



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

Undersøgelse af miljø- fremmede stoffer i gylle

Faglig rapport fra DMU, nr. 430

[Tom side]



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

Undersøgelse af miljø- fremmede stoffer i gylle

*Faglig rapport fra DMU, nr. 430
2003*

*Rikke Clausen Schwærter
Fyns Amt*

*Ruth Grant
Danmarks Miljøundersøgelser*

Datablad

Titel:	Undersøgelse af miljøfremmede stoffer i gylle
Forfattere:	Rikke Clausen Schwærter ¹ , Ruth Grant ²
Afdelinger:	¹ Fyns Amt ² Afdeling for Ferskvandsøkologi
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 430
Udgiver:	Danmarks Miljøundersøgelser© Miljøministeriet
URL:	http://www.dmu.dk
Udgivelsestidspunkt:	Februar 2003
Redaktionen afsluttet:	Januar 2003
Finansiell støtte:	Ingen ekstern finansiering.
Bedes citeret:	Schwærter, R.C. & Grant, R. 2003: Undersøgelse af miljøfremmede stoffer i gylle. Danmarks Miljøundersøgelser. 62 s.- Faglig rapport fra DMU nr. 430 Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.
Emneord:	Gylle, miljøfremmede stoffer, tungmetaller
Supplerende oplysninger:	Rapporten er en del af rapporteringen om Vandmiljøplanens Overvågningsprogram, NOVA 2003
Layout:	Hanne Kjellerup Hansen
Tegninger/fotos:	Grafisk værksted, Silkeborg
ISBN:	87-7772-717-7
ISSN (elektronisk):	1600-0048
Sideantal:	62
Internet-version:	Rapporten findes kun som PDF-fil på DMU's hjemmeside http://www.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrapporter/rapporter/FR430.pdf
Købes hos:	Miljøministeriet Frontlinien Strandgade 29 1401 København K Tlf.: 32 66 02 00 Frontlinien@frontlinien.dk www.frontlinien.dk

Indhold

Forord 5

Sammenfatning 7

English Summary 9

Indledning 11

Metoder 13

Udvælgelse af ejendomme 13

Udtagning af gylleprøver 13

Analyseparametre 13

Præsentation af resultater 15

Tungmetaller 17

Indholdet af metaller i gylle og slam 19

Miljøfremmede stoffer 21

Phenol-forbindelser 21

PAH-forbindelser 22

Blødgørere 24

Detergenter 24

Antibiotika 25

Konklusion 29

Analyser 29

Referencer 33

Bilag

Bilag I Samtlige analyseresultater fordelt efter gylletype 35

Bilag II Spørgeskema anvendt i undersøgelsen 43

Bilag III Oversigt over parametre der er analyseret i undersøgelsen 47

Bilag IV Gennemsnitlige koncentrationer af analyseparametre 51

Bilag V Belastningen af jorde med miljøfremmede stoffer 53

Bilag VI PEC for Sulfadiazin og Thylosin 55

Bilag VII Notat om analyser af gylleprøver 2002 fra Eurofins – dec. 2002 57

Danmarks Miljøundersøgelser

Faglige rapporter fra DMU/NERI technical reports

Forord

Denne rapport er udarbejdet af Danmarks Miljøundersøgelser og amterne i forbindelse med en undersøgelse af miljøfremmede stoffer i gylle 2002 i Landovervågningsprogrammet under det Nationale Program for Overvågning af Vandmiljøet (NOVA).

[Tom side]

Sammenfatning

Danmarks Miljøundersøgelser og fem amter har i foråret 2002 undersøgt forekomsten og koncentrationsniveauet af miljøskadelige stoffer i 45 gylleprøver fordelt på 17 fra kvæg, 8 fra økologiske kvæg, 17 fra svin og 2 fra blandede besætninger i fem amter i Danmark. Prøverne blev analyseret for en række tungmetaller og miljøfremmede stoffer (jf. nedenstående tabel).

Undersøgelsen viste, at alle prøver indeholdt et eller flere af fem analyserede tungmetaller (aluminium, cadmium, kobber, nikkel og zink). Koncentrationen af kobber, nikkel og zink var generelt høj i svinegylle, hvilket sandsynligvis er en følge af tilsætningsstoffer i foderet. Én prøve af svinegylle overskred den grænseværdi for zink, der gælder for slam. Én prøve af kvæggylle overskred grænseværdien for cadmium.

Alle gylleprøver indeholdt en eller flere af de 19 PAH-forbindelser, der blev analyseret for. (naphthalen, acenaphthylen, acenaphthen, fluoren, phenanthren, anthracen, fluoranthen, pyren, benzo(a)anthracen, chrysen/triphenylen, benzofluoranthener(b,j,k), benzo(a)pyren, indeno(1,2,3-cd)pyren, dibenzo(a,h)anthracen, benzo(g,h,i)perylene, 1-methylnaphthalen, 2-methylnaphthalen, sum-dimethylnaphthalener og sum-trimethylnaphthalener). Ud af de 19 PAH-forbindelser, som prøverne blev analyseret for, blev de 14 fundet. Ingen prøver indeholdt koncentrationer, der overskrider de afskæringsværdier, der gælder for slam.

84 % af prøverne indeholdt detergenter i form af LAS og/eller alkohol-polyethoxylat. Sidstnævnte fandtes hverken i økologisk kvæggylle eller svinegylle. Der findes ikke afskæringsværdier for alkohol-polyethoxylat. Ingen koncentrationer af LAS lå tæt på den afskæringsværdi, der gælder for slam.

67 % af prøverne indeholdt et eller flere af de 8 analyserede typer af antibiotika (sulfadiazin, sulfadimidin, sulfatroxazol, sulfadoxin, sulfamethoxazol, tiamulin, trimethoprim og tylosin). Der findes ikke grænseværdier, afskæringsværdier eller jordkvalitetskriterier for de nævnte stoffer. De analyserede otte typer af antibiotika udgør mindre end 30 % af forbruget i 2001. Således er hverken tetracycliner, penicilliner eller aminoglycosider analyseret.

22 % af prøverne indeholdt en eller begge analyserede blødgørere (DBP og DEHP). Der fandtes ikke DBP i svinegylle. Blødgørere har svage hormonlignende egenskaber. Ingen prøver indeholdt koncentrationer tæt på de afskæringsværdier, der gælder for slam.

20 % af prøverne indeholdt nonylphenol-polyethoxylater. Der findes ikke afskæringsværdier for nonylphenol-polyethoxylater.

5 % af prøverne (2 prøver) indeholdt nonylphenoler. Stoffet fandtes ikke i økologisk kvæggylle. Nonylphenoler har hormonlignende egenskaber og er stærkt toksiske overfor vandlevende organismer.

Koncentrationen i de to prøver var 1,6 og 1,7 mg nonylphenol/kg TS. Afskæringsværdien er 10 mg/kg TS gældende for slam.

Selvom mange af de undersøgte stoffer er fundet i lave koncentrationer i gyllen, vil der, som følge af de store gyllemængder, der årligt udbringes, være en risiko for tab af stofferne til vandmiljøet. Dette kan ske via dræn og overfladisk afstrømning. En kvantificering heraf vil kræve undersøgelser af transporten af stofferne fra mark til dræn og vandløb. For at vurdere effekten af stofferne i miljøet bør en sådan undersøgelse desuden suppleres med økotoxikologiske vurderinger.

Resultaterne af gylleprøverne fra de to blandede besætninger sammenlignes ikke med de øvrige gylletyper, men analyseresultaterne kan ses i bilag I i rapporten.

Stofgruppe	Kvæggylle	Økologisk kvæggylle	Svinegylle
Aluminium	664,71 ± 380,71	657,50 ± 319,63	330,83 ± 182,94
Cadmium	0,37 ± 0,21	0,26 ± 0,13	0,37 ± 0,14
Kobber	64,24 ± 58,42	35,13 ± 10,74	263,33 ± 108,63
Nikkel	6,31 ± 7,15	2,93 ± 1,17	10,22 ± 2,49
Zink	231,76 ± 63,07	140,38 ± 26,85	1016,67 ± 1085,81
PAH-forbindelser (9)	0,05 ± 0,09	0,35 ± 0,61	0,04 ± 0,04
PAH-forbindelser (19)	0,88 ± 1,18	1,58 ± 1,26	0,36 ± 0,39
Antibiotika	0,12 ± 0,16	0,09 ± 0,12	1,32 ± 1,88
LAS	15,57 ± 10,44	20,25 ± 9,78	15,64 ± 8,95
Alkohol-polyethoxylat	26,50 ± 12,02	-	-
Nonylphenol	1,06 ± 0,0	-	1,7 ± 0,0
Nonylphenol-polyethoxylat	1,08 ± 0,43	1,24 ± 0,35	0,65 ± 0,0
DBP	1,30 ± 0,0	0,80 ± 0,0	-
DEHP	2,50 ± 1,71	2,95 ± 0,78	2,00 ± 0,53

English Summary

In spring 2002, the National Environmental Research Institute in co-operation with five Danish Counties analysed 45 samples of liquid manure: 17 samples from cattle, 8 from organically raised cattle, 17 from pigs and 2 samples from mixed livestock. The samples were analysed for a number of heavy metals and hazardous substances (cf. table below).

The analyses showed that all samples contained one or more of the heavy metals (aluminium, cadmium, copper, nickel and zinc) included in the analysis. The generally high concentrations of copper, nickel and zinc in liquid manure from pigs probably origin from fodder additives. One liquid manure sample from pigs exceeded the stipulated limit values for zinc applying to sludge. One liquid manure sample from cattle exceeded the limit value for cadmium.

All liquid manure samples contained one or several of the 19 PAH compounds (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene/triphenylene, benzofluoranthenes (b, j, k), benzo(a)pyrene, indino(1,2,3-cd)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene, 1-methylnaphthalene, 2-methylnaphthalene, sum-dimethylnaphthalenes and sum-trimethylnaphthalenes) included in the analysis. The samples were analysed for 19 PAH compounds out of which 14 compounds were detected. None of the samples contained concentrations that exceeded the stipulated cut-off values applying to sludge.

Eighty-four per cent of the samples contained detergents in the form of LAS and/or alcohol-polyethoxylate. The latter was not found in liquid manure from neither organically raised cattle nor pigs. There are no stipulated cut-off values for alcohol-polyethoxylate. None of the concentrations of LAS were close to the cut-off values applying to sludge.

Sixty-seven per cent of the samples contained one or more of the 8 types of antibiotics (sulfadiazine, sulfadimidine, sulfatroxazole, sulfadoxine, sulfamethoxazole, tiamulin, trimethoprim and tylosin) included in the analysis. There are no stipulated limit values, cut-off values or soil quality criteria for the mentioned substances. The analysed eight types of antibiotics constitute less than 30% of the total consumption in 2001. The analysis did not include tetracyclines, penicillin or aminoglycosides.

Twenty-two per cent of the samples contained one or both of the plasticizers (DBP and DEHP) included in the analysis. DBP was not detected in liquid manure from pigs. The properties of plasticizers slightly resemble those of hormones. None of the samples contained concentrations close to the stipulated cut-off values for sludge.

Twenty per cent of the samples contained nonylphenol-polyethoxylate. There are no stipulated cut-off values for nonylphenol-polyethoxylates.

Five per cent of the samples (two samples) contained nonylphenols. The substance was not found in liquid manure from organically raised cattle. Nonylphenols have hormone-mimicking properties and are highly toxic for aquatic organisms. The two samples contained concentrations of 1.6 and 1.7 mg nonylphenol/kg TS, respectively. The stipulated cut-off value applying to sludge is 10 mg/kg TS.

Liquid manure is applied to the fields in large amounts each year, so although the manure contained only low concentrations of the examined substances, there is a risk that these substances may be lost to the aquatic environment via drains and surface runoff. A quantification of this loss will require further investigations of the substance transport from fields to drains and streams. In order to examine the impact of the substances on the environment, the investigation should also include ecotoxicological assessments

Results from the liquid manure samples from the two mixed livestock are not compared with other types of manure. However, the results of the analyses are found in appendix I in the report.

Average concentrations (mg/kg TS) of substance groups found in the three types of liquid manure

Substance group	Liquid manure from cattle	Liquid manure from organically raised cattle	Liquid manure from pigs
Aluminium	664.71 ± 380.71	657.50 ± 319.63	330.83 ± 182.94
Cadmium	0.37 ± 0.21	0.26 ± 0.13	0.37 ± 0.14
Copper	64.24 ± 58.42	35.13 ± 10.74	263.33 ± 108.63
Nickel	6.31 ± 7.15	2.93 ± 1.17	10.22 ± 2.49
Zinc	231.76 ± 63.07	140.38 ± 26.85	1016.67 ± 1085.81
PAH compounds (9)	0.05 ± 0.09	0.35 ± 0.61	0.04 ± 0.04
PAH compounds (19)	0.88 ± 1.18	1.58 ± 1.26	0.36 ± 0.39
Antibiotics	0.12 ± 0.16	0.09 ± 0.12	1.32 ± 1.88
LAS (linear alkylbenzene sulphonates)	15.57 ± 10.44	20.25 ± 9.78	15.64 ± 8.95
Alcohol-polyethoxylate	26.50 ± 12.02	-	-
Nonylphenol	1.06 ± 0.0	-	1.7 ± 0.0
Nonylphenol polyethoxylate	1.08 ± 0.43	1.24 ± 0.35	0.65 ± 0.0
DBP (di-n-butyl phthalate)	1.30 ± 0.0	0.80 ± 0.0	-
DEHP (Di(2-ethylhexyl)phthalate)	2.50 ± 1.71	2.95 ± 0.78	2.00 ± 0.53

Indledning

Der er i stigende omfang fokus på de skadelige effekter af miljøfremmede stoffer i miljøet. En effektiv indsats mod forekomsten af disse stoffer i miljøet kræver, at der udarbejdes en detaljeret kildeop-splitning for de pågældende stoffer.

I forbindelse med revisionen af Vandmiljøplanens Landovervågningsprogram blev det i overensstemmelse hermed besluttet, at der én gang i løbet af programmets fortsatte løbetid (1998-2003) skulle laves en undersøgelse af miljøfremmede stoffer i gylle. Formålet med undersøgelsen var at kortlægge husdyrgødningens bidrag til forureningen med miljøfremmede stoffer. Ud over den direkte toksiske effekt, som disse stoffer kan have på miljøet i jorden, vil der i forbindelse med overfladisk afstrømning, nedsivning og via dræn være en risiko for, at visse stoffer også ender i vandmiljøet. Miljøstyrelsen udarbejdede en forslagsliste til, hvilke stoffer der burde indgå i en sådan undersøgelse. For slam, som i nogen grad kan sammenlignes med husdyrgødning, findes grænseværdier for tungmetaller og afskæringsværdier for miljøfremmede stoffer i øvrigt, som skal sikre, at der ikke spredes skadelige stoffer i miljøet. Der er ikke på samme måde opsat kriterier for udspredning af husdyrgødning, selvom den udbringes i væsentlig større mængder og udsprede over et langt større areal end slam. I 2001 blev der udført en forundersøgelse af gylle fra ejendomme i Vejle, Århus og Fyns Amter. Forundersøgelsen var vejledende for den egentlige undersøgelse i 2002. Nærværende rapport er resultatet af denne undersøgelse.

[Tom side]

Metoder

Udvælgelse af ejendomme

Der er i alt udtaget 45 gylleprøver på ejendomme i hhv. Nordjyllands, Vejle, Sønderjyllands, Fyns og Storstrøms amter. Prøverne fordeler sig på 17 fra kvæggylle, 8 fra økologisk kvæggylle, 18 fra svinegylle og 2 fra blandede besætninger (tabel 1).

Ejendommene er, for den største dels vedkommende, deltagere i NOVA-samarbejdet om Landovervågningsoplandene i Danmark. For de øvrige vedkommende er de udvalgt via lokale landøkonomiske foreninger med henblik på, at få en ligelig fordeling af kvæg- og svinbesætninger. I to tilfælde er det ikke lykkedes at sikre, at gylletanken og dermed gylleprøven kun indeholdt én type gødning. Resultatet af disse prøver fremgår af bilag I, men indgår ikke i den statistiske behandling.

Tabel 1. Antallet af gylleprøver fordelt på brugstype.

Antal prøver	Kvæggylle	Kvæggylle øko	Svinegylle	Blandet gødning
45	17	8	18	2

Udtagning af gylleprøver

Landbrugets Rådgivningscenter har stået for udtagningen af prøverne i begyndelsen af marts 2002. Prøverne blev udtaget med en rustfri stålbeholder monteret på en længdevariabel stang fra 1 meters dybde i en omrørt tank ($\frac{1}{2}$ -1 times omrøring). Der blev udtaget en prøve på 4-5 liter, som direkte overførtes til en rilsanpose, der efterfølgende blev nedfrosset til -20 °C. Prøverne blev analyseret af Miljø-Kemi (nu Eurofins). Laboratoriets kommentarer til kvaliteten af analyserne ses i bilag VII.

Den enkelte landmand har i samarbejde med teknikeren, der udtog prøven, besvaret et spørgeskema (bilag II) om besætningens sammensætning, forbruget af rengøringsmidler samt evt. tilledning af stoffer udover gylle til tanken. Landmændene har vedlagt kopier af foderindlægssedler med informationer om sammensætning og tilsætningsstoffer i foderet.

Analyseparametre

Gyllen blev analyseret for tørstofprocent, glødetab på tørstof samt total kvælstof og fosfor, tungmetaller, phenol-forbindelser, PAH-forbindelser, blødgørere, LAS og andre detergenter samt antibiotika (Bilag III). I det samme bilag III ses hvilke stoffer, der indgik i forundersøgelsen i 2001 samt hvilke stoffer, der oprindeligt blev foreslået fra Miljøstyrelsen til NOVA 2003. Forundersøgelsen i 2001 var vejledende for hvilke stoffer, den endelige undersøgelse i 2002 kom til at

indeholde. Dog har de analysetekniske muligheder i sidste instans været begrænsende for hvilke stoffer, der blev analyseret.

Der har i nærværende undersøgelse været rettet særlig opmærksomhed på gylleprøvernes indhold af antibiotika. I den anledning har Danmarks Veterinærinstitut (DVI) været behjælpelig med at fremskaffe information om anvendelsen af antibiotika på de involverede ejendomme. DVI har siden 1999 stået for oprettelse og vedligehold af databasen VETSTAT, der indeholder oplysninger fra dyrlæger og apoteker om medicinforbruget i danske besætninger. Dyrlæger og apoteker har indberetningspligt til VETSTAT.

Via VETSTAT og enkelte dyrlæger er der tilvejebragt information om medicinforbruget på stort set alle de ejendomme (96 %), der har ønsket at deltage med oplysninger herom. Kun to ejendomme har ikke ønsket at deltage med informationer om medicinforbrug.

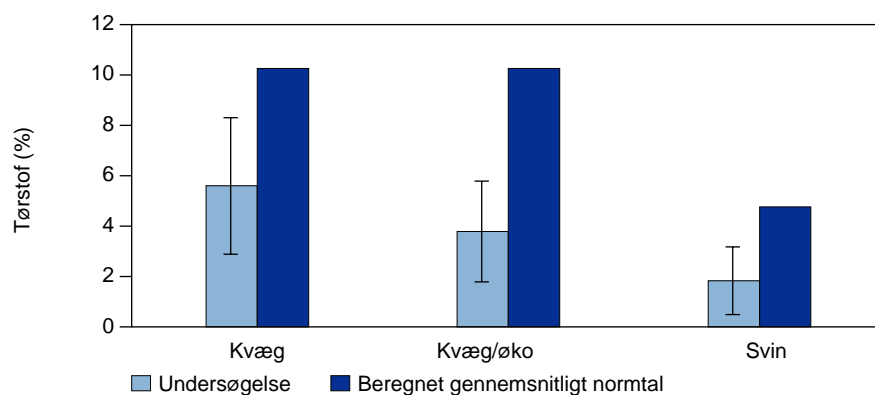
Præsentation af resultater

I det følgende bliver resultaterne præsenteret i tre grupper, nemlig hhv. kvæg-, økologisk kvæg- og svinegylle. Alle analyseresultater kan ses samlet i bilag I.

Analyseresultaterne bliver i det følgende sammenlignet med tidligere undersøgelser af gylle og slam (bilag IV). Ligesom resultaterne bliver sammenlignet med slambekendtgørelsens jordkvalitetskriterier (Miljøstyrelsen, 2000b) og bekendtgørelsen om slam til jordbrugsformål (Fødevareministeriet, 2000) (bilag IV) og økotoxikologiske jordkvalitetskriterier (Scott-Fordsmand m.fl., 1995; Jensen m.fl., 1997) (bilag V).

Miljøstyrelsen publicerede i 1999 et miljøprojekt vedrørende miljøfremmede stoffer i gylle (Hansen & Rasmussen, 1999). Resultaterne fra nærværende undersøgelse er i det følgende sammenlignet med resultaterne fra miljøprojektet i den udstrækning, der er sammenfald med analyseparametrene (bilag IV). Miljøprojektet omfattede 30 besætninger fordelt på 12 svinebrug, 12 kvægbrug og 6 økologiske kvægbrug. I præsentationen af resultater i nærværende undersøgelse er "kvæggylle" betegnelsen for gylleprøver fra ikke-økologiske besætninger. "Kvæggylle" er således ikke en samlebetegnelse for gylle fra såvel ikke-økologiske som økologiske kvægbesætninger. Sidstnævnte er betegnet som kvæggylle-øko.

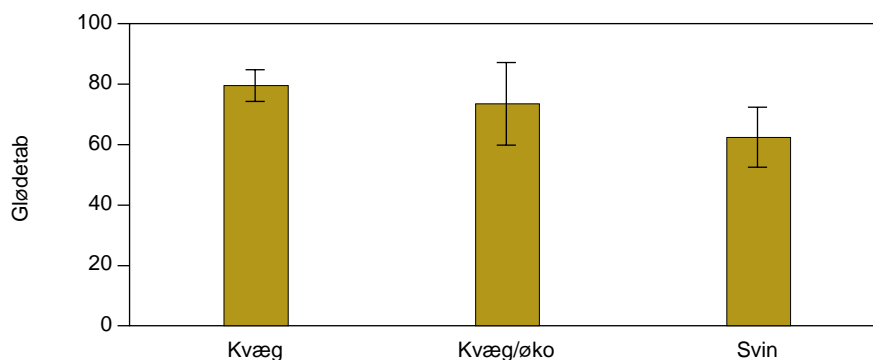
Figur 1 Gennemsnitligt tørstofindhold og standardafvigelse for kvæggylle, økologisk kvæggylle og svinegylle. Tørstofindholdet er angivet i vægtprocent af frisk gylleprøve.



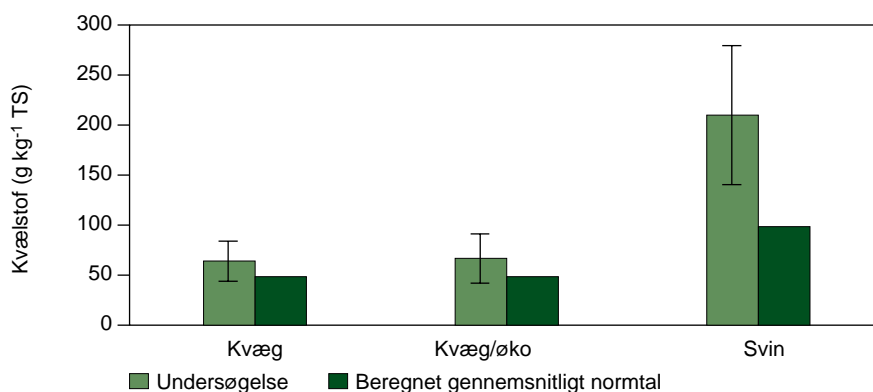
Tørstofprocenten, der angives i procent af vægten af den friske gylleprøve, var, i nærværende undersøgelse, i de fleste prøver lavere end normen. Den gennemsnitlige tørstofprocent for kvæggylle var $5,53 \pm 2,71$; for økologisk kvæggylle $3,72 \pm 2,00$ og for svinegylle $1,77 \pm 1,34$. Normtal for kvæg- og svinegylle beregnes på grundlag af besætningens sammensætning, fodringspraksis, -effektivitet og staldforhold. Ikke alle disse forhold er undersøgt i nærværende undersøgelse og sammenligningen til de beregnede gennemsnitlige normtal må derfor tages med et vist forbehold. Det generelt større tørstofindhold i kvæggylle i forhold til svinegylle skyldes forskelle i fodersammensætning og det større forbrug af halm i kvægbesætninger.

Glødetabet viste lille variation mellem de tre gylletyper. Det organiske indhold er dog, som nævnt, mindre i svinegylle end i kvæggylle.

Figur 2 Gennemsnitligt glødetab og standardafvigelse for de tre typer af gylleprøver, hvor glødetabet angives i procent af tørstofindholdet.

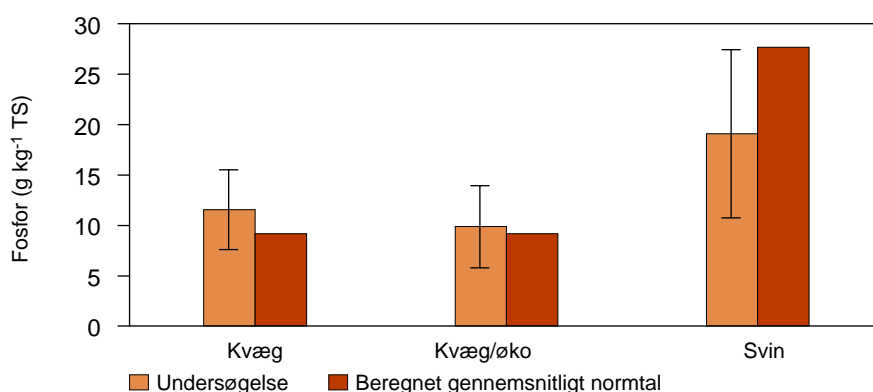


Figur 3 Gennemsnitligt indhold af total-kvælstof (g kg^{-1} tørstof) med standardafvigelse for de tre typer af gylleprøver.



Total-kvælstof lå mellem 25 og 350 g N kg^{-1} tørstof i alle prøver. Gennemsnittet for kvæggylle var $62,4 \pm 19,9 \text{ g N kg}^{-1}$ TS; for økologisk kvæggylle $65,1 \pm 24,8 \text{ g N kg}^{-1}$ TS og for svinegylle $208,5 \pm 69,5 \text{ g N kg}^{-1}$ TS. Beregnede gennemsnitlige normaltal for kvæggylle er 40 – 54 g N kg^{-1} TS og for svinegylle 90 – 104 g N kg^{-1} TS. Koncentrationen i svinegylle var væsentlig højere end normen. Prøvematerialet giver ikke grundlag for at forklare, hvorfor koncentrationen i svinegylle lå væsentlig højere end den beregnede gennemsnitlige norm.

Figur 4 Gennemsnitligt indhold af total-fosfor (g kg^{-1} tørstof) med standardafvigelse for de tre typer af gylleprøver.

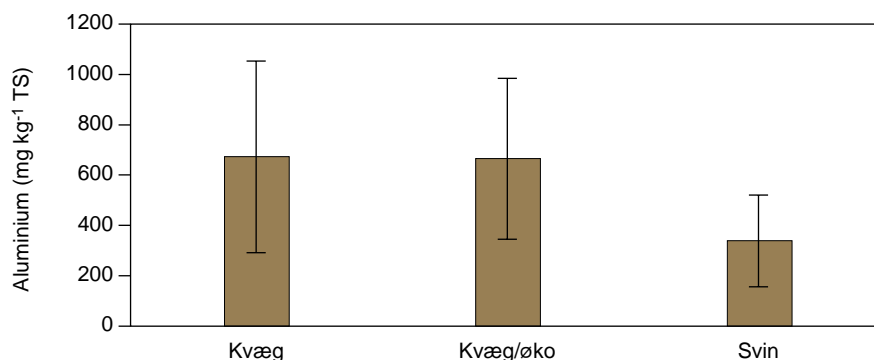


Total-fosfor lå mellem 2,2 og 47 g P kg^{-1} TS i samtlige prøver. Gennemsnittet for kvæggylle var $11,4 \pm 4 \text{ g P kg}^{-1}$ TS; for økologisk kvæggylle $9,7 \pm 4 \text{ g P kg}^{-1}$ TS og for svinegylle $18,9 \pm 8 \text{ g P kg}^{-1}$ TS. Normalt for kvæggylle er 9 g P kg^{-1} TS og for svinegylle 25-30 g P kg^{-1} TS. Der var god overensstemmelse mellem fundne koncentrationer og normalt for fosfor.

Tungmetaller

Signifikante koncentrationsforskelle mellem gylletyper er i det følgende afsnit bestemt ved t-test på 5 % signifikansniveau ($P < 0,05$).

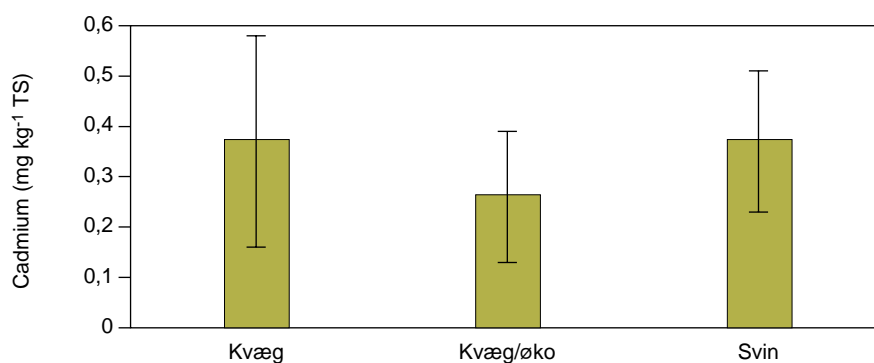
Figur 5 Aluminium; gennemsnitlig koncentration og standardafvigelse (mg kg^{-1} tørstof) for de tre typer af gylleprøver.



Aluminium blev fundet i alle prøver. Den største værdi 1800 mg kg^{-1} TS blev målt i kvæggylle og den laveste 95 mg kg^{-1} TS i svinegylle. Middelværdien for kvæggylle lå på $664,7 \pm 380,2$; for økologisk kvæggylle på $657,5 \pm 319,6$ og for svinegylle på $330,8 \pm 182,9 \text{ mg Al kg}^{-1}$ TS. Koncentrationen i svinegylle var signifikant lavere end i de to øvrige gylletyper.

Det er fire prøver med en koncentration på 1800 -, 1300 -, 1200 - og $1100 \text{ mg Al kg}^{-1}$ TS, der giver de høje middelkoncentrationer i kvæggylle og økologisk kvæggylle. To høje værdier er fundet i Fyns amt og to i Vejle amt. Der er ikke nogen umiddelbar forklaring i materialet på, at kvæggylle og økologisk kvæggylle indeholder signifikant mere aluminium end svinegylle, ligesom der ikke i materialet er nogen forklaring på de høje værdier.

Figur 6 Cadmium; gennemsnitlig koncentration og standardafvigelse (mg kg^{-1} tørstof) for de tre typer af gylleprøver.



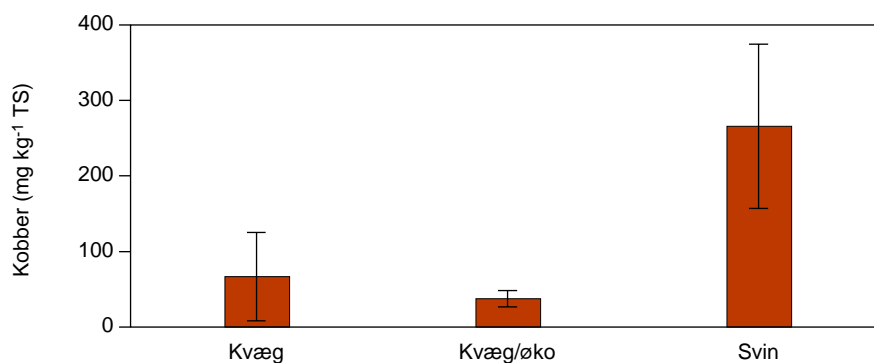
Cadmium blev ligeledes fundet i alle prøver. Såvel den største værdi på 1 mg Cd kg^{-1} TS og den laveste på $0,17 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ TS blev fundet i kvæggylle. Middelværdien for Cd i kvæggylle var $0,37 \pm 0,21 \text{ mg kg}^{-1}$ TS; økologisk kvæggylle $0,26 \pm 0,13 \text{ mg kg}^{-1}$ TS og for svinegylle $0,37 \pm 0,14 \text{ mg kg}^{-1}$ TS. Der var ikke signifikante koncentrationsforskelle mellem de tre gylletyper.

Cadmium optræder som tilsætningsstof i foderet såvel til kvæg (foderfosfat, der indeholder spor af cadmium) som til svin (vækstfrem-

mere i form af zink indeholder også spor af cadmium). Dog er det også muligt, at indholdet kan stamme direkte fra foderet og ikke fra tilsætningsstoffer i foderet. Foderafgrøder optager cadmium fra jorden, som i mange tilfælde er gødet med fosfat, der også indeholder cadmium.

Koncentrationerne i nærværende undersøgelse er i overensstemmelse med, hvad der er fundet i andre undersøgelser af gylle (Miljøstyrelsen, 2000c). Grænseværdien for slam til udbringning på landbrugsjord er $0,8 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ TS}$. Der vil således være én af de 17 kvæggylleprøver, der ikke ville kunne overholde dette krav.

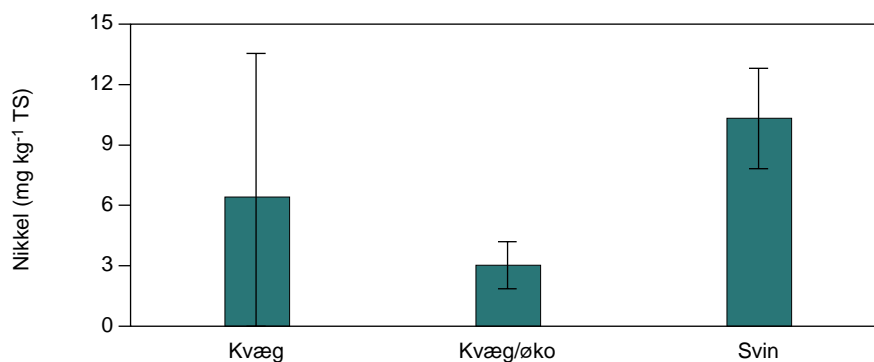
Figur 7 Kobber; gennemsnitlig koncentration og standardafvigelse (mg kg^{-1} tørstof) for de tre typer af gylleprøver.



Kobber blev fundet i alle prøver. Største værdi på $510 \text{ mg Cu kg}^{-1} \text{ TS}$ blev fundet i svinegylle og mindste på $21 \text{ mg Cu kg}^{-1} \text{ TS}$ i økologisk kvæggylle. Middelværdien for kvæggylle var $64,2 \pm 58,4 \text{ mg Cu kg}^{-1} \text{ TS}$; for økologisk kvæggylle $35,1 \pm 10,7 \text{ mg Cu kg}^{-1} \text{ TS}$ og for svinegylle $263,3 \pm 108,6 \text{ mg Cu kg}^{-1} \text{ TS}$. Koncentrationen i svinegylle var væsentlig og signifikant højere end i kvæggylle. En enkelt prøve af kvæggylle havde dog en koncentration ($280 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$) svarende til gennemsnittet ($263 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS} \pm 108,63$) for prøver af svinegylle. Den gennemsnitlige koncentration i kvæggylle er højere end i økologisk kvæggylle, dog ikke signifikant.

Det markant højere indhold af kobber i svinefoder, skyldes tilsætning af kobber til foderet. Kobber virker som væksthjælper. Der er ingen gylleprøver, hvor grænseværdien for kobber i slam på $1.000 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$ overskrides.

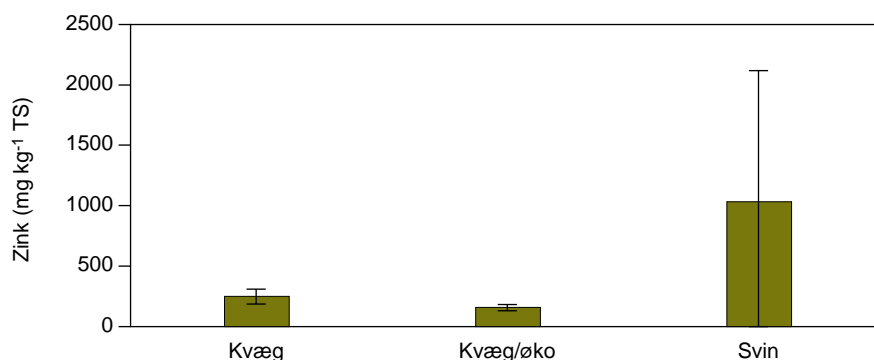
Figur 8 Nikkel; gennemsnitlig koncentration og standardafvigelse (mg kg^{-1} tørstof) for de tre typer af gylleprøver.



Nikkel blev fundet i alle gylleprøver. Såvel den højeste koncentration på $30 \text{ mg Ni kg}^{-1} \text{ TS}$ som den mindste på $2,1 \text{ mg Ni kg}^{-1} \text{ TS}$ blev fundet i kvæggylle. Middelværdien for kvæggylle var $6,3 \pm 7,2 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$; for økologisk kvæggylle $2,9 \pm 1,2 \text{ mg Ni kg}^{-1} \text{ TS}$ og for svinegylle $10,2$

$\pm 2,5 \text{ mg Ni kg}^{-1} \text{ TS}$. Det er en enkelt prøve fra kvæggylle, der indeholder $30 \text{ mg Ni kg}^{-1} \text{ TS}$. Gennemsnitskoncentrationen for kvæggylle uden denne ene prøve er $4,8 \pm 3,8 \text{ mg Ni kg}^{-1} \text{ TS}$. Generelt er nikkelkoncentrationen noget højere i svinegylle end i kvæggylle. Det skyldes, at tilsætningsstoffer såsom selen, jern og mangan i svinefoder ikke er fuldstændig rene, men forurenede med nikkel, selvom dette ikke fremgår af deklARATIONERNE for foderet. Koncentrationen i svinegylle var signifikant højere end i begge kvæggylletyper. Den nævnte ene prøve fra kvæggylle på $30 \text{ mg Ni kg}^{-1} \text{ TS}$ ligger på grænseværdien for nikkel i slam ($30 \text{ mg Ni kg}^{-1} \text{ TS}$).

Figur 9 Zink; gennemsnitlig koncentration og standardafvigelse (mg kg^{-1} tørstof) for de tre typer af gylleprøver.



Zink blev fundet i alle prøver. Største værdi på $4300 \text{ mg Zn kg}^{-1} \text{ TS}$ blev fundet i svinegylle og laveste værdi på $83 \text{ mg Zn kg}^{-1} \text{ TS}$ blev fundet i økologisk gylle. Middelværdien for kvæggylle var $231,8 \pm 63,1 \text{ mg Zn kg}^{-1} \text{ TS}$; for økologisk kvæggylle $140,4 \pm 26,9 \text{ mg Zn kg}^{-1} \text{ TS}$ og for svinegylle var den $1016,7 \pm 1085,81 \text{ mg Zn kg}^{-1} \text{ TS}$. Koncentrationen af zink var signifikant højere i kvæggylle end i økologisk kvæggylle. Det høje gennemsnit for koncentrationen i svinegylle skyldes 2 prøver på henholdsvis 3500 og $4300 \text{ mg Zn kg}^{-1} \text{ TS}$. Der er således én prøve af svinegylle, der overskrider grænseværdien for zink i slam på $4000 \text{ mg Zn kg}^{-1} \text{ TS}$. Svinefoder indeholder generelt væsentlig mere zink end kvæggylle, da stoffet tilsættes foderet som væksthjælper.

Indholdet af metaller i gylle og slam

Cadmium, kobber, nikkel og zink er alle toksiske for miljøet. Aluminium betragtes ikke som giftigt ved $\text{pH} > 5$, hvilket landbrugsjorden som regel ligger over.

I Bekendtgørelsen om tilsyn med spildevandsslamm m.m. til jordbrugsformål er opsat grænseværdier for de enkelte toksiske metaller. Viser et analyseresultat, at grænseværdien er overskredet med mere end 50 %, må produktet ikke udbringes på landbrugsjord. Er analyseresultatet overskredet med indtil 50 % af grænseværdien, er det tilladt at udtage endnu en prøve, der bliver bestemmende for, om produktet må udbringes. I nærværende undersøgelse blev grænseværdien for cadmium overskredet i én prøve. I én prøve lå koncentrationen af nikkel på grænseværdien og herudover blev grænseværdien for zink overskredet i én prøve. De øvrige prøver var alle lavere end bekendtgørelsens grænseværdier (tabel 2).

Tabel 2 Sammenligning af målte maksimumkoncentrationer af metaller i gylle fra nærværende undersøgelse og bekendtgørelsens grænseværdier (Fødevareministeriet, 2000).

Metal	Målt maksimum-konc. (mg kg ⁻¹ TS)	Bekendtgørelsens grænse- værdi (mg kg ⁻¹ TS)
Aluminium	1800	-
Cadmium	1	0,8
Kobber	510	1000
Nikkel	30	30
Zink	4300	4000

Miljøfremmede stoffer

Phenol-forbindelser

Nonylphenol (NP) blev fundet i to prøver (tabel 3). I kvæggylle indeholdt én prøve nonylphenol i en koncentration på $1,6 \text{ mg kg}^{-1}$ TS og i svinegylle indeholdt én prøve en koncentration på $1,7 \text{ mg kg}^{-1}$ TS. Afskæringsværdien for NPE (Nonyl-phenol-ethoxylater) i slam er 10 mg kg^{-1} TS. Der er således ingen af prøverne, der overskrider grænseværdien.

Tabel 3 Fundprocent af phenol-forbindelser fordelt på de tre gylletyper. Tal i parentes angiver antallet af prøver med fund.

Phenol-forbindelser	Kvæggylle-fund %	Kvæggylle-øko-fund %	Svinegylle-fund %
Nonylphenol	6 (1)	0	6 (1)
Nonylphenol-polyethoxylat	24 (4)	50 (4)	6 (1)

Nonylphenol og nonylphenolethoxylater findes i en række produkter bl.a.: rengøringsmidler, pesticider, maling/lak, overfladeaktive stoffer, isoleringsmateriale, hærdere, køle/smøremidler og byggematerialer.

Nonylphenoler har østrogenlignende egenskaber og er desuden stærkt toksiske overfor vandlevende organismer. Den miljømæssige skæbne af NP er tæt knyttet til stoffets opløselighed. Da opløselighedsprocesser for NP har vist sig at være relativt langsomme, er der grund til at forvente en binding i jorden og kun i mindre grad en udvaskning til vandmiljøet. (Ministry of Environment and Energy, 2001). Det kan dog ikke udelukkes, at faciliteret transport (transport med partikler) kan bringe NP fra overfladejord til vandførende lag eller via dræn til vandløb.

NPs tilstedeværelse i vandmiljøet kombineret med stoffernes østrogenlignende egenskaber har tidligere været inde i overvejelserne omkring mulige årsager til de feminiserings fænomener man i flere tilfælde har konstateret hos hanfisk i vandløb. Ifølge Miljøstyrelsen, 2002, menes hovedårsagen til disse feminiserings fænomener dog at være udledninger af naturlige østrogen til vandmiljøet. I hvor høj grad naturlige østrogen i gyllen bidrager til disse fænomener, i forhold til østrogen udledt med rensed spildevand, er ikke undersøgt.

Nonylphenol-polyethoxylat fandtes hyppigere i kvæggylle og økologisk kvæggylle end i svinegylle (tabel 3). Stoffet blev fundet i 3 prøver af kvæggylle med en gennemsnitlig koncentration på $1,08 \pm 0,43 \text{ mg kg}^{-1}$ TS. I økologisk kvæggylle blev det fundet i 4 prøver med en gennemsnitskoncentration på $1,24 \pm 0,35 \text{ mg kg}^{-1}$ TS og én prøve af svinegylle havde en koncentration på $0,65 \text{ mg kg}^{-1}$ TS.

Stoffet er et nonionisk tensid, der anvendes i vaskemidler. Det er tænkeligt, at den højere fundprocent i kvæggylle og økologisk kvæg-

gylle skyldes den daglige rengøring af malkeudstyr og af dyrene i forbindelse med malkningen. Der er dog ikke oplysninger i nærværende undersøgelse der peger på, at disse vaskemidler med nonioniske tensider i særlig grad anvendes på kvægejendomme og ikke på svineejendomme. Der er ingen afskæringsværdi for nonylphenol-polyethoxylat.

Nonylphenol-polyethoxylater nedbrydes hurtigt til mono- og diethoxylater, som siden nedbrydes til NP ved en langsommere proces.

I nærværende undersøgelse er detektionsgrænsen for NP og NPE henholdsvis $1,0 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$ og $0,5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$. Det vil sige, at forventningen om, at finde mere NP end NPE (jvf. nedbrydningsvejen), ikke lader sig afdække af analysetekniske årsager. Endelig kan de anaerobe forhold i gylletanken muligvis nedsætte hastigheden, hvormed NPE omdannes til NP.

PAH-forbindelser

To PAH-forbindelser (Phenathren og Dimethylnaphtalen) blev fundet i mere end 91 % af samtlige prøver. Dimethylnaphthalener fandtes i 25 % af samtlige prøver. Fem PAH-forbindelser (Naphthalen, Flouren, Flouranthen, Pyren og 2-methylnaphthalen) fandtes i mere end 30 % af samtlige prøver. Fem forbindelser (Acenaphylen, Acenaphthen, Anthracen, Benzo(a)anthracen og Crysen/Triphenylen) fandtes i mere end 5 % af prøverne, mens fem forbindelser (Benzofluoranthener(b,j,k), Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Dibenz(a,h)anthracen og Benzo(g,h,i)perylen) ikke blev fundet over detektionsgrænsen ($0,01\text{-}0,02 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$) i nogen af gylletyperne (tabel 12). Fundprocenterne fordelt på gylletyper ses i tabel 4. Fundprocenten for de 19 analyserede stoffer var generelt højest i økologisk kvæggylle.

Middelværdien for koncentrationen af de 19 PAH-forbindelser i samtlige prøver var i nærværende undersøgelse $0,096 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$. Middelværdien for koncentrationen af de 9 PAH-forbindelser, der indgår i sum-PAH, var $0,08 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$, hvilket er på niveau med de $0,10 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$, der blev fundet i miljøprojektet (Hansen & Rasmussen, 1999).

Begrebet sum-PAH anvendes både i forbindelse med afskæringsværdien for slam og i forbindelse med de økotoksikologiske jordkvalitetskriterier. For slam er det fastlagt, at afskæringsværdien beregnes på grundlag af summen af følgende 9 forbindelser: acenaphthylen, acenaphthen, flouren, phenathren, flouranthen, pyren benzo()pyren, indeno(1,2,3-cd)pyren og benzo(g,h,i)perylen. Hvilke PAH-forbindelser, der bør indgå i sum-PAH for økotoksikologiske jordkvalitetskriterier er endnu ikke fastlagt.

PAH-forbindelser stammer dels fra ufuldstændig forbrænding ved afbrænding af fossilt brændstof (pyrogen oprindelse) og dels fra spild af olieforbindelser (petrogen oprindelse).

Tabel 4 Fundprocent af PAH-forbindelser fordelt på de tre gylletyper.

PAH-forbindelser	Kvæggylle fund %	Kvæggylle-øko fund %	Svinegylle fund %
Naphthalen	24	50	28
Acenaphthylen	0	25	6
Acenaphthen	12	0	0
Fluoren	18	38	39
Phenanthren	88	100	89
Anthracen	6	13	0
Fluoranthren	29	75	17
Pyren	29	75	11
Benzo(a)anthracen	0	25	0
Chrysen/Triphenylen	0	50	0
Benzofluoranthener(b,j,k)	0	0	0
Benzo(a)pyren	0	0	0
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0	0	0
Dibenzo(a,h)anthracen	0	0	0
Benzo(g,h,i)perylen	0	0	0
1-methylnaphthalen	18	25	33
2-methylnaphthalen	18	38	56
Dimethylnaphthalener, Σ	94	100	94
Trimethylnaphthalener, Σ	35	63	44

I nærværende undersøgelse forekommer flest PAH-forbindelser af petrogen oprindelse. Det er derfor sandsynligt, at kilden til PAH i gyllen overvejende er spild fra olieforbindelser f.eks. brændstof og smøreolier m.m. Olie tilført gylle i små mængder har en skumhæmmende virkning i gyllen, når denne pumpes fra gylletank til gyllevogn. Der er dog ikke noget i materialet i nærværende undersøgelse, der dokumenterer, at olie er tilført gyllen og anvendt til dette formål. Der er heller ikke information, der kan begrunde, hvorfor fundprocenten generelt er større og koncentrationen af PAH er højere i økologisk kvæggylle.

I følge bekendtgørelsen (Fødevareministeriet, 2000) er afskæringsværdien for sum-PAH- (9 PAH-forbindelser) 3,0 mg kg⁻¹ TS. Gennemsnitskoncentrationen af sum-PAH for kvæggylle var 0,17 mg kg⁻¹ TS. Den tilsvarende koncentration for økologisk kvæggylle og svinegylle var hhv. 0,04 mg kg⁻¹ TS og 0,08 mg kg⁻¹ TS. Således er afskæringsværdien (bilag IV) ikke overskrædet. Gennemsnitskoncentrationen for økologisk kvæggylle, når alle 19 PAH-forbindelser indregnes, var 1,58 mg kg⁻¹ TS. Værdierne for kvæg- og svinegylle var henholdsvis 0,88 og 0,36 mg kg⁻¹ TS.

For "sum-PAH" findes et økotoksikologisk jordkvalitetskriterie på 1,0 mg kg⁻¹ jord. Ved beregning af sum-PAH for økologisk kvæggylle (i denne beregning indgår alle målte værdier over detektionsgrænsen), udbragt med 140kg N ha⁻¹, fås en værdi på 1,1•10⁻³ mg kg⁻¹ jord. Landbrugsjord, der tilføres økologisk kvæggylle, overskrider dermed ikke det økologiske jordkvalitetskriterie.

Blødgørere

Tabel 5 viser fundprocenter for de to blødgørere (phthalater), der blev analyseret for i gylleprøverne. Den gennemsnitlige koncentration af Di-n-butylphthalat (DBP) i alle prøver var $1,05 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$. I miljøprojektet (Hansen & Rasmussen, 1999) fandt man en gennemsnitlig koncentration af DBP på $0,20 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$ i gylle. For Diethylhexylphthalat (DEHP) viste samme miljøprojekt en gennemsnitlig koncentration på $0,68 \text{ mg DEHP kg}^{-1} \text{ TS}$ mod $2,43 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$ i nærværende undersøgelse. Samtlige prøvers indhold af DEHP er dog betydeligt lavere end afskæringsværdien for slam på $50 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$ (Miljøstyrelsen, 2000b).

Tabel 5 Fundprocent af blødgørere fordelt på de tre gylletyper.

Blødgørere	Kvæggylle-fund %	Kvæggylle-øko fund %	Svinegylle-fund %
Di-n-butylphthalat (DBP)	6	13	0
Diethylhexylphthalat (DEHP)	24	25	17

Phthalater anvendes som blødgørere i polymerer f.eks PVC, maling, trykfarve, lim, kit og fugemasse og frigøres med tiden fra disse produkter. Stofferne har ikke som nonylphenol tendens til at binde sig til jordpartikler og immobiliseres i jorden. Høj opløselighed i vand gør phthalater til forbindelser, som kræver ekstra bevågenhed, da de udvaskes til vandmiljøet (Ministry of Environment and Energy, 2001). Phthalater er påvist at have svage østrogenlignende egenskaber. DEHP er reproduktionsskadelig og kræftfremkaldende og forventes udfaset. DBP er ligeledes reproduktionsskadelig. Phthalater har en moderat til høj akut giftighed overfor vandlevende organismer.

Detergenter

LAS (Lineære alkylbenzensulfonater) er fundet i mere end 65 % af samtlige prøverne. Den gennemsnitlige koncentration i kvæggylle, økologisk gylle og svinegylle var henholdsvis: $15,5 \pm 10,4 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$; $20,3 \pm 9,8 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$ og $15,6 \pm 9 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$. Den gennemsnitlige koncentration var $16,5 \pm 9,4 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$ i samtlige prøver. I miljøprojektet (Hansen & Rasmussen, 1999) fandtes et noget højere gennemsnit af LAS i gylle, nemlig $40,9 \pm 27,8 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$. I følge bekendtgørelsen er den nugældende afskæringsværdi $1.300 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$ (Fødevarerministeriet, 2000). Koncentrationsniveauerne i gylle ligger dermed langt under afskæringsværdien og kan ikke forventes at være et problem i forhold til vandmiljøet.

Det var forventet, at fundprocenten for LAS ville være høj, eftersom stoffet anvendes som detergent i en lang række rengøringsmidler. LAS indgår endvidere som spredemiddel i visse pesticider.

Tabel 6 Fundprocent af LAS fordelt på de tre gylletyper.

Parameter	Kvæggylle fund%	Kvæggylle-øko fund%	Svinegylle fund%
LAS	65	100	94

Alkohol-polyethoxylater blev fundet i to prøver af kvæggylle. Den gennemsnitlige koncentration var $26,5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS} \pm 12,0$. Alkohol-polyethoxylater er nonioniske tensider, som findes i forskellige rengøringsmidler. Der findes ingen afskæringsværdier for stoffet.

Tabel 7 Fundprocent af andre alkohol-polyethoxylater fordelt på de tre gylletyper.

Parameter	Kvæggylle-fund%	Kvæggylle-øko fund%	Svinegylle-fund%
Alkohol-polyethoxylater	12	0	0

Antibiotika

Blandt samtlige prøver i undersøgelsen havde 67 % et indhold af antibiotika (tabel 8). 58 % af de ejendomme, der deltog i undersøgelsen, har et registreret forbrug af antibiotika i databasen for statistik over forbrug af veterinær medicin (VETSTAT) hos Danmarks Veterinærinstitut. I 81 % af gylleprøverne fra disse ejendomme blev der genfundet antibiotika.

Tabel 8 Antal ejendomme med et registreret medicinforbrug hos VET-STAT med henholdsvis genfindning og ingen genfindning af antibiotika i gyllen; antal ejendomme uden et registreret medicinforbrug hos VET-STAT med henholdsvis fund og ingen fund af antibiotika i gyllen samt antal ejendomme uden oplysninger om medicinforbrug med og uden fund af antibiotika i gyllen

	Registreret ejendom; anvendt antibiotika	Registeret ejendom; ej anvendt antibiotika	Ingen registrering af antibiotikaforbrug
Fundet/genfundet antibiotika i prøve	21	8	1
Ej fundet antibiotika i prøve	5	9	1

To typer antibiotika (Sulfadiazin og Sulfadimidin) fandtes i 24 % af samtlige prøver. To typer (Sulfatroxazol og Tiamulin) fandtes i henholdsvis 18 % og 22 % af prøverne. Sulfadoxin fandtes i 9 % og Tylosin i 7 % af samtlige prøver. Sulfamethoxazol og Trimehoprim blev ikke fundet i prøverne.

Tabel 9 viser blandt andet de højeste koncentrationer fundet i gylleprøverne. Der findes ikke økotoksikologiske jordkvalitetskriterier for antibiotika. Der kan beregnes en PEC (Predicted Environmental Concentration) for de respektive antibiotika. I en undersøgelse af veterinære produkters miljøbelastning (Miljøprojekt 659) beregnes PEC for Tylosin til maksimum $9,47 \text{ mg kg}^{-1}$ jord og for Sulfadiazin $7,10 \text{ mg kg}^{-1}$ jord, der bliver tilført gødning fra slagtekalve. PEC for Tylosin beregnes til maksimum $1,52 \text{ mg kg}^{-1}$ jord og Sulfadiazin beregnes til maksimum $9,52 \text{ mg kg}^{-1}$ jord for jord, der bliver tilført gødning fra slagtesvin. Alle værdier er høje sammenlignet med de fundne koncentrationer i gylle i nærværende undersøgelse. Årsagen hertil er, at der ved beregningen af den teoretiske PEC forudsættes, at antibiotika gives til

Tabel 9 Antal prøver, antal positive fund, fundprocent, koncentrationen (max. og median) i mg kg⁻¹ TS samt detektionsgrænser for analyser af otte typer af antibiotika.

Antibiotika	Antal prøver			Indhold, mg kg ⁻¹ tørstof		
	Total	Positive fund	Procent af total	Højeste	Median	Detektionsgrænse
Sulfadiazin	45	11	24	2,8	0,19	0,04
Sulfadimidin	45	11	24	0,56	0,14	0,04
Sulfatroxazol	45	8	18	5,3	0,53	0,04
Sulfadoxin	45	4	9	0,073	0,052	0,04
Sulfamethoxazol	45	0	0	-	-	0,04
Trimethoprim	45	0	0	-	-	0,04
Tylosin	45	3	7	0,55	0,51	0,05
Tiamulin	45	10	22	0,69	0,15	0,03

alle dyr i besætningen og at der ingen omsætning sker, inden stofferne ender på marken. I bilag VI er der foretaget en beregning af PEC for de samme to stoffer med udgangspunkt i de aktuelle koncentrationer af stofferne fundet i gyllen i nærværende undersøgelse. De højeste værdier for sulfadiazin (svinegylle: 1,09 µg kg⁻¹ jord; kvæggylle: 0,38 µg kg⁻¹ jord) og for tylosin (svinegylle: 0,37 µg kg⁻¹ jord) er forventeligt betydeligt lavere end i ovennævnte miljøprojekt, da ikke alle dyr er medicineret og der er sket en omsætning af stofferne i dyrene og i gyllen, inden prøvens udtagning.

De fleste fund blev gjort i svinegylle (tabel 10). Generelt findes det største forbrug af antibiotika blandt svineejendommene i sobesætningerne, mens det største forbrug blandt kvægejendommene findes i malkekobesætningerne.

Tabel 10 Fundprocent af antibiotika fordelt på de tre gylletyper.

Antibiotika	Kvæggylle-fund %	Kvæggylle-øko fund %	Svinegylle-fund %
Sulfadiazin	24	13	33
Sulfadimidin	41	50	0
Sulfatroxazol	0	0	33
Sulfadoxin	0	0	22
Sulfamethoxazol	0	0	0
Trimethoprim	0	0	0
Tylosin	0	0	17
Tiamulin	0	0	50

Den gennemsnitlige koncentration i kvæggylle, økologisk kvæggylle og svinegylle var henholdsvis 0,18 ± 0,17 mg kg⁻¹ TS, 0,15 ± 0,12 mg kg⁻¹ TS og 0,85 ± 1,44 mg kg⁻¹ TS. I nærværende undersøgelse er de største koncentrationer fundet i svinegylle.

I nærværende undersøgelse har det været forsøgt, at afdække i hvor høj grad anvendte typer af antibiotika kunne genfindes i gyllen. Nedenstående tabel viser, at det, indtil videre, kun i ringe grad er muligt at dokumentere genfindingsprocenten af de antibiotikatyper, der anvendes i de største mængder. Der har således, af analysetekniske

grunde, kun kunnet analyseres for stoffer, hvis anvendelse udgør mindre end 30 % af det registrerede forbrug i 2001, se tabel 11 (VET-STAT, 2001). For at kunne vurdere risikoen for resistensopbygning i miljøet, er det vigtigt, at det bliver muligt at kunne analysere specielt for tetracycliner, men også penicilliner og aminoglycosider.

Tabel 11 Forbrug af antibiotika til veterinær anvendelse i 2001 sammenholdt med undersøgelsens analyser af antibiotika.

Antibiotika	Forbrug i tons; DK 2001	Analyserede stoffer
Tetracycliner	27.135	* ikke analyseret
Penicilliner	25.430	* ikke analyseret
Aminoglycosider	11.966	* ikke analyseret
Makrolider	10.593	tylosin, tiamulin
Sulfa-TMP	8.391	sulfadiazin, sulfadimidin, sulfatroxazol, sulfadoxin, sulfamethoxazol
Andre typer	8.175	Trimethoprim

* Ingen tilgængelig analysemetode for de pågældende stoffer i gylle på undersøgelsestidspunktet.

Der kan være flere grunde til, at der ikke genfindes antibiotika i gylle fra samtlige ejendomme med et registreret antibiotikaforbrug. Er der tale om en lille mængde antibiotika, kan den være omsat i gylletanken, selvom der hersker anaerobe forhold i tanken. Handel med gylle mellem ejendomme kan eventuelt betyde uoverensstemmelse mellem registreret tildelt antibiotika og genfundet antibiotika. I spørgeskemaet til landmændene indgik ikke oplysninger om handel med gylle. Manglende registrering af besætningsnummer i det Centrale Husdyrregister (CHR) eller uregelmæssigheder i indberetning fra dyrlæger og apoteker til VETSTAT kan endelig også give anledning til manglende mulig sammenhæng mellem medicinforbrug på ejendommen og genfindning af medicin i gyllen via ejendommens CHR-nummer.

Der findes hverken grænseværdier, afskæringsværdier eller økotoxikologiske kvalitetskriterier for antibiotika.

Økotoxikologiske jordkvalitetskriterier

Miljøstyrelsen har fastsat økotoxikologiske jordkvalitetskriterier for en lang række miljøfremmede stoffer (Scott-Fordsmann m.fl., 1995; Jensen m.fl., 1997). Disse er et udtryk for, hvilke jordkoncentrationer, der, med den nuværende viden, ikke forventes at give effekter på organismer. Fastsættelse af et økotoxikologisk jordkvalitetskriterium for et givet stof omfatter laboratorieforsøg, hvor det miljøfremmede stofs effekter på forskellige organismer undersøges, efterfulgt af en fastlæggelse af et forventet acceptabelt effektniveau for det mest følsomme økosystem. Økotoxikologiske jordkvalitetskriterier kan (men skal ikke) anvendes i vurdering af en jords kvalitet (Miljøstyrelsen, 1998)

For at kunne vurdere, om udspreddning af gylle kan medføre for høje jordkoncentrationer af miljøfremmede stoffer, kan harmonikravene for husdyrgødning anvendes. I 2001 måtte der maksimalt udspreddes økologisk kvæggylle, svine- og kvæggylle svarende til henholdsvis 140 kg N ha⁻¹, 170 kg N ha⁻¹ og 210 kg N ha⁻¹.

Efter et års udspredning af gylle i en mængde svarende til harmonikravene vil de økotoxikologiske jordkvalitetskriterier ikke være overskredet for nogen af de analyserede stoffer – det antages, at pløjedybden er 20 cm med en densitet på 1,5 kg jord/liter. Fortsættes der i flere år med udspredning af gylle i en mængde svarende til de nuværende harmonikrav, viser en konservativ beregning (ingen nedbrydning, omsætning eller tab), at de økotoxikologiske jordkvalitetskriterier vil være overskredet for nonylphenol i løbet af 3 – 5 år afhængig af om der udsprede svine-, kvæg- eller økologisk kvæggylle. For de øvrige analyserede stoffer vil de kendte økotoxikologiske jordkvalitetskriterier tidligst være overskredet efter mere end 50 års udspredning af gylle (bilag V).

Med hensyn til udvaskning af miljøfremmede stoffer fra jorden til vandmiljøet er det muligt, at nonylphenoler og PAH-forbindelser kan transporteres i partikelbundet form ligesom, det er sandsynligt, at phtalater kan udvaskes til vandmiljøet.

Generel lav opløselighed af de stofgrupper, der udgør den største økotoxikologiske risiko sammenholdt med relativt lave koncentrationer, peger på en begrænset risiko for, at vandmiljøet forurenes med miljøskadelige stoffer fra gyllen. Det forudsætter dog at gyllen opblandes jævnt i jordmatricen og at der ikke overgødes på den enkelte mark. Hvis der umiddelbart efter gylleudbringning sker en overfladisk afstrømning til vandmiljøet, vil gyllen kunne være en væsentlig bidragsyder til forureningen af vandløb med miljøskadelige stoffer. En kvantificering af bidraget vil kræve undersøgelser af stoftransporten af de pågældende stoffer i dræn og vandløb i landområder hvor udbringningsmængder og typer af gylle året forinden er kendt.

Konklusion

Formålet med undersøgelsen var at få overblik over forekomst og koncentrationsniveau af en række tungmetaller og miljøfremmede stoffer i gylle. I undersøgelsen blev 45 gylleprøver analyseret for 5 tungmetaller og 33 miljøfremmede stoffer heraf 8 antibiotika. Undersøgelsesmateriale bestod af 17 kvæggylle-prøver, 8 økologiske kvæggylle-prøver, 18 svinegylle-prøver og 2 gylleprøver fra blandede besætninger. Resultaterne fra de to blandede besætninger indgår ikke i de statistiske beregninger, men kan ses i bilag I.

Analyser

Analyseprogrammet blev sammensat på grundlag af Miljøstyrelsens forslag til analyseprogram for husdyrgødning i NOVA 2003 (Miljøstyrelsen, 2000a) samt på grundlag af et forprojekt fra 2001 (Fyns Amt, 2002), hvor 29 gylleprøver blev analyseret for 54 forskellige miljøfremmede stoffer.

Analyseprogrammet i nærværende undersøgelse omfatter således følgende stofgrupper: tungmetaller, phenol-forbindelser, PAH-forbindelser, phthalater (blødgørere), LAS og andre detergentter samt antibiotika. Endvidere blev der analyseret for tørstofindhold, glødetab samt indholdet af totalkvælstof og totalfosfor.

Stoffernes oprindelse

Fund af tungmetaller og miljøfremmede stoffer i gylle kan blandt andet stamme fra stoffer anvendt i stalde som rengørings- og desinfektionsmidler, skadedyrsbekæmpelse samt spild af olie og diesel. En anden kilde til miljøfremmede stoffers forekomst i gylle er frigørelse af stoffer ved vask af overflader og inventar i stalde. Andre mulige kilder er vask af sprøjteredskaber eller bortskaffelse af pesticidrester. Desuden kan dyrene udskille miljøfremmede stoffer, der har været i foderet - enten fordi foderet er forurenet med eller direkte tilsat miljøfremmede stoffer. Anvendelse af medicin eller medicineret foder kan således også medføre fund af miljøfremmede stoffer i gylle. Desuden kan visse stoffer via atmosfærisk deposition på afgrøderne ende i gyllen.

Resultaterne

Resultaterne af analyseprogrammet er resumeret i tabel 12. Tungmetaller blev fundet i alle prøver. Nonylphenoler blev fundet i 5 % af prøverne, mens nonylphenol-polyethoxylater blev fundet i 20 % af prøverne. Alkohol-polyethoxylater fundet i 5 % af prøverne. LAS blev fundet i 84 % af prøverne. 67 % af prøverne indeholdt antibiotika. Seks af de undersøgte antibiotika blev fundet, heraf to i 24 % af prøverne. De hyppigst anvendte antibiotika, specielt tetracyclin, men også penicillin og aminoglycosid blev ikke analyseret af analyse tekniske årsager. PAH-forbindelser blev fundet i alle prøver. To af de 19 undersøgte PAH-forbindelser blev fundet i mere end 91 % af prøverne. Fem PAH-forbindelser fandtes i mere end 30 % af prøverne. Én blev fundet i 25 %, fem blev fundet i mere end 5 % af prøverne, mens 5 PAH-forbindelser ikke blev fundet. Blødgørerne blev fundet i hhv. 5 % (DBP) og 20 % (DEHP) af prøverne.

Tungmetaller

Der fandtes signifikante forskelle i koncentrationsniveauet for metallerne kobber, nikkel og zink mellem de tre gylletyper (tabel 13). Svinegylle adskilte sig mest, hvilket skyldes brugen af zink og kobber som vækstfremmere i svinefoderet. Den relative høje forekomst af nikkel i svinegylle skyldes formodentlig, at tilsætningsstofferne, zink og kobber er forurenede med nikkel. Der var tendens til lavere koncentration af metaller i økologisk kvæggylle i forhold til kvæggylle.

I Bekendtgørelsen om slam til jordbrugsformål (Fødevareministeriet, 2000) er der opsat grænseværdier for tungmetaller. I nærværende undersøgelse indeholder to af gylleprøverne cadmium og zink i koncentrationer, der ligger over grænseværdierne for tungmetaller i slam, mens én prøve ligger på grænseværdien for nikkel. Hvis slam overskrider grænseværdien med indtil 50 % af grænseværdien, kan det anvendes til jordbrugsformål, såfremt en yderligere analyse af samme prøve ikke overskrider grænseværdien. Udtages der ikke en yderligere analyse, kan slammet ikke anvendes til jordbrugsformål. Ingen af de nævnte gylleprøver overskred grænseværdien med mere end 50 %. Nærværende undersøgelse er ikke tilrettelagt med henblik på at dokumentere, om grænseværdierne er overholdt ved flere på hinanden følgende analyser fra samme gylletank.

Miljøfremmede stoffer

For de miljøfremmede stoffers vedkommende gælder det, at de målte nonylphenolkoncentrationer i enkelte tilfælde ligger tæt på afskæringsværdien for slam. Stofgrupperne, DEHP, LAS og PAH'er, ligger derimod langt under afskæringsværdien for slam. Der er risiko for, at økotoksikologiske jordkvalitetskriterier (Scott-Fordsmand m.fl., 1995; Jensen m.fl., 1997) overskrides for nonylphenol inden for en kortere tidshorisont, hvis der årligt udsprede gylle i en mængde svarende til de nuværende harmonikrav. Således viser en beregning, at de økotoksikologiske jordkvalitetskriterier i værste tilfælde vil være overskredet for nonylphenol i løbet af ca. 5 år afhængig af, om der udsprede svine-, kvæg- eller økologisk kvæggylle. For de øvrige analyserede miljøfremmede stoffer vil de kendte økotoksikologiske jordkvalitetskriterier tidligst være overskredet efter mere end 50 års udspredding af gylle. Økotoksikologiske jordkvalitetskriterier kan (men skal ikke) anvendes som grundlag for vurdering af jordkvalitet.

Nonylphenoler er uønskede stoffer i miljøet på grund af deres hormonlignende egenskaber. Idet der i gyllen er fundet koncentrationer af nonylphenoler nær afskæringsværdien for slam, og idet gylle anvendes i væsentlig større omfang end slam, må det anbefales at landbruget og myndigheder er opmærksomme på problemet.

Antibiotika

Der fandtes antibiotika i 67 % af gyllepøverne. Der fandtes flest typer af antibiotika i svinegylle. Prøverne er kun analyseret for 8 typer af antibiotika. Disse 8 typer dækker mindre end 30 % af forbruget af veterinær antibiotika i Danmark. De mest anvendte typer af antibiotika er ikke analyseret på grund af manglende analysemetoder. Der findes kun begrænset viden om risikoen for resistensopbygning i miljøet med hensyn til antibiotika. Der er endvidere ikke opstillet jordkvalitetskriterier for antibiotika og det er derfor ikke muligt at vurdere de økotoksikologiske effekter af antibiotikaanvendelsen. Ud fra koncentrationen af antibiotika i gyllen er PEC (Predicted En-

vironmental Concentration) i den øverste del af jorden beregnet. Det kan anbefales, at antibiotika sættes på "listen over stoffer til nærmere vurdering eller screening" i NOVANA-programmet.

Vandmiljøet

Der er begrænset viden om effekten af de miljøskadelige stoffer i gyllen på det omgivende vandmiljø. Selvom visse af stofferne generelt har en lav opløselighed og er fundet i relativt lave koncentrationer (i forhold til de økologiske jordkvalitetskriterier), er det vanskeligt at vurdere risikoen for tab til vandmiljøet. Sammenlignet med spildevandsslam udbringes gyllen på et langt større areal og i langt større mængder. Stofferne kan udledes til vandmiljøet med overfladisk afstrømning og via dræn fra markerne. En kvantificering af bidraget vil kræve undersøgelser af stoftransporten af de pågældende stoffer i dræn og vandløb i landområder hvor udbringningsmængder og typer af gylle året forinden er kendt.

Tabel 12 Fundprocent af alle analyserede stoffer i samtlige prøver.

Stof	%	Stof	%
Tungmetaller	100	PAH-forbindelser	100
Aluminium (Al)	100	Naphthalen	30
Cadmium (Cd)	100	Acenaphthylen	7
Kobber (Cu)	100	Acenaphthen	7
Nikkel (Ni)	100	Fluoren	30
Zink (Zn)	100	Phenanthren	91
Phenoler	24	Anthracen	5
Nonylphenoler	5	Fluoranthen	32
Nonylphenol-polyethoxylat	20	Pyren	30
Detergenter	84	Benzo(a)anthracen	5
Alkohol-polyethoxylater	5	Chrysen/Triphenylen	9
LAS	84	Benzofluoranthener(b+j+k)	0
Antibiotika	67	Benzo(a)pyren	0
Sulfadiazin	24	Indeno (1,2,3-cd)perylene	0
Sulfadimidin	24	Dibenzo(a,h)anthracen	0
Sulfatroxazol	18	Benzo(g,h,i)perylene	0
Sulfadoxin	9	1-methylnaphthalen	25
Sulfamethoxazol	0	2-methylnaphthalen	36
Trimethoprim	0	Dimethylnaphthalener, sum	95
Tylosin	7	Trimethylnaphthalener, sum	45
Tiamulin	22	Blødgørere	22
		Di-n-butylphthalat (DBP)	5
		Diethylhexylphthalat (DEHP)	20

Tabel 13 Gennemsnitlige koncentrationer (mg/kg TS) i de tre gylletyper fordelt på stofgrupper

Stofgruppe	Kvæggylle	Økologisk kvæggylle	Svinegylle
Aluminium	664,71 ± 380,71	657,50 ± 319,63	330,83 ± 182,94
Cadmium	0,37 ± 0,21	0,26 ± 0,13	0,37 ± 0,14
Kobber	64,24 ± 58,42	35,13 ± 10,74	263,33 ± 108,63
Nikkel	6,31 ± 7,15	2,93 ± 1,17	10,22 ± 2,49
Zink	231,76 ± 63,07	140,38 ± 26,85	1016,67 ± 1085,81
PAH-forbindelser (9)	0,05 ± 0,09	0,35 ± 0,61	0,04 ± 0,04
PAH-forbindelser (19)	0,88 ± 1,18	1,58 ± 1,26	0,36 ± 0,39
Antibiotika	0,12 ± 0,16	0,093 ± 0,12	1,32 ± 0,188
LAS	15,57 ± 10,44	20,25 ± 9,78	15,64 ± 8,95
Alkohol-polyethoxylat	26,50 ± 12,02	-	-
Nonylphenol	1,06 ± 0,0	-	1,7 ± 0,0
Nonylphenol-polyethoxylat	1,08 ± 0,43	1,24 ± 0,35	0,65 ± 0,0
DBP	1,30 ± 0,0	0,80 ± 0,0	-
DEHP	2,50 ± 1,71	2,95 ± 0,78	2,00 ± 0,53

Referencer

DVI, 2001. Danmarks Veterinærinstituts online information om forbrug af veterinær medicin.

Fyns Amt, Natur- og Vandmiljøafdelingen, 2002. Miljøfremmede stoffer i flydende husdyrgødning.

Fødevarerministeriet (2000). Bekendtgørelse nr. 56 af 24. januar 2000 om tilsyn med spildevandsslam m.m. til jordbrugsformål.

Hansen, L.S. & J.O. Rasmussen (1999). Miljøfremmede stoffer i husdyrgødning. Miljøprojekt nr. 485. Miljøstyrelsen, Miljø- og Energiministeriet.

Jensen, J., H.L. Kristensen & J.J. Scott-Fordsmand (1997). Økotoksikologiske jordkvalitetskriterier. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen. Nr. 82. Miljøstyrelsen, Miljø- og Energiministeriet.

Kristensen, P, J. Tørsløv, L. Samsøe-Petersen & J.O. Rasmussen (1996). Anvendelse af affaldsprodukter til jordbrugsformål. Miljøprojekt nr. 328. Miljøstyrelsen, Miljø- og Energiministeriet.

Miljøprojekt 659, 2002. Environmental Assessment of Veterinary Products in Denmark. Danish Environmental Protection Agency.

Miljøstyrelsen (1998). Vejledning nr. 6 1998 om Oprydning på forurenede lokaliteter.

Miljøstyrelsen (2000a). NOVA 2003. Programbeskrivelse for det nationale program for overvågning af vandmiljøet i Danmark 1998-2003. Redegørelse nr. 1. Miljøstyrelsen, Miljø- og Energiministeriet.

Miljøstyrelsen (2000b). Bekendtgørelse om anvendelse af affaldsprodukter til jordbrugsformål. (Slambekendtgørelsen). Miljø- og Energiministeriet.

Miljøstyrelsen (2000c). Massestrømsanalyse for cadmium. Miljøprojekt nr. 557, 2000.

Miljøstyrelsen (2001). Spildevandsslam fra kommunale og private renseanlæg 1999. Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 3. Miljø- og Energiministeriet.

Miljøstyrelsen, 2002. Feminisation of fish. The effect of estrogenic compounds and their fate in sewage treatment plants and nature. Miljøprojekt 729, 2002.

Ministry of Environment and Energy, 2001. On the fate of Xenobiotics. NERI Technical Report no. 366.

Poulsen, H.D., C.F. Børsting, H.B. Rom & S.G. Sommer (2001). Kvælstof, fosfor og kalium i husdyrgødning – normtal 2000. DJF rapport Husdyrbrug nr. 36. Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri, Danmarks JordbrugsForskning.

Scott-Fordsmand, J.J., J. Jensen, M.B. Pedersen & P. Folker-Hansen (1995). Økotoxikologiske jordkvalitetskriterier. Udvalgte stoffer og stofgrupper. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen. Nr. 13. Miljøstyrelsen, Miljø- og Energiministeriet.

Kvæg øko										
Prøvemærke		5	19	20	27	35	38	39	47	
Tørstof	%	1,25	5,59	4,88	1,32	4,97	5,21	5,15	1,39	
Glødetab på tørstof	%	66	82	83	44	79	83	80	66	
Kvælstof, total	g kg ⁻¹ ts.	79	46	37	110	52	52	57	88	
Phosphor, total	g kg ⁻¹ ts.	14	7,5	7,7	6,5	8,4	7,1	8,2	18	
Aluminium (Al)	mg kg ⁻¹ ts.	640	590	1200	390	470	350	520	1100	
Cadmium (Cd)	mg kg ⁻¹ ts.	0,29	0,22	0,25	0,29	0,1	0,18	0,24	0,54	
Kobber (Cu)	mg kg ⁻¹ ts.	31	52	21	24	31	47	40	35	
Nikkel (Ni)	mg kg ⁻¹ ts.	4,1	3,3	3,3	2,2	1,5	2,1	2	4,9	
Zink (Zn)	mg kg ⁻¹ ts.	140	150	150	83	120	160	160	160	
Blødgørere										
Di-n-butylphthalat	mg kg ⁻¹ ts.	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,8	<0,5	<0,5	<0,5	
Diethylhexylphthalat (DEHP)	mg kg ⁻¹ ts.	2,4	<0,5	<1	<0,5	<0,5	<1	<0,5	3,5	
LAS	mg kg ⁻¹ ts.	15	21	26	13	11	39	11	26	
Nonylphenoler	mg kg ⁻¹ ts.	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	
Alkohol-polyethoxylat	mg kg ⁻¹ ts.	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
Nonylphenol-polyethoxylat	mg kg ⁻¹ ts.	<0,50	1,7	<0,50	0,97	<0,50	<0,50	1,3	0,97	
PAH- forbindelser										
Naphthalen	mg kg ⁻¹ ts.	0,02	<0,03	0,025	0,028	<0,020	<0,020	<0,020	0,047	
Acenaphthylen	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,015	<0,010	<0,010	0,012	
Acenaphthen	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	
Fluoren	mg kg ⁻¹ ts.	0,013	<0,010	<0,010	<0,010	0,064	<0,010	<0,010	0,052	
Phenanthren	mg kg ⁻¹ ts.	0,021	0,026	0,032	0,044	1,1	0,026	0,015	0,12	
Anthracen	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,031	<0,010	<0,010	<0,010	
Fluoranthren	mg kg ⁻¹ ts.	0,018	0,011	0,027	0,025	0,09	<0,010	<0,010	0,099	
Pyren	mg kg ⁻¹ ts.	0,018	0,01	0,027	0,023	0,47	<0,010	<0,010	0,083	
Benzo(a)anthracen	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,054	<0,010	<0,010	0,016	
Chrysen/Triphenylen	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	0,014	0,01	0,31	<0,010	<0,010	0,029	
Benzo(a)fluoranthener(b+j+k)	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,04	<0,04	<0,07		<0,010	<0,05	<0,1	
Benzo(a)pyren	mg kg ⁻¹ ts.	<0,05	<0,010	<0,02	<0,03		<0,010	<0,010	<0,1	
Indeno(1,2,3-cd)pyren	mg kg ⁻¹ ts.	<0,02	<0,010	<0,010	<0,02	<0,02	<0,010	<0,010	<0,02	
Dibenzo(a,h)anthracen	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	
Benzo(g,h,i)perylene	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,02	<0,010	<0,010	<0,010	
1-methylnaphthalen	mg kg ⁻¹ ts.	<0,020	<0,020	<0,020	0,031	<0,020	<0,020	<0,020	0,081	

Svin																				
Prøvemærke		3	4	9	10	11	12	13	14	15	21	22	23	28	36	37	41	42	43	
Tørstof	%	1,21	0,743	0,913	1,05	2,71	0,917	0,969	1,45	1,08	1,07	2,8	1,66	0,915	6,31	2,63	1,83	2,59	0,953	
Glødetab på tørstof	%	60	55	57	59	64	57	54	60	60	67	72	68	37	81	73	66	71	51	
Kvælstof, total	g kg ⁻¹ ts.	220	290	230	260	160	350	260	220	240	220	170	170	160	63	110	210	140	280	
Phosphor, total	g kg ⁻¹ ts.	13	19	22	15	15	47	26	16	21	15	25	11	11	12	15	17	22	18	
Aluminium (Al)	mg kg ⁻¹ ts.	95	150	250	230	240	760	340	370	240	130	430	250	120	550	500	260	580	460	
Cadmium (Cd)	mg kg ⁻¹ ts.	0,19	0,25	0,57	0,48	0,42	0,62	0,35	0,3	0,2	0,24	0,63	0,36	0,32	0,35	0,35	0,23	0,44	0,36	
Kobber (Cu)	mg kg ⁻¹ ts.	180	180	240	240	160	210	220	240	140	140	230	490	380	330	250	250	510	350	
Nikkel (Ni)	mg kg ⁻¹ ts.	11	12	8,7	14	8,8	10	12	8,8	9,9	6,7	7,9	7,4	16	12	11	8,1	7,6	12	
Zink (Zn)	mg kg ⁻¹ ts.	340	780	700	1000	400	1200	460	650	500	260	830	880	400	520	780	800	4300	3500	
Blødgørere																				
Di-n-butylphthalat	mg kg ⁻¹ ts.	<0,5	<0,6	<0,5	<0,5	<1,5	<0,5	<0,5		<0,5	<1	<1	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	
Diethylhexylphthalat (DEHP)	mg kg ⁻¹ ts.	<0,5	2,6	<0,5	<1	<0,5	<0,5	1,6	<1	<0,5	<0,5		<0,5	<0,5		<0,5	<0,5	<0,5	1,8	
LAS	mg kg ⁻¹ ts.	13	19	17	13	6	37	26	18	29	5,5	<5,0	8,3	16	5,3	5,7	17	10	20	
Nonylphenoler	mg kg ⁻¹ ts.	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	1,7	<1,0	<1	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	
Alkohol-polyethoxylat	mg kg ⁻¹ ts.	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
Nonylphenol-polyethoxylat	mg kg ⁻¹ ts.	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	0,65	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	
PAH- forbindelser																				
Naphthalen	mg kg ⁻¹ ts.	<0,020	0,023	<0,020	<0,020		0,14	<0,020	0,061	<0,020	<0,020	<0,020	0,031	<0,020	0,037	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	
Acenaphthylen	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,024	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	
Acenaphthen	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	
Fluoren	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	0,017	<0,010	0,041	<0,010	<0,010	<0,010	0,021	<0,010	0,021	<0,010	0,032	<0,010	0,012	0,021	<0,010	
Phenanthren	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	0,016	0,022	0,053	0,016	0,062	0,011	0,028	0,012	0,031	<0,010	0,02	0,019	0,052	0,019	0,011	0,025	0,012	
Anthracen	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	
Fluoranthren	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	0,014	<0,010	0,012	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,027	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	
Pyren	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,02	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,024	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	
Benzo(a)anthracen	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	
Chrysen/Triphenylen	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	
Benzo(a)fluoranthener(b+j+k)	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,02	<0,010	<0,03	<0,010	<0,02	<0,02	<0,03	<0,010	<0,010	<0,010	
Benzo(a)pyren	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,04	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		<0,08	<0,03	<0,02	<0,05	<0,05	<0,010	<0,010	<0,010	
Indeno(1,2,3-cd)pyren	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,02	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	
Dibenzo(a,h)anthracen	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	
Benzo(g,h,i)perylene	mg kg ⁻¹ ts.	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,02	<0,010	<0,010	<0,010	<0,02	<0,010	<0,010	<0,010	
1-methylnaphthalen	mg kg ⁻¹ ts.	<0,020	<0,020	<0,020	0,033	<0,020	0,21	<0,020	0,059	<0,020	0,036	<0,020	<0,020	<0,020	0,078	<0,020	<0,020	0,038	<0,020	

Svin		3	4	9	10	11	12	13	14	15	21	22	23	28	36	37	41	42	43
Prøvemærke																			
2-methylnaphthalen	mg kg ⁻¹ ts.	<0,020	<0,020	0,027	0,036	<0,020	0,28	<0,020	0,084	0,022	0,036	<0,020	0,022	0,025	0,1	<0,020	<0,020	0,047	<0,020
Dimethylnaphthalener, sum	mg kg ⁻¹ ts.	0,15	0,14	0,25	0,26	0,1	0,62	0,07	0,32	0,06	0,37	0,12	0,2	<0,02	0,35	0,04	0,11	0,33	0,04
Trimethylnaphthalener, sum	mg kg ⁻¹ ts.	<0,02	<0,02	0,03	0,05	0,04	0,24	<0,02	0,15	<0,02	0,12	<0,02	<0,02	<0,02		0,02	<0,02	0,1	<0,02
Antibiotika																			
Sulfadiazin	mg kg ⁻¹ ts.	<0,040	2,8	<0,040	0,082	<0,040	<0,040	<0,040	1,8	0,5	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	0,04	<0,040	0,47
Sulfadimidin	mg kg ⁻¹ ts.	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040
Sulfatroxazol	mg kg ⁻¹ ts.	<0,040	<0,040	1	2,7	<0,040	5,3	<0,040	<0,040	<0,040	0,047	<0,040	0,058	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	5,1
Sulfadoxin	mg kg ⁻¹ ts.	<0,040	<0,040	0,055	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	0,045	0,073	<0,040	0,048	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040
Sulfamethoxazol	mg kg ⁻¹ ts.	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040
Trimethoprim	mg kg ⁻¹ ts.	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040
Tylosin	mg kg ⁻¹ ts.	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,51	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,55	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,31
Tiamulin	mg kg ⁻¹ ts.	<0,030	0,075	<0,030	<0,030	<0,030	0,056	0,055	0,21	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,62	0,031	0,04	0,42	0,69

Prøvemærke	CASnr.
Tørstof	
Glødetab på tørstof	
Kvælstof, total	7727-37-9
Phosphor, total	7723-14-0
Aluminium (Al)	7429-90-5
Cadmium (Cd)	7740-43-9
Kobber (Cu)	7440-50-8
Nikkel (Ni)	7440-02-0
Zink (Zn)	7440-66-6
Blødgørere	
Di-n-butylphthalat	84-74-2
Diethylhexylphthalat (DEHP)	117-81-7
LAS	42615-29-2
Nonylphenoler	9016-45-9
Alkohol-polyethoxylat	*
Nonylphenol-polyethoxylat	*
PAH- forbindelser	
Naphthalen	91-20-3
Acenaphthylen	208-96-8
Acenaphthen	83-32-9
Fluoren	86-73-3
Phenanthren	85-01-8
Anthracen	120-12-7
Fluoranthren	206-44-0
Pyren	129-00-0
Benzo(a)anthracen	56-55-3
Chrysen/Triphenylen	218-01-9
Prøvemærke	CASnr.
Benzofluoranthener(b+j+k)	205-99-2*
Benzo(a)pyren	50-32-8
Indeno(1,2,3-cd)pyren	193-39-5
Dibenzo(a,h)anthracen	53-70-3
Benzo(g,h,i)perylen	191-24-2
1-methylnaphthalen	90-12-0
2-methylnaphthalen	91-57-6
Dimethylnaphthalener, sum	*
Trimethylnaphthalener, sum	*
Antibiotika	
Sulfadiazin	68-35-9
Sulfadimidin	57-68-1
Sulfatroxazol	23256-23-7
Sulfadoxin	2447-57-6
Sulfamethoxazol	723-46-6
Trimethoprim	738-70-5
Tylosin	1401-69-0
Tiamulin	55297-95-5

* For benzofluoranthener (b,j,k) findes ikke ét enkelt CAS-nummer, men tre: (b) 205-99-2; (j) 205-82-3 og (k) 207-08-9.

For grupper af stoffer som Alkohol-polyethoxylater, Nonylphenol-polyethoxylater, sum af Dimethylnaphthalener og sum af Trimethylnaphthalener findes ikke CAS-numre.

[Tom side]

Bilag II Spørgeskema anvendt i undersøgelsen

Undersøgelse af miljøfremmede stoffer i gylle, 2002

Information til landmanden:

På de følgende sider findes et spørgeskema, som amtet vil bede om at få udfyldt. Er der flere gyllebeholdere på gården, har prøvetageren nedenfor lavet en skitse, der angiver fra hvilken gyllebeholder, prøven er taget.

Vi er først og fremmest interesseret i at få oplysninger, der kan relateres til den gyllebeholder, hvori gylleprøven udtages. Derfor er det vigtigt at bemærke, at de fleste spørgsmål tager udgangspunkt i, hvad der tilføres den gyllebeholder, hvorfra prøven er taget. På forhånd tak for hjælpen!

Prøvetagers notater:

Dato: _____

Prøve nr. _____

Navn: _____

Adresse: _____

Postnr. og by: _____

Pladsering af gyllebeholder: _____

Gyllestanden i beholderen: _____

Beskrivelse af flydelag: _____

Bemærkninger til prøvetagning:

Skitse over gyllebeholdere, i tilfælde af der findes flere beholdere på ejendommen:

Navn	
Adresse	
Tlf.	
CHR-nummer	

Bedriften:

Driftsform (sæt x)	Konventionelt		Økologisk		Siden år:
--------------------	---------------	--	-----------	--	-----------

Areal i omdrift, der får gylle (ha)		Får du tilført biogasgylle til gyllebeholderen (sæt x)	J	N

Hele bedriften: Sammensætning af husdyr

Husdyrart	Antal	Race (antal)		Græsning	
		Stor	Jersey	mdr.	timer/dag
Malkekøer					
Ammekøer					
Opdræt, 0-6 mdr.					
Opdræt, 6 mdr.-kælvning					
Tyre, 0-6 mdr.					
Tyre, 6 mdr.- 328kg/440kg					
Årssøer					
Slagtesvin/år					
Smågrise/år					

Gyllebeholder: Sammensætning af husdyr, hvis gylle tilledes gyllebeholderen.

Husdyrart	Antal	Race (antal)		Græsning	
		Stor	Jersey	mdr.	timer/dag
Malkekøer					
Ammekøer					
Opdræt, 0-6 mdr.					
Opdræt, 6 mdr.-kælvning					
Tyre, 0-6 mdr.					
Tyre, 6 mdr.- 328kg/440kg					
Årssøer					
Slagtesvin/år					
Smågrise/år					

Kraftfoder anvendt til husdyr, hvis gylle tilledes gyllebeholderen vedlæg foderindlægssedler

Handelsnavn	Anslæet forbrug af foder siden sidste tømning af gyllebeholderen

Gylleproduktion, der er tilledt **gyllebeholderen**, hvorfra der er udtaget en prøve (se oplysninger i gødningsplan)

Anslået produktion i det seneste år (m ³)	Nuværende mængde i gyllebeholder	Dato

Gyllebeholder (se oplysninger i gødningsplan)

volumen (m ³)	alder	sidst tømt		Gylletilledning (sæt x)		
		dato	restmængde	daglig	ugentlig	sjældnere

Overfladebehandling af vægge og skillerum

	Plastmaling (sæt x)	Kalket (sæt x)	Mursten (sæt x)	Andet (hvad)
Stalden				
Gulvet				
Gyllebeholder				

Bekæmpelsesmidler og andre kemikalier i staldene
(f.eks mod lus, skab, klovblade eller til yverdesinfektion)

Navn (handelsnavn)	Kan det ende i gylletanken ?		Anslået forbrugt mængde siden sidste tømning
	Ja	Nej	

Anden tilledning til gyllebeholder:

Tilledning af:	Kan det ende i gylletanken ?	
	Ja	Nej
Smøremidler til fodringsanlæg eller lign.		
Pesticid fra tømning af emballage eller vask af sprøjteudstyr		
Andre kemikalier:		
Overfladevand fra befæstede arealer		
Ajle		
Fast gødning		
Andet:		

Vaskerutiner:

Kvægbrug				
Staldafsnit	Antal vask pr. måned	Tilledes rengøringsvand til gyllebeholder?	Middel ,handelsnavn evt. handelssted	Anvendt mængde pr. år
Malkestald				
Rørmalkningsledninger				
Mælketanke				
Malkerum				
Stald				
Andet:				

Vaskerutiner:

Svinebrug				
Staldafsnit	Antal vask pr. måned	Tilledes rengøringsvand til gyllebeholder?	Middel ,handelsnavn evt. handelssted	Anvendt mængde pr. år
Farestald				
Drægtighedsstald				
Slagtesvin				
Smågrise				
Andet:				

Bilag III

Oversigt over alle parametre der er analyseret i undersøgelsen. Oversigten viser indholdet af forundersøgelsen 2001, nærværende undersøgelse 2002 samt Miljøstyrelsens forslag til parametre i NOVA 2003 (*Miljøstyrelsen, 2003a*).

Signaturforklaringen er som følger:

+: indgår som analyse

-: indgår ikke som analyse

*: kunne ikke analyseres, da stoffet tabes ved fordampning

∞: stoffet kunne ikke analyseres på grund af kromatografisk interferens.

Parameter	NOVA-2003 Forundersøgelse 2001	NOVA-2003 Undersøgelse 2002	NOVA-2003 forslag
Tørstof, %	+	+	+
Glødetab på tørstof, %	+	+	+
Fosfor, total	+	+	+
Kvælstof, total	+	+	+
Tungmetaller			
Aluminium	+	+	+
Cadmium	+	+	+
Kobber	+	+	+
Nikkel	+	+	+
Zink	+	+	+
Pesticider			
Chlorbenzilat	-	-	+
DDT	+	-	+
DDE	+	-	+
Famfur	-	-	+
Heptachloreoxid	-	-	+
Isophoron	-	-	+
Parathion	+	-	+
Parathion-methyl	+	-	+
1,4-napthoquinon	-	-	+
Nitrobenzen	-	-	+
Phenoler			
Phenol	+	-	+
Nonylphenoler	+	+	+
Nonylphenol- monoethoxylater	∞	∞	+
Nonylphenol-diethoxylater	∞	∞	+
Nonylphenol-polyethoxylater	-	+	-
o-cresol	+	-	-

Parameter	NOVA-2003 Forundersøgelse 2001	NOVA-2003 Undersøgelse 2002	NOVA-2003 forslag
m-cresol	+	-	-
p-cresol	+	-	-
Chlorphenol			
4-chlor-3-methylphenol	+	-	+
PAH-forbindelser			
Benzo(a)pyren	+	+	+
Naphthalen	*	+	+
Phenanthren	+	+	+
Methylnaphthalene	*	+	-
Dimethylnaphthalener	+	+	-
Trimethylnaphthalener	+	+	-
Acenaphthylen	+	+	-
Acenaphthen	+	+	-
Fluoren	+	+	-
Anthracen	+	+	-
Fluoranthren	+	+	-
Pyren	+	+	-
Benz(a)anthracen	+	+	-
Chrysen/triphenylen	+	+	-
Benzfluoranthener (b+j+k)	+	+	-
Indeno(1,2,3-cd)pyren	+	+	-
Dibenz(a,h)anthracen	+	+	-
Benz(g+h+i)perylen	+	+	-
Fosfor-triester			
Tri-n-butylphosphat	+	-	+
Triphenylphosphat	+	-	+
Tricresylphosphat	+	-	+
Trichlorpropylphosphat (TCPP)	+	-	-
Blødgørere			
Di-(2-ethylhexyl)-adipat	+	-	+
Di-n-butylphthalat (DBP)	+	+	+
Benzylbutylphthalat	+	-	-
Di-(2-ethylhexyl)-phthalat	+	+	-
Di-n-octylphthalat	+	-	-
PCB-forbindelser			
PCB 28	+	-	-
PCB 52	+	-	-
PCB 101	+	-	-
PCB 118	+	-	-
PCB 138	+	-	-

Parameter	NOVA-2003 Forundersøgelse 2001	NOVA-2003 Undersøgelse 2002	NOVA-2003 forslag
PCB 153	+	-	-
PCB 180	+	-	-
Lineære alkylbenzensulfonater			
LAS	+	+	-
Detergenter			
Alkohol-polyethoxylater	-	+	-
Antibiotika			
Sulfadiazin	-	+	-
Sulfadimidin	-	+	-
Sulfatroxazol	-	+	-
Sulfadoxin	-	+	-
Sulfamethoxazol	-	+	-
Trimethoprim	-	+	-
Tylosin	-	+	-
Tiamulin	-	+	-

[Tom side]

Bilag IV

Gennemsnitlige koncentrationer af analyseparametre fordelt på brugstype er sammenlignet med gylleundersøgelsen fra Miljøprojekt nr. 485 (Hansen & Rasmussen, 1999), slamundersøgelser fra Miljøprojekt nr. 328 (Kristensen m.fl., 1996) og fra kommunale og private renseanlæg i 1999 (Miljøstyrelsen, 2001). Til sammenligning er vist grænse- og afskæringsværdier fra Slambekendtgørelsen (Miljøstyrelsen, 2000B).

Parameter	Kvæg		Kvæg øko		Svin		Miljøprojekt Nr. 328	Kommunale og private renseanlæg 1999	Grænse- og afskærings- værdier
	Under- søgelse 2002	Miljø- projekt nr. 485	Under- søgelse 2002	Miljø- projekt nr. 485	Undersø- gelse 2002	Miljø- projekt nr. 485			
Tørstof (%)	5,5	8,5	3,7	6,1	1,8	3,3			
Glødetab (% af TS)	78,8		72,8		61,8				
Total N (g/kg TS)	62,5		65,1		208,5				
Total P (g/kg TS)	11,4		9,7		18,9				
	Mg/kg TS gylle		Mg/kg TS gylle		Mg/kg TS gylle		Mg/kg TS slam	Mg/kg TS slam	Mg/kg TS slam
PAH-forbindelser									
PAH-sum	0,88	0,04	1,58	0,11	0,36	0,16		2,4	3,0
Benz(a)pyren	-		-		-		0,152		
Phenol-forbindelser									
Nonylphenoler	1,6	spor	-	spor	1,7	spor	15,2	19,5	10
Nonylpolyethoxylater	1,08		1,24		0,65				
Phthalater									
Di-n-butylphthalat	1,3		0,8		-		3,88		
Di-(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	2,5	0,25	2,95	1,67	2,0	0,62		23,9	50
LAS	15,5	24,4	20,3	26,7	15,6	64,4		1055,0	1.300
Metaller									
Aluminium	665		658		330				
Cadmium	0,37		0,26		0,37		1,7	1,4	0,8
Kobber	64		35		263		287	220	1000
Nikkel	6,3		2,9		10,2		29,8	20,5	30
Zink	232		140		1017		887	650	4000

[Tom side]

Bilag V

Belastningen af jorde med miljøfremmede stoffer (mg/kg jord) ved udspredding af kvæggylle, økologisk kvæggylle og svinegyلة svarende til nuværende harmonikrav (økologisk kvæggylle: 140 kg N/ha; svinegyلة: 170 kg N/ha og kvæggylle: 210 kg N/ha). Til sammenligning er opstillet de økotoksikologiske jordkvalitetskriterier (Scott-Fordsmand m.fl., 1995; Jensen m.fl., 1997), der er udtryk for jordkoncentrationer (mg/kg jord), der med nuværende viden ikke forventes at give effekter på organismer.

Parameter	Kvæg (mg/kg jord)	Kvæg øko (mg/kg jord)	Svin (mg/kg jord)	Økotoksikologisk jordkvalitetskriterie (mg/kg jord)
PAH-forbindelser				
PAH-sum	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	1,0
Benz(a)pyren	-	-	-	0,1
Phenol-forbindelser				
Nonylphenoler	$1,8 \cdot 10^{-3}$	-	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,01
Nonylphenol-ethoxylater	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	-
Phthalater				
Di-n-butylphthalat	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	-	0,1
Di-(2-ethylhexyl)-phthalat	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	1,0
LAS	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	5,0
Metaller				
Aluminium	0,7	0,5	0,08	-
Cadmium	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	0,3
Kobber	0,07	0,02	0,07	30
Nikkel	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	10
Zink	0,26	0,1	0,27	100

[Tom side]

Bilag VI

PEC for Sulfadiazin og Thylosin i de gylleprøver, der indeholdt koncentrationer over detektionsgrænsen. PEC er beregnet på grundlag af en udbringning af gylle på 140, 170 og 210 kg N/ha for henholdsvis økologisk kvæggylle, svinegylle og kvæggylle.

		Kvæg	Kvæg	Kvæg	Kvæg	Kvægøko	Svin	Svin	Svin	Svin	Svin	Svin
Sulfadiazin	mg/kg TS	0,046	0,24	0,11	0,18	0,071	2,8	0,082	0,04	0,47	1,8	0,5
Kvælstof	g/kg TS	54	110	67	67	46	290	260	210	280	220	240
Sulfadiazin	mg/kg TS	0,851852	2,181818	1,641791	2,686567	1,543478	9,655172	0,315385	0,190476	1,678571	8,181818	2,083333
Sulfadiazin	µg/kg jord	0,119259	0,305455	0,229851	0,376119	0,144058	1,094253	0,035744	0,021587	0,190238	0,927273	0,236111
Tylosin	mg/kg TS						0,31	0,55	0,51			
Kvælstof	g/kg TS						280	170	260			
Tylosin	mg/kg TS						1,107143	3,235294	1,961538			
Tylosin	µg/kg jord						0,125476	0,366667	0,222308			

1 ha jord vejer i de 10 øverste cm: $10.000 \text{ m}^2 \cdot 0,1 \text{ m}^3 \cdot 1500 \text{ kg/m}^3 = 1.500.000 \text{ kg}$

[Tom side]

Bilag VII - Notat om analyser af gylleprøver 2002 fra Eurofins - dec. 2002

Notat fra analyselaboratoriet Eurofins om analysemetoder og vurdering af resultater.

I tilknytning til NOVA-2003 er der i år 2002 gennemført et projekt vedr. undersøgelse af miljøfremmede stoffer og antibiotika i gylle. Eurofins Danmark A/S har udført det pågældende analysearbejde for Fyns Amt, Storstrøms Amt, Sønderjyllands Amt, Vejle Amt og Nordjyllands Amt, og resultaterne er afrapporteret til amterne i 5 rapporter af 30.09.2002.

Eurofins Danmark A/S har foruden selve analysearbejdet desuden forestået den fornødne udvikling af analysemetoder. Metoder til antibiotika er udviklet i tilknytning til dette projekt, mens metoder til en række af de øvrige stoffer er udviklet i 2001.

I årets undersøgelse er der udført analyser af ialt 46 gylleprøver.

Prøverne er analyseret for følgende stofgrupper:

- I. PAH-forbindelser (19 stk)
- II. Blødgørere (DBP, DEHP)
- III. Detergenter (nonylphenoler, nonylphenolpolyethoxylater, alkoholpolyethoxylater, LAS)
- IV. Antibiotika (sulfadiazin, sulfadimidin, sulfatroxazol, sulfadoxin, sulfame-
thoxazol, trimethoprim, tylosin og tiamulin)
- V. Tungmetaller (Al, Cd, Cu, Ni, Zn)
- VI. Generelle parametre (tørstof, glødetab af tørstof, total-P, total-N)

Fyns Amt har efterfølgende anmodet Eurofins Danmark A/S om at udarbejde dette notat. Det indeholder dels en kort beskrivelse af de benyttede analysemetoder, idet disse ikke er beskrevet i analyserapporterne, dels en vurdering af resultaterne ud fra en analytisk synsvinkel.

Analysemetoder

Metaller i gylle, MK-1061

Princip: Den homogeniserede prøve destrueres med salpetersyre efter Dansk Standard DS 259. Aluminium, kobber, nikkel og zink måles ved ICP-AES.

Analyseusikkerhed: RSD 10 %, ved værdier mindre end 10 gange metodens detektionsgrænse dog op til 50 %

Metaller i gylle, MK-1070

Princip: Den homogeniserede prøve destrueres med salpetersyre efter Dansk Standard DS 259. Cadmium måles ved atomabsorption med grafitovn.

Analyseusikkerhed: RSD 10 %, ved værdier mindre end 10 gange metodens detektionsgrænse dog op til 50 %

Miljøfremmede stoffer i gylle (PAH, blødgørere, nonylphenoler), MK-2060

Princip: Prøven gøres sur til pH 2 og ekstraheres med dichlormethan på rystebord. Efter inddampning og oprensning analyseres ekstraktet ved gaskromatografi med massespektrometrisk detektor ved selektiv ion monitoring (GC/MS-SIM). Der anvendes EI-ionisering. Der måles generelt to karakteristiske ioner. Til identifikation anvendes begge ioner, og til den kvantitative beregning anvendes den ene, normalt den dominerende ion.

Som interne standarder anvendes 2 deutererede phthalater, og 5 deutererede PAH-forbindelser.

Analyseusikkerhed: RSD 12 % for PAH og blødgørere og 15 % for nonylphenoler, ved værdier mindre end 10 gange metodens detektionsgrænse dog op til 50 %.

Tørstof i gylle, MK-3001

Princip: Prøven tørres ved 105°C til konstant vægt.

Analyseusikkerhed: RSD 5 %.

Glødetab af tørstof i gylle, MK-3001

Princip: Den tørrede prøve glødes ved 550°C i 3 timer.

Analyseusikkerhed: RSD 5 %.

Total phosphor i gylle, MK-4252

Princip: Prøven destrueres med svovlsyre i tilstedeværelse reagenser og en katalysator. Herved dannes orthophosphat, der omdannes til et kompleks, som måles spektrofotometrisk.

Analyseusikkerhed: RSD 5 %

Total kvælstof i gylle, MK-4268

Princip: Prøven destrueres med svovlsyre i tilstedeværelse reagenser og en katalysator. Syreopløsningen gøres alkalisk. Ammoniak dampdestilleres og titreres med saltsyre.

Analyseusikkerhed: RSD 5 %.

LAS, nonylphenol- og alkoholpolyethoxylater i gylle, MK-8230

Princip: Prøven tørres og ekstraheres med basisk methanol. Ekstraktet analyseres ved reverse phase væskechromatografi med massespektrometrisk detektor ved selektiv ion monitoring (LC/MS-SIM).

Analyseusikkerhed: RSD 15 %, ved værdier mindre end 10 gange metodens detektionsgrænse dog op til 50 %.

Antibiotika i gylle

Princip: Prøven frysetørres og ekstraheres med methanol. Ekstraktet fortyndes med vand og analyseres ved reverse phase væskechromatografi med tandem masse-spektrometrisk detektor (LC-MS/MS).

Analyseusikkerhed: RSD 15 %, ved værdier mindre end 10 gange metodens detektionsgrænse dog op til 50 %.

Vurdering af resultaterne

PAH-forbindelser er fundet i alle prøver. Prøverne indholder primært de lette til middel-tunge PAH-forbindelser (primært dimethylnaphthalener, phenanthren, fluoranthen og pyren). PAH-forbindelserne i gylle må tilskrives en generel baggrund, og vi kan ikke pege på nogen dominerende kilde.

Blødgørere er fundet i 10 prøver. Der er fundet DEHP i 8 prøver og DBP i 1 prøve, samt DEHP og DBP i 1 prøve. Indholdet af DEHP er på 1,1-4,7 mg/kg TS. Indholdet af DBP er 0,8-1,3 mg/kg TS. Stofferne formodes at stamme fra anvendelse af plast-materialer, men den direkte kilde kendes ikke.

Dimethylphthalat (DMP) er i Miljøprojekt 485/1999 listet som et stof der indgår i yvervaske- og plejemidler. Stoffet er forsøgt medtaget i amternes undersøgelse, men har ikke kunnet rapporteres på grund af interferens.

Af *detergenterne* er der fundet nonylphenoler (NP) i 2 prøver, nonylphenol-polyethoxylater (NPPE) i 9 prøver, alkoholpolyethoxylater i 1 prøve og LAS i 37 prøver. Der er fundet indhold af NP på op til 1,7 mg/kg TS, af NPPE på op til 1,7 mg/kg TS, af alkoholpolyethoxylater på 35 mg/kg TS og af LAS på 5,3-26 mg/kg TS - 4 prøver skiller sig dog ud med indhold af LAS på henholdsvis 39, 34, 37 og 37 mg/kg TS. For 7 prøver er der hverken fundet nonylphenoler, nonylphenol-polyethoxylater, alkoholpolyethoxylater eller LAS.

For *antibiotika* er der fundet indhold i 30 af de 46 prøver. Stofferne sulfamethoxazol og trimethoprim er ikke fundet i prøverne. For de øvrige stoffer er der fundet indhold på 0,040-5,3 mg/kg TS. De højeste indhold er fundet for sulfatroxazol.

Undersøgelsen af indholdet af antibiotika har involveret et større udviklingsarbejde, fordi der ikke tidligere er foretaget tilsvarende undersøgelser. Udviklingsarbejdet har foruden de 8 stoffer også om-

fattet andre stoffer, der ud fra forbrugsopgørelser er relevante. Specielt kan nævnes stofgrupperne tetracykliner og penicilliner, som ikke er omfattet af analyseprogrammet, fordi det ikke lykkedes at udvikle en metode til disse stoffer. Set i lyset af den høje frekvens af positive fund af antibiotika i undersøgelsen, må det antages for sandsynligt at finde andre antibiotikastoffer end de undersøgte, hvis det analyse-teknisk var muligt at udvide analyseprogrammet.

For *tungmetallerne* er der primært fundet høje indhold af aluminium, kobber og zink. Kobber og zink må formodes at stamme fra det anvendte foder.

Generelt gælder der, at det ikke kan udelukkes, at stoffer hvor der ikke er påvist indhold, ville kunne påvises med en analysemetode med lavere detektionsgrænse. Det vil dog næppe være muligt at sænke dem yderligere uden betydelige omkostninger til yderligere udviklingsarbejde. Såfremt yderligere forhold ønskes diskuteret, står vi naturligvis til rådighed.

Med venlig hilsen

Birgitte Willumsen
akademiingeniør, M.Sc.

Benny Køppen
lic. pharm

Nis Hansen
udviklingschef

Danmarks Miljøundersøgelser

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

Henvendelser kan rettes til:

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

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

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

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

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

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

Afd. for Landskabsøkologi
Afd. for Kystzoneøkologi

Publikationer:

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

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer.

Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

2001

- Nr. 383: Pesticider 2 i overfladevand. Metodaoprøvning. Af Nyeland, B. & Kvamm, B. 45 s. + Annex 1, 75,00 kr.
- Nr. 384: Natural Resources in the Nanortalik Area. An Interview Study on Fishing, Hunting and Tourism in the Area around the Nalunaq Gold Project. By Glahder, C.M. 81 pp., 125,00 kr.
- Nr. 385: Natur og Miljø 2001. Påvirkninger og tilstand. Af Bach, H., Christensen, N. & Kristensen, P. 368 s., 200,00 kr.
- Nr. 386: Pesticider 3 i overfladevand. Metodeoprøvning. Af Nyeland, B. & Kvamm, B. 94 s., 75,00 kr.
- Nr. 387: Improving Fuel Statistics for Danish Aviation. By Winther, M. 56 pp., 75,00 DKK.

2002

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

Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

ISBN 87-7772-717-7
ISSN 1600-0048