

NILU  
Teknisk Notat nr 6/75  
Ref: 02974  
Dato: juni 1975

UTSLIPP AV SVOVEL- OG NITROGEN-  
FORBINDELSER TIL ATMOSFÆREN  
FRA NATURLIGE KILDER

Britt Rystad

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING  
POSTBOKS 115, 2007 KJELLER  
NORGE

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1 <u>INNLEDNING</u> .....	5
2 <u>SVOVELFORBINDELSER</u> .....	6
2.1 <u>Generelt</u> .....	6
2.2 <u>Den globale svovelsyklus</u> .....	8
2.3 <u>SO<sub>2</sub></u> .....	10
2.4 <u>SO<sub>4</sub></u> .....	12
2.5 <u>H<sub>2</sub>S, organiske svovelforbindelser</u> .....	13
2.5.1 <u>Kilder</u> .....	13
2.5.2 <u>Organiske svovelforbindelser</u> .....	13
2.5.3 <u>Utslipp og bakgrunnskonsentrasjoner</u> .....	14
2.6 <u>Sammendrag</u> .....	15
2.7 <u>Geografisk fordeling av svovelemisjoner</u> .....	17
2.7.1 <u>SO<sub>4</sub></u> .....	17
2.7.2 <u>H<sub>2</sub>S</u> .....	18
2.7.3 <u>Oppsummering</u> .....	19
3 <u>NITROGENFORBINDELSER</u> .....	19
3.1 <u>Generelt</u> .....	19
3.2 <u>Den globale nitrogensyklus</u> .....	20
3.3 <u>NH<sub>3</sub></u> .....	23
3.3.1 <u>Kilder</u> .....	23
3.3.2 <u>Utslipp og bakgrunnskonsentrasjoner</u> .....	25
3.3.3 <u>Dannelse av ammoniumsulfat</u> .....	26
3.4 <u>N<sub>2</sub>O</u> .....	27
3.5 <u>NO og NO<sub>2</sub></u> .....	28
3.6 <u>Sammendrag</u> .....	30
3.7 <u>Geografisk fordeling av nitrogenemisjoner</u> .....	31
3.7.1 <u>NH<sub>3</sub></u> .....	31
3.7.2 <u>N<sub>2</sub>O</u> .....	33
3.7.3 <u>NO, NO<sub>2</sub></u> .....	33
3.7.4 <u>Oppsummering</u> .....	34
4 <u>EMISJON AV S- OG N-FORBINDELSER I EN DEL</u> <u>EUROPEISKE LAND</u> .....	34
5 <u>DISKUSJON OG KONKLUSJON</u> .....	36
6 <u>LITTERATURLISTE</u> .....	37

## 1 INNLEDNING

En har idag noenlunde sikre tall for svovelutslipp i form av svoveldioksyd på global og regional skala fra antropogene kilder. Utslippene av nitrogenforbindelser fra slike kilder, først og fremst nitrogenoksyder fra forbrenningsprosesser, er noe dårligere klarlagt. Dannelsen av nitrogenoksyder fra slike prosesser avhenger av flere ytre faktorer, spesielt temperatur og lufttilgang.

Kunnskapene om de naturlige kilders bidrag til atmosfærens innhold av svovel og nitrogenforbindelser er derimot langt mer usikre. Disse kildene har i motsetning til de antropogene, stort sett karakter av arealkilder, f. eks. jord med råtnende plantemateriale, andre former for mikrobiologisk aktivitet og utslipp fra havet. I mange tilfeller overstiger emisjonen fra naturlige kilder på global basis de antropogene kilders bidrag. På regional skala, f. eks. i Europa der en har store antropogene utslipp, vil forholdet være annerledes.

Denne rapporten gir en oversikt over den eksisterende litteratur om utslippene av svovel- og nitrogenforbindelser fra de naturlige kilder og en vurdering av overslag som har vært presentert. Datamaterialet er nyttet til å lage en grov geografisk fordeling av de forskjellige emisjoner. De tallene som fremkommer her må betraktes som usikre og vil i mange tilfeller kun angi størrelsesorden.

## 2 SVOVELFORBINDELSER

### 2.1 Generelt

Svovel oppfattes vanligvis å bestå i atmosfæren i tre former, hydrogensulfid  $H_2S$ , svoveldioksyd  $SO_2$  og sulfat  $SO_4$ . Svoveltrioksyd  $SO_3$  forekommer bare som mellomprodukt ved homogene gassreaksjoner. Sulfat vil foreligge i partikkelfasen vesentlig i form av ammonium-bisulfat  $(NH_4)HSO_4$  eller ammoniumsulfat  $(NH_4)_2SO_4$ , eller som svovelsyreaerosoler.

Robinson og Robbins (1968, 1969) estimerer følgende tall for årlige emisjoner til atmosfæren:

Komponent	Naturlig	Antropogent
$O_3$	$1.8 \cdot 10^9$	lite
$CO_2$	$7.2 \cdot 10^{10}$	$1.4 \cdot 10^{10}$
$H_2O$	$4.5 \cdot 10^{14}$	$9 \cdot 10^9$
CO	-	$1.8 \cdot 10^8$
S	$1.3 \cdot 10^8$	$6.8 \cdot 10^7$
N	$1.4 \cdot 10^9$	$1.8 \cdot 10^7$

Tabell 1: Utslipp fra antropogene og naturlige kilder på global basis, tonn/år.

I tabell 2 er vist fordelingen av svovelutslipp fra ulike kilder stilt opp av Robinson og Robbins (1970 a):

Kilde	Utslipp
SO <sub>2</sub> kull forbrenning	4.7•10 <sup>7</sup>
SO <sub>2</sub> olje forbrenning	1.3•10 <sup>7</sup>
SO <sub>2</sub> smelting	7•10 <sup>6</sup>
H <sub>2</sub> S bakterier	8.8•10 <sup>7</sup>
SO <sub>4</sub> sjøsprut	4.0•10 <sup>7</sup>

Tabell 2: Globale svovelemisjoner fordelt etter kildetype, tonn S/år.

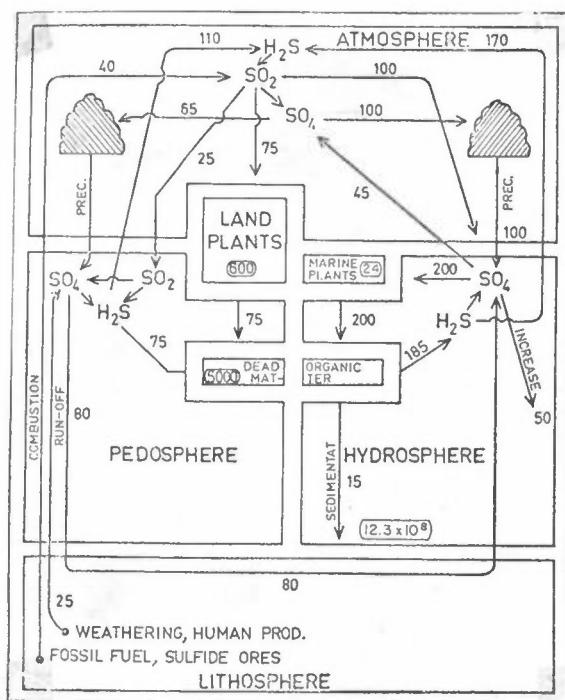
Grovt regnet kan en her si at H<sub>2</sub>S fra bakteriell nedbrytning og SO<sub>4</sub> fra sjøsprut representerer det samlede utslipp fra naturlige kilder. Disse to kategorier utgjør 2/3 av totalt svovelutslipp. Over 90% av antropogent svovelutslipp og 2/3 av den naturlige S-tilførsel til atmosfæren foregår i den nordlige hemisfære.

Utslipp fra naturlige kilder, biologiske prosesser osv, antas å ha vært noenlunde konstant opp gjennom tidene. Målinger av svovelinnholdet i isbreer i bakgrunnsområder (Junge, 1960 og Varney & McCormac, 1971) viser et temmelig konstant nivå. Dette betyr at bakgrunnskonsentrasjonen av svovelforbindelser i atmosfæren ikke har steget ihvertfall de siste 50 år til tross for et aksellererende forbruk av fossilt brensel.

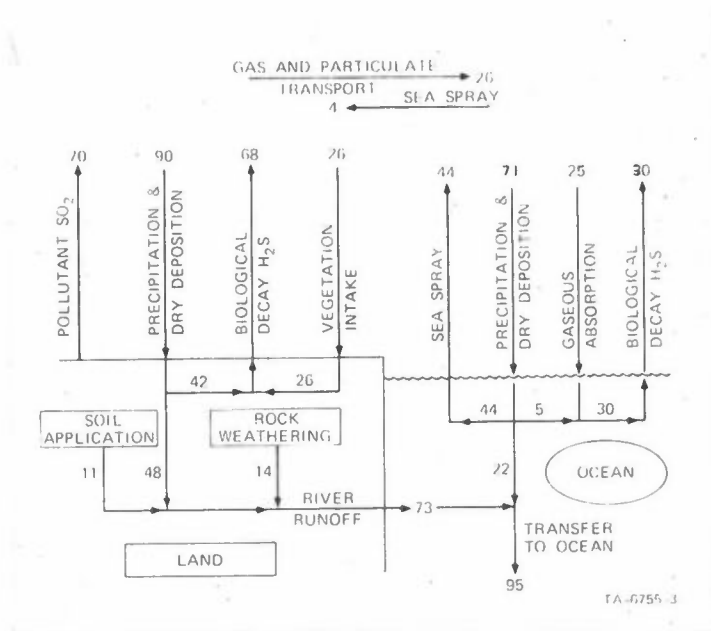
## 2.2 Den globale svovelsyklus

De viktigste bidragene til utformingen av en global svovel-syklus er gitt av Eriksson (1959, 1960, 1963), Robinson og Robbins (1968, 1969, 1970 a), Kellogg et al. (1972) og Friend (1973). Spesielt Erikssons og Robinson og Robbins' arbeider er hyppig referert. Det er mange usikkerhetsmomenter i disse svovelbalansene, spesielt når det gjelder naturlige kilder.

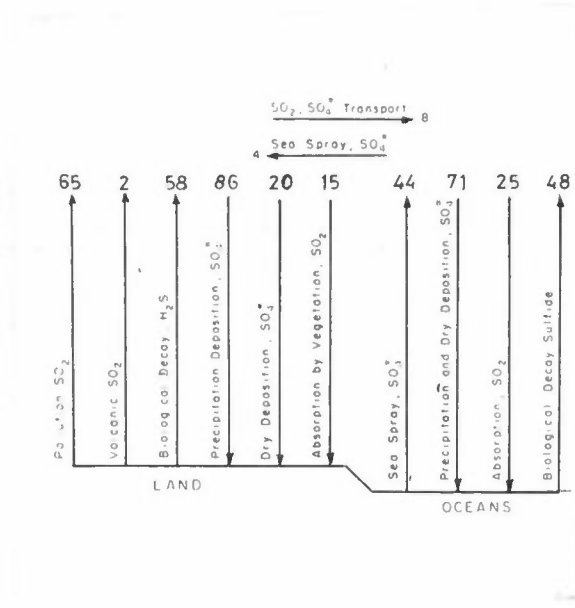
For sammenligningens skyld gjengis skjematisk oversikter over svovelsirkulasjonen i atmosfæren med estimerte flukser slik de er angitt av henholdsvis Eriksson (1963), Robinson og Robbins (1970 a) og Friend (1973). Kellogg et al. (1972) oppgir tall som ligger noe lavere enn Robinson og Robbins.



Figur 1: Svovelbalansen i naturen etter Eriksson (1963). Alle tall er gitt i mill tonn S/år.



Figur 2: Svovelbalansen i naturen etter Robinson og Robbins (1970 a). Alle tall er angitt i mill tonn S/år.

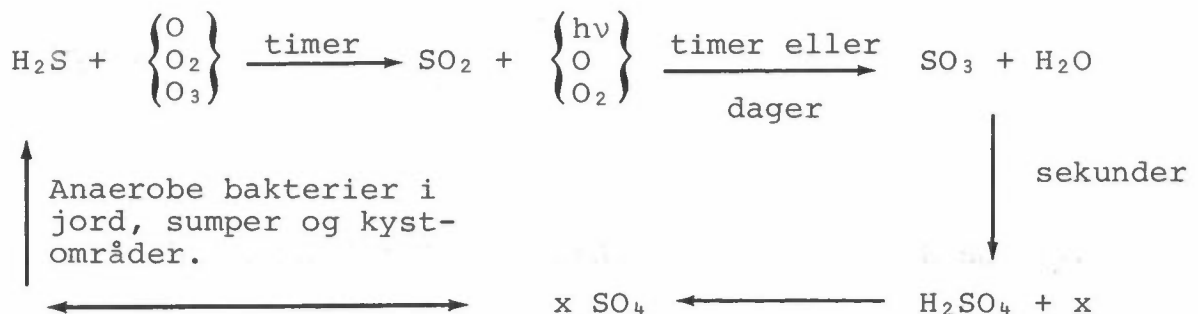


Figur 3: Globalt svovelbudsjett stilt opp av Friend (1973). Alle tall er angitt i mill tonn S/år.

Det fremgår at det tildels er betydelige avvik mellom disse modellene hva angår tallmessige størrelser, mens kilder og sluk stort sett er de samme. Spesielt størrelsen av H<sub>2</sub>S-utslipp ved biologisk nedbrytning er det stor dissens om. De deler av svovelbudsjettet som har relevans til naturlige kilders utslipp vil bli mer detaljert diskutert i det følgende.

### 2.3 SO<sub>2</sub>

Den betydeligste del av SO<sub>2</sub> i atmosfæren skyldes forbrenning av fossilt brensel. Robinson og Robbins (1970 a) anslår dette utslippet til ca. 70 mill tonn S/år. Hydrogensulfid vil oksyderes via svoveldioksyd til sulfat. Hastigheten og reaksjonsmønsteret for denne oksydasjonen er avhengig av mange faktorer og kan involvere atomært oksygen, gassformig oksygen eller ozon. Kellogg et al. (1972) angir følgende skjematisk reaksjonsmønster:



Her er indikert gjennomsnittlige reaksjonshastigheter. Forøvrig vil en ikke i denne sammenheng gå mer detaljert inn på atmosfæriske reaksjoner av svovelforbindelser. Dette er et komplekst bilde med flere uklare punkter.



Svovel til atmosfæren fra vulkanutbrudd er vesentlig SO<sub>2</sub> sammen med små mengder H<sub>2</sub>S, SO<sub>3</sub> og sulfater (Kellogg et al. 1972). Mengden av SO<sub>2</sub>-utslipp fra vulkaner er estimert til 1-2 mill tonn S/år (Almqvist, 1974, Kellogg et al. 1972).

Bakgrunnskonsentrasjoner av SO<sub>2</sub> i atmosfæren er målt i enkelte uforurensede områder. I antarktiske og subantarktiske områder ligger SO<sub>2</sub>-nivået på 0.04 - 0.9 µg/m<sup>3</sup> (Cuong et al. 1974), over amerikanske tropiske skoger 0.8 - 4 µg/m<sup>3</sup> (Lodge et al. 1974). Cadle et al. (1968) fant SO<sub>2</sub>-konsentrasjoner i Antarktis på <1.0 til 3.2 µg/m<sup>3</sup>. Lignende konsentrasjoner på 0.8 på Hawaii og 3 µg/m<sup>3</sup> i Florida (Junge, 1963) og 2-3 µg/m<sup>3</sup> i Panama (Lodge og Pate, 1966) er målt.

Robinson og Robbins (1970 a) antyder ut fra dette en global bakgrunnskonsentrasjon på ~ 0.6 µg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.

Selv om et enkelt vulkanutbrudd kan forårsake store lokale SO<sub>2</sub>-mengder, er bidraget på global basis i det totale svovelbudsjettet nærmest ubetydelig. Det kan nevnes at utbruddet på Heimaey på Island i perioden 23. januar - 1. juli 1973 antas å ha gitt et utslipp på ca 430 000 tonn SO<sub>2</sub>, mens bidraget fra antropogene kilder på Island anslås til 7 000 tonn SO<sub>2</sub>/år. Det er hevdet at vulkanemisjoner representerer den viktigste kilden til økning av sulfatkonsentrasjonen i det stratosfæriske aerosollag. (Castleman et al. 1973).

Almqvist (1974) antyder et SO<sub>x</sub>-utslipp fra plantefotosyntese anslått til 25-100 mill tonn S/år, men dette synes svært spekulativt.

## 2.4 SO<sub>4</sub>

Sulfat spiller en vesentlig rolle i sammensetningen av det atmosfæriske aerosollag som det endelige oksydasjonsprodukt av alle uorganiske svovelforbindelser. Rene emisjoner av sulfat forekommer vesentlig over havområder i form av sjøsprut. Svoveltilførselen til atmosfæren i slike sjøvannsaerosoler er estimert til totalt ca. 40 mill tonn S/år (Robinson og Robbins, 1970 a, Eriksson, 1960 og 1963, Kellogg et al. 1972, Friend, 1973). Dette utslippet antas å være jevnt fordelt over alle havområder. En antar at 90% av denne sulfatmengden felles ut med nedbør over hav, mens 10% transporteres inn over landområder.

Bakgrunnskonsentrasjoner av sulfat i atmosfæren anslås av Robinson og Robbins (1970 a) til 2 µg/m<sup>3</sup>. Friend (1973) angir 1.5 µg/m<sup>3</sup>, mens målinger utført av Cuong et al. (1974) i aerosoler over Atlanterhavet og Stillehavet ligger i området 0.5 - 1.8 µg/m<sup>3</sup>. Georgii (1970) har målt 2.5 µg SO<sub>4</sub>/m<sup>3</sup> over Atlanteren.

Opprinnelsen av atmosfærisk sulfat kan bestemmes ved S-isotopfraksjonering. Svovel har 4 stabile isotoper, <sup>32</sup>S, <sup>33</sup>S, <sup>34</sup>S og <sup>36</sup>S. Mengdeforholdet mellom de to viktigste, <sup>32</sup>S og <sup>34</sup>S blir bestemt og vanligvis angitt som δ<sup>34</sup>S:

$$\delta^{34}\text{S} = \left[ \frac{{}^{32}\text{S}/{}^{34}\text{S} \text{ (prøve)}}{{}^{32}\text{S}/{}^{34}\text{S} \text{ (standard)}} - 1 \right] \cdot 1000 \text{ (Castleman et al., 1973)}$$

Dette forholdet er meget konstant for sjøvannssulfat, mens sulfat fra andre kilder som oftest adskiller seg fra denne verdien og varierer en del.

## 2.5 H<sub>2</sub>S. Organiske svovelforbindelser

### 2.5.1 Kilder

Emisjonen av H<sub>2</sub>S til atmosfæren domineres av bakteriell virksomhet. Små utslipp fra industri og vulkanutbrudd kan ha en viss lokal betydning, men det neglisjeres i denne sammenheng. H<sub>2</sub>S dannes ved:

- 1) reduksjon av organiske svovelforbindelser, spesielt aminosyrer med thiolgrupper, -
- 2) ved sulfatreduksjon hos de to anaerobe bakteriene Desulfovibrio og Desulfotomaculum (Schlegel, 1974, Rasmussen, 1974).

Utslipp av H<sub>2</sub>S skjer hovedsakelig fra sumper, myrområder, gjørmete innsjøer, kystområder, estuarier og enkelte fjorder og havområder med liten utskifting av vannmassene. Det hersker usikkerhet om hvorvidt havområder kan være kilde eller eventuelt sluk for H<sub>2</sub>S. Havoverflaten vil vanligvis være så oksyderende at H<sub>2</sub>S ikke kan passere dette sjiktet uten å bli oksydert (Lovelock et al. 1972, Nielsen, 1974). Nielsen hevder at emisjon av H<sub>2</sub>S fra hav til atmosfæren bare er mulig under spesielle betingelser, f. eks. under storm når dypere vannmasser røres opp, eller kraftige strømmer bringer slike vannmasser til overflaten. I kystområdene kan omrøringen bli tilstrekkelig god til at H<sub>2</sub>S kan unnsnippe uten å oksyderes.

### 2.5.2 Organiske svovelforbindelser

Nyere undersøkelser har vist at H<sub>2</sub>S trolig ikke er det dominerende produkt ved bakterienedbrytning. Målinger utført av Rasmussen (1974) viste at en anaerob gjørmete lagune skilte ut 100 ganger mer metylmerkaptan, CH<sub>3</sub>SH, dimetylsulfid, DMS, dimetyldisulfid, DMDS og dietylsulfid enn H<sub>2</sub>S. Dette gjelder for både grønne og blågrønne ferskvannsalger og marine alger, og forekommer spesielt om sommeren. Schlegel (1974) har vist at CH<sub>3</sub>SH og DMDS dannes når kålblader og korsblomstrete råtner.

Emisjoner av DMS fra marine alger, jordprøver, blader og nåler av eik, gran og furu er målt av Lovelock et al. (1972) og funnet å være betydelige. Visnende blader og nåler avga 10-100 ganger mer DMS enn levende materiale. Katoda og Ishida (1972) har målt produksjon av DMS og  $\text{CH}_3\text{SH}$  fra høyere planter, flercellede alger, enkelte encellede alger og andre mikroorganismer. Innhold av DMS i sjøvannsprøver fra sydkysten av England var gjennomsnittlig  $1.2 \cdot 10^{-5}$  mg/l. Det lykkedes ikke å påvise DMS i åpen luft, men dette kan skyldes oksydasjon før analysen.

Det synes derfor klart at produksjon av organiske svovelforbindelser dominerer over  $\text{H}_2\text{S}$  både hos landplanter og marine planter. Totalproduksjonen av slike forbindelser vil være størst i den varme årstid da bakterieaktiviteten er høyest.

I det følgende vil for enkelhets skyld alle disse stoffene beregnes og omtales som  $\text{H}_2\text{S}$ .

### 2.5.3 Utslipp- og bakgrunnskonsentrasjoner

Størrelsen av  $\text{H}_2\text{S}$ -utslipp på global basis er svært usikker. De tall som er angitt i forskjellige publikasjoner avviker tildels betydelig fra hverandre. De er alle fremkommet som sum eller differanse mellom andre størrelser for å skape balanse i budsjettet. Av tabell 3 fremgår at estimert  $\text{H}_2\text{S}$ -utslipp varierer fra 280 mill tonn S/år (Eriksson, 1960) til 90 mill tonn S/år (Kellogg et al., 1972). De nyeste oppgaver er på ca 100 mill tonn S/år (Robinson og Robbins, 1970 a, Friend, 1973) hvorav 60-70% anslås å komme fra landområder.

I tabell 4 er angitt noen atmosfærekonsentrasjoner av  $\text{H}_2\text{S}$  som er målt i uforurensede områder eller estimert. En bakgrunnsverdi på  $0.1 - 0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  synes rimelig, selv om  $\text{H}_2\text{S}$ -konsentrasjonen i atmosfæren varierer endel og er vanskelig å måle.

H<sub>2</sub>S er relativt reaktivt i atmosfæren. Det vil oksyderes både av O, O<sub>2</sub> og O<sub>3</sub> til SO<sub>2</sub>. I forurensede områder og i den øvre atmosfære oksyderes H<sub>2</sub>S raskt av atomært oksygen:



Denne reaksjonen følges av reaksjonskjeder som danner SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> og H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Kellogg et al., 1972, Friend, 1973). Almqvist (1974) angir atmosfærisk levetid for H<sub>2</sub>S på 2 dager, men dette er sterkt omdiskutert.

## 2.6 Sammendrag

I tabell 3 er summert opp estimerte strømmer av svovelforbindelser i de viktigste svovelbalanser.

I de følgende beregninger vil en ta utgangspunkt i tallene gitt av Friend da denne modellen er av nyest dato og tilsynelatende best dokumentert.

Tilgjengelige estimerte bakgrunnskonsentrasjoner eller målte konsentrasjoner i uforurenset område og oppholdstider i atmosfæren av svovelkomponenter er listet opp i tabell 4.

	Eriksson (1960)	Junge (1963)	Rob. & Robbins (1970)	Kellogg et al (1972)	Friend (1973)
Antropogent utslipp SO <sub>2</sub>	40	40	70	50	65
Biologisk nedbrytning (land) H <sub>2</sub> S	110	70	68	90**	58
Nedbør (land)	{ 65 }	56*	70	86	86
Tørravsetning (land)		15	20	10	20
Abs. av vegetasjon SO <sub>2</sub>	75	70	26	15	15
Vulkansk SO <sub>2</sub>	-	-	-	1.5	2
Sjøsprut, SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	40	_*	44	43	44
Nedbør og tørravsetn. (hav) SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	100	60*	71	72	71
Abs. (hav) SO <sub>2</sub>	100	70	25	-	25
Biologisk nedbrytning (hav) H <sub>2</sub> S	170	160	30	_**	48
Atm. transport SO <sub>2</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	÷10	÷30	+26	+5	+8
Sjøaerosol transport	5	_*	4	4	4
Total atm. flux (input=output)	365	315	212	183	217
Tilførsel av kunstgjødsel	10	{ 25 }	11	-	26
Forvitring, fjell	15		14	-	42
Elveavrenning	55	70	48	-	89
Elveavrenning til hav	80	95	73	-	136

\* Junge's modell inkluderer ikke sjøsaltkomponentene.

\*\* Kellogg et al. estimerer 90 mill tonn S/år som totalt H<sub>2</sub>S utslipp.

Tabell 3: Strømmer av svovelforbindelser i biosfæren, mill tonn S/år.

Kilde	SO <sub>2</sub>		SO <sub>4</sub>		H <sub>2</sub> S	
	Konsentrasjon µg S/m <sup>3</sup>	Oppholds- tid	Konsentrasjon µg S/m <sup>3</sup>	Oppholds- tid	Konsentrasjon µg S/m <sup>3</sup>	Oppholds- tid
Friend (1973)	-	2.7 d <sup>1)</sup>	0.5	2.7 d <sup>1)</sup>	0.3	2.7 d <sup>1)</sup>
Robinson og Robbins (1970 a)	0.25	-	0.7	-	0.14	-
Almqvist (1974)	-	4 d	-	-	-	2 d
Cuong et al (1974)	0.02 - 0.45	-	0.2 - 0.6	-	-	-
Lodge et al (1974)	0.4 - 2	-	-	-	<0.75	-
Kellogg et al (1972)	0.3	-	-	-	-	-
Georgii (1970)	-	-	0.8	-	-	-
Junge (1963)	0.55	-	0.2 - 0.4	-	-	<1 d
Eriksson (1963)	1.0	SO <sub>2</sub> →SO <sub>4</sub> , 12.8 d 5 d <sup>2)</sup>	-	1 - 2 d <sup>3)</sup>	6	33 d
Eriksson (1963)	1.0					

1) Gjennomsnitt for alle svovelforbindelser.

2) Absorpsjon ved jordoverflaten og oksydasjon til sulfat.

3) Over havområder.

Tabell 4: Bakgrunnskonsentrasjoner og oppholdstider i atmosfæren.

## 2.7 Geografisk fordeling av svovelemisjoner

På grunnlag av emisjonene i Friends svovelbalanse kan det foretas en grov geografisk fordeling av utslippene fra de naturlige kilder. I tabell 5 er vist den inndeling av jordoverflaten som synes nyttig ved fordeling av gassutslipp fra biologisk nedbrytning. Den del av jordkloden hvor mikrobiologisk aktivitet forekommer kan grovt begrenses til mellom  $65^{\circ}\text{N}$  og  $65^{\circ}\text{S}$ .

	Areal, 1000 km <sup>2</sup>
Overflate jordkloden	510 000
Overflate nord for $65^{\circ}\text{N}$ og syd for $65^{\circ}\text{S}$	48 000
Overflate mellom $65^{\circ}\text{N}$ og $65^{\circ}\text{S}$	462 000
Landområder nord for $65^{\circ}\text{N}$ og syd for $65^{\circ}\text{S}$	23 545
Havområder nord for $65^{\circ}\text{N}$ og syd for $65^{\circ}\text{S}$	24 455
Landområder mellom $65^{\circ}\text{N}$ og $65^{\circ}\text{S}$	112 236
Havområder mellom $65^{\circ}\text{N}$ og $65^{\circ}\text{S}$	349 764

Tabell 5: Oppdeling av jordoverflaten.

### 2.7.1 SO<sub>4</sub>

Sulfatemisjoner fra sjøsprut antas å være jevnt fordelt over alle havområder. Med totalutslipp 44 mill tonn S/år svarer dette til 120 kg S/km<sup>2</sup> i gjennomsnitt.

### 2.7.2 H<sub>2</sub>S

Det er vanskelig å finne grunnlag for en detaljert geografisk oversikt over H<sub>2</sub>S-produserende kildeområder. H<sub>2</sub>S-utslipp fra biologisk aktivitet vil være avhengig av et varmt eller temperert klima. Verdens totale areal av dyrket jord og produktiv skog utgjør 85.160.000 km<sup>2</sup>. Antas H<sub>2</sub>S-emisjonene i disse områdene å være 10 ganger så store som i øvrige landområder, gir dette 660 og 66 kg S/km<sup>2</sup>·år for henholdsvis jord- og skogbruksarealer og andre landområder. Utslippsvariasjonene vil være svært store, så disse tallene antyder bare et gjennomsnitt av utslippene over store områder.

Kellogg et al. (1972) målte produksjon av DMS i jordprøver og fant 21-84·10<sup>12</sup> g DMS/g jord·h. Antas emisjonen å foregå fra et 20 cm tykt jordsjikt med spesifikk vekt  $\sim 2$  utgjør dette ca 90 kg S/km<sup>2</sup>·år. Dette tallet synes å være en rimelig andel av totalutslippet på 660 kg S/km<sup>2</sup>·år, idet biologisk nedbrytning av plantemateriale er årsaken til den betydeligste del av H<sub>2</sub>S-produksjonen.

Ved normal gjødsling tilføres ca 4 kg S/dekar·år til dyrket mark i form av naturgjødsel ( $\sim 0.1\%$  S) og superfosfat (10-20% S). Årlig bortføres med avlingen 0.4 - 8 kg S/dekar og ved utvasking 1.5 - 13 kg S/dekar (Nedrebø og Nome, 1972). Variasjonsbredden i disse tallene gjør det umulig å estimere S-tap til atmosfæren på grunnlag av svovelbudsjett i jorda (tilført = bortført).

Utslipp av H<sub>2</sub>S fra marint område anslås av Friend (1973) til 48 mill tonn S/år. En jevn fordeling av dette over alle havområder mellom 65<sup>0</sup>N og 65<sup>0</sup>S gir ca 140 kg S/km<sup>2</sup>·år. Det er mer naturlig å anta at åpne havområder ikke er kilde for H<sub>2</sub>S. Kontinentalsokkelområder utgjør ca 8% av totalt havareal, en fordeling over dette arealet vil gi H<sub>2</sub>S-emisjon på 1750 kg S/km<sup>2</sup>·år.



### 2.7.3 Oppsummering

I tabell 6 er summert opp resultatene av de foregående beregninger.

Område		Jord- og skog-arealer mellom 65°N og 65°S	Øvrige land-områder mellom 65°N og 65°S	Havområder, kontinental-sokler	Øvrige havområder
H <sub>2</sub> S	kg S/km <sup>2</sup> ·år	660	66	1750	-
	kg H <sub>2</sub> S/km <sup>2</sup> ·år	700	70	1860	
SO <sub>4</sub> --	kg S/km <sup>2</sup> ·år	-	-	120	120
	kg SO <sub>4</sub> /km <sup>2</sup> ·år			360	360
Totalt	kg S/km <sup>2</sup> ·år	660	66	1870	120
Globalt	mill tonn S/år	56	2	52	39

Tabell 6: Utslipp av S-forbindelser til atmosfæren fra naturlige kilder.

## 3 NITROGENFORBINDELSER

### 3.1 Generelt

Interessen for nitrogenforbindelsenes rolle i luftforurensning har sammenheng med at det i 1950-årene ble oppdaget at nitrogenoksyder inngår i dannelsen av fotokjemisk smog. Følgende nitrogenoksyder er kjent: N<sub>2</sub>O, NO, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>3</sub> og N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Herav er N<sub>2</sub>O, NO og NO<sub>2</sub> de viktigste. I tillegg er ammoniakk (NH<sub>3</sub>), ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) og nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) av betydning i atmosfærisk kjemi.

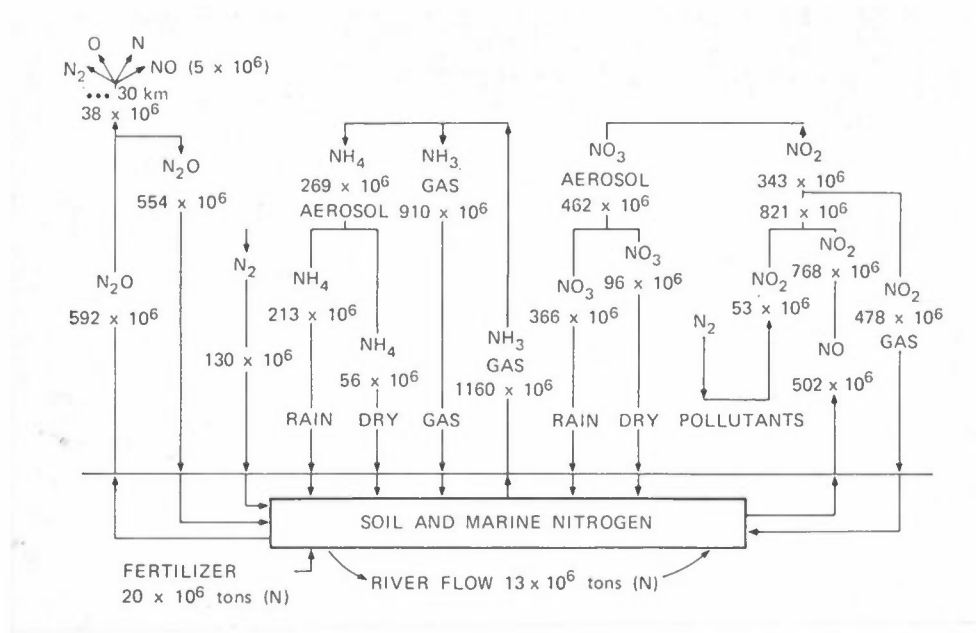
I tabell 7 er angitt globalt nitrogenutslipp fordelt kildevis (Robinson og Robbins 1970 b).

KILDE	UTSLIPP
NO <sub>2</sub> kullforbrenning	8.2 · 10 <sup>6</sup>
NO <sub>2</sub> olje/gassforbrenning	5.1 · 10 <sup>6</sup>
NO <sub>2</sub> annen forbrenning	0.5 · 10 <sup>6</sup>
NO <sub>2</sub> biltrafikk	2.3 · 10 <sup>6</sup>
NH <sub>3</sub> forbrenning	3.5 · 10 <sup>6</sup>
NO biologisk aktivitet	234 · 10 <sup>6</sup>
NH <sub>3</sub> biologisk aktivitet	957 · 10 <sup>6</sup>
N <sub>2</sub> O biologisk aktivitet	378 · 10 <sup>6</sup>

Tabell 7: Nitrogenemisjoner fordelt etter kildetype, tonn N/år.

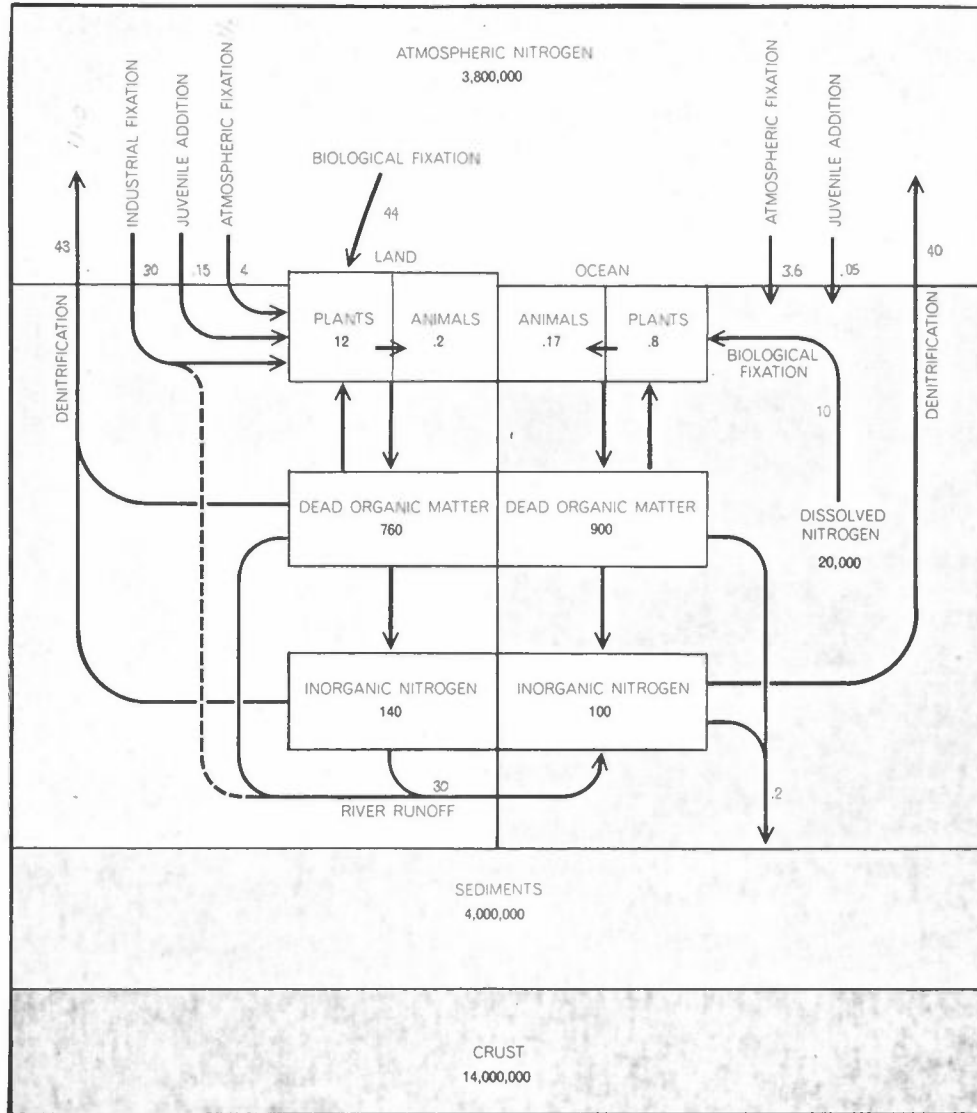
### 3.2 Den globale nitrogensyklus

Det eneste forsøk på å sette opp et fullstendig nitrogenbudsjett i biosfæren er gjort av Robinson og Robbins (1970 b). Balansen er fremkommet ved å sammenholde atmosfæriske konsentrasjoner, gjennomsnittlige levetider for de forskjellige komponenter, transporthastigheter, reaktivitet, nedbørkonsentrasjoner, osv. De forskjellige strømmer er estimert på grunnlag av en del slike vurderinger. Noen av tallene er fremkommet på et sikrere grunnlag enn andre, f. eks. bidraget fra forurensning ved forbrenningsprosesser. Flere av strømmene er sum eller differanse mellom andre størrelser for å få en lukket balanse, dette gjelder særlig NH<sub>3</sub>-utslippet.



Figur 4: Nitrogenbalanse i biosfæren stilt opp av Robinson og Robbins (1970 b). Alle tall er angitt i tonn/år.

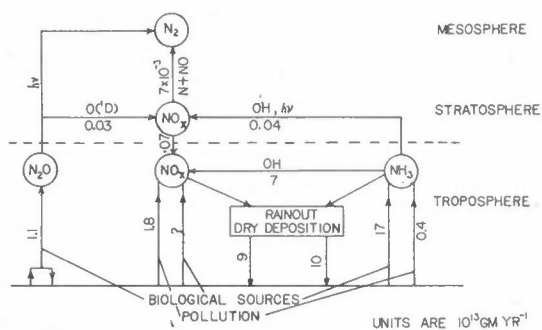
Et forenklet bilde av nitrogensirkulasjonen i naturen er laget av Delwiche (1970):



Figur 5: Nitrogenfordeling i biosfæren etter Delwiche (1970). Alle strømmer er angitt i mill tonn N/år, de øvrige tall i 1000 mill tonn N/år.

Dette budsjettet er ikke fullstendig. De eneste oppgitte emisjoner til atmosfæren er  $N_2O$  og  $N_2$  ved denitrifikasjon, 83 mill tonn N/år. Robinson og Robbins oppgir her 592 mill tonn/år eller 378 mill tonn N/år, altså en stor uoverensstemmelse.

Et N-budsjett foreslått av McConnel (1973) avviker også betydelig fra Robinson og Robbins modell.

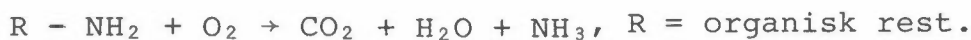


Figur 6: N-balanse i atmosfæren (McConnel 1973)  
 $10^{13} \text{ g N/år}$ .

### 3.3 NH<sub>3</sub>

#### 3.3.1 Kilder

Ammoniakk utskilles fra jord som N-tap ved tilførsel av naturlig og kunstig gjødsel og ved biologisk nedbrytning eller forråtnelse av plantemateriale. Enkelte bakterier kan omdanne nitrogen i organiske forbindelser til ammoniakk eller ammonium (deaminering). Denne prosessen kalles ammonifikasjon:



Antropogene kilders  $NH_3$ -utslipp er neglisjerbare sammenlignet med de naturlige kilder.

Tap av  $\text{NH}_3$  fra jord er begrenset til basisk jordsmonn. Utslipet antas å starte ved pH 6-7 og øker med økende pH (Junge, 1963). Steenbjerg (1947) rapporterte et  $\text{NH}_3$ -tap fra jord gjødslet med  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  som varierte fra 5% ved pH 6 til 60% ved pH 8 i løpet av 4 uker. Dette utslippet kunne nesten elimineres hvis gjøddningen ble dekket med et jordlag. Martin og Chapman (1951) fant ved målinger tap til atmosfæren på ca. 25% av tilført nitrogen ved pH 8-9. Idag regnes et  $\text{NH}_3$ -tap fra jorda på 20% å være maksimalt, fra husdyrgjødsel er tapet 10-30% (Lyngstad, 1974). Årlig tilførsel av N til jorda ved vanlig gjøddning er ca. 12 kg N/dekar. I avlingen gjenvinnes 40-80% av dette (Nelson og Uhland, 1955). Gjennomsnittlig utslipp av  $\text{NH}_3$  til atmosfæren fra landbruket kan derfor antas å ligge i området 1-5 kg N/dekar·år avhengig av gjøddningsmengde og en del andre faktorer. Disse faktorene er av stor betydning for utslipphastigheten av  $\text{NH}_3$  og gjør bildet svært komplisert. Jordsmonnets pH er allerede nevnt.  $\text{NH}_3$ -tapet er lite i jord med høyt vanninnhold og høyt i jord med lav ionebyttingskapasitet eller i jord som inneholder mye nedbrytende organisk materiale. Disse forhold kan overskygge pH-effekten, da  $\text{NH}_3$ -produksjonen kan heve pH lokalt. Videre er  $\text{NH}_3$ -utslipp i stor grad temperaturavhengig da den biologiske nedbrytningen er størst i den varme årstid.

Det hersker usikkerhet om hvorvidt havet er kilde eller sluk for  $\text{NH}_3$ . Her er de målinger som er gjort av konsentrasjoner i atmosfæren og havvann motstridende. Junge (1963) antyder som en mulighet at det ikke er sjøvannet selv som er kilde for  $\text{NH}_3$ , men en film av organisk materiale på overflaten. Målte  $\text{NH}_3$ -konsentrasjoner over havområder ligger gjennomgående lavere enn bakgrunnsverdier over landområder.

### 3.3.2 Utslipp og bakgrunnskonsentrasjoner

En del estimerte og målte bakgrunnskonsentrasjoner av nitrogenforbindelser funnet i litteraturen er gjengitt i tabell 8. NH<sub>3</sub>-konsentrasjoner målt i forskjellige uforurensede marine og kontinentale områder varierer fra 1 til ca. 5 µg/m<sup>3</sup>. Robinson og Robbins (1970b) antar en generell bakgrunnskonsentrasjon på 6 ppb eller 4.6 µg/m<sup>3</sup>. Dette synes å være et rimelig estimat for landområder mellom 65°N og 65°S, mens havområdene mellom samme breddegrader ligger lavere. Bakgrunnskonsentrasjonen i disse havområder anslås til 2 ppb (1.5 µg/m<sup>3</sup>) og i alle områder nord for 65°N og syd for 65°S til 1 ppb (0.76 µg/m<sup>3</sup>).

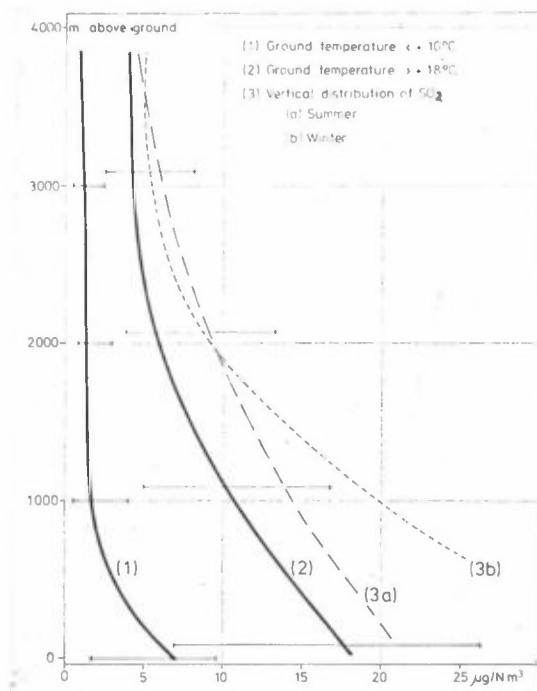
Det mest fullstendige nitrogenbudsjett i biosfæren er stilt opp av Robinson og Robbins (1970b). Delwiche (1970) har foreslått en nitrogenbalanse, men denne er noe mangelfull idet den kun betrakter utslipp av N<sub>2</sub> og N<sub>2</sub>O forårsaket ved demitrifisering. Robinson og Robbins antyder et NH<sub>3</sub>-utslipp på 1160 mill tonn/år (960 mill tonn N/år) fra biologisk akvitet. I en tidligere publikasjon estimerte de samme forfattere et globalt NH<sub>3</sub>-utslipp på ~5000 mill tonn/år. Det er trolig at også 1160 mill tonn/år er for høyt på bakgrunn av tallene gitt av Delwiche for andre nitrogenforbindelser. McConnel (1973) oppgir en global NH<sub>3</sub>-emisjon fra biologiske prosesser på 170 mill tonn N/år. Healy et al. (1970) estimerer NH<sub>3</sub>-utslipp til atmosfæren i Storbritannia til 100 000 tonn/år, som er vesentlig lavere enn hva Robinson og Robbins tall vil utgjøre for det samme området.

Almqvist (1974) antyder en atmosfærisk oppholdstid for NH<sub>3</sub> på 2-5 dager.

### 3.3.3 Dannelse av ammoniumsulfat

Healy et al (1970) har vist at  $\text{NH}_3$  i nærvær av  $\text{SO}_2$  raskt danner  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  hvis lufta er fuktig nok ( $>70\%$  relativ fuktighet).

Vertikalfordelingen av  $\text{NH}_3$  over Vest-Tyskland sommer og vinter er målt av Georgii og Müller (1974).



Figur 7: Vertikalfordeling av  $\text{NH}_3$  over Vest-Tyskland, Georgii og Müller, 1974.

Her fremgår tydelig temperaturens store betydning. Konsentrasjonen av  $\text{NH}_3$  avtar raskt med høyden. Om sommeren er konsentrasjonen av  $\text{NH}_3$  av samme størrelsesorden som  $\text{SO}_2$ . Det betyr at det meste av  $\text{SO}_2$  og  $\text{NH}_3$  som emitteres til atmosfæren vil kunne inngå i dannelsen av  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  i denne perioden forutsatt at betingelsene forøvrig er tilstede.

Målinger i England har vist at  $\text{SO}_2$  i atmosfæren forekommer i stort overskudd over gassformig  $\text{NH}_3$  unntatt i enkelte perioder (Healy, 1974).



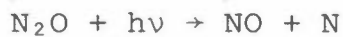
### 3.4 N<sub>2</sub>O

Flere typer mikroorganismer i jord, f.eks. arter av Pseudomonas og Nitrosomonas produserer N<sub>2</sub> eller N<sub>2</sub>O ved denitrifikasjon. Nitrit eller nitrater blir redusert og organiske forbindelser oksydert:



Hastigheten av denitrifikasjonen påvirkes vesentlig av pH, den er langsommere i surt enn i basisk miljø. Temperaturen influerer både på hastigheten og på fordelingen av N<sub>2</sub> og N<sub>2</sub>O som endelig produkt.

N<sub>2</sub>O er en svært stabil gass som ikke nedbrytes i troposfæren eller inngår i kjemiske reaksjoner. I stratosfæren brytes den ned fotokjemisk. Georgii (1963) foreslår følgende mekanismer for dette:



Alternativt kan N<sub>2</sub>O reagere med O-atomer (Almqvist, 1974, Craig og Gordon, 1963):



Robinson og Robbins (1970b) estimerer et årlig globalt utslipp av N<sub>2</sub>O på 378 mill tonn N/år. Dette avviker sterkt fra 83 mill tonn N/år angitt av Delwiche (1970). McConnel (1973) antar at det meste av N<sub>2</sub>O-fluksen fra biologiske prosesser absorberes raskt, slik at netto utslipp til atmosfæren utgjør bare 11 mill tonn N/år.

Det er foretatt en rekke målinger av N<sub>2</sub>O-konsentrasjoner i uforurensete atmosfærer, noen av disse er gjengitt i tabell 8. Det er forholdsvis liten variasjon i disse målingene som ligger i området 0.2-0.5 ppm. En rimelig gjennomsnittlig bakgrunns-konsentrasjon er 0.25 ppm (490 µg/m<sup>3</sup>) som anslått av Robinson og Robbins (1970b).

Da  $N_2O$  er en svært inert gass, blir den atmosfæriske oppholdstid stor. Almqvist (1974) oppgir 1-4 år, Schütz et al. (1970) ca. 10 år.

Hahn (1974) har foretatt målinger av  $N_2O$ -innholdet i vannprøver fra Atlanterhavet og fant stor grad av overmetning i overflate-lagene. Denne overmetning avtok mot økende breddegrader. Han konkluderer med at havet må være en netto kilde for atmosfærisk  $N_2O$ .

Liss og Slater (1974) estimerer en fluks av  $N_2O$  fra havoverflaten til atmosfæren på 120 mill tonn/år, basert på konsentrasjonsgradient over luft-sjø grenseflaten målt av Junge og Hahn (1971).

### 3.5 NO og NO<sub>2</sub>

Av de gassformige nitrogenforbindelser er det bare NO og NO<sub>2</sub> som i betydelig grad slippes ut fra antropogene kilder. Naturlige kilders bidrag til NO og NO<sub>2</sub> skyldes sannsynligvis bakteriell virksomhet. Ved reduksjon av nitrogenforbindelser under anaerobe betingelser dannes NO som oksyderes i atmosfæren til NO<sub>2</sub>.

Almqvist (1974) antar at naturlige kilder produserer 7 ganger mer NO og NO<sub>2</sub> enn antropogene kilder. Robinson og Robbins oppgir dette tallet til 15 ganger.

På grunnlag av en rekke målinger utført av forskjellige forskere estimerer Robinson og Robbins følgende gjennomsnittlige bakgrunnskonsentrasjoner:

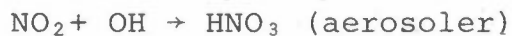
Landområder mellom 65°N og 65°S:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{NO: } 2 \text{ ppb } (2.7 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3) \\ \text{NO}_2: 4 \text{ ppb } (8 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3) \end{array} \right.$

Landområder nord for 65°N og syd for 65°S og alle havområder:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{NO: } 0.2 \text{ ppb } (0.27 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3) \\ \text{NO}_2: 0.5 \text{ ppb } (1 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3) \end{array} \right.$

Her er det regnet med et utslipp av NO ved biologisk aktivitet på 500 mill tonn/år (234 mill tonn N/år). Det er trolig at dette tallet er estimert svært høyt. Det foreligger ikke andre publiserte utslippstall for NO<sub>x</sub>, men McConnel (1973) antar en produksjon av NO<sub>x</sub> ved oksydasjon av NH<sub>3</sub> på 70 mill tonn N/år.

Det hevdes ofte at NO<sub>2</sub> dominerer over NO i uforurenset bakgrunnsatmosfære. Målinger viser imidlertid NO-konsentrasjoner av samme størrelsesorden som NO<sub>2</sub> (Ripperton, 1968, Lodge and Pate, 1966, Lodge et al. 1974).

Følgende reaksjoner er foreslått i uforurenset luft (Almqvist, 1974):



Både NO og NO<sub>2</sub> er viktige i mange kjemiske reaksjoner i atmosfæren, f.eks. i dannelsen av fotokjemisk smog. Den store reaktiviteten i atmosfæren ikke minst i fotokjemiske reaksjoner, viser at oppholdstiden for nitrogenoksyder må være relativt lav. Almqvist (1974) antyder en midlere levetid på 5 dager for NO og NO<sub>2</sub>.

### 3.6 Sammendrag

I forhold til svovelforbindelsenes syklus i biosfæren er det tilsvarende tallmateriale når det gjelder nitrogenforbindelser vesentlig spinklere og inneholder flere usikkerhetsmomenter. Dessverre er den største usikkerheten forbundet med  $\text{NH}_3$ -utslipp fra naturlige kilder. Samtidig er det ingen tvil om at dette utslippet er stort.

Som tidligere nevnt avviker Robinson og Robbins tall for  $\text{N}_2\text{O}$ -utslipp (378 mill tonn N/år) sterkt fra Delwiche (83 mill tonn N/år). Det er også sannsynlig at  $\text{NH}_3$ -utslippet på 957 mill tonn N/år er estimert svært høyt.

I tabell 8 er summert opp en del estimerte og målte bakgrunns-konsentrasjoner av gassformige nitrogenforbindelser. Målingene er foretatt forskjellige steder med relativt uforurenset atmosfære og vanligvis i nærheten av bakken.

Størst betydning i luftforurensningssammenheng har  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  og  $\text{NH}_3$  til tross for at  $\text{N}_2\text{O}$  har den høyeste bakgrunnskonsentrasjon. Av tabell 7 fremgår at globalt utslipp av nitrogenforbindelser til atmosfæren utgjør ca. 20 mill tonn N/år fra antropogene kilder, hovedsakelig forbrenningsprosesser. Utslippet fra de naturlige kilder utgjør ca. 1600 mill tonn/år. Lokalt i forurensede strøk vil likevel bidraget fra forbrenningsprosesser langt overskygge de naturlige kilders bidrag. I jordbruksområder er  $\text{NH}_3$ -produksjonen betydelig.

KILDE	Konsentrasjon $\mu\text{g}/\text{m}^3$				
	NO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Georgii (1963)	-	-	-	3-4	-
Junge (1957)	-	-	-	2.5	-
Slobod og Krogh (1950)	-	-	980	-	-
Junge et al. (1971)	-	-	490	-	-
Healy (1974)	-	-	-	0.9-1.7	3.6
Craig og Gordon (1963)	-	-	590	-	-
La Hue et al. (1970)	-	-	208-269	-	-
Lodge et al. (1974)	0.13-0.9	0.4-1.4	-	3.8-2.4	-
Schütz et al. (1970)	-	-	249-302	-	-
Healy et al. (1970)	-	-	-	4	-
Junge (1963)	-	-	-	1-5	-
Robbinson og Robbins (1970b)	0.27-2.7	1.0-8	490	4.6	1.0
Ripperton (1968)	2.7	6.4	-	-	-

Tabell 8: Bakgrunnskonsentrasjoner av nitrogenforbindelser i atmosfæren.

### 3.7 Geografisk fordeling av nitrogenemisjoner

I de følgende beregninger vil en benytte delvis de arealer som er angitt i tabell 5 og delvis oversikt over jord- og skogbruksarealer gitt i Statistisk Årbok 1972.

#### 3.7.1 NH<sub>3</sub>

Utslipp av NH<sub>3</sub> fra jordbruk og biologiske prosesser er svært avhengig av temperatur, jordsmonn og flere andre faktorer som tidligere nevnt.

En rimelig fordelingsnøkkel for  $\text{NH}_3$ -emisjoner på global basis synes å være:

- a) Jordbruksområder (44 mill  $\text{km}^2$ ): ..... 6
- b) Øvrige landområder mellom  $65^\circ\text{N}$  og  $65^\circ\text{S}$   
(68 mill  $\text{km}^2$ ): ..... 2
- c) Havområder mellom  $65^\circ\text{N}$  og  $65^\circ\text{S}$   
(350 mill  $\text{km}^2$ ): ..... 2
- d) Alle områder nord for  $65^\circ\text{N}$  og syd for  
 $65^\circ\text{S}$  (48 mill  $\text{km}^2$ ): ..... 1

Fordeles 957 mill tonn N/år geografisk ved hjelp av disse fordelingsfaktorene, får en følgende emisjoner til atmosfæren for de ovenfor nevnte områder:

- a) 5.0 tonn  $\text{N}/\text{km}^2 \cdot \text{år}$
- b) 1.7 " " "
- c) 1.7 " " "
- d) 0.83 " " "

Dette er en svært grov fordeling basert på usikre antakelser. Da levetiden for  $\text{NH}_3$  i atmosfæren er kort, av størrelsesorden noen få dager, vil det vesentligste av  $\text{NH}_3$ -emisjonene resirkuleres i lavere luftlag, ved utvasking, tørravsetning, eller reaksjon til  $\text{NH}_4^+$  og aerosol eller partikkeldannelse.

Sammenholdes disse emisjonstallene med det forventede  $\text{NH}_3$ -tap fra landbruket som følge av gjødsling, 1-5 kg N/dekar·år (1-5 tonn  $\text{N}/\text{km}^2 \cdot \text{år}$ ), virker de fornuftige. De er trolig heller for høye enn for lave.

Nedrebø og Nome (1972) oppgir at mengde N bortført med avlingen er 4-18 kg N/dekar·år avhengig av avlingstype, og utvasket mengde er 0.5-6 kg N/dekar·år. I områder med utstrakt kvegdrift, vil  $\text{NH}_3$ -konsentrasjonen i atmosfæren øke betydelig. Luebs et al (1973) har undersøkt  $\text{NH}_3$ -utslipp fra et 150  $\text{km}^2$  stort område med en kvegbestand på 143 000 dyr. De fant økt  $\text{NH}_3$ -konsentrasjon i atmosfæren over et 560  $\text{km}^2$  stort område.

I sentrum av området var mengden av  $\text{NH}_3$  i atmosfæren 20-30 ganger større enn kontrollprøver tatt utenfor dette distriktet.

### 3.7.2 $\text{N}_2\text{O}$

Robinson og Robbins (1970b) estimerer et globalt  $\text{N}_2\text{O}$ -utslipp på 378 mill tonn N/år, Delwiche (1970) et tilsvarende tall på 83 mill tonn N/år for det samme utslipp.

En vil her anta at 200 mill tonn N/år er rimelig og fordele dette globalt etter følgende faktorer:

- a) Landområder mellom  $65^\circ\text{N}$  og  $65^\circ\text{S}$ : ..... 3
- b) Havområder mellom  $65^\circ\text{N}$  og  $65^\circ\text{S}$ : ..... 1
- c) Alle områder nord for  $65^\circ\text{N}$  og  $65^\circ\text{S}$  ... 1

Dette gir for de nevnte områder disse emisjonene:

- a) 810 kg  $\text{N}/\text{km}^2 \cdot \text{år}$
- b) 270 kg  $\text{N}/\text{km}^2 \cdot \text{år}$
- c) 270 kg  $\text{N}/\text{km}^2 \cdot \text{år}$

### 3.7.3 $\text{NO}_x$ , $\text{NO}_2$

I det følgende vil en slå sammen  $\text{NO}$  og  $\text{NO}_2$  og bruke betegnelsen  $\text{NO}_x$ , da  $\text{NO}$  lett oksyderes til  $\text{NO}_2$  og det er noe usikkert i hvor stor grad emisjonen fra naturlige kilder skjer i form av  $\text{NO}$  eller  $\text{NO}_2$ .

Ifølge Robinson og Robbins (1970b) antas et globalt utslipp på 234 mill tonn N/år som fordeles etter følgende nøkkel:

- a) Landområder mellom  $65^\circ\text{N}$  og  $65^\circ\text{S}$ : . 10
- b) Alle øvrige områder: ..... 1

Dette gir:

- a) 1500 kg  $\text{N}/\text{km}^2 \cdot \text{år}$
- b) 150 kg  $\text{N}/\text{km}^2 \cdot \text{år}$

### 3.7.4 Oppsummering

I tabell 9 er summert opp resultatene av de foregående beregninger:

Område Forbindelse	Jordbruks- områder	Øvrige landom- råder mellom 65°N og 65°S	Havområder mellom 65°N og 65°S	Alle områder nord for 65°N og syd for 65°S
NH <sub>3</sub>	kg N/km <sup>2</sup> ·år	5000	1700	830
	kg NH <sub>3</sub> /km <sup>2</sup> ·år	6070	2060	1010
N <sub>2</sub> O	kg N/km <sup>2</sup> ·år	810	810	270
	kg N <sub>2</sub> O/km <sup>2</sup> ·år	1270	1270	420
NO <sub>x</sub>	kg N/km <sup>2</sup> ·år	1500	1500	150
	kg NO/km <sup>2</sup> ·år	3210	3210	320
TOTALT kg N/km <sup>2</sup> ·år	7310	4010	2120	1250
Globalt utslipp mill tonn N/år	320	270	740	60

Tabell 9: Utslipp av N-forbindelser til atmosfæren fra naturlige kilder.

#### 4 EMISJON AV S- OG N-FORBINDELSER I EN DEL EUROPEISKE LAND

På grunnlag av tallene som er fremkommet i tabell 6 og 9 og oversikt over jord- og skogbruksarealer i de enkelte land (Statistisk Årbok, 1972) er emisjon av S- og N-forbindelser beregnet i en del europeiske land.

Gyldigheten av denne tabellen må ikke overvurderes. Den kan være nyttig f. eks. når det gjelder å vurdere om SO<sub>2</sub>-utslipp fra antropogene kilder teoretisk vil kunne danne (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eller ikke, dvs. om SO<sub>2</sub> og NH<sub>3</sub> foreligger i riktige molare mengder.



LAND	Areal 1000 km <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> S 1000 tonn S/år	NH <sub>3</sub> 1000 tonn N/år	N <sub>2</sub> O 1000 tonn N/år	NO <sub>x</sub> 1000 tonn N/år
Norge	324	76	421	260	486
Sverige	450	185	701	365	675
Danmark	43	24	172	35	65
Finland	337	129	462	273	506
Vest-Tyskland	248	142	878	201	372
England	244	142	1054	197	366
Frankrike	547	315	2025	443	821
Irland	70	34	279	57	105
Sveits	41	22	142	33	62
Østerrike	84	48	271	68	126
Nederland	40	18	136	32	60
Belgia	31	15	105	25	47
Spania	505	313	2047	409	758
Italia	301	175	1179	244	452
Jugoslavia	256	156	918	207	384
Ungarn	93	56	358	75	140
Bulgaria	111	65	387	90	167
Romania	238	142	897	193	357
Polen	313	187	1177	254	470
Tsjekkoslovakia	128	77	452	104	192
Øst-Tyskland	108	62	391	87	162
Hellas	132	77	518	107	198
Portugal	92	50	313	75	138

Tabell 10: Emisjon av S- og N-forbindelser fra naturlige kilder i Europa.

## DISKUSJON OG KONKLUSJON

Datagrunnlaget som er funnet i tilgjengelig publisert litteratur om gassemisjoner fra naturlige kilder bygger i høy grad på usikre antakelser og estimer. Mens forurensninger fra antropogene kilder svært ofte kan måles eller beregnes, representerer naturlige kilder store arealer med svært varierende emisjonsintensitet. Det er utført en rekke målinger av luftkonsentrasjoner i bakgrunnsområder og emisjonshastigheter fra vegetasjon, jord, osv, men resultatene er isolerte og vanskelige å generalisere til større områder. Likevel gir litteraturen et relativt stort materiale. Det er klart at det hersker uenighet om størrelsen av naturlige kilders utslipp til atmosfæren av spesielt N-forbindelser.

Emisjonsverdiene som er presentert i tabell 6 og 9 er et resultat av en samlet vurdering av publiserte data for naturlig S- og N-utslipp til atmosfæren. En har ikke gått nærmere inn på oppholdstider, reaktivitet osv av disse gassene for å beregne hvor store mengder som når opp i høyere luftlag og hvilken andel som reabsorberes ved bakken til vegetasjon, jord osv. Når det gjelder utslipp av nitrogenforbindelser er Robinson og Robbins's arbeider tillagt størst vekt, disse tallene er trolig for høye.

På grunn av de store variasjonene i emisjonsintensitet både for N- og S-forbindelser vil feilen lokalt kunne utgjøre flere 100%, men midlet over store arealer vil tallene være mer representative.

Antropogene svovelemisjoner utgjør ca. 50% av de naturlige kilders utslipp, mens det tilsvarende tall for nitrogenforbindelsene er 1-2%. Det siste tallet virker urimelig lite, men hittil foreligger ikke godt underbygd materiale som beviser at det er galt. Eksempelvis utgjorde antropogene utslipp av  $\text{NO}_x$  i Norge ca 30 000 tonn N i 1970, mens naturlige kilder ifølge disse beregningene bidrar med 486 000 tonn N/år.

I forurensede områder utgjør naturlige kilders S-utslipp et neglisjerbart bidrag sammenlignet med SO<sub>2</sub> fra antropogene kilder. Naturlige nitrogenutslipp har derimot større betydning. Vest-Tyskland, Frankrike, Nederland, Belgia, Sveits, og Østerrike har et samlet SO<sub>2</sub>-utslipp på ca. 5 mill tonn S/år (1973). NH<sub>3</sub>-emisjonene fra de samme områder utgjør 3.6 mill tonn N/år. Molart forhold mellom S og N er altså omtrent det samme som i (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, slik at teoretisk all SO<sub>2</sub> fra dette området kan danne (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. For land med store SO<sub>2</sub>-utslipp og forholdsvis små jordbruksarealer, vil SO<sub>2</sub> foreligge i overskudd over NH<sub>3</sub>. Dette gjelder f. eks. England.

## 6 LITTERATURLISTE

- (1) Almqvist, E: An analysis of global air pollution  
Ambio, 3, 161-167 (1974).
- (2) Adel, A: Atmospheric nitrous oxide and the  
nitrogen cycle.  
Science, 113, 624-625 (1951).
- (3) Brinkmann, W.L.F. and Santos, U.D.M: The emission of biogenic hydrogen  
sulfide from Amazonian flood plain  
lakes. Tellus, 26, 261-267, (1974).
- (4) Cadle, R.D., Fischer, W.H.,  
Frank, E.R., Lodge, J.P.Jr.: Particles in the antarctic atmos-  
phere.  
J. Atmos. Sci. 25, 100, (1968).
- (5) Castleman, A.W.Jr. Contribution of volcanic sulphur  
Munkelwitz, H.R. compounds to the stratospheric  
and Manowitz, B: aerosol layer. Nature, 244, 345-  
346 (1973).
- (6) Craig, H. and Nitrous oxide in the ocean and the  
Gordon, L.I.: marine atmosphere. Geochim, Cosmo-  
chim. Acta 27, 949-955 (1963).

- (7) Cuong, N.B.  
Bonsang, B.  
and Lambert, G: The atmospheric concentration of sulfur dioxide and sulfate aerosols over Antarctic, subantarctic areas and oceans. *Tellus* 26, 241-249 (1974)
- (8) Delwiche, C.C: The nitrogen cycle. *Scientific American* 223, 137-146 (1970).
- (9) Eriksson, E: Composition of atmospheric precipitation, *Tellus*, 4, 215 (1952).
- (10) Eriksson, E: The yearly circulation of chloride and sulfur in nature, meteorological, geochemical and pediological implications. Part I. *Tellus* 11, 375-403 (1959).
- (11) Eriksson, E: The yearly circulation of chloride and sulfur in nature, meteorological, geochemical and pediological implications. Part II. *Tellus* 12, 63-109 (1960).
- (12) Eriksson, E: The yearly circulation of sulfur in nature. *J. Geophys. Res.* 68, 4001-4008 (1963).
- (13) Friend, J.P: The global sulfur cycle. In "Chem. Lower Atmos." Ed. S.I. Rasool. Plenum Press, 1973.
- (14) Georgii, H.W: Oxides of nitrogen and ammonia in the atmosphere. *J. Geophys. Res.* 68, 3963-3970 (1963).
- (15) Georgii, H.W: Contribution to the atmospheric sulfur budget. *J. Geophys. Res.* 75, 2365-2371 (1970).
- (16) Georgii, H.W.  
and Müller, W.J: On the distribution of ammonia in the middle and lower troposphere. *Tellus* 26, 180-184 (1974).

- (17) Bondens aktuelle serie, 2. utg.  
A/S Norsk Landbruks Forlag,  
Oslo, 1964.  
Gjødsling og jordforbedring.
- (18) Hahn, J: The North Atlantic Ocean as a  
source of atmospheric N<sub>2</sub>O.  
Tellus 26, 160-167 (1974).
- (19) Healy, T.V.  
McKay, H.A.C.  
Pilbeam, A.  
and Scargill, D: Ammonia and ammonium sulfate in  
the troposphere over the United  
Kingdom. J. Geophys. Res. 75,  
2317-2321 (1970).
- (20) Healy, T.V: Ammonia and related atmospheric  
pollutants at Harwell. Atm.  
Env. 8, 81-83.  
(1974).
- (21) Jewitt, T.N: Loss of ammonia from ammonium  
sulfate applied to alkaline soils.  
Soil. Sci. 52, 401-409 (1942).
- (22) Jensen, M.L.  
and Nakai, N: Sources and isotopic composition  
of atmospheric sulfur. Science,  
134, 2102-2104 (1961).
- (23) Junge, C.E: Chemical analysis of aerosol  
particles and trace gases on  
the island of Hawaii. Tellus 9,  
528 (1957).
- (24) Junge, C.E: Sulfur in the atmosphere. J.  
Geophys. Res. 65, 227-237 (1960).
- (25) Junge, C.E: Air Chemistry and Radioactivity.  
Academic Press, New York and  
London, 1963.
- (26) Junge, C.E.  
Brockholt, B.  
Schütz, K.  
and Beck, R: N<sub>2</sub>O measurements in air and sea-  
water over the Atlantic.  
Meteor- Forschungsergebnisse,  
Reihe B, 6, 1-11, (1971).
- (27) Junge C.E.  
and Hahn, J: N<sub>2</sub>O measurements in the North  
Atlantic. J. Geophys. Res. 76,  
8143-8146 (1971).

- (28) Kadota, H.  
and Ishida, Y: Production of volatile sulfur  
compounds by microorganisms.  
Ann. Rev. Microbiol. 26, 127-137  
(1972).
- (29) Keeney, D.R: The nitrogen cycle in sediment-  
water systems. J. Environ. Quality.  
2, 15-29 (1973).
- (30) Kellogg, W.W.  
Cadle, R.D.  
Allen, E.R.  
Lazrus, A.L.  
and Marbell, E.A: The sulfur cycle. Science 175,  
587-596 (1972).
- (31) La Hue, M.D.  
Pate, J.B.  
and Lodge, J.P.Jr: Atmospheric nitrous oxide concen-  
trations in the humid tropics.  
J. Geophys. Res. 75, 2922-2926  
(1970).
- (32) Liss, P.S. and  
Slater, P.G: Flux of gases across the air-sea  
interface, Nature, 247, 181-184  
(1974).
- (33) Lodge, J.P. Jr.  
and Pate, J.B: Atmospheric gases and particulates  
in Panama. Science 153, 408-410  
(1966).
- (34) Lodge, J.P.  
Machado, P.A.Jr.  
Pate, J.B.  
Sheesley, D.C.  
and Wartburg, A.F: Atmospheric trace chemistry in the  
American humid topics, Tellus 26,  
250-253 (1974).
- (35) Lovelock, J.E.  
Maggs, R.J.  
and Rasmussen, R.A: Atmospheric dimethyl sulphide and  
the natural sulphur cycle.  
Nature, 237, 452-453 (1972).
- (36) Luebs, R.E.  
Davis, K.R.  
and Laag, A.E: Enrichment of the atmosphere with  
nitrogen compounds volatilized from  
a large dairy area. J. Environ.  
Quality 2, 137-141 (1973).
- (37) Lyngstad, I. og  
Uhlen, G: Nitrogenomsetning og nitrogentap  
i landbruket. Foredrag ved "Seminar  
om nitrogenomsetningen i jord og  
atmosfære", 6. september 1974,  
Blindern, Oslo.

- (38) Martin, J.P. and Chapman, H.D: Volatilization of ammonia from surface-fertilized soils. Soil. Sci. 61, 25-34 (1951).
- (39) McConnel, J.C: Atmospheric Ammonia. J. Geophys. Res. 78, 7812-7821 (1973).
- (40) Nedrebø, O. og Nome, A: Jordkultur og kort om plantevern. Landbruksforlaget, Oslo, 1972.
- (41) Nelson, L.B. and Uhland, R.E: Factors that influence loss of fall applied fertilizers and their probable importance in different sections of the United States. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. 19, 492-496 (1955).
- (42) Nielsen, H: Isotopic composition of the major contributors to atmospheric sulfur. Tellus 26, 211-221 (1974).
- (43) Rasmussen, R.A: Emission of biogenic hydrogen sulfide. Tellus 26, 254-260 (1974).
- (44) Rasmussen, K.R. Taheri, M. and Kabel, R.L: Global emissions and natural processes for removal of gaseous pollutants. Water, Air. Soil. Pollut. 4, 33-64 (1975).
- (45) Ripperton, L.A: Nitrogen dioxide and nitric oxide in non-urban air. Paper 68-122 presented to 61st. Annual meeting, Air Pollution Control Ass. 18, (1968).
- (46) Robinson, E. and Robbins, R.C: Sources, abundance and fate of gaseous atmospheric pollutants. Final Report, SRI Project 6755 for American Petroleum Institute, 1968.
- (47) Robinson, E. and Robbins, R.C: Sources, abundance and fate of gaseous atmospheric pollutants. Supplement, SRI Project 6755 for American Petroleum Institute, 1969.

- (48) Robinson, E. and Robbins, R.C: Gaseous sulfur pollutants from urban and natural sources. J. Air Pollution Control Ass. 20, 233-235, (1970a).
- (49) Robinson, E. and Robbins, R.C: Gaseous nitrogen compound pollutants from urban and natural sources. J. Air Pollution Control Ass. 20, 303-306 (1970 b).
- (50) Schlegel, H.G: Production, modification and consumption of atmospheric trace gases by microorganisms. Tellus, 26, 11-20 (1974).
- (51) Schütz, K.  
Junge, C.  
Beck, R. and  
Albrecht, B: Studies of atmospheric N<sub>2</sub>O. J. Geophys. Res. 75, 2230-2246 (1970).
- (52) Slobod, R.L.  
and Krogh, M.E: Nitrous oxide as a constituent of the atmosphere. J. Am. Chem. Soc. 72, 1175-1177 (1950).
- (53) Statistisk Årbok 1972.  
Statistisk Sentralbyrå, Oslo, 1972.
- (54) Steenbjerg, F: Ammonia loss from nitrogen-containing commercial fertilizers when applied to top soil. Chem. Abstracts 41, 4878-4879, (1947).
- (55) Stern, A.C.  
Wohlers, H.C.  
Boubel, R.W. and  
Lowry, W.P: Fundamentals of Air Pollution. Academic Press, New York and London, 1973.
- (56) Urone, P: The chemistry of sulfur compounds in the atmosphere. In "Air and Water Pollution. Proc. of the Summer Workshop". University of Colorado. Eds.: W.E. Brittin, R. West and R. Williams. Adam Hilger, London, 1970.



(57) Varney, R. and  
McCormac, B.M:

Atmospheric pollutants. In "Introduction to the scientific study of atmospheric pollution". Ed. B.M. McCormac, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1971.