion coefficients. *Chem. Engng. Sci.* 4, 269-272.
- Arya, S.P.S. (1988): Introduction to Micrometeorology. Academic Press, San Diego, pp. 307.
- Asman, W.A.H. (1986): Some aspects of the emission and dry deposition of ammonia. Rapport R-86-7, Institute for Meteorology and Oceanography, State University Utrecht, Holland.
- Asman, W.A.H. & van Jaarsveld, J.A. (1992): A variable-resolution transport model applied for NH_x in Europe. *Atmospheric Environment* 26A, 445-464.
- Asman, W.A.H. (1988): Compilation of Henry's law constants and dissociation constants for use in wet chemistry modelling. Internal Report, National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, Holland.
- Asman, W.A.H., Harrison, R.M. & Ottley, C.J. (1993a): Estimation of the net air-sea flux of ammonia over the southern bight of the North Sea. Udkast til en artikel til *Atmospheric Environment*.
- Asman, W.A.H. & Jensen, P.K. (1993): Processer for våddeposition. Havforskning fra Miljøstyrelsen nr. 26, Miljøstyrelsen, København.
- Asman, W.A.H., Runge, E.H. & Kilde, N.A. (1993b): Emission of NH_3 , NO_x , SO_2 og NMVOC til atmosfæren i Danmark. Havforskning fra Miljøstyrelsen nr. 19, Miljøstyrelsen, København.

- Ayers, G.P. & Gras, J.L. (1983): The concentration of ammonia in southern air. *J. Geophys. Res.* 88, 10655-10659.
- Bache, D.H. (1977): Sulphur dioxide uptake and leaching of sulphates from a pine forest. *J. Appl. Ecol.* 14, 881-895.
- Baldocchi, D.D., Luxmoore, R.J. & Hatfield, J.L. (1991): Discerning the forest from the trees: an essay on scaling canopy stomatal conductance. *Agric. For. Meteorol.* 54, 197-226.
- Ball, P.R., Ryden, J.C. (1984): Nitrogen relationships in intensively managed temperate grasslands. *Plant and Soil* 76, 23-33.
- Barret, C.F. (1984): Wind tunnel measurements of inlet efficiency of four samplers of suspended particulate matter. In: van der Wiel, H.J. (red.): *Monitoring sulphur dioxide, black smoke and suspended particulates*, Proc. EC Workshop, Bilthoven, Holland, Commission of the European Communities, Bryssel, Belgium, 104-121.
- Barrie, L.A. & Walmsley, J.L. (1978): A study of sulphur dioxide deposition velocities to snow in Northern Canada. *Atmospheric Environment* 12, 2321-2332.
- Bates, R.G. & Pinching, G.D. (1950): Dissociation constant of aqueous ammonia at 0 to 50°C from E.m.f. studies of the ammonium salt of a weak acid. *Amer. Chem. J.* 72, 1393-1396.
- Beilke, S. & Lamb, D. (1974): On the absorption of SO₂ in ocean water. *Tellus* 26, 268-271.
- Bell, R.P. & Evans, P.G. (1966): Kinetics of the dehydration of methylene glycol in aqueous solution. *Proc. Roy. Soc. London A*291, 297-323.
- Benner, W.H., Ogorevc, B. & Novakov, T. (1992): Oxidation of SO₂ in thin water films containing NH₃. *Atmospheric Environment* 26A, 1713-1723.
- Bobbink, R., Heil, G.W. & Raessen, M.B.A.G. (1992): Atmospheric deposition and canopy exchange processes in heathland ecosystems. *Environ. Pollut.* 75, 29-37.
- Bolin, B. (1960): On the exchange of carbon dioxide between the atmosphere and the sea. *Tellus* 12, 274-281.
- Brimblecombe, P. (1978): "Dew" as a sink for sulphur dioxide. *Tellus* 30, 151-157.
- Brimblecombe, P. & Spedding, D.J. (1972): Rate of solution of gaseous sulphur dioxide at atmospheric concentrations. *Nature* 236, 225.
- Brost, R.A., Delany, A.C. & Huebert, B.J. (1988): Numerical modeling of concentrations and fluxes of HNO₃, NH₃ and NH₄NO₃ near the surface. *J. Geophys. Res.* 93, 7137-7152.
- Brutsaert, W.H. (1982): *Evaporation into the Atmosphere*. Reidel, Boston, Massachusetts, pp. 299.

Brutsaert, W.H. (1975): The roughness length for water vapor, sensible heat, and other scalars. *J. Atmos. Sci.* 32, 2028-2031.

Busch, N. (1973): On the mechanics of atmospheric turbulence. In: Haugen, D.A. (red.) *Workshop on micrometeorology*, American Meteorological Society, Boston, U.S.A.

Businger, J.A., Wyngaard, J.C., Izumi, Y. & Bradley, E.F. (1971): Flux-profile relationships in the atmospheric surface layer. *J. Atmos. Sci.* 28, 181-189.

Bussink, D.W. (1990): Ammonia volatilization from a rotationally grazed sward. In: Merckx, R., Vereecken, H. & Vlassak, K. (red.) *Fertilization and the environment*, Leuven University Press, Leuven, Belgium, 303-313.

Böttger, A., Ehhalt, D.H. & Gravenhorst, G. (1980): *Atmosphärische Kreisläufe von Stickoxiden und Ammoniak*. Rapport Jül-1558, 2. oplag, Kernforschungsanlage Jülich, BRD.

Cadle, R.D. (1973): Particulate matter in the lower atmosphere. In: Rasool, S.I. (red.): *Chemistry of the lower atmosphere*, Plenum Press, New York, USA, 69-120.

Calvert, J.G. (1985): personlig meddelelse, In: Hoffmann M.R. & Calvert J.G.: *Chemical transformation modules for Eulerian acid deposition models*. Volume II, The aqueous phase chemistry, US-EPA.

Chamberlain, A.C. (1966): Transport of gases to and from grass and grass-like surfaces. *Proc. R. Soc. London* 290A, 236-265.

Chamberlain, A.C. (1980): Dry deposition of sulfur dioxide. In: Shriner, D.S., Richmond, C.R. & Lindberg, S.E. (red.): *Atmospheric sulfur deposition*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, USA, 185-197.

Chamberlain, A.C. (1983): Deposition and resuspension. In: Pruppacher, H.R., Semonin, R.G. & Slinn, W.G.N (red.): *Precipitation scavenging, dry deposition, and resuspension*, Elsevier, New York, USA, 731-751.

Chamberlain, A.C. (1968): Transport of gases to and from surfaces with bluff and wave-like roughness elements. *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 94, 318-332.

Chameides, W.L. (1987): Acid dew and the role of chemistry in the dry deposition of reactive gases to wetted surfaces. *J. Geophys. Res.* 92, 11895-11908.

Charnock, H. (1955): Wind stress on a water surface. *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 81, 639-640.

Coe, H. & Gallagher, M.W. (1992): Measurements of dry deposition of NO₂ to a Dutch heathland using the eddy-correlation technique. *Q.J.R. Meteorol. Soc.* 118, 767-786.

Colbeck, I. & Harrison, R.M. (1985): Dry deposition of ozone: some measurements of deposition velocity and of vertical profiles to 100 metres. *Atmospheric Environment* 19, 1807-1818.

Cussler, E.L. (1984): *Diffusion, mass transfer in fluid systems*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K..

Dannevik, W.P., Frisella, S. Granat, L. & Husar, R.B. (1976): SO₂ deposition measurements in the St. Louis region. *Proceedings third symposium on atmospheric turbulence, diffusion, and air quality*, Rayleigh, American Meteorological Society, Boston, USA, 506-511.

Dasch, J.M. & Cadle, S.H. (1986): *Water Air Soil Pollut.* 29, 297-308.

Dasgupta, P.K. & Dong, S. (1986): Solubility of ammonia in liquid water and generation of trace levels of standard gaseous ammonia. *Atmospheric Environment* 20, 565-570.

Dasgupta, P.K. & Lindgren, P.F. (1989): Inlet pressure effects on the collection efficiency of diffusion scrubbers. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 895-897.

Dash, J.M. (1987): Measurement of dry deposition to surfaces in deciduous and pine canopies, *Environ. Pollut.* 44, 261-277.

Davidson, C.I., Miller, J. & Pleskow, M.A. (1982): The influence of surface structure on predicted particle dry deposition to natural grass canopies. *Water Air Soil Pollut.* 18, 25-43.

Davidson, C.I. & Wu, Y.-L. (1990): Dry deposition of particles and vapors. In: Lindberg, S.E., Page, A.L. & Norton, S.A. (red.): *Acidic precipitation. Vol. 3., Sources, deposition, and canopy interactions*, Springer, New York, USA, 103-215.

Davies, T.D. & Mitchell, J.R. (1983): Dry deposition of sulphur dioxide onto grass in rural Eastern England (with some comparisons with other forms of sulphur deposition). In: Pruppacher, H.R., Semonin, R.G. & Slinn, W.G.N. (red.): *Precipitation scavenging, dry deposition, and resuspension*, Elsevier, New York, USA, 795-806.

Davis, C.S. & Wright, R.G. (1985): Sulfur dioxide deposition velocity by a concentration gradient measurement system. *J. Geophys. Res.* 90, 2091-2095.

Deacon, E.L. (1977): Gas transfer to and across an air-water interface. *Tellus* 29, 363-374.

Delany, A.C., Fitzjarrald, D.R., Lenschow, D.H., Pearson, R., Wendel, G.J. & Woodruff, B. (1986): Direct measurements of nitrogen oxides and ozone fluxes over grassland. *J. Atmos. Chem.* 4, 429-444.

Delany, A.C. & Davies, T.D. (1983): Dry deposition of NO_x to grass in rural East Anglia. *Atmospheric Environment* 17, 1391-1394.

- Delumyea, R. & Petel, R.L. (1979): Deposition velocity of phosphorus-containing particles over southern Lake Huron, April-October, 1975. *Atmospheric Environment* 13, 287-294.
- Denmead, O.T., Freney, J.R. & Simpson, J.R. (1976): A closed ammonia cycle within a plant canopy. *Soil Sci. Biochem* 8, 161-164.
- Dollard, G.J., Jones, B.M.R. & Davies, T.J. (1990a): Dry deposition of HNO₃ and PAN. AERE-rapport R13780, Harwell, UK.
- Dollard, G.J., Jones, B.M.R. & Davies, T.J. (1990b): Dry deposition of HNO₃ and PAN. In: Beilke, S., Millan, M. & Angeletti, G. (red.): Field measurements and interpretation of species derived from NO_x, NH₃ and VOC emissions in Europe. Proceedings meeting COST 611, Madrid, 12-14 marts 1990, CEC, Bryssel, België, 245-266.
- Dollard, G.J., Davies, T.J. & Lindstrom, J.P.C. (1986): Measurements of the dry deposition rates of some trace gas species. In: Angeletti, G. & Restelli, G. (red.): Proceedings of the fourth European symposium on "Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants", Stresa, Italien, 23-25 Sept. 1986, CEC, Bryssel, België.
- Dollard, G.J., Sandalls, F.J. & Derwent, R.G. (1989): Measurement of gaseous hydrogen peroxide in southern England during a photochemical episode. *Environ. Pollut.* 58, 115-124.
- Dolske, D.A. & Sievering H. (1979): Trace element loading of southern Lake Michigan by dry deposition of atmospheric aerosol. *Water Air Soil Pollut.* 12, 485-502.
- Doran, J.C. & Horst, T.W. (1985): An evaluation of Gaussian plume-depletion models with dual-tracer field measurements. *Atmospheric Environment* 19, 939-951.
- Dovland, H. & Eliassen, A. (1976): Dry deposition on a snow surface. *Atmospheric Environment* 10, 783-785.
- Droppo, J.G. (1985): Concurrent measurements of ozone dry deposition using eddy correlation and profile flux methods. *J. Geophys. Res.* 90, 2111-2118.
- Draaijers, G. (1993): The variability of atmospheric deposition to forests. Ph.D. Thesis, State University Utrecht, Holland, pp. 199.
- Durham, J.L. & Stockburger, L. (1986): Nitric acid-air diffusion coefficient: experimental determination. *Atmospheric Environment* 20, 559-563.
- Duyzer, J.H., Bouman, A.M.H., Diederer, H.S.M.A. & van Aalst, R.M. (1987): Measurement of dry deposition velocities of NH₃ and NH₄⁺ over natural terrains. Report R 87/273. MT-TNO, Delft, Holland.
- Duyzer, J.H. & Fowler, D. (1993): Modelling dry deposition of nitrogen oxides, Background document Workshop on Deposition, Nordic Council of Ministers/EMEP, Göteborg, Sverige, 3-6 nov. 1992.

Duyzer, J.H. (1992): The influence of chemical reactions on surface exchange of NO, NO₂ and O₃: results of experiments and model calculations. In: Schwartz, S.E. & Slinn, W.S.N. (red.): Precipitation scavenging and atmosphere-surface exchange, Hemisphere Publishing, Washington D.C., U.S.A., 1105-1114.

Duyzer, J.H., Meyer, G.M. & van Aalst, R.M. (1983): Measurements of dry deposition velocities of NO, NO₂ and O₃ and the influence of chemical reactions. *Atmospheric Environment* 17, 2117-2120.

Duyzer, J.H., Verhagen, H.L.M. & Erisman, J.W. (1989): De depositie van verzurende stoffen op de Asselsche Heide (The deposition of acidifying components on the Asselsche Heide, på hollandsk). Report R89/29 MT-TNO, Delft, Holland.

Duyzer, J.H., Verhagen, H.L.M., Westrate, J.H. & Bosveld, F.C. (1992): Measurement of the dry deposition flux of NH₃ on to coniferous forest. *Environ. Pollut.* 75, 3-13.

Engelund, F.A. & Pedersen, F.B. (1982): *Hydraulik*. Danish Technical University, Lyngby, Denmark.

Erisman, J.W. (1992): Atmospheric deposition of acidifying compounds in The Netherlands. Ph.D. Thesis, State University, Utrecht, Holland, pp. 155.

Erisman, J.W., Vermetten, A.W.M., Asman, W.A.H., Slanina, J. & Waijers-Ypelaan (1988): Vertical distribution of gases and aerosols: the behaviour of ammonia and related components in the lower atmosphere. *Atmospheric Environment* 22, 1153-1160.

Erisman, J.W., Vermetten, A.W.M., Asman, W.A.H., Mulder, W., Slanina, J. & Waijers-Ypelaan, A. (1986): Ammoniak en ammonium konzentraties in de Nederlandse buitenlucht (Luftkonzentrationer af ammoniak og ammonium i Holland). Rapport R86-3, Institute for Meteorology and Oceanography, State University, Utrecht, Holland.

Erisman, J.W. & Wyers, G.P. (1993): Continuous measurements of surface exchange of SO₂ and NH₃: implications for their possible interaction in the deposition process. *Accepted in Atmospheric Environment*.

Erisman, J.W., Beier, C., Draaijers, G. & Lindberg, S. (1992): Deposition monitoring. Background document Workshop on Deposition, Nordic Council of Ministers/EMEP, Göteborg, Sverige, 3-6 nov. 1992.

Erisman, J.W., van Elzakker, B., Mennen, M. van den Beld, B., Römer, F., Verhage, A., Rooth, R., Bobbink, R., Heil, G., Raessen, M., Duyzer, J. & Verhage, H. (1991): Monitoring deposition fluxes and throughfall of acidifying components at the heathland Elspeetsche Veld. Report 723001006, National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, Holland, pp.38.

Farquhar G.D., Firth, P.M., Westselaar, R. & Wier, B. (1980): On the gaseous exchange of ammonia between leaves and the environment: determination of the ammonia compensation point. *Plant Physiol.* 66, 710-714.

Ferm, M. (1986): A Na_2CO_3 -coated denuder and filter for determination of gaseous HNO_3 and particulate NO_3^- in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 20, 1193-1201.

Ferm, M. (1979): Method for determination of atmospheric ammonia. *Atmospheric Environment*, 13, 1385-1393.

Fitzgerald, J.W. (1975): Approximation formulas for the equilibrium size of an aerosol particle as a function of its dry size and composition and the ambient relative humidity. *J. Appl. Meteor.* 14, 1044-1049.

Fitzjarrald, D.R. & Lenschow, D.H. (1983): Mean concentration and flux profiles for chemically reactive species in the atmospheric surface layer. *Atmospheric Environment* 17, 2505-2512.

Forrest, J., Spandau, D.J., Tanner, R.L. & Newman, L. (1982): Determination of atmospheric nitric acid employing a diffusion denuder with a filterpack. *Atmospheric Environment*, 16, 1473-1485.

Fowler, D. (1978): Dry deposition of SO_2 on agricultural crops. *Atmospheric Environment* 12, 369-373.

Fowler, D. (1985): Deposition of SO_2 onto plant canopies. In: Winner, W.E., Mooney, H.A. & Goldstein, R.A. (red.): *Sulfur dioxide and vegetation*, Stanford University Press, Stanford, USA, 389-402.

Fowler, D., Cape, J.N., Sutton, M.A., Mourne, R., Hargreaves, K.J., Duyzer, J.H. & Gallagher, M.W. (1992): Deposition of acidifying compounds. In: Schneider, T. (red.): *Acidification research: evaluation and policy, applications*. Elsevier, Amsterdam, Holland, 553-572.

Fowler, D., Duyzer, J.H. & Baldocchi, D.D. (1991): Inputs of trace gases, particles and cloud droplets to terrestrial surfaces. *Proc. Roy. Soc. Edinburgh* 97B, 35-59.

Fowler, D. & Duyzer, J.H. (1989): Micrometeorological techniques for measurement of trace gas exchange. In: Andrae, M.O. & Schimel, D.S. (red.): *Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere*, John Wiley, New York, USA, 189-207.

Fowler, D. & Cape, J.N. (1983): Dry deposition of SO_2 onto a Scots Pine forest. In: Pruppacher, H.R., Semonin, R.G. & Slinn, W.G.N. (red.): *Precipitation scavenging, dry deposition, and resuspension*, Elsevier, New York, USA, 763-773.

Fowler, D. & Unsworth, M.H. (1979): Turbulent transfer of sulphur dioxide to a wheat crop. *Quart. J. Roy. Met. Soc.* 105, 767-783.

Fuglsang, K. (1986): A filter pack for determination of total ammonia, total nitrate, sulfur dioxide and sulfate in the atmosphere. *Rapport MST Luft A-103*, Miljøstyrelsens Luftforureningslaboratoriet, Roskilde.

Galbally, I.E. (1972): Ozone fluxes over snow surfaces. *J. Geophys. Res.* 77, 3946-3949.

- Galbally, I.E. (1971): Ozone profiles and ozone fluxes in the atmospheric surface layer. *Quart. J. R. Met. Soc.* 97, 18-29.
- Galbally, I. & Allison, I. (1972): Ozone fluxes over snow surfaces. *J. Geophys. Res.* 77, 3946-3949.
- Galbally, I.E., Garland, J.A. & Wilson, M.J.G. (1979): Sulphur uptake from the atmosphere by forest and farmland. *Nature* 280, 49-50.
- Gao, W., Wesely, M.L., Lee, I.Y. (1991): A numerical study to the effects of air chemistry on fluxes of NO, NO₂ and O₃ near the surface. *J. Geophys. Res.* 96, 18761-18769.
- Garland, J.A. & Branson, J.R. (1977): The deposition of sulphur dioxide to pine forest assessed by a radioactive tracer method. *Tellus* 29, 445-454.
- Garland, J.A., Atkins, D.H.F., Readings, C.J. & Caughey, S.J. (1974): Deposition of gaseous sulphur dioxide to the ground. *Atmospheric Environment* 8, 75-79.
- Garland, J.A., Clough, W.S. & Fowler, D. (1973): Deposition of sulphur dioxide to grass. *Nature* 242, 256-257.
- Garland, J.A. (1978): Dry and wet removal of sulphur from the atmosphere. *Atmospheric Environment* 12, 349-362.
- Garland, J.A. & Curtis, H., (1981): Emission of iodine from the sea surface in the presence of ozone. *J. Geophys. Res.* 86, 3183-3186.
- Garland, J.A. (1977): The dry deposition of sulphur dioxide to land and water surfaces. *Proc. R. Soc. Lond.* A354, 245-268.
- Garland, J.A. & Derwent, R.G. (1979): Destruction at the ground and the diurnal cycle of concentration of ozone and other gases. *Quart. J. R. Met. Soc.* 195, 169-183.
- Garland, J.A. & Penkett, S.A. (1976): Absorption of peroxy acetyl nitrate and ozone by natural surfaces. *Atmospheric Environment* 10, 1127-1131.
- Garland, J.A., Elzerman, A.W. & Penkett, S.A. (1980): The mechanism for dry deposition of ozone to seawater surfaces. *J. Geophys. Res.* 85, 7488-7492.
- Genfa, Z. & Dasgupta, P.K. (1989): Fluorometric measurements of aqueous ammonium ion in a flow injection system. *Anal. Chem.* 61, 408-412.
- Georgii, H.-W. & Gravenhorst (1977): The ocean as source or sink of reactive trace-gases. *Pageoph.* 115, 503-511.
- Gormly, P.G. & Kennedy, M. (1949): Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube. *Proceedings of the Royal Irish Academy*, 52, 163-169.
- Grace, J. (1983): *Plant-atmosphere relationships*. Chapman and Hill, London, U.K.

- Granat, L. & Johansson, C. (1983): Dry deposition of SO₂ and NO_x in winter. *Atmospheric Environment* 17, 191-192.
- Gravenhorst, G. & Böttger, A. (1983): Field measurements of NO and NO₂ fluxes to and from the ground. In: Beilke, S. & Elshout, A.J. (red.): Acid deposition, proceedings CEC-Workshop, Berlin, 9 September 1982, Reidel, Dordrecht, Holland, 172-184.
- Grennfelt, P., Larsson, S., Leyton, P. & Olsson, B. (1984): Atmospheric deposition to Lake Gardsjö, IVL-rapport, Göteborg, Sverige.
- Gryning, S.E. (1993): Vind, turbulens og grænselagshøjde over Kattegat. Havforskning fra Miljøstyrelsen nr. 21, Miljøstyrelsen, København.
- Götz, G., Mészáros, E. & Vali, G. (1991): Atmospheric particles and nuclei, Akadémiai Kiadó, Budapest, Ungarn, pp. 274.
- Hanson, P.J., Rott, K., Taylor, G.E., Gunderson, C.A., Lindberg, S.E. & Ross-Todd, B.M. (1989): NO₂ deposition to elements representative of a forest landscape. *Atmospheric Environment* 23, 1783-1794.
- Hargreaves, K.J., Fowler, D., Storeton-West, R.L. & Duyzer, J.H. (1992): The exchange of nitric oxide, nitrogen dioxide and ozone between pasture and the atmosphere. *Environ. Pollut.* 75, 53- 59.
- Harper, L.A., Sharpe, R.R., Langdale, G.W. & Giddens, J.E. (1987): Nitrogen cycling in a wheat crop: soil, plant and aerial nitrogen transport. *Agron. J.* 79, 965-973.
- Harrison, R.M., Rapsomanikis, S. & Turnbull, A. (1989): Land-surface exchange in a chemically-reactive system; surface fluxes of HNO₃, HCl and NH₃. *Atmospheric Environment* 23, 1795-1800.
- Hasse, L. & Liss, P.S. (1980): Gas exchange across the air-sea interface. *Tellus* 32, 470-481.
- Hayduk, W. & Laudie, H. (1974): Prediction of diffusion coefficients for non electrolytes in dilute solutions. *AIChE Journal* 20, 611-615.
- Heikes, B.G. & Thompson, A.M. (1983): Effects of heterogeneous processes on NO₃, HONO, and HNO₃ chemistry. *J. Geophys. Res.* 88, 10883-10895.
- Hertel, O., Berkowicz, R., Asman, W.A.H., Christensen, J. & Sørensen, L.L. (1993): Beskrivelse af atmosfærekemiske processer. Havforskning fra Miljøstyrelsen 24, Miljøstyrelsen. København.
- Hicks, B.B. & Williams, R.M. (1980): Transfer and deposition of particles to water surfaces. In: Shriner, D.S., Richmond, C.R. & Lindberg, S.E. (red.): Atmospheric sulfur deposition, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, USA, 237-244.
- Hicks, B.B., Wesely, M.L., Durham, J.L. & Brown, M.A. (1982): Some direct measurements of atmospheric sulfur fluxes over a pine plantation. *Atmospheric Environment* 16, 2899-2903.

- Hidy, G.M. (1984): Aerosols, Academic Press, Orlando, USA, pp. 774.
- Hill, A.C. (1971): Vegetation: a sink for atmospheric pollutants. *J. Air Pollut. Contr. Ass.* 21, 341-346.
- Himmelblau, D.M. (1964): Diffusion of dissolved gases in liquids., *Chem. Rev.* 64, 527-550.
- Hinds, W.C. (1982): Aerosol technology, John Wiley, New York, USA, pp. 424.
- Hinze, J.O. (1959): Turbulence. McGraw-Hill Book Co., New York, pp. 586.
- Holmen, K. & Liss, P.S. (1984): Models for air-water gas transfer: an experimental investigation. *Tellus* 36B, 92-100.
- Hoover, T.E. & Berkshire D.C. (1969): Effects of Hydration on carbon dioxide exchange across an air-water interface. *J. Geophys. Res.* 74, 456-464.
- Horváth, L., Bozó, L., Haszpra, L., Kopacz, J., Molnár, A., Práger, T. & Weidinger, T. (1992): Gradient measurement of air-soil exchange of gases. In: Schwartz, S.E. & Slinn, W.G.N. (red.): Precipitation scavenging and atmosphere-surface exchange, Hemisphere Publishing, Washington D.C., USA, 637-647.
- Hosker, R.P. & Lindberg, S.E. (1982): Review: Atmospheric deposition and plant assimilation of gases and particles. *Atmospheric Environment* 16, 889-910.
- Huebert, B.J., Luke, W.T., Delany, A.C. & Brost, R.A. (1988): Measurements of concentrations and dry surface fluxes of atmospheric nitrates in the presence of ammonia. *J. Geophys. Res.* 93, 7127-7136.
- Huebert, B.J. & Robert, C.H. (1985): The dry deposition of nitric acid to grass. *J. Geophys. Res.* 90, 2085-2090.
- Hultberg, H. & Grennfelt, P. (1992): Sulphur and seasalt deposition as reflected by throughfall and runoff chemistry in forested catchments. *Environ. Pollut.* 75, 215-222.
- Hummelshøj, P., Jensen, N.O. & Larsen, S.E. (1992): Particle dry deposition to the sea surface. In: Schwartz, S.E. & Slinn, W.G.N. (red.): Precipitation scavenging and atmosphere-surface exchange, Hemisphere Publishing, Washington D.C., USA, 829-840.
- Hänel, G. (1976): The properties of atmospheric aerosols as functions of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding air. *Advances in Geophys.* 19, 73-188.
- Höfken, K.D., Meixner, F.X. & Ehhalt, D.H. (1983): Deposition of atmospheric trace constituents onto different natural surfaces. In: Pruppacher, H.R., Semonin, R.G. & Slinn, W.G.N. (red.): Precipitation scavenging, dry deposition, and resuspension, Elsevier, New York, USA, 825-835.

- Ivens, W. (1990): Atmospheric deposition onto forests. An analysis of the deposition variability by means of throughfall measurements. Ph.D.Thesis, University of Utrecht, Holland, pp. 153.
- Jacobs, A.W. (1987): O-phthalaldehyde-sulfite derivatization of primary amines for liquid chromatography-electrochemistry. *J. Chromatography* 392, 435-441.
- Jarvis, P.G. & Morison, J.I.L. (1981): The control of transpiration and photosynthesis by the stomata. In: Jarvis, P.G. & Mansfield, T.A. (red.): *Stomatal physiology*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 247-279.
- Jarvis, S.C. & Pain, B.F. (1990): Ammonia volatilization from agricultural land. *The Fertilizer Society Proceedings No 298*, The Fertilizer Society, Peterborough, UK.
- Jarvis, S.C., Hatch, D.J. & Lockyer, D.R. (1989): Ammonia fluxes from grazed grassland: annual losses from cattle production systems and their relation to nitrogen inputs. *J. Agric. Sci., Camb.* 113, 99-108.
- Jensen, K.A. (1968): *Almen kemi*. Jul. Gjellerups Forlag, København.
- Jeppesen, M.T. & Hansen, E.H. (1991): Flow-injection fluorimetric assay of nitrogen-containing substrates by on-line enzymatic generation of ammonia. *Analytica Chimica Acta*, 245, 89-99.
- Johansson, C. (1987): Pine forest: a negligible sink for atmospheric NO_x in rural Sweden. *Tellus* 39B, 426-438.
- Johansson, C. & Granat, L. (1986): An experimental study of the dry deposition of gaseous nitric acid to snow. *Atmospheric Environment* 20, 1165-1170.
- Johansson, C., Richter, A. Granat, L. (1983) Dry deposition on coniferous forest of SO₂ at ppb levels. In: Pruppacher, H.R., Semonin, R.G. & Slinn, W.G.N. (red.): *Precipitation scavenging, dry deposition, and resuspension*, Elsevier, New York, USA, 775-784.
- Johansson, C. (1989): Fluxes of NO_x above soil and vegetation. In: Andreae, M.O. & Shimel, P.S. (red.): *Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere*, John Wiley, New York, 229-248.
- John, W., Wall, S.M. & Ondo, J.L. (1985): Dry acid deposition on materials and vegetation: Concentrations in ambient air. Final Report, California Air Resources Board, A1-160-32.
- Judeikis, H.S. & Stewart, T.B. (1976): Laboratory measurement of SO₂ deposition velocities on selected building materials. *Atmospheric Environment* 10, 769-776.
- Judeikis, H.S. & Wren, A.G. (1978): Laboratory measurements of NO and NO₂ depositions onto soil and cement surfaces. *Atmospheric Environment* 12, 2315-2319.

- Kames, J. & Schurath, U. (1992): Alkyl nitrates and bifunctional nitrates of atmospheric interest: Henry's law constants and their temperature dependencies. *J. Atmos. Chem.* 15, 79-95.
- Kames, J., Schweighoefer & Schurath, U. (1991): Henry's law constant and hydrolysis of peroxyacetyl nitrate (PAN). *J. Atmos. Chem.* 12, 169-180.
- Kitto, A-M.N. & Harrison, R.M. (1992): Nitrous and nitric acid measurements at sites in south-east England. *Atmospheric Environment*, 26A, 235-241.
- Kosak-Channing, L.F. & Helz, G.R. (1983): Solubility of ozone in aqueous solutions of 0 - 0.6 M ionic strength at 5 - 30 C. *Environ. Sci. Technol.* 17, 145-149.
- Kramm, G., Müller, H., Fowler, D., Höfken, K.D., Meixner, F.X. & Schaller, E. (1991): A modified profile method for determining the vertical fluxes of NO, NO₂, O₃ and HNO₃ in the atmospheric surface layer. *J. Atmos. Chem.* 13, 265-288.
- Kristensen, L. (1992): The NO_x-O₃ triad in the turbulent atmospheric surface layer. In: Beilke, S., Slanina, J. & Angeletti (red.): Field measurements and interpretation of species related to photooxidants and acid deposition, CEC, Bryssel, Belgien, 37-48.
- Krupa, S.V. & Manning, W.J. (1988): Atmospheric ozone: formation and effects on vegetation. *Environ. Pollut.* 50, 101-137.
- Langford, A.O. & Fehsenfeld, F.C. (1992): Natural vegetation as a source or sink for atmospheric ammonia: a case study. *Science* 255, 581-583.
- Larsen, S.E., Hummelshøj, P. & Jensen, N.-O. (1993): Deponering af luftbårne partikler til havoverfladen. Havforskning fra Miljøstyrelsen nr. **, Miljøstyrelsen, København.
- Lee, Y.-N. (1984): Kinetics of some aqueous-phase reactions of peroxyacetyl nitrate. Rapport BNL 51757, Brookhaven National Laboratory, Upton, U.S.A., 21/1-21/7.
- Lenschow, D.H., Pearson, R. & Stankov, B.B. (1981): Estimating the ozone budget in the boundary layer by use of aircraft measurements of ozone eddy flux and mean concentration. *J. Geophys. Res.* 86, 7291-7297.
- Lenschow, D.H. & Delany, A.C. (1987): An analytical formulation for NO and NO₂ flux profiles in the atmospheric surface layer. *J. Atmos. Chem.* 5, 301-309.
- Lettau, H. (1969): Note on the aerodynamic roughness-parameter estimation on the basis of roughness-element description. *J. Appl. Meteorol.* 8, 828-832.
- Leuning, R. Neumann, H.H. & Thurtell, G.W. (1979): Ozone uptake by corn (*Zea Mays* L.): A general approach. *Agric. Meteorol.* 20, 115-135.

Likens, G.E., Bormann, F.H., Hedin, L.O., Driscoll, C.T. & Eaton, J.S. (1990): Dry deposition of sulfur: A 23-year record for the Hubbard Brook Forest ecosystem. *Tellus* 42B, 319-329.

Lind, J.A. & Kok, G.L. (1986): Henry's law determinations for aqueous solutions of hydrogen peroxide, methylperoxide and peroxyacetic acid. *J. Geophys. Res.* 91, 7889-7895.

Lindfors, V., Joffre, S.M. & Damski, J. (1991): Determination of the wet and dry deposition of sulphur and nitrogen compounds over the Baltic Sea using actual meteorological data. FMI Contribution No. 4, Finnish Meteorological Institute, Helsinki, Finland, 111 pp.

Liss, P.S. & Merlivat, L. (1986): Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis. I The role of air-sea exchange in geochemical cycling. In: Buat-Menard, P.(red.), Reidel, Dordrecht, Holland, 113-127.

Liss, P.S. & Slinn, W.G.N. (red.) (1983): Air-sea exchange of gases and particles. Reidel, Dordrecht, Holland.

Loomis, A.G. (1928): Solubilities of gases in water. In: International critical tables, Vol III, MacGraw-Hill, New York, USA, 255-261.

Ludwig, J., Weber, P., Meixner, F.X. & Rennenberg, H. (1992): Surface fluxes of NO and NO₂ by a dynamic chamber technique- laboratory studies on wheat. In: Angeletti, G., Beilke, S. & Slanina, J. (red.): Air pollution research report 39, CEC, Bryssel, Belgien, 257-265.

Luebs, R.E., Davis, K.R. & Laag, A.E. (1973): Enrichment of the atmosphere with nitrogen compounds volatilized from a large dairy area. *J. Environ. Quality*, 1, 137-141.

Lykkelund, C. (1993): En følsom analysemetode til bestemmelse af ammonium i havvand. Prelimiære resultater. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde.

MacIntyre, F. (1974): The top millimeter of the ocean. *Scientific American* 230, 62-77.

Mackay, D. & Shiu, W.Y. (1981): A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10, 1175-1199.

Matrosov, V.I., Kashtanov, S.A., Stepanov A.M. & Trebugov, B.A. (1976): Experimental determination of the coefficient of molecular diffusion of zone in water. *J. Appl. Chem. USSR* 49, 1111-1114.

Matt, D.R., McMillen, R.T., Womack, J.D. & Hicks, B.B. (1987): A comparison of estimated and measured SO₂ deposition velocities. *Water Air Soil Pollut.* 36, 331-347.

McMahon, T.A. & Denison, P.J. (1979): Empirical atmospheric deposition parameters - a survey. *Atmospheric Environment* 13, 571-585.

- Meixner, F.X., Böswald, F., Buck, C., Eiblmeier, K. & Müller, H. (1990): Measurement of HNO₃ dry deposition by gradient techniques. Proc. CEC-workshop COST 611, 12-14 marts, 1990, Madrid, CEC, Bryssel, Belgien.
- Mennen, M., Erisman, J.W., van Elzakker, B. & Zwart, E. (1992): A monitoring system for continuous measurement of the SO₂ dry deposition flux above low vegetation. In: Angeletti, G., Beilke, S. & Slanina, J. (red.): Air pollution research report 39, CEC, Bryssel, Belgien, 225-231.
- Merlivat, L. & Memery, L. (1983): Gas exchange across a air-water interface: Experimental results and modelling of bubble contribution to transfer. *J. Geophys. Res.* 88, 707-724.
- Meyers, T.P., Huebert, B.J. & Hicks, B.B. (1989): HNO₃ deposition to a deciduous forest. *Boundary Layer Meteorol.* 49, 395-410.
- Meyers, T.P. & Hicks, B.B. (1988): Dry deposition of O₃, SO₂, and HNO₃ to different vegetation in the same exposure environment. *Environ. Pollut.* 53, 13-25.
- Milford, J.B. & Davidson, C.I. (1987): The sizes of particulate sulfate and nitrate in the atmosphere - A review. *J. Air Pollut. Contr. Ass.* 37, 125-134.
- Milne, J.W., Roberts, D.B. & Williams, D.J. (1979): The dry deposition of sulphur dioxide - Field measurements with a stirred chamber. *Atmospheric Environment* 13, 373-379.
- Monin, A.S. & Obukhov, A.M. (1954): Basic turbulent mixing laws in the atmospheric surface layer. *Tr. Geofiz. Inst. Akad. Nauk. SSSR.* 24, 163-157.
- Müller, H., Meixner, F., Kramm, G., Fowler, D., Dollard, G.J. & Possanzini, M. (1989): Determination of HNO₃ dry deposition by modified Bowen ratio and aerodynamic profile techniques. Paper Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen, B.R.D..
- Möller, U. & Schumann, G. (1970): Mechanisms of transport from the atmosphere to the earth's surface. *J. Geophys. Res.* 75, 3013-3019.
- Maahs, H.G. (1982): Sulfur-dioxide/water equilibria between 0 and 50 C. An examination of data at low concentrations. In: Schryer, D.R. (red.) *Heterogeneous atmospheric chemistry, Geophysical Monograph 26, AGU, Washington DC, U.S.A.,* 187-195.
- Neumann, H.H. & Den Hartog, G. (1985): Eddy correlation measurements of atmospheric fluxes of ozone, sulphur, and particulates during the Champaign intercomparison study. *J. Geophys. Res.* 90, 2097-2110.
- Nicholson, K.W. (1988): A review of particle resuspension. *Atmospheric Environment* 22, 2639-2651.
- Nordisk Ministerråd (1984): Håndbog i intern kvalitetskontrol på vandlaboratorier. Nordisk ministerråds rapport, projektnr. 180.21-16, København.

- Ottley, C.J. & Harrison, R.M. (1992): The spatial distribution and particle size of some inorganic nitrogen, sulphur and chlorine species over the North Sea. *Atmospheric Environment* 26A, 1689-1699.
- Overton, J.H., Aneja, V.P. & Durham, (1979): Production of sulfate in rain and raindrops in polluted atmospheres. *Atmospheric Environment* 13, 355-367.
- Owers, M.J. Powell, A.W. (1974): Deposition velocity of sulphur dioxide on land and water surfaces using a ^{35}S tracer method. *Atmospheric Environment* 8, 63-67.
- Payrissat, M. & Beilke, S. (1975): Laboratory measurements of the uptake of sulphur dioxide by different European soils. *Atmospheric Environment* 9, 211-217.
- Perrino, C., De Santis, F. & Febo, A. (1990): Criteria for the choice of a denuder sampling technique devoted to the measurement of atmospheric nitrous and nitric acids. *Atmospheric Environment*, 24A, 617-626.
- Prahn, L.P. & Torp, U. Stern, R.M. (1976): Deposition and transformation rates of sulphur oxides during atmospheric transport over the Atlantic. *Tellus* 28, 355-372.
- Press, W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A. & Vetterling W.T. (1989): *Numerical recipes*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- Quinn, P.K., Bates, T.S., Johnson, J.E., Covert, D.S. & Charlson, R.J. (1990): Interactions between the sulfur and reduced nitrogen cycles over the central Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, 95, 16405-16416.
- Quinn, P.K., Charlson, R.J. & Zoller, W.H. (1988a): Ammonia, the dominant base in the remote marine troposphere: a review. *Tellus* 39B, 413-425.
- Quinn, P.K., Charlson, R.J. & Bates, T.S. (1988b): Simultaneous observations of ammonia in the atmosphere and ocean. *Nature* 335, 336-338.
- Rapsomanikis, S., Wake, M., Kitto, A.-M.N. & Harrison, R.M. (1988): Analysis of atmospheric ammonia and particulate ammonium by a sensitive fluorescence method. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 948-952.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. & Sherwood, T.K. (1977): *The properties of gases and liquids*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, USA.
- Reid, R.C. & Sherwood, T.K. (1958): *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, New York, U.S.A..
- Richardson, K. & Ærtebjerg, G. (1991): Effekter af kvælstof og fosfor i Kattegat og Bælthavet. I: Frier, J.O. & Christensen, J. (red.) *Kvælstof, fosfor og organisk stof i jord- og vandmiljøet*. Rapport fra konsensuskonferencen. Undervisningsministeriet Forskningsafdeling, København, 16-1 til 16-12.

- Robinson, R.A. & Stokes, R.H. (1970): Electrolyte solutions, 2nd. ed., Butterworths, London, U.K..
- Rogers, H.H., Campbell, J.C. Volk, R.J. (1979): Nitrogen-15 dioxide uptake and incorporation by *Phaseolus vulgaris* (L.). *Science* 206, 333-335.
- Rondon, A., Granat, L. & Johansson, C. (1992): Dry deposition of NO_x and O₃ to coniferous forests in Sweden. In: Angeletti, G., Beilke, S. & Slanina, J. (red.): Air pollution research report 39, CEC, Bryssel, Belgien, 311-318.
- Ruijgrok, W. (1992): Uncertainty in models calculating the dry deposition of aerosols to forests. In: Fukuta, N. & Wagner, P.E. (red.): Nucleation and atmospheric aerosols, Deepak Publ., Hampton, USA, 481-485.
- Ruijgrok, W., Nicholson, K.W. & Davidson, C.I. (1992): Dry deposition of particles, Background document Workshop on Deposition, Nordic Council of Ministers/EMEP, Göteborg, Sverige, 3-6 Nov. 1992.
- Runge, E.H. & Asman, W.A.H. (1989): Land use in Denmark. Rapport DMU LUFT-B135, Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde, Danmark, pp. 27.
- Ryden, J.C. & McNeill, J.E. (1984): Application of the micrometeorological mass balance method to the determination of ammonia loss from a grazed sward. *J. Sci. Food Agric.*, 35, 1297-1310.
- Schaefer, D.A. & Reiners, W.A. (1990): Throughfall chemistry and canopy processing mechanisms. In: Lindberg, S.E., Page, A.L. & Norton, S.A. (red.): Acidic precipitation Vol 3, Springer, NY, USA, 241-284.
- Schjørring, J.K., Kyllingsbæk, A., Mortensen, J.V. & Byskov-Nielsen, S. (1992a): Field investigations of ammonia exchange between barley plants and the atmosphere. I. Concentration profiles and flux densities of ammonia. *Plant, Cell and Environ.* 16, 161-167.
- Schjørring, J.K., Kyllingsbæk, A., Mortensen, J.V. & Byskov-Nielsen, S. (1992b): Field investigations of ammonia exchange between barley plants and the atmosphere. II. Nitrogen re-mobilization, free ammonium content and activities of ammonium assimilating enzymes in different leaves. *Accepteret i Plant, Cell and Environ.*
- Schotanus, P., Nieuwstadt, F.T.M. & de Bruin, H.A.R. (1983): Temperature measurement with a sonic anemometer and its application to heat and moisture fluxes. *Boundary-Layer Meteorol.* 26, 81-93.
- Schurath, U., Kortman, U. & Glavas (1984): Properties, formation and detection of peroxyacetyl nitrate. In: Versino, B. & Ott, H. (red.) Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants, Reidel, Dordrecht, Holland, 27-37.
- Schwartz, S.E. (1992): Factors governing dry deposition of gases to surface water. In: Schwartz, S.E. & Slinn, W.S.N. (red.): Precipitation scavenging and atmosphere-surface exchange, Hemisphere Publishing, Washington D.C., U.S.A., 789-801.

Schwartz, S.E. & White, W.H. (1981): Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution. In: Pfafflin, J.R. Ziegler E.N. (red.) *Advances in Environmental Science and Engineering*, Vol. 4, Gordon/Breach, New York, U.S.A., 1-45.

Sehmel, G.A. & Sutter, S.L. (1974): Particle deposition rates on a water surface as a function of particle diameter and air velocity. *J. Recherch. Atmos.* 8, 911-920.

Sehmel, G.A. & Hodgson, W.H. (1980): A model for predicting dry deposition of particles and gases to environmental surfaces. *Rapport PNL-SA-6721*, Battelle Pacific Northwest Laboratories, Richland, U.S.A., pp. 42.

Sehmel, G.A. (1980): Particle and gas dry deposition: A review. *Atmospheric Environment* 14, 983-1011.

Seigneur, C. & Saxena, P. (1984): A study of atmospheric acid formation in different environments. *Atmospheric Environment* 18, 2109- 2124.

Seinfeld, J.H. (1986): *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. John Wiley, New York, U.S.A., 242.

Shepherd, J.G. (1974): Measurements of the direct deposition of sulphur dioxide onto grass and water by the profile method. *Atmospheric Environment* 8, 69-74.

Sievering, H. (1984a): Small-particle dry deposition on natural waters: How large the uncertainty? *Atmospheric Environment* 18, 2271-2272.

Sievering, H. (1984b): Small-particle dry deposition on natural waters: Modeling uncertainty. *J. Geophys. Res.* 89, 9679-9681.

Sievering, H. (1981): Profile measurements of particle mass transfer at the air-water interface. *Atmospheric Environment* 15, 123-129.

Slemr, F. & Seiler, W. (1991): Field study of environmental variables controlling the NO emissions from soil and the NO compensation point. *J. Geophys. Res.* 96, 13017-13031.

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

Slinn, W.G.N., Hasse, L. Hicks, B.B., Hogan, A.W., Lal, D., Liss, P.S., Munnich, K.O., Sehmel, G.A. & Vittori, O. (1978): Some aspects of the transfer of atmospheric trace constituents past the air-sea interface. *Atmospheric Environment* 12, 2055-2087.

Slinn, W.G.N. (1977): Some approximations for the wet and dry removal of particles and gases from the atmosphere. *Water Air Soil Pollut.* 7, 513-543.

Slinn, W.G.N. (1982): Predictions for particle deposition to vegetative canopies. *Atmospheric Environment* 16, 1785-1794.

- Smith, M.H., Park, P.M. & Consterdine, I.E. (1991): North Atlantic aerosol remote concentrations measured at a Hebridean coastal site. *Atmospheric Environment* 25A, 547-555.
- Smith, F.B. & Jeffrey, G.H. (1975): Airborne transport of sulphur dioxide from the U.K.. *Atmospheric Environment* 9, 641-659.
- Sommer, S.G. & Jensen, E.S. (1991): Foliar absorption of atmospheric ammonia by ryegrass in the field. *J. Environ. Qual.* 20, 153-156.
- Spedding, D.J. (1972): Sulphur dioxide absorption by sea water. *Atmospheric Environment* 6, 583-586.
- Speer, R.E., Peterson, K.A., Ellestad, T.G. & Durham, J.L. (1985): Test of a prototype eddy accumulator for measuring atmospheric vertical fluxes of water vapor and particulate sulfate. *J. Geophys. Res.* 90, 2119-2122.
- Stern, K.G. (1933): Über die Diffusion des Hydroperoxids in verschiedenen Lösungsmitteln. *Ber. Deutscher Chem. Ges.* 66, 547-554.
- Sutton, M.A., Fowler, D., Hargreaves, K.J. & Storeton-West, R.L. (1992b): Effects of land-use and environmental conditions on the exchange of ammonia between vegetation and the atmosphere. Field measurements and interpretation of species related to acid deposition. Air Pollution report 39. (red.: Angeletti, G., Beilke, S. & Slanina, J.), CEC, Bryssel, Belgium, 211-217.
- Sutton, M.A., Moncrieff, J.B. & Fowler, D. (1992a): Deposition of atmospheric ammonia to moorlands. *Environ. Pollut.* 75, 15-24.
- Sutton, M.A., Asman, W.A.H. & Schjørring J.K. (1993b): Dry deposition of reduced nitrogen. Background document presented at the UN-ECE workshop on deposition of atmospheric pollutants, Göteborg, Sverige, 3-6 november 1992.
- Sutton, M.A. (1990): The surface/atmosphere exchange of ammonia. Ph.D., Institute of Ecology and Resource Management, University of Edinburgh, Edinburgh, UK. 194 pp.
- Sørensen, L.L., Nielsen, H., Granby, K. & Asman, W.A.H. (1993): Diffusion scrubber technique for NH₃ measurements. Teknisk rapport. Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde.
- Taylor, G.E. (1992): Application of the two-layer stagnant film model to atmosphere-leaf exchange of trace gases. In: Schwartz, S.E. & Slinn, W.G.N. (red.): Precipitation scavenging and atmosphere-surface exchange, Hemisphere Publishing, Washington D.C., USA, 1069-1080.
- Turner, N.C., Rich, S. & Waggoner, P.E. (1973): Removal of ozone by soil. *J. Environ. Quality* 2, 259-264.
- Turner, N.C., Waggoner, P.E. & Rich, S. (1974): Removal of ozone from the atmosphere by soil and vegetation. *Nature* 250, 486-489.

- Upstill-Goddard, R.C., Watson, A.J., Liss, P.S. & Liddicoat, M.I. (1990): Gas transfer velocities in lakes measured with SF₆. *Tellus* 42B, 364-377.
- Valdez, M.P., Bales, R.C., Stanley, D.A. & Dawson, G.A. (1987): Gaseous deposition to snow. 1. Experimental study of SO₂ and NO₂ deposition. *J. Geophys. Res.* 92, 9779-9787.
- Van Dop, H. (1983): Terrain classification and derived meteorological parameters for interregional transport models. *Atmospheric Environment* 17, 1099-1105.
- Van Dop, H., Guicherit, R. & Lanting, R.W. (1977): Some measurements of the vertical distribution of ozone in the atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment* 11, 65-71.
- Van Hove, L.W.A., Adema, E.H., Vredenberg, W.J. & Pieters, G.A. (1989): A study of the adsorption of NH₃ and SO₂ on leaf surfaces. *Atmospheric Environment* 23, 1479-1486.
- Van Pul, W.A.J. (1992): The flux of ozone to a maize crop and the underlying soil during a growing season. Ph.D. Thesis, Agricultural University, Wageningen, The Netherlands, pp. 147.
- Vilá-Guerau de Arellano (1992): The influence of turbulence on chemical reactions in the atmospheric boundary layer. Thesis, State University Utrecht, Holland, pp. 137.
- Voldner, E.C., Barrie, L.A. & Sirois, A. (1986): A literature review of dry deposition of oxides of sulphur and nitrogen with emphasis on long-range transport modelling in North America. *Atmospheric Environment* 20, 2101-2123.
- Wanninkhof, R., Ledwell, J.R. & Broecker, W.S. (1985): Gas exchange - wind speed relation measured with sulfur hexafluoride on a lake. *Science* 227, 1224-1226.
- Watson, A.J., Upstill-Goddard, R.C. & Liss, P.S. (1991): Air-sea gas exchange in rough and stormy seas measured by dual-tracer technique. *Nature* 349, 145-147.
- Wesely, M.L., Eastman, J.A., Cook, D.R. & Hicks, B.B. (1978) Daytime variations of ozone eddy fluxes to maize. *Boundary Layer Meteorol.* 15, 361-373.
- Wesely, M.L., Cook, D.R. & Williams, R.M. (1981): Field measurement of small ozone fluxes to snow, wet bare soil, and lake water. *Boundary--Layer Meteorol.* 20, 459-471.
- Wesely, M.L. (1989): Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmospheric Environment* 23, 1293-1304.
- Wesely, M.L., Eastman, J.A., Stedman, D.H. & Yalvac, E.D. (1982): An eddy-correlation measurement of NO₂ flux to vegetation and comparison to O₃ flux. *Atmospheric Environment* 16, 815-820.3

- Wesely, M.L. & Hicks, B.B. (1977): Some factors that affect the deposition rates of sulfur dioxide and similar gases on vegetation. *J. Air Poll. Control Ass.* 27, 1110-1116.
- Wesely, M.L., Sisterson, D.L., Hart, R.L., Drapcho, D.L. & Lee, I.Y. (1989): Observations of nitric oxide fluxes over grass. *J. Atmos. Chem.* 9, 447-463.
- Wesely, M.L., Sisterson, D.L. & Jastrow, J.D. (1990): Observations of the chemical properties of dew on vegetation that affect the dry deposition of SO₂. *J. Geophys. Res.* 95, 7501-7514.
- Wesely, M.L. & Lesht, B.M. (1989): Comparison of RADM dry deposition algorithms with a site-specific method for inferring dry deposition. *Water Air Soil Pollut.* 44, 273-293.
- Wesely, M.L. (1988): Improved parameterizations for surface resistance to gaseous dry deposition in regional-scale, numerical models. *Rapport EPA/600/3-88/025*, EPA, Research Triangle park NC, U.S.A.
- Whelpdale, D.M. & Shaw, R.W. (1974): Sulphur dioxide removal by turbulent transfer over grass, snow and water surfaces. *Tellus* 26, 196-204.
- Whitby, K.T. (1978): The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment* 12, 135-159.
- Whitehead, D.C. & Lockyer, D.R. (1987): The influence of the concentration of gaseous ammonia on its uptake by the leaves of Italian Ryegrass, with and without an adequate supply of nitrogen to the roots. *J. Experim. Botany* 38, 818-827.
- Wieringa, J. (1992): Updating the Davenport roughness classification. *J. Wind Engng. Industrial Aerodynamics* 41-44, 357-368.
- Wilhelm, E., Buttino, R. & Wilcock, R.J. (1977): Low pressure solubility of gases in liquid water. *Chem. Rev.* 77, 219-262.
- Williams, R.M. (1982): A model for the dry deposition of particles to natural water surfaces. *Atmospheric Environment* 16, 1933-1938.
- Williams, E.J., Sandholm, S.T., Bradshaw, D.J., Schendel, J.S., Langford, A.O., Quinn, P.K., LeBel, P.J., Vay, S.A., Roberts, P.D., Norton, R.B., Watkins, B.A., Buhr, M.P., Parrish, D.D., Calvert, J.G. & Fehsenfeld, F.C. (1992): An intercomparison of five ammonia measurement techniques. *J. Geophys. Res.*, 97, 11,591-11,611.
- Wonnacott R.J. & Wonnacott T.H. (1985) *Introductory statistics*, John Wiley, New York, U.S.A.
- Wyers, G.P., Vermeulen, A.T. & Slanina, J. (1992): Measurement of dry deposition of ammonia on a forest. *Environ. Pollut.* 75, 25-28.
- Zafirou, O.C., McFarland, M. & Bromund, R.H. (1980): Nitric oxide in seawater. *Science* 207, 637-639.

Ordliste

Aerodynamisk modstand	Forholdet mellem koncentrationsforskellen i luften (i en given højde og på overfladen) og den turbulente flux; et mål for hvor hurtigt stofferne kan transporteres til overfladen. Analogi til Ohm's lov for elektriske kredsløb.
Aerosoler	Aerosoler er atmosfæriske partikler som f.eks kan indeholde ammonium, nitrat, sulfat.
Brownske bevægelser	Kaotiske bevægelser af partikler i luften forårsaget af sammenstød med luftens molekyler.
Diffusivitet	Forholdet mellem fluxen og koncentrations-gradienten; et mål for den hastighed hvormed stoffer (molekyler, ioner) spredes i luft eller i vand.
Flux	Mængden af stof transporteret per tid- og arealenhed. I tilfælde af turbulent transport, taler man om turbulente fluxe.
Friktionshastighed	En meteorologisk parameter, som er relateret til luftens friktion over en ru overflade. Et mål for luftens turbulens.
Henry's lov konstant	Et mål for opløselighed af gasser i væsker (her: i vand).
Laminær grænselagsmodstand	Modstand for transport af stoffer igennem et tynd laminært (ikke turbulent) luftlag ved en overflade.
Overflademodstand	Overfladens modstand for optagelse af stoffer.
Ruhedshøjde	Et mål for ruheden af overfladen.
Stomata	Spalteåbninger.
Tørdeposition	Afsætning af stoffer fra luften til overfladen ved turbulens eller tyngdekraften.
Tørdepositions-hastighed	Hastigheden med hvilken stoffer afsættes på overfladen ved tørdeposition.
Turbulens	Kaotiske bevægelser forårsaget af luft-hvirvler.

Tabel b-1. Navne på stoffer.

Navn	Repræsentation
Kvælstofmonoxid	NO
Kvælstofdioxid	NO ₂
Ozon	O ₃
Hydroxyl radikal	OH
Hydroperoxy radikal	HO ₂
Formaldehyd	HCHO
Høj molekylær vægt aldehyder (RCHO, R>H)	ALD
Peroxyacetyl radikal (CH ₃ C(O)OO·)	C ₂ O ₃
Peroxyacetyl nitrat (CH ₃ C(O)OONO ₂)	PAN
Ammoniak	NH ₃
Oxygen atom (triplet)	O(³ P)
Ammonium nitrat	NH ₄ NO ₃
Svovldioxid	SO ₂
Kvælstoftrioxid (nitrat radikal)	NO ₃
Dinitrogen pentoxid	N ₂ O ₅
Salpetersyre	HNO ₃
Kulilte	CO
Salpersyrling	HNO ₂
Hydrogen peroxid	H ₂ O ₂
Peroxynitrit syre (HO ₂ NO ₂)	HNO ₄
Methylglyoxal (CH ₃ C(O)C(O)H)	MGLY
Paraffin carbon bond (C-C)	PAR
Olefin carbon bond (C=C)	OLE
Ethen (CH ₂ =CH ₂)	ETH
Toluen (C ₆ H ₄ -CH ₃)	TOL
Aromatiske phenoler	PHEN
Methylphenoxy radikal	PHO
Organisk nitrat	ONIT
Xylen (C ₆ H ₄ -(CH ₃) ₂)	XYL
Svovlsyre	H ₂ SO ₄
Ammoniumbisulfat	NH ₄ HSO ₄
Ammonium sulfat	(NH ₄) ₂ SO ₄

Registreringsblad

Udgiver: Miljøstyrelsen, Strandgade 29, 1401 København K

Serietitel, nr.: Havforskning fra Miljøstyrelsen, nr. 35

Udgivelsesår: 1994

Titel:

Processer for tørdeposition

Undertitel:

Forfatter(e):

Asman, Willem A. H.; Sørensen, Lise-Lotte; Berkowicz, Ruwim;
Granby, Kit; Nielsen, Hans; Jensen, Bjarne; Runge, Erik H.;
Lykkelund, Claus; Gryning, Sven-Erik; Sempreviva, Anna M.

Udførende institution(er):

Danmarks Miljøundersøgelser. Afdeling for Forureningskilder og
Luftforurening; Forskningscenter Risø

Resumé:

For at kunne beregne atmosfærisk nedfald af kvælstofforbindelser til de indre danske farvande er der brug for information om processer for tørdeposition. Rapporten beskriver tørdepositionsprocesser for vand og land og dens modellering. Resultaterne viser bl.a., at tørdepositionshastigheder på havet generelt set er mindre end på land.

Emneord:

partikler; gasser; deposition; hav; atmosfæriske transportmodeller

ISBN: 87-7810-146-8

ISSN:

Pris (inkl. 25 % moms): 150,- kr.

Format: A4

Sideantal: 199 s.

Md./år for redaktionens afslutning: januar 1994

Oplag: 400

Andre oplysninger:

Rapport fra koordinationsgruppen for meteorologiske processers betydning for eutrofieringsforholdene.

Tryk: Luna-Tryk ApS, København

Trykt på 100% genbrugspapir **Cyclus**

Havforskning fra Miljøstyrelsen

Rapporter fra Hav90 forskningsprogrammet:

- Nr. 1 : Analyse af ilt-sænkning i Kattegat, Bælthavet og V. Østersø
- Nr. 2 : Danmarks vindklima fra 1870 til nutiden
- Nr. 3 : Hydrografiske forhold i det sydlige Kattegat
- Nr. 4 : Kystnær omfordeling af sediment og næringssalte
- Nr. 5 : Bestemmelse af phytoplanktonets totale stofproduktion
- Nr. 6 : Den Jyske Kyststrøm
- Nr. 7 : Skagerrak-frontens dynamik
- Nr. 8 : Bornholmer Dybets hydrografi
- Nr. 9 : Modelsystem for fjorde og bugter
- Nr. 10 : Planktonodynamik og stofomsætning i Kattegat
- Nr. 11 : Plankton i de indre danske farvande
- Nr. 12 : Effekter af iltsvind og tungmetaller på marine bunddyr
- Nr. 13 : Nedbørforhold over Kattegat
- Nr. 14 : Partikulære næringsstoffluxer i Vejle Fjord og Århus Bugt
- Nr. 15 : Havbundens svovl-, jern- og mangankredsløb i Århus Bugt
- Nr. 16 : Havbundens kvælstofomsætning i Århus Bugt
- Nr. 17 : Fosfor omsætning i sedimentet i Århus Bugt
- Nr. 18 : Sedimentation og resuspension i Århus Bugt
- Nr. 19 : Emission af NH_3 , NO_x , SO_2 og NMVOC til atmosfæren i Danmark
- Nr. 20 : Analyse af hydrografiske data fra det sydlige Kattegat
- Nr. 21 : Vind, turbulens og grænselagshøjde over Kattegat
- Nr. 22 : Trådalger i Det Sydfynske Øhav
- Nr. 23 : Dynamik og kompleksitet i Århus Bugt
- Nr. 24 : Beskrivelse af atmosfærekemiske processer
- Nr. 25 : Præsentationer ved det 7. danske havforsker møde
- Nr. 26 : Processer for våddeposition
- Nr. 27 : Bundfaunaens betydning for bundlevende fisk i det sydlige Kattegat
- Nr. 28 : Giftige alger i danske farvande
- Nr. 29 : Kvælstofreduktioners effekt på iltforhold i indre danske farvande
- Nr. 30 : Fytoplankton- og makrofytudvikling i danske kystområder
- Nr. 31 : Blandingsenergi fra strøm og vind i Storebælt
- Nr. 32 : Blandingsmekanismer i kystnære farvande
- Nr. 33 : Planktonodynamik omkring springlaget i Kattegat
- Nr. 34 : Effekter af springlagsopblomstring på benthos
- Nr. 35 : Processer for tørdeposition

Processer for tørdeposition

For at kunne beregne atmosfærisk nedfald af kvælstof-forbindelser til de indre danske farvande er der brug for information om processer for tørdeposition. Rapporten beskriver tørdepositionsprocesser for vand og land og dens modellering. Resultaterne viser bl.a., at tørdepositions-hastigheder på havet generelt set er mindre end på land.



Pris kr. 150.- inkl. 25% moms

ISBN nr. 87-7810-146-8

Miljøministeriet **Miljøstyrelsen**

Strandgade 29 · 1401 København K · Tlf 32 66 01 00