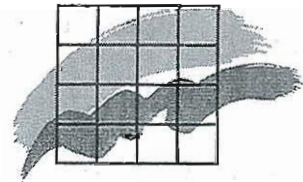


# Monitering af tungmetaller i danske dyrknings- og naturjorder

Prøvetagningen i 1992/93

Faglig rapport fra DMU, nr. 157  
1996





# Monitering af tungmetaller i danske dyrknings- og naturjorder

Prøvetagningen i 1992/93

Faglig rapport fra DMU, nr. 157

Martin Mørk Larsen  
*Afdeling for Miljøkemi*

Jesper Bak

Janeck Scott-Fordsmand  
*Afdeling for Terrestrisk Økologi*

## Datablad

- Titel:** Monitoring af tungmetaller i danske dyrknings- og naturjorder
- Undertitel:** Prøvetagningen i 1992/93
- Forfatter:** Martin Mørk Larsen<sup>1</sup>, Jesper Bak<sup>2</sup>, Janeck Scott-Fordmand<sup>2</sup>  
**Afdelinger:** <sup>1</sup>Afdeling for Miljøkemi og <sup>2</sup>Afdeling for Terrestrisk Økologi
- Serietitel, nr.:** Faglig rapport fra DMU nr. 157
- Udgiver:** Miljø- og Energiministeriet  
Danmarks Miljøundersøgelser©
- Udgivelsesår:** Marts 1996
- Ekstern referee:** Kirsten Kerrigan, Miljøstyrelsen
- Tegninger:** Kathe Møgelvang og Juana Jacobsen
- ETB:** Bodil Thestrup
- Laboratoriemålinger:** Martin Mørk Larsen  
Kirsten Marijnissen
- Bedes citeret:** Larsen, M.M., Bak, J. & Scott-Fordsmann, J. (1996): Monitoring af tungmetaller i danske dyrknings- og naturjorder. Prøvetagningen i 1992/93. Danmarks Miljøundersøgelser. 78 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 157
- Gengivelse kun tilladt med tydelig kildeangivelse.
- Emneord:** Tungmetaller, nikkel, krom, kobber, zink, kviksølv, bly, cadmium, arsen.
- ISBN:** 87-7772-252-3
- ISSN:** 0905-815X
- Papirkvalitet:** Cyclus print
- Tryk:** Silkeborg Bogtryk
- Oplag:** 150
- Sideantal:** 78
- Pris:** Kr. 100,00 (incl. moms, excl. forsendelse)
- Købes hos:**
- |                             |                                |
|-----------------------------|--------------------------------|
| Danmarks Miljøundersøgelser | Miljøbutikken                  |
| Afdeling for Miljøkemi      | Information & Bøger            |
| Postboks 358                | Læderstræde 1                  |
| 4000 Roskilde               | 1201 København K               |
| Tlf.: 46 30 12 48           | Tlf. 33 92 76 92 (information) |
| Fax: 46 30 11 14            | Tlf. 33 93 92 92 (bøger)       |

# Indhold

Forord 5

Resumé 7

Summary 11

1 Indledning 15

2 Tidligere undersøgelser 17

2.1 Danske undersøgelser 17

2.2 Undersøgelser i andre lande 21

3 Kilder til tungmetaller 25

4 Tungmetaller 31

5 Resultater 39

6 Diskussion 55

7 Konklusioner 63

8 Referencer 65

Bilag A1 Prøvetagning 71

Bilag A2 Analysemetode 73

Danmarks Miljøundersøgelser 77



## Forord

Denne rapport afslutter et måleprogram for tungmetaller i dyrknings- og naturjorder iværksat af Miljøstyrelsen dels i medfør af EU direktiv af 12. juni 1986 (86/27-8/EØF), dels som følge af tidligere undersøgelser, der har givet anledning til bekymring for stigende koncentrationer af tungmetaller i danske jorder. Rapporten indeholder:

### Indhold

- En beskrivelse af det fundne niveau af tungmetaller i danske jorder og kort over den geografiske fordeling
- En sammenstilling af de fundne koncentrationer i jorden med oplysninger om jordbundsforhold, arealanvendelse, gødningsbelastning, atmosfæriske depositioner af tungmetaller mm.
- En sammenligning af de fundne koncentrationer med tidligere danske undersøgelser og med tilsvarende undersøgelser i andre lande
- En diskussion af jordkvalitetskriterier for indholdet af tungmetaller i jorden og af de fundne niveauer sammenlignet med de opstillede jordkvalitetskriterier.

### Prøvetagning

Undersøgelsens design er oprindeligt fastlagt i et pilotprojekt udført for Miljøstyrelsen af Hedeselskabet og Danmarks Miljøundersøgelser. Pilotprojektet blev afsluttet i juni, 1990 med rapporten "Forslag til Monitoringsprogram for tungmetalbelastningen i dansk dyrknings- og naturjord" (Grosen og Vaagepetersen, 1991). Miljøstyrelsen besluttede herefter at gennemføre måleprogrammet, således at prøver blev udtaget af Hedeselskabet i oktober 1992 til januar 1993 og modtaget i januar 1993 til analyse hos DMU (Grosen, 1993). Prøvetagningen er udført af Hedeselskabet i ca. halvdelen af Nitratkvadratnettets ordinære punkter (Landbrugets Rådgivningcenter, Landskontoret for Planteavl, 1990). Analyserne er udført ved DMU, Afd. for Miljøkemi, hvor analysearbejdet er afsluttet ultimo 1994.

Undersøgelsen omfatter tungmetallerne bly (Pb), cadmium (Cd), nikkel (Ni), zink (Zn), kobber (Cu), krom (Cr), kviksølv (Hg) og metalloidet arsen (As). Betegnelsen tungmetal er i rapporten af hensyn til læseligheden anvendt som samlebetegnelse for alle de analyserede grundstoffer.

Efter afsluttet analyse er der indhentet oplysninger fra nitratkvadratetsdatabasen, således at sammenstillingen med driftsmåde etc. har kunnet foretages. Prøverne er således analyseret uden kendskab til prøvetagningspunkternes placering, jordbundsforhold, dyrkningsmæssige status mm.

### Følgegruppe

Arbejdet med databehandling og sammenstilling af resultater er udført i samarbejde mellem DMU, Afd. for Miljøkemi og Afd. for

Terrestrisk Økologi. Dette arbejde har været fulgt af en følgegruppe med deltagelse af:

Kirsten Kerrigan, Miljøstyrelsen  
Svend Elsnab Olesen, Statens Planteavlsvforsøg  
Jesper Bak, Danmarks Miljøundersøgelser  
Martin Mørk Larsen, Danmarks Miljøundersøgelser



## Resumé

### *Baggrund og omfang*

På baggrund af tidligere undersøgelser, der har givet anledning til bekymring for stigende koncentrationer af tungmetaller i danske jorder, og i medfør af EU direktiv (86/27-8/EØF) iværksatte Miljøstyrelsen i 1992 et overvågningsprogram for tungmetaller i danske dyrknings- og naturjorder. Undersøgelsen omfatter tungmetallerne bly, cadmium, nikkel, zink, kobber, krom, kviksølv og metalloidet arsen analyseret på prøver udtaget fra 393 eller ca. halvdelen af Nitratkvadratnettets punkter. Undersøgelsen omfatter ikke forurenede grunde og byområder. Der er desuden ikke udtaget prøver på Bornholm. I hvert punkt er der udtaget 17 nedstik til en dybde på 25 cm, hvorefter totalindholdet af tungmetaller er analyseret i henhold til DS 259 på en puljet prøve. Undersøgelsens omfang blev fastsat til ca. 400 punkter for med den opnåelige analyseusikkerhed (ca. 11%) statistisk at kunne eftervise en stigning i jordens tungmetallindhold på 2% ved gentagelse af undersøgelsen. Den her rapporterede undersøgelse omfatter en første prøvetagning foretaget mellem oktober 1992 og januar 1993, og undersøgelsen giver dermed ikke mulighed for at udtale sig om udviklingstendenser.

Undersøgelsens omfang og geografiske dækning giver mulighed for at fastlægge den geografiske fordeling af tungmetaller i jorden og at påvise indflydelsen af enkelte faktorer som jordbundsforhold, arealanvendelse, atmosfærisk deposition, gødningsanvendelse el.lign. på det fundne indhold i jorden. Det er endvidere fundet væsentligt at sammenholde de fundne koncentrationer med jordkvalitetskriterier og med den aktuelle kildestørrelse for at identificere geografiske områder, arealanvendelser mm., hvor indholdet af tungmetaller aktuelt eller potentielt udgør et problem. Endelig er de fundne koncentrationer sammenholdt med tidligere, sammenlignelige danske og udenlandske undersøgelser.

### *Statistiske analyser*

De fundne koncentrationer er sammenholdt med 1) jordbundens tekstur og geologiske oprindelse taget dels fra kvadratnetsdatabasen, dels fra jordbundskort, 2) den atmosfæriske deposition bestemt ud fra en undersøgelse af koncentrationerne i mosprøver, 3) den gennemsnitlige anvendelse af handels- og husdyrgødning de sidste fem år beregnet fra kvadratnetsdatabasens tal og 4) befolkningstætheden som et mål for den diffuse menneskelige belastning i de forskellige områder. Den eneste virkelig gode sammenhæng, der er fundet, mellem forskellige forklarende parametre og jordens indhold af tungmetaller, er jordbundens tekstur, der forklarer en væsentlig del af variationen i indholdet af nikkel, zink og krom ( $r^2 = 0,88, 0,85$  og  $0,81$ ) og en mindre del af variationen i kobber og arsen ( $r^2 = 0,54$  og  $0,43$ ). Der er generelt ikke fundet væsentlige forskelle i indholdet af tungmetaller mellem jorder med forskellig geologisk oprindelse, areal- og gødningsanvendelse, når der tages højde for forskelle i jordbundstekstur grupperne imellem. Jordbundens geologiske oprindelse giver ikke et væsentligt bidrag til at forklare den fundne variation. Der er dog en tendens til et højere niveau på Weischel-moræne end på Saale-moræne. Der er fundet en overrepræsentation af punkter med høje værdier på landbrugsarealer, men det har ikke

været muligt at påvise nogen sammenhæng mellem de anvendte mængder af handels- og husdyrgødning og indholdet af tungmetaller. Det kan imidlertid ikke afvises, at der kan være en sammenhæng mellem enkelte høje koncentrationer og en evt. tidligere gødningsanvendelse. For den atmosfæriske deposition er der kun fundet gode korrelationer til jordens indhold af kobber, zink og cadmium på naturarealer. Det kan ikke afvises, at indholdet i de øverste jordhorisonter på naturarealer, specielt i den øverste, uforstyrrede organiske horisont, kan være væsentligt påvirket af luftdepositioner. De undersøgte slamgødede arealer adskiller sig ikke væsentligt fra de i øvrigt undersøgte landbrugsarealer. Det er dog ikke muligt at give nogen sikker vurdering, da jordbundsforholdene på disse marker ikke har været kendt.

#### *Referenceniveau og geografisk fordeling*

De fundne sammenhænge mellem jordens tekstur og indholdet af nikkel, zink og krom muliggør beregning af et forventet indhold på baggrund af ler-, silt-, sand-, og humusfraktionerne. Sammenhængen er dårligere, men dog også i en vis udstrækning anvendelig for kobber og arsen. Koefficienterne i en lineær model er præsenteret i Tabel 5.4c. De anvendte modeller er brugt til beregning af landsdækkende kort over koncentrationerne af nikkel, zink, krom, kobber og arsen. For hver km<sup>2</sup> i landet er der på baggrund af jordbundens tekstur beregnet en forventet værdi. I de punkter, hvor koncentrationerne er målt, er forskellen mellem den målte og beregnede værdi fundet, og der er konstrueret et landsdækkende kort over den geografiske fordeling af de fundne forskelle ved spatial interpolation. Et landsdækkende kort over metalkoncentrationer er konstrueret ved for hver km<sup>2</sup> at addere den modelberegnete værdi med den fundne forskel. For arsen, bly og cadmium er landsdækkende kort konstrueret ved spatial interpolation af de målte værdier. De resulterende kort er præsenteret på Figur 5.2. Da der ikke er fundet væsentlige forskelle mellem koncentrationsniveauerne af tungmetaller for forskellige arealanvendelser, der ikke kan tilskrives forskelle i jordbundstekstur, vil det være rimeligt at anvende de fundne koncentrationer som referenceniveau for indholdet af tungmetaller i danske jorder. Det er imidlertid ikke muligt at angive et baggrundsniveau, idet det ikke kan afvises, at indholdet på naturarealer og i skove er påvirket af diffuse kilder.

#### *Jordkvalitetskriterier*

Der findes to anvendelige sæt af jordkvalitetskriterier, de fundne koncentrationer kan sammenholdes med. Miljøstyrelsen har opstillet et sæt af jordkvalitetskriterier for jorder, hvor der skal udbringes spildevandsslam, og Danmarks Miljøundersøgelser har udarbejdet et sæt af generelle økotoxikologiske jordkvalitetskriterier. De to sæt af jordkvalitetskriterier er generelt i god overensstemmelse undtagen for kviksølv og cadmium, hvor DMU's værdier er lavere end slambeholdningskravet, og for krom, hvor DMU's værdi er højere. Der arbejdes imidlertid i Miljøstyrelsen på handlingsplaner for kviksølv og cadmium, så værdierne vil formentlig i fremtiden blive bragt i bedre overensstemmelse. I Tabel 1 er de fundne koncentrationer præsenteret og forholdt til de to sæt af jordkvalitetskriterier. Der er endvidere givet et bud på størrelsen af den nuværende belastning sammenholdt med et beregnet indhold i de øverste 30 cm af jorden ved en massefylde af jorden på 1500 kg m<sup>3</sup>. Der er her angivet det

antal års belastning, der svarer til 1% af medianværdien af jordens nuværende indhold.

Sammenstillingen af de fundne koncentrationer med slambekendtgørelsens krav og med de opstillede jordkvalitetskriterier skal ses i lyset af, at det på baggrund af denne undersøgelse ikke forekommer sandsynligt, at forekomsten af høje værdier hovedsageligt skyldes menneskeskabte kilder. Der er ikke fundet forskelle i metalindhold mellem forskellige arealanvendelser, der kan sandsynliggøre, at belastningen med tungmetaller i form af faste stoffer, slam, gødning mm. har væsentlig betydning for de fundne koncentrationer. Det kan imidlertid ikke afvises, at menneskeskabte kilder kan have betydning for nogle fund af høje værdier af As, Cd, Cu, Pb og Hg, hvor især niveauerne af Cd og Hg ligger højt i forhold til jordkvalitetskriterierne. De fundne niveauer er sammenlignelige med, hvad der er fundet ved tidligere danske undersøgelser og typisk lavere end de fundne niveauer i vore nabolande. Det konkluderes, at indholdet af tungmetaller i danske dyrknings- og naturjorder generelt ikke giver anledning til bekymring, idet niveauerne generelt ikke er høje sammenholdt med jordkvalitetskriterier, og den nuværende belastnings størrelse er beskeden sammenholdt med det fundne indhold i jorden.

Tabel 1. Medianværdier af fundne koncentrationer sammenholdt med jordkvalitetskriterier (a). Den nuværende belastnings størrelse i forhold til indholdet i de øverste 30 cm af jorden (b).

<b>1a</b>	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
<i>Jordkvalitetskriterier (mg kg<sup>-1</sup>)</i>								
Slambekendtgørelsen		40	0,5	40	30	0,5	15	100
Økotoksikologisk.		50	0,3	30	50	0,1	10	100
<i>Alle</i>								
median (mg kg <sup>-1</sup> ), n=393	3,3	11,3	0,16	7,0	9,9	0,04	5,0	26,8
% over slambekendg.		1,2	4,1	0,3	5,6	0,5	5,1	0,5
% over økotoksikologisk.		1,0	12	0,5	0,8	8,9	19	0,5
<i>Sandjorder</i>								
median (mg kg <sup>-1</sup> ), n=226	2,6	10,5	0,13	5,6	6,4	0,03	2,9	18,4
% over slambekendg.		0,9	0,4	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0
% over økotoksikologisk.		0,4	3,1	0,0	0,0	4,0	1,3	0,0
<i>Lerjorder (mg kg<sup>-1</sup>), n=167</i>								
median	4,1	12,1	0,22	9,0	17,1	0,05	9,6	43,3
% over slambekendg.		1,8	9,0	0,6	13	0,6	12	1,2
% over økotoksikologisk.		1,8	25	1,2	1,8	16	42	1,2
<b>1b</b>								
Deposition <sup>1</sup>	105	21	14	23	170	3	89	16
Gylle <sup>2</sup>	337	71	7	0,26	22		9	0,7
Handelsgødning <sup>3</sup>	145	9-113	6		24	25	79	
Slam <sup>4</sup>		5	4	0,5	13	1	8	0,5
								(antal års belastning svarende til 1 % indhold)

<sup>1</sup> Mosundersøgelsen, 1990 (Rühling *et al.*, 1992), Hg dog beregnet fra (Miljøministeriet, 1994)

<sup>2</sup> Regneeksempel, 110 kg ha<sup>-1</sup> svinegylle med gennemsnitligt indhold, As dog som husdyrgødning

<sup>3</sup> Samlet for handelsgødning og jordbrugskalk

<sup>4</sup> Ved anvendelse svarende til 40 kg P ha<sup>-1</sup> med gennemsnitligt indhold

#### Problemer med tungmetaller

En samlet betragtning af de fundne niveauer set i forhold til de opstillede jordkvalitetskriterier, metallernes mulighed for at akkumuleres i jord eller organismer og sandsynligheden for, at indholdet af enkelte metaller er væsentligt påvirket af menneskeskabte kilder, viser, at de største potentielle problemer findes for Cd og Hg. Cu kan potentielt udgøre et problem på landbrugsarealer, hvor tilførslen

med svinegylle kan være en væsentlig belastning. Da der for alle metallerne findes enkelte punkter med indhold, der overskrider de opstillede jordkvalitetskriterier, vil det generelt ikke være ønskeligt, at jordens indhold forøges som følge af menneskeskabt belastning. Den nuværende belastnings størrelse er dog så beskeden set i forhold til jordens indhold, at det ikke vil være relevant at gentage undersøgelsen med en større hyppighed end hvert tiende år, da det ikke kan forventes at være muligt undtagen måske for Cu at eftervise ændringer i jordkoncentrationerne med en hyppigere undersøgelsesfrekvens. Det vil imidlertid være ønskeligt at følge indholdet i specielt husdyrgødning og slam, der udbringes på jorden.

## Summary

### *Background and design of monitoring programme*

Due to earlier investigations, which have raised concern about an increase in the concentrations of heavy metals in Danish soils, and in accordance with a EU directive (86/27-8/EØF), the Environmental Protection Agency in 1992 initiated a monitoring programme for heavy metals in Danish soils on arable land and in nature areas. The programme includes the heavy metals lead, cadmium, nickel, zinc, copper, chromium, mercury and the metalloid arsenic. The metal concentrations are analysed on samples taken from 393 points, or approximately half of the points in the national gridnet for nitrate monitoring in soil. In each point, 17 subsamples were taken to a depth of 25 cm, and metal concentrations analysed according to DS 259 (half-concentrated nitric acid digestion followed by atomic absorption spectrometry) on a pooled sample. The number of points included in the program is set to approximately 400 in order to allow a statistically safe detection of a 2% increase in heavy metal content, assuming an analytical precision of 11%. This report covers the first survey with samples collected from October 1992 to January 1993, and it has thus not been possible to analyse the development in concentrations with time.

The number of samples and the geographic coverage makes it possible to assess the geographical distribution of metals in soils, and to assess the influence of factors such as soil type, land use, atmospheric deposition, application of fertilisers etc. on the measured concentrations in the soil. In addition, the measured concentrations are related to soil quality criteria and to the present magnitude of different sources of heavy metals in order to identify geographical areas, land use etc. where the levels of heavy metals actually or potentially are problematic. Finally, the measured concentrations are compared with previous, comparable Danish and foreign investigations.

### *Statistical analysis*

The measured concentrations are correlated with 1) Soil texture and geological origin taken from the gridnet database and soil texture maps, respectively, 2) the atmospheric deposition determined from a survey of heavy metal concentrations in mosses, 3) the average usage of commercial fertilisers and manure in the last five years, and 4) population density as a source of diffuse human load in the different regions. The only good correlation found between the soil content of heavy metals and the different explanatory parameters, is the correlation to soil texture, which to a large extent explains the content of Ni, Zn and Cr ( $r^2 = 0.88, 0.85$  and  $0.81$ ) and to some extent the variation in Cu and As ( $r^2 = 0.55$  and  $0.43$ ). In general, there are no significant differences found in the content of heavy metals between groups of different geological origin, land use and fertiliser use, when variations due to soil texture are accounted for. A tendency to higher levels in Weischel-moraine than on Saale-moraine are nevertheless found. An overrepresentation of points with high values are found on arable land, but it has not been possible to establish any connection between the applied amounts of commercial fertiliser and manure and the heavy metal contents. It is nevertheless not possible to exclude, that a connection between some high levels and previous

use of fertiliser or manure exists. For the atmospheric deposition, it has only been possible to find good correlations to the content of Zn, Cd, and Cu on nature areas. It can not be excluded, that the content of heavy metals in the upper soil horizons, especially in the organic horizon, on nature areas can be influenced by atmospheric deposition. For areas receiving sludge, no clear difference to arable land in general has been found. As data on soil texture etc. have not been available for the sludge amended fields in this study, it has however not been possible to assess the differences on a firm basis.

#### *Reference level and geographical distribution*

The connection found between the soil texture and the content of Ni, Zn and Cr makes it possible to calculate an expected content on the basis of clay, silt, sand and humus fractions. A poorer connection, but yet usable, have been found for Cu and As. Coefficients of a linear model is shown in Table 5.4c. The models have been used for the nation-wide maps of concentrations for Ni, Zn, Cr, Cu and As. For every km<sup>2</sup> metal concentrations have been calculated with the models, and at the points where concentrations have been measured, the difference between the calculated and measured concentration have been calculated, and nation-wide maps of differences have been constructed by spatial interpolation. Nation-wide maps of metal concentrations have then been calculated by adding the model calculated value with the calculated difference. For Hg, Pb, and Cd, the maps have only been based on spatial interpolation of the measured concentrations. The results are presented in Figure 5.2. As there are no substantial differences in metal concentrations between different classes of land use, that cannot be explained by differences in soil texture, it is found, that the values can be used as reference values for the heavy metal concentrations in Danish soils. It is, however, not possible to assess a background level, as it cannot be excluded that the content of heavy metals on nature areas and in forests can be affected by diffuse sources.

#### *Soil quality criteria*

There are two applicable set of soil quality criteria available for comparison with the measured concentrations. The Environmental Protection Agency (EPA) has drawn up a set of soil quality criteria for soils receiving municipal sludge, and the National Environmental Research Institute (NERI) has prepared a set of ecotoxicological soil quality criteria. The two sets of criteria are in general in good agreement, except for Hg and Cd, where the criteria prepared by NERI are the lower, and for Cr, where the criteria prepared by NERI is the higher. The EPA are preparing an action plan for Hg and Cd, so probably the criteria will be brought in better agreement in the future. In Table 1, the measured concentrations are presented and compared to the two sets of soil quality criteria. In addition a comparison of the heavy metal content in the upper soil horizons with the present load of heavy metals is presented. The soil content is calculated for a 30 cm soil layer with a mean density of 1500 kg m<sup>-3</sup>. The numbers presented are the number of years load corresponding to 1% of the median value of the current content in the soil.

When comparing the concentrations found with soil quality criteria, it should be noted that the high values found to some extent are natural and not caused by anthropogenic sources. This investigation has not revealed differences in concentrations between soils with

different land use etc. that renders it possible, that the soil content of heavy metals in general is determined by anthropogenic sources. It is however possible that the concentration at some points with high values of As, Cd, Cu, Pb and Hg are affected by anthropogenic sources. Especially the concentrations of Cd and Hg are high compared to soil quality criteria. The measured concentrations are comparable to, what have been found in earlier Danish investigations, and typically lower than levels found in neighbouring countries. It is concluded; that the levels found in Danish arable soils and on nature areas in general do not give rise to concern, as the levels are low compared to the soil quality criteria, and the current load is modest compared with the content in the soil.

Table 1. Median values of measured concentration compared with soil quality criteria (a). The current load compared to the content in the top 30 cm of the soil (b).

1a	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
<i>Soil quality criteria (mg kg<sup>-1</sup>)</i>								
EPA standards		40	0,5	40	30	0,5	15	100
Ecotoxicological		50	0,3	30	50	0,1	10	100
<i>All</i>								
median (mg kg <sup>-1</sup> ), n=393	3,3	11,3	0,16	7,0	9,9	0,04	5,0	26,8
% above EPA standards		1,2	4,1	0,3	5,6	0,5	5,1	0,5
% above ecotoxicological		1,0	12	0,5	0,8	8,9	19	0,5
<i>Sandy soils</i>								
median (mg kg <sup>-1</sup> ), n=226	2,6	10,5	0,13	5,6	6,4	0,03	2,9	18,4
% above EPA standards		0,9	0,4	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0
% above ecotoxicological		0,4	3,1	0,0	0,0	4,0	1,3	0,0
<i>loamy soils (mg kg<sup>-1</sup>), n=167</i>								
median	4,1	12,1	0,22	9,0	17,1	0,05	9,6	43,3
% above EPA standards		1,8	9,0	0,6	13	0,6	12	1,2
% above ecotoxicological		1,8	25	1,2	1,8	16	42	1,2
<b>1b</b>								
deposition <sup>1</sup>	105	21	14	23	170	3	89	16
slurry <sup>2</sup>	337	71	7	0,26	22		9	0,7 (years load
comm. fertiliser <sup>3</sup>	145	9-113	6		24	25	79	1% content)
sludge <sup>4</sup>		5	4	0,5	13	1	8	0,5

<sup>1</sup> From moss concentrations, 1990 (Rühling *et al.*, 1992), Hg from (Miljøministeriet, 1994)

<sup>2</sup> Calculation example, 110 kg ha<sup>-1</sup> slurry, mean content, country means for As.

<sup>3</sup> Total for commercial fertiliser and lime

<sup>4</sup> Application of 40 kg P ha<sup>-1</sup>, mean content

#### Problems with heavy metals

An evaluation of the measured concentrations compared to the soil quality criteria, the possibility for the individual metals to accumulate in the soil or in organisms, and the possibility that the contents of individual metals are affected by anthropogenic sources indicates, that the potentially largest problems are for Cd and Hg. Cu can be a problem on arable land where application of pig slurry can be a major load. As there for all metals are individual points with concentrations above the soil quality criteria, it would in general not be desirable to have a rise in soil content due to anthropogenic load. The magnitude of the current load is, however, so small compared to the soil content, that it would not be relevant to repeat the survey with a higher frequency than every 10th year, as it is unlikely that changes can be found sooner, except perhaps for Cu. It will, however,

be desirable to monitor more closely the content in especially animal manure and sludge, that are applied on the arable land.



# 1 Indledning

## *Naturlig balance*

Tungmetaller er en naturlig del af det terrestriske miljø, idet der i et uforstyrret økosystem vil være en balance mellem frigivelse af tungmetaller fra mineralforvitring, optag i levende organismer og frigivelse ved nedbrydning af dødt organisk materiale, udvaskning mm.. Det naturlige indhold af tungmetaller i jorden kan variere betragtelig fra sted til sted afhængigt af de naturgivne forhold, og de hjemmehørende organismer vil følgelig være tilpassede til de koncentrationer, der naturligt findes i jorden.

## *Miljømæssige problemer*

Som en følge af menneskelige aktiviteter som jordbrug, industriel produktion og trafik sker der en spredning og omfordeling af tungmetaller, der kan føre til en opkoncentrering i de øverste jordhorisonter og i levende organismer. Da tungmetaller i forhøjede koncentrationer kan virke toksiske på (dele) af de terrestriske økosystemer og på mennesker, der indtager jord eller produkter fra jord forurenet med tungmetaller, forsøges det gennem en række tiltag at begrænse spredningen af tungmetaller i miljøet (se f.eks. Miljøministeriet, 1980, 1989a og b; Miljøstyrelsen 1985 og 1994). De miljømæssige problemer med tungmetaller skyldes dels at de ikke nedbrydes, dels at nogle tungmetaller som Cu, Pb og tildels Cd bindes hårdt i jorden, eller som Cd, Hg og måske As akkumuleres i levende organismer. Udgangspunktet er, at jordens multifunktionalitet skal bevares. Der kan således ikke accepteres større belastning af tungmetaller for nogen arealanvendelser, idet arealanvendelsen dermed ville være fastlåst i en meget lang fremtid.

## *Denne undersøgelse*

Der er grund til at følge udviklingen i koncentrationen af tungmetaller i jorden både for at identificere områder, der måtte give anledning til bekymring, og for at følge effekten af iværksatte tiltag. Den her rapporterede undersøgelse af indholdet af tungmetaller i danske dyrknings- og naturjorder er oprindeligt planlagt gentaget hvert 5. år for at kunne følge den løbende udvikling. Undersøgelsens omfang er fastsat for med 95% sikkerhed at kunne eftervise en 2% stigning i totalindholdet i jorden. Med den aktuelle analyseusikkerhed (11%) er undersøgelsens omfang dermed fastsat til omkring 400 punkter. Prøverne er udtaget i ca. halvdelen af Nitratkvadratnettets punkter og omfatter i praksis 393 punkter med en god geografisk dækning af landet. Selvom undersøgelsen ikke oprindeligt er designet til at kunne beskrive den geografiske fordeling af tungmetaller eller identificere kilder, muliggøres dette af undersøgelsens omfang og geografiske dækning.

## *Totalkoncentrationer*

Toksiciteten af tungmetaller i jordmiljøet formodes primært at være knyttet til den fraktion, der findes opløst i jordvæsken. Det er imidlertid i såvel denne som i andre sammenlignelige undersøgelser valgt at analysere for totalindholdet i jorden (efter DS 259). Dette skyldes dels, at der er definitionelle og analysemæssige problemer knyttet til at bestemme den opløste fraktion, dels at der ved de fleste undersøgelser af tungmetalleres toksicitet kun er foretaget en analyse af totalindholdet, og jordkvalitetskriterier for tungmetaller derfor i praksis er sat for totalkoncentrationer. Da der i jorden er ligevægt mellem de opløste, adsorberede og hårdt bundne fraktioner, er det

antaget, at en forøgelse af totalindholdet potentielt vil give en tilsvarende forøgelse af den opløste fraktion. Størrelsen af de nuværende kilder til tung-metaller i jorden kan endvidere formodes at være så små sammenlignet med totalindholdet, at de enkelte tilførsler ikke vil ændre radikalt på ligevægten mellem de enkelte fraktioner.

## 2 Tidligere undersøgelser

### Danske og udenlandske undersøgelser

Denne undersøgelse er den første, større, systematiske undersøgelse af indholdet af tungmetaller i danske dyrknings- og naturjorder. Der findes imidlertid en række tidligere undersøgelser af indholdet af tungmetaller i danske jorder udført med forskelligt formål, dækningsgrader og metoder. Disse undersøgelser giver for enkelte arealtyper en bedre dækning end denne undersøgelse og er derfor præsenteret som baggrund for diskussionen. Der er endvidere foretaget tilsvarende undersøgelser af indholdet af tungmetaller i jordmiljøet i en række nabolande. Det er valgt at medtage undersøgelser fra Sverige, Holland, England, Wales og Nordtyskland i perspektivering af de fundne danske koncentrationer. Der er kun inddraget undersøgelser i diskussionen, hvis resultater har kunnet sammenlignes med denne undersøgelse, dvs. undersøgelser, hvor der er foretaget analyser af totalindholdet i prøver udtaget fra de øverste jordhorisonter i områder uden kendt forurening.

### 2.1 Danske undersøgelser

#### Opdeling

Der er i Danmark udført en del undersøgelser vedrørende effekterne af slamudbringning på mængden og tilgængeligheden af tungmetaller i pløjelaget. Hovedparten af undersøgelserne har specielt fokuseret på Cd. Cd har været reguleret af Miljøstyrelsen siden 1979, mens bekendtgørelsen om handelsgødning og slambekendtgørelsen blev udsendt i 1989 som de første tiltag til styring af metalbelastningen af landbrugsjorden. Samtidig er Cd stort set forbudt eller substitueret ved andre anvendelser end genopladelige Ni-Cd batterier. Da der er så stor overvægt af undersøgelser, der fokuserer på Cd, er Cd behandlet for sig selv.

#### Cadmiumbalance i 1980

##### Cadmium

Cadmium har i lang tid været et metal, man har forsøgt at undgå i det danske miljø. I 1979 blev et omfattende arbejde med udredning af anvendelsen og skadevirkningerne af Cd i miljøet igangsat af Miljøstyrelsen. Dette resulterede i 1980 i en rapport om cadmiumforurening i Danmark (Miljøministeriet, 1980), og arbejdet blev udgangspunktet for den videre regulering af Cd i Danmark. For landbrugsjorder blev der fundet at være  $0,22 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ , svarende til  $660 \text{ g Cd}$  pr. hektar. Tilførslen af Cd kunne opdeles på 3 kilder: Hovedparten,  $3 \text{ g ha}^{-1}\text{år}^{-1}$ , fra handelsgødning,  $3 \text{ g ha}^{-1}\text{år}^{-1}$  fra atmosfærisk deposition og endelig et bidrag fra udbringning af slam på marker, der lokalt kan være en betydende kilde, men i gennemsnit udgjorde  $0,1 \text{ g ha}^{-1}\text{år}^{-1}$ . Fraførslen af Cd blev fundet at være  $0,5 \text{ g ha}^{-1}\text{år}^{-1}$  ved nedsivning og afstrømning, hvilket giver en netto opkoncentrering på  $5,2 \text{ g ha}^{-1}\text{år}^{-1}$  i landbrugsjorden. Herved bliver det forventede niveau i 1992  $0,24 \text{ mg kg}^{-1}$ .

#### Regulering af cadmium

På baggrund af undersøgelsen blev der opstillet en række konkrete handlingsmuligheder, hvoraf de fleste er gennemført i dag: Anvendelsen af Cd som pigment, som stabilisator, til lodning og overflade-

behandling er idag stort set forbudt. Der er sat grænser for indholdet af Cd i slam og i handelsgødning. Endelig er rensningen af røggasser fra affaldsafbrænding samt fra kulfyrede kraftværker forbedret. Rapporten er senere fulgt op af statusrapporter for afviklingen af Cd i 1985 (Miljøstyrelsen, 1985), 1990 (Jensen & Bro-Rasmussen, 1990), 1992 (Miljøstyrelsen, 1993) og 1996 (Rasmussen *et al.*, 1996). Over denne årrække har cadmiumanvendelsen i Danmark været kraftigt faldende.

#### *Cadmiumbalancen i 1993*

For den seneste cadmiumbalance for landbrugsjord, der er foretaget på data fra 1993 (Rasmussen *et al.*, 1996) findes således, at bidraget fra handelsgødning er reduceret væsentligt (til hhv. 0,5 og 0,22 g ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup>), tilførslen med affaldsprodukter udgør 0,13 g ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup> og den atmosfæriske deposition bidrager med 0,9 g ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup>. Endelig findes et nettobidrag fra udbringning af husdyrgødning minus hvad der fjernes med solgte afgrøder på 0,1 g ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup>. Udvaskningen er beregnet til 0,9 g ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup>, hvilket giver en beregnet netto opkoncentrering i 1993 på 0,95 g ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup> i rodzonen mod 5,2 g ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup> i opgørelsen fra 1978 (Miljøministeriet, 1980).

#### *Statens Planteavlsforsøgs undersøgelse*

For landbrugsjorder er udviklingen i indholdet af tungmetaller fulgt på jorder, hvor der er udført markforsøg med gødskning på Statens Planteavlsforsøgs station i Askov (Kofoed, 1983). Det findes, at cadmiumindholdet i jorden er steget lineært med 0,25% år<sup>-1</sup> over de sidste 80 år, dels grundet atmosfærisk deposition, dels som følge af anvendelse af handelsgødning. Forsøgsmarkerne omfatter en mark på sandjord og en mark på lerjord. Udover handelsgødning er der i perioder tilført husdyrgødning, ligesom der er foretaget kalkning. Gødskningen er løbende justeret efter anbefalet dyrkningspraksis. Det skønnes, at der i perioden er tilført 40 g Cd ha<sup>-1</sup> med husdyrgødning, 124 g ha<sup>-1</sup> med P-handelsgødning og 26 g ha<sup>-1</sup> med N- og K-handelsgødning. Der er desuden skønnet et atmosfærisk nedfald på 110 g ha<sup>-1</sup>. Tilførslen fra luften er estimeret ud fra en stigende deposition af Cd i takt med industrialiseringen (1 g ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup> de første 40 år, så 1,5 g ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup> i 20 år og endeligt 2 g ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup> de sidste 20 år).

#### *Forskel mellem gødede og ugødede arealer*

Sammenligning af indholdet fra år til år viser store variationer, men ved udtagning af profilprøver findes, at det kun er i pløjelaget (0-25 cm), der er forskel, og her findes en øgning i forhold til ugødede marker på i gennemsnit 0,16 mg kg<sup>-1</sup>. For handelsgødning findes 0,18-0,24 mg kg<sup>-1</sup> afhængig af gødningstype (kun N,P,K eller blandinger), for husdyrgødning findes 0,17 mg kg<sup>-1</sup>. I 25-50 cm og herunder findes et typisk totalindhold på 0,05-0,06 mg kg<sup>-1</sup>. Cd er relativt hårdt bundet i de øverste jordlag.

#### *Tjell og Hovmand, 1978*

##### **Tidligere undersøgelser af landbrugsjordens metalindhold**

Den første systematiske undersøgelse af indholdet af tungmetaller i landbrugsjorden i Danmark blev foretaget i 1977 (Tjell & Hovmand, 1978). Denne undersøgelse omfattede 44 jordprøver fra det danske jordprøvearkiv (Lamm, 1971), der indeholder 53 prøver indsamlet fortrinsvis ved de danske forsøgsstationer. Jorder med marin påvirkning er udelukket, og de resterende 44 prøver er taget fra jyske moræne- eller smeltevandsområder. De danske jorder har en mineralogi, som gør, at metallerne forventes at være knyttet til de små partikler (ler, silt fraktionen). For Ni og Zn findes en korrelation på

0,92 -0,93 med ler+silt indholdet. For Pb, Cd og Cu er korrelationen nede på hhv. 0,75 0,40 og 0,23. Dette forhold kan skyldes, at Pb, Cd og Cu især stammer fra luftdepositioner og tilførsel med handelsgødning (Cd og Pb pga. forurening, Cu som mikronæringsstof). Middelværdier, medianværdier og standardafvigelse er angivet i Tabel 2.1.

Tjell og Christensen, 1986

I 1986 foretog Tjell og Christensen en ny undersøgelse af jordprøver fra de danske forsøgsstationer, hvor der desuden blev givet nogle retrospektive konklusioner på udviklingen af metaller i danske dyrkningsjorder baseret på prøver udtaget i perioden 1924 - 1980 (Tjell & Christensen, 1986). Konklusionen på undersøgelsen var, at Cu, Cd, Pb og Zn udviser en konstant til stigende udvikling, og Ni udviser en konstant til faldende udvikling i perioden 1924-1980. Konklusionen er baseret på 259 analyser af 32 forsøgsserier. De fundne årlige stigningstakter er for Pb 0,2%, Zn 0,5% og for Cd 0,8%. Tendenserne er dog kun signifikante på et mindre antal forsøgsserier. Generelt er værdierne på forsøgsmarkerne lavere end forventet på almindelige dyrkningsarealer, fordi hele planten fjernes fra forsøgsmarkerne. Dette er der dog søgt korrigeret for ved beregning af stigningstakterne.

Tabel 2.1. Metalkoncentration for 44 danske dyrkningsjorder i det danske jordarkiv. (Tjell & Hovmand, 1978)

	Median mg kg <sup>-1</sup> TS	Gennemsnit mg kg <sup>-1</sup> TS	Standard- afvigelse (%)
Cd	0,22	0,25	43
Cu	8,0	13,2	103
Cr	13,2	11,5	51
Pb	16,6	16,3	38
Ni	5,4	6,0	66
Zn	25,6	27,2	51

GEUS

Udover Tjell og Hovmands landsdækkende undersøgelse har GEUS i en rapport fra 1994 (Langtofte, 1994) samlet resultaterne af tilgængelige undersøgelser, med henblik på at belyse sporelementers fordeling i det terrænnære miljø. Desuden er der analyseret 13 stationer udvalgt som dækkende for hele landet. De tilgængelige analyser dækker forskellige metaller og stammer typisk fra få lokaliteter. Analyserne er desuden foretaget med varierende oplukningsmetodikker og analysemetoder, hvilket gør en tolkning vanskelig. Resultaterne er sat i forhold til de geologiske tidsaldre og måden, jorden er dannet/aflejret på.

Århus og Sønderjyllands  
amter

GEUS's arbejde bygger ud over egne analyser bl.a. på to nyere projekter fra Århus og Sønderjyllands amter (Boutrup & Nielsen, 1992; Friborg, 1992). Det århusianske arbejde fokuserer på indholdet i dybere lag, medens det sønderjyllandske omfatter prøver fra de øverste 10 cm af overjorden i uforurenede/diffust forurenede områder. De øvrige referencer indholder kun enkelte prøver eller er oplukket efter væsentligt forskellige metoder, som giver resultater, der ikke kan sammenlignes med de i denne rapport undersøgte værdier.

I undersøgelsen fra Århus er der udover prøver fra dybere lag udtaget 4 prøver fra Weischel-moræne (2 sandede og 2 lerede), en

prøve fra en postglacial marin sandaflejring og en fra ekstramarginal smeltevandssand. Profilerne er taget i overdrevsjorder eller på uforurenede områder, der ikke har været gødsket i 30-40 år. Endelig angives "baggrundsværdier" fra 34 forureningsundersøgelser, hvor der i forbindelse med undersøgelserne er udtaget prøver fra områder, der betragtes som uforurenede. Der er tale om et varierende antal "uforurenede" prøver, og resultatet angives som min-max interval i Tabel 2.2.

Sønderjyllands amts undersøgelse er udført efter samme principper som i dette projekt, men på prøver fra de øverste 10 cm af jordsøjlen. Prøverne for diffust forurenede områder er taget i by- og bynære områder. I Tabel 2.2 er decideret byzone dog ikke medtaget i gennemsnitsberegningen.

Tabel 2.2 Resultater fra tungmetalundersøgelser foretaget af GEUS, Sønderjyllands - og Århus amt. Værdierne er anvendt i amterne til at etablere baggrundsværdier for tungmetallerne. (mg kg<sup>-1</sup>)

	n	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
GEUS	13	1,1±0,8	2,3±0,8	0,07±0,02	3,9±1,2	5,6±3,2	-	4,3±2,3	13±3
Århus <sup>1</sup>	6	1,8±1,6	8,6±6,7	0,3±0,6	6,5±4,9	9,1±8,1	<0,6	i.u.	i.u.
Århus <sup>2</sup>	34	2,9-12	1,8-37	0,06-<0,8	6,2-17	1-12	0,06-0,31	6,7-17	18-74
Sønderjyl <sup>3</sup>	20	7,0	7,3	0,19	9,4	9,2	<0,02	16,2	38
min-max: <sup>3</sup>		1,7-23	<0,1-14	0,02-0,58	0,9-22	1,3-32	<0,01-0,04	1,7-35	4,7-78
Sønderjyl <sup>4</sup>	24	6,1±9,6	17±9	0,26±0,15	7,6±3,6	15±13	0,07±0,05	8,7±7,7	44±34

<sup>1</sup> jordprøver udtaget ved profilundersøgelser

<sup>2</sup> jordprøver udtaget som baggrund ved undersøgelser af forurenede grunde

<sup>3</sup> jordprøver fra uforurenede arealer

<sup>4</sup> jordprøver fra diffust belastede områder (centrale byområder ekskluderet)

#### Levnedsmiddelstyrelsens kontrol

#### Indholdet i fødevarer

Ud over at give et billede af den humane belastning med tungmetaller giver undersøgelser af fødevarers indhold desuden et fingerpeg om udviklingen i tungmetalkoncentrationerne i dyrkningsjorden. Levnedsmiddelstyrelsen har fra 1983 foretaget løbende kontrol med indholdet af udvalgte tungmetaller (Cd, Cr, Hg, Pb, Se og Ni) i dansk frugt og grønt samt i animalske produkter. For perioden 1988-93 findes generelt mindre middelinhold sammenlignet med 1983-1987 for de overvågede metaller (Levnedsmiddelstyrelsen, 1995).

Tabel 2.3. Stigninger og fald af metalindhold i perioden 1983-1987 sammenlignet med 1988-1993 af udvalgte fødevarer i følge levnedsmiddelstyrelsen (listen er kun i uddrag efter (Levnedsmiddelstyrelsen, 1995)).

Fødevarer	Stigende	Konstant	Faldende
Blomkål	Cr	Pb, Cd, Ni	
Champignon		Pb, Cd	Ni, Cr
Grønkål			Pb, Cd, Ni, Cr
Gulerod		Pb, Cd, Ni, Cr	
Lever, kalv		Ni	Pb, Cd, Hg, Cr
Lever, kylling		Pb	Cd, Ni, Hg, Cr
Lever, okse		Cd	Pb, Ni, Hg, Cr
Lever, svin	Hg	Pb	Cd, Ni, Cr
Nyre, kalv		Ni	Pb, Cd, Hg, Cr
Nyre, okse		Cd, Ni	Pb, Hg, Cr
Nyre, Svin			Pb, Cd, Ni, Hg, Cr
Æg	Pb, Hg	Cr	Cd, Ni

#### Udviklingstendenser

Opgjort på enkelte produkter findes der f.eks. for grønkål og andre bladgrøntsager en reduktion på en faktor 2-3 af blyindhold fra 1983

til 1991, hovedsagelig som følge af reduktion af blyindholdet i benzin. Faldende indhold i nyrener på kalve (samt okse og svin) indikerer også, at tilførslen med foder (dvs. kornprodukter og kraftfoder) generelt er faldende. I Tabel 2.3 er angivet stigninger/fald i forskellige fødevarer ved sammenligning af 1983-1987 med 1988-1993.

## 2.2 Undersøgelser i andre lande

### Udvalgte lande

I løbet af 80'erne har et antal lande samlet information om belastningen af tungmetaller på landbrugs- og naturarealer. Den følgende gennemgang dækker udvalgte landes bestræbelser på at afdække årsagssammenhænge for høje niveauer af tungmetaller i topjorden, dvs. de øverste 15-20 cm. Antallet - og udvælgelsen af metaller er ikke i alle tilfælde det samme som i den foreliggende undersøgelse. Samtidig er der tale om forskellige baggrunde for problemer med tungmetaller i de enkelte lande. For Sverige er hovedproblemet forurening og luftdeposition, idet forureningen giver øget forvitring og udvaskning af de naturligt forekommende metaller i jorden. I Holland er det især inddæmmede havområder, dvs. sedimenter og gentagne oversvømmelser fra de tre stærkt forurenede floder Rhinen, Maas og Schelde, der giver problemer. I England og Wales findes de højeste forekomster dels i forbindelse med slamudbringning, dels i forbindelse med specielle jordtyper og i et enkelt tilfælde som følge af luftdeposition fra et zinkstøberi. Endelig er der i Tyskland foretaget vurdering af baggrunds niveauet som helhed og for de enkelte delstater på baggrund af 16.000 jordprøver.

### Sverige

### Generelt niveau

For det meste af Sverige er basisindholdet af metaller forårsaget af forvitring af det geologiske udgangsmateriale, som kan deles op i fire bjergarter med hvert sit karakteristiske metalindhold (Tabel 2.4) (Naturvårdsverket, 1987). De sure bjergarter dækker ca. 75% af Sverige.

Tabel 2.4. Indholdet af tungmetaller ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) i forskellige svenske bjergarter. Det naturlige indhold af metallerne varierer med op til en faktor 1000 for Cr og 100 for Hg. For de øvrige metaller er det naturlige indhold mere konstant. For de sedimentære bjergarter er det især skiffer, der stammer fra forstening af organisk materiale, der har et højt indhold af tungmetaller. Sandsten ligger i den lave ende (Naturvårdsverket, 1987).

Bjergart	Ultra-basiske	Basiske	Sure	Sedimentære
Pb	1	4	18	5-25
Cd	0,05	0,2	0,2	0,04-0,3
Cu	42	72	12	5-42
Cr	3000	170	4	11-90
Hg	0,004	0,01	0,04	0,02-0,4
Zn	58	94	51	21-100

### Naturjorder

For 23 naturjorder, der anvendes til grundvandsindvinding, er der målt tungmetalindhold i humuslaget, overjorden, rustjorden (så kaldet pga. sit høje jernindhold og rødlige farve) samt C-horisonten. Resultatet er opsummeret i Tabel 2.5. Bemærk at Pb, Cd og Hg tilbageholdes i humuslaget, hvorimod Cu og Cr fortrinsvis ligger i

rustjorden og C-horizonten. Indholdet af As er temmelig konstant ned igennem jordlagene.

Tabel 2.5. Indholdet af tungmetaller (mg kg<sup>-1</sup>) i svenske naturjorder ved 23 naturlige kilder, der anvendes til grundvandsovervågning. Medianværdier for dybdeprøver fra moslag til C-horizont.

	Humuslag	Blekjord	Rustjord	C-horizont
Dybde, cm	0-5	5-15	15-55	under 55
As	2,2	1,8	2,0	1,8
Pb	42	18	18	14
Cd	0,5	0,06	<0,06	<0,06
Cu	11	12	17	22
Cr	3	10	15	16
Hg	0,23	0,01	0,026	0,006
Zn	60	9	37	33

### Baggrundsniveau

#### England og Wales

I bestræbelserne på at fastlægge et baggrunds niveau for indholdet af metaller i dyrkningsjorder i England og Wales har Agricultural Development and Advisory Service udtaget 1521 jordprøver fra en gruppe på i alt over 1000 gårde i perioden fra 1973 til 1980 (Archer, 1980; Archer & Hodgson, 1987). Prøverne er udtaget i 0-15 cm dybde og analyseret for indholdet af bl.a. As, Pb, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, og Zn. De fundne medianværdier er præsenteret i Tabel 2.6. Udover saltpepersyreoplukkede prøver (totalindhold) blev der for et mindre antal prøver ekstraheret med hhv. eddikesyre (Ni, Pb, Zn) og EDTA (Cu) for at skønne den tilgængelige del af metallerne.

Tabel 2.6. Indholdet af tungmetaller (median, mg kg<sup>-1</sup>) i forskellige jordtyper fra England og Wales bestemt på 1521 prøver.

	Sandjorder	Lerbl. sand	Lerjorder
As	10	10	11
Pb	25	36	38
Cd	0,4	0,6	0,5
Cu	11	18	21
Cr	26	48	64
Hg	0,06	0,09	0,08
Ni	13	22	27
Zn	47	74	89

### Høje værdier

Undersøgelserne i England og Wales er fra starten til slutningen af firserne udvidet til ca. det dobbelte prøveantal. Generelt har fordoblingen af prøvetallet ikke flyttet medianværdierne mere end ca. 10%. Der blev fundet forhøjede værdier af Cd, Zn og Pb i en alluvial jord ved siden af floden Swale i North Yorkshire. Maksimalværdien for Cd blev fundet på en slamgødet mark ved Buckinghamshire. I samme område blev fundet høje værdier af Cu og Zn ligeledes på slamgødede marker. Maksimalværdien for Cu blev fundet i en alluvial jord i Devon. For Ni blev der ikke fundet nogen sammenhæng med jordtypen, maksimalværdien på 228 mg kg<sup>-1</sup> blev fundet på en gammel, rød sandstensjord i Gwent uden kendt forurening af jorden. For Pb er spredningen større. Værdier over 200 mg kg<sup>-1</sup> findes ofte på moræneler, glaciale sand- og grusjorder samt alluviale jorder. Indholdet af Zn ligger på niveau med Pb med værdier under 20 mg kg<sup>-1</sup> på især sand og sandstensjorder. Den højeste værdi er fundet i en alluvial jord i Nord Yorkshire. Mange af de høje værdier for Pb og Zn



er forbundet med områder, hvor der har været udvundet Pb, men om forureningen skyldes minedriften eller er naturlig har ikke kunnet afgøres.

### Holland

Instituttet for Jordfertilitet i Holland har på basis af et jordprøvearkiv fastlagt baggrunds niveauet af tungmetaller i dyrkningsjorder (Van Driel, 1982). Prøverne er udtaget i 0-20 cm dybde. For at dække alle jordtyper er der udtaget enkelte yderligere prøver. Siden middelalderen har floderne Rhinen og Maas været opdæmmede for at undgå oversvømmelser. Sumpe og moser i den vestlige og nordøstlige del af Holland er samtidig gravet væk, hvorefter de opståede søer og damme senere er genindvundet til jordbrugsanvendelse. I den østlige del blev mosen dybdepløjet og derved opblandet med den underliggende sandjord, hvorved der blev dannet sandjorder med højt organisk indhold. Andre sandjorder er blevet jordforbedret ved tilførsel af dyregødning og græstørv fra hedeområder. Dette har givet op til 1 m tykke lag af sortjord.

Baggrunds niveau

Jordtyper

Den hollandske undersøgelse dækker 5 jordtyper: Sandjorder, lerjorder, humusjorder, humus/sandjorder og løssjorder. Middelverdierne for de individuelle jordtyper er angivet i Tabel 2.7, for nogle lerjorder både med og uden potentielt forurenede områder. Løssjorderne udgør kun 8 prøver og er ikke refereret her.

Tabel 2.7. Middelindholdet af tungmetaller (mg kg<sup>-1</sup>) i forskellige jordtyper fra Holland. Værdierne i parentes for lerjorder omfatter ikke potentielt forurenede områder.

	Lerjorder	Sandjorder	Humusjorder	Humus/sandjorder
As	14 (13)	5	12	2
Pb	43 (30)	21	71	32
Cd	0,5 (0,3)	0,3	0,9	0,3
Cu	23 (20)	11	28	21
Cr	78 (73)	26	63	20
Hg	0,2 (0,2)	0,2	0,2	0,1
Ni	33 (26)	5	26	3
As	14 (13)	5	12	2
Zn	117 (76)	44	101	25
n =	248	63	40	22

Geologisk oprindelse

I nord, vest og sydvest er lerjorderne af marin oprindelse, ligesom enkelte genvundne søer har givet gamle marine lerjorder. I Hollands centrum er der yngre fluviale lerjorder ved Rhinen og Maas. Da metallerne bindes kraftigt til lerpartikler, ses et bredt spektrum af metalkoncentrationer, mest afhængig af partikelstørrelserne (% <16 µm). Samtidig er forureningen af Rhinen og Maas af stor betydning for områder, der jævnligt oversvømmes og for nyindvundne områder. Således kan der for Zn, Cu, Cr og Pb findes en øgning på en faktor 2-4 på områder indvundet i 1927 i forhold til områder indvundet i 1759, og en yderligere 4-dobling af indholdet frem til 1957. For Cd og As sker en forøgelse med en faktor 6 fra 1927 til 1957 og for Hg en faktor 14. Kun for Ni er udviklingen langsommere med 25% fald fra 1759 til 1929 og derefter en fordobling af indholdet frem til 1957.

Forskelle i koncentrationer

For sandjorder findes generelt lavere værdier end for lerjorderne, og der er ingen signifikant forskelle mellem nord-, øst- og sydlige

områder. I nærheden af zinkstøberier ved den hollandsk-belgiske grænse findes dog forhøjede værdier af Zn og Cd. I de vestlige områder findes ca. dobbelt så høje koncentrationer som i de nordlige. Værdierne i mg kg<sup>-1</sup> er på niveau med eller højere end for lerjorderne, men pga. den lavere volumenvægt er det totale indhold lavere end for lerjorderne. For blandingsjorder af sand og humus findes lave værdier, på niveau med og lavere end sandjorderne. Der har tidligere været problemer med for lavt Cu-indhold.

Konklusionen på undersøgelsen er, at hovedparten af de hollandske jorders metalindhold er naturligt med undtagelse af de områder, hvor flodsediment er genindvundet, eller hvor der sker oversvømmelser. Her overstiger de fundne værdier klart, hvad der anses som acceptabelt for landbrugsdrift.

### Tyskland

#### Resultater fra delstaterne

I Tyskland er indholdet af tungmetaller i jorden kortlagt ved indsamling af resultater fra de enkelte delstater. Resultaterne fra delstaterne er samlet i en rapport, der indeholder resultater fra ca. 16000 individuelle prøver (Bayrischer Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, 1995). Formålet har været at finde baggrunds-værdier, dvs. typiske værdier i landbrugsområder, opdelt efter jordens geologiske oprindelse. På grund af variationer i indsamlingsmetode, analysemetode og geografisk dækning i de enkelte delstater er det ikke muligt direkte at sammenligne resultaterne herfra.

#### Slesvig-Holsten

Det er derfor valgt at præsentere resultaterne fra Slesvig-Holsten, hvor geologien ligner den sønderjyske. I den tyske undersøgelse er baggrunds-niveauet defineret som det naturlige indhold i jorden plus bidraget fra diffuse, ikke lokale, kilder. Undersøgelsen svarer dermed til den her beskrevne danske undersøgelse. Resultaterne er præsenteret i Tabel 2.8.

Oplukningsmetoden har i denne undersøgelse været kongevand, der er et lidt kraftigere ekstraktionsmiddel end salpetersyre. De præsenterede værdier er medianværdier for hhv. alle prøver og prøver udtaget i landzone svarende til den danske undersøgelse. Det ses, at værdierne for prøverne udtaget i landzone typisk ligger lidt lavere end medianværdien for alle prøver.

Tabel 2.8. Resultater fra Slesvig-Holsten opdelt efter arealanvendelse og jordtype. Resultater for prøver udtaget i landzone er desuden opgivet separat.

Jordtype	Anvendelse	n	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
Sand	Ager, alle	129	13,0	0,10	6,8	8,0	0,04	4,0	25,0
	Ager, land	42	10,0	0,15	6,0	6,0	0,03	3,0	19,5
	Græs, alle	233	16,0	0,20	7,9	9,0	0,04	4,0	27,0
	Græs, land	115	13,0	0,20	7,1	8,0	0,03	4,0	22,0
	Skov, alle	91	19,0	0,10	4,8	5,0	0,03	3,0	19,0
Sand bl. Ler	Ager, alle	237	14,0	0,10	9,2	17,0	0,04	11,0	43,0
	Ager, land	81	17,0	0,10	10,0	10,0	0,04	8,0	50,0
	Græs, alle	161	19,0	0,20	10,6	20,0	0,03	13,0	55,0
	Græs, land	100	22,5	0,20	11,6	22,0	0,02	15,0	64,0
Alle jord.	Skov, alle	20	20,0	0,10	5,8	10,0	0,04	8,0	31,0
	Skov, land	35	19,0	0,10	4,0	4,0	0,03	3,0	14,0

\*: Værdierne er i rapporten opgivet til 0,4. Dette formodes at være en trykfejl, da 0,04 passer med de i øvrigt opgivne procentiler.

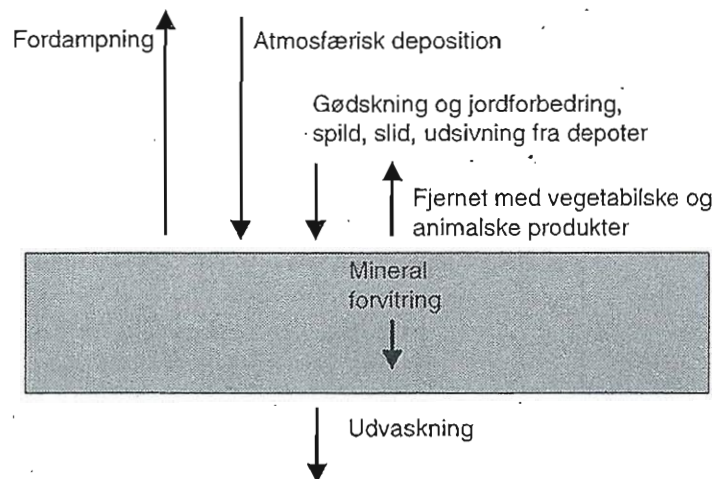
### 3 Kilder til tungmetaller

Tungmetaller forekommer naturligt i det terrestriske miljø. Koncentrationen afhænger dels af det oprindelige indhold, dels af det som tilføres og det som tabes fra jordmiljøet. De væsentligste faktorer, der påvirker indholdet af tungmetaller i de øverste jordlag er:

- Frigørelse af tungmetaller i jorden ved mineralforvitring
- udvaskning til underliggende jordlag og grundvand eller, for Hg, fordampning til atmosfæren
- atmosfærisk deposition
- udbringning af faste og flydende produkter, spild, slid, udsivning fra depoter mm.
- optag i levende organismer og nedbrydning af dødt organisk materiale, planter og dyr

De enkelte bidrag til en massebalance for tungmetaller er illustreret i Figur 3.1.

Figur 3.1. Skematisk repræsentation af massebalance for tungmetaller i jord



Betydningen af de enkelte bidrag varierer meget fra metal til metal og mellem forskellige geografiske områder. Betydningen af frigørelse af tungmetaller ved mineralforvitring og, tildels, udvaskningen afhænger af jordbundsforholdene, medens optagelsen i planter og dyr har størst betydning for massebalancen på landbrugsjorder, hvor afgrøder høstes og fjernes fra jorden. Det er ikke muligt og har heller ikke været hensigten med den foreliggende undersøgelse at opstille massebalancer for de enkelte tungmetaller for forskellige arealer. Det er derfor valgt at sammenholde de fundne koncentrationer af tungmetaller med kendte kilder, medens fraførslerne ikke er forsøgt kvantificeret.

#### Kilder

Miljøstyrelsen har i 1995 foretaget en opgørelse af forskellige kilder til tungmetaller i det terrestriske miljø (Miljøstyrelsen, 1995a). Denne opgørelse bygger primært på landsdækkende balancer og giver dermed ikke mulighed for at beskrive den geografiske variation i de

enkelte belastninger. Udover denne opgørelse findes en undersøgelse af den atmosfæriske deposition af tungmetaller bestemt ud fra koncentrationen i mosprøver (Pilegård & Rasmussen, 1989).

### Fast og atmosfærisk deposition

#### Miljøstyrelsens opgørelse

I Tabel 3.1 er de af Miljøstyrelsen i 1994 anslåede tilførsler til miljøet fra forskellige menneskelige aktiviteter af As, Pb, Hg, Ni, Cd og Cr opstillet. De faste depositioner omfatter både kilder, der giver en bred belastning af store arealer som f.eks. gødskning og kilder, der i princippet kun bidrager med lokal forurening, f.eks. bortskaffelse af dagrenovation (Miljøstyrelsen, 1995a).

Tabel 3.1 Tabet til miljøet fra forskellige menneskelige aktiviteter af As, Pb, Hg, Ni, Cd og Cr. (Miljøstyrelsen, 1994).

	Luftdeposition (t år <sup>-1</sup> )	Fast deposition (t år <sup>-1</sup> )
As	17	9,5-12,8
Pb	240	1290-4500
Hg	0,5	0,5-0,6
Ni	50	59-147
Cd	4,7	3,7
Cr	30	95-234

#### Arsen

Arsen tilføres jorden både i form af luftdeposition og deposition af faste stoffer, hvor de primære kilder er handelsgødning (3-4 t år<sup>-1</sup>), husdyrgødning (1-2 t år<sup>-1</sup>, netto), blyhagl (4 t år<sup>-1</sup>), trykimprægnering (1,5-2,5 t år<sup>-1</sup>) og bortskaffelse af dagrenovation (2 t år<sup>-1</sup>) (Miljøstyrelsen, 1985, 1995a).

#### Bly

Bly tilføres det terrestriske miljø både i form af atmosfærisk deposition, primært fra forbrænding af benzin (100 t år<sup>-1</sup>) selvom denne kilde er kraftigt aftagende, ved afbrænding af fast affald (15-30 t år<sup>-1</sup>), ved deposition af faste stoffer, primært tab fra lossepladser og bilkirkegårde (500-2500 t år<sup>-1</sup>) og ved spredning af blyhagl (600-700 t år<sup>-1</sup>). Endelig tilføres sker der en tilførsel med spildevandsslam (8 t år<sup>-1</sup>). Lokalt kan afbrænding af dæk og kabelskrot være en væsentlig kilde (Miljøstyrelsen, 1994, 1995a). Bly bindes hårdt til partiklerne i jorden og akkumuleres i det øverste jordlag, hvorfra kun en lille del udvaskes.

#### Cadmium

Cadmium tilføres hovedsageligt det terrestriske miljø via menneskeskabte kilder. Deposition sker både fra luften (4,7 t år<sup>-1</sup>) og via udbringning af handelsgødning (2,7 t år<sup>-1</sup>), jordbrugskalk (1,0 t år<sup>-1</sup>) og spildevandsslam (0,2 t år<sup>-1</sup>). En stor del af det tilførte Cd høstes med afgrøden eller udvaskes til dybereliggende lag (Miljøstyrelsen, 1994, 1995a).

#### Kobber

Kobber tilføres via menneskeskabte kilder som tab ved produktion af elektrisk udstyr, ved tab fra produktion af metallegeringer, fra gødskning med især husdyrgødning og ved udbringning af spildevandsslam (32 t år<sup>-1</sup>). Nær punktkilder kan luftformig deposition være en væsentlig kilde (Miljøstyrelsen, 1995a). Cu bindes hårdt til jorden, men kan dog udvaskes. Cu er desuden et plantenæringsstof og fjernes i nogen udstrækning ved høst af afgrøder.

## Krom

For krom er de vigtigste menneskeskabte kilder deposition ved slitage af krombehandlede overflader (13-100 t år<sup>-1</sup>), udbringning af handelsgødning (50-80 t år<sup>-1</sup>), husdyrgødning (10-20 t år<sup>-1</sup>, netto), jordbrugskalk (10 t år<sup>-1</sup>), (slid af maling (10-20 t år<sup>-1</sup>), udbringning af spildevandsslam (3 t år<sup>-1</sup>) og bortskaffelse af dagrenovation (8 t år<sup>-1</sup>) (Miljøstyrelsen, 1985, 1995a). Den atmosfæriske deposition kan være stor nær punktkilder (Gaulghufer & Bianchi, 1991). Cr bindes stærkt i jorden.

## Kviksølv

Kviksølv tilføres det terrestriske miljø både som følge af deposition fra luften (0,5 t år<sup>-1</sup>), ved afbrænding af fast affald og fossile brændstoffer, og som følge af deposition af faste stoffer, især affald fra elektrisk industri, tab fra kirkegårde og fra deponering af batterier. Spredning med handelsgødning (0,1 t år<sup>-1</sup>) og slam (0,1 t år<sup>-1</sup>), er også væsentlige kilder (Miljøstyrelsen, 1995a). Naturlige kilder udgør desuden en væsentlig del af den Hg, der omsættes i økosystemet. Hg kan dels fordampe fra jorden, dels udvaskes til dybereliggende jordlag eller fjernes med høst af afgrøden.

## Nikkel

Nikkel tilføres jorden via henfald af nikkelbehandlede overflader (13-100 t år<sup>-1</sup>), spredning af handelsgødning (8-12 t år<sup>-1</sup>), husdyrgødning (15 t år<sup>-1</sup>, netto) og spildevandsslam (3 t år<sup>-1</sup>), ved bortskaffelse af dagrenovation og tab af mønter (21 t år<sup>-1</sup>), og i form af atmosfærisk deposition (Miljøstyrelsen, 1985, 1995b). Ni kan udvaskes og fjernes med afgrøden ved høst.

## Zink

Zink udledes især i form af affald fra galvaniseringsindustrien, henfald af galvaniserede overflader og affald fra papir- og dækproduktion. Derudover findes Zn i pesticider, i gødning og i spildevandsslam (92 t år<sup>-1</sup>) (Miljøstyrelsen, 1995a). Nær punktkilder kan atmosfærisk deposition spille en væsentlig rolle. En stor del af det zink, der tilføres, fjernes med afgrøder, og kun en lille del udvaskes.

## Koncentrationer i mosser

### Atmosfærisk depositionen af tungmetaller

Den atmosfæriske deposition af tungmetaller er i den her rapporterede undersøgelse fastlagt ved anvendelse af data fra et program til monitorering af luftdepositioner af tungmetaller ved analyse af mosprøver, der i Danmark startede i 1980 (Miljøstyrelsen & Statens naturvårdsverk, 1983). Teknikken blev udviklet i 1960'erne af Rühling og Tyler (Rühling & Tyler, 1968; Tyler 1970), og anvendt i Skandinavien i 1968-70 (Rühling & Tyler 1973), og i en landsdækkende undersøgelse i Sverige 1975 (Rühling & Skärby 1979). Der blev fundet gode overensstemmelser mellem luftdepositionen bestemt ved analyse af mosprøver og indholdet i regnvand på seks overvågningsstationer. Der blev endvidere fundet sammenhænge mellem luftdepositionen og indholdet i de øverste jordhorisonter af As, Pb, Cd, Cu og V i en del prøver fra 30 særlige grundvandsbeskyttelsesområder. Siden 1985 er mosundersøgelsen gennemført hvert 5. år efter svensk forbillede i det meste af Norden. Undersøgelsen foregår nu i regi af Nordisk Ministerråd (se f.eks. Rühling *et al.*, 1987; Rühling 1994).

## Monitoringsprogram i Danmark

Undersøgelserne blev i Danmark tidligere foretaget af Danmarks Tekniske Universitet og Risø, men er fra 1995 overtaget af DMU.

Prøvetagningen er i Danmark gentaget i 1985, 1990 og 1995. Der er i denne undersøgelse primært anvendt data fra 1985, idet det nuværende indhold af tungmetaller i de øverste jordhorisonter må ses som en følge af den historiske belastning. Prøvetagningen i 1985 omfattede desuden det største antal prøver (185) og giver dermed den bedste geografiske dækning. Formålet med mosundersøgelsen er at følge udviklingen i den gennemsnitlige luftdeposition af tungmetaller, og undersøgelsen er dermed ikke oprindeligt designet til at muliggøre kortlægning af den geografiske variation af depositionen. Der er dog ved hver afrapportering af data fra programmet præsenteret kort, der viser depositions mønsteret for de undersøgte tungmetaller. De fundne gennemsnitlige depositioner for 1985 og 1990 er præsenteret i Tabel 3.2. Korrelationen mellem koncentrationer for de samme punkter undersøgt i 1985 og 1990 er præsenteret i Tabel 3.3. Det undersøgte antal punkter er nedskåret fra 185 i 1985 til 90 i 1990. Korrelationen er beregnet for de punkter, der er undersøgt begge år.

Tabel 3.2 Gennemsnit for tungmetaldepositionen i 1985 og 1990 beregnet på baggrund af mosundersøgelsen sammenholdt med Miljøstyrelsens opgørelse fra 1985 (Pilegård & Rasmussen, 1989; Miljøstyrelsen, 1994).

	Miljøstyrelsen ( $\text{g ha}^{-1}$ )	Årlig deposition, mosundersøgelsen ( $\text{g ha}^{-1}$ )	
	1985	1985	1990
As	3,7		$1,8 \pm 1$
Pb	53	$85 \pm 33$	$26 \pm 12$
Cd	1,0	$1,0 \pm 0,4$	$0,62 \pm 0,3$
Cu		$25,0 \pm 10$	$15 \pm 7$
Cr	6,7	$7,3 \pm 3$	$3,2 \pm 2$
Ni	11	$7,5 \pm 3$	$3,2 \pm 1$
Zn		$143 \pm 46$	$85 \pm 37$

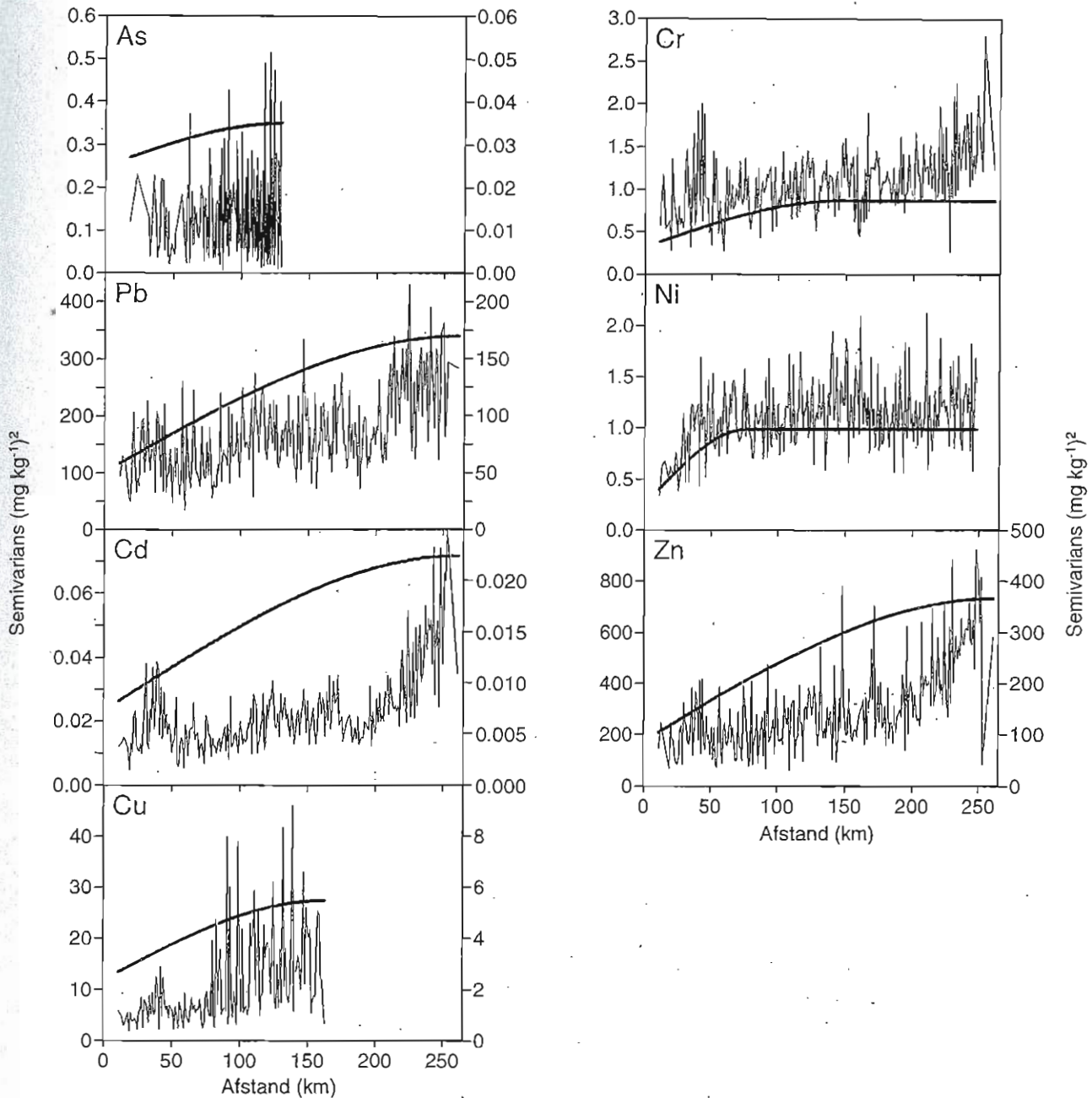
Tabel 3.3. Korrelation mellem fundne koncentrationer i mosundersøgelsen i 1985 og værdierne for de samme punkter undersøgt i 1990.

Pb	Cd	Cu	Cr	Ni	Zn
0,32	0,26	-0,02	0,03	0,16	0,17

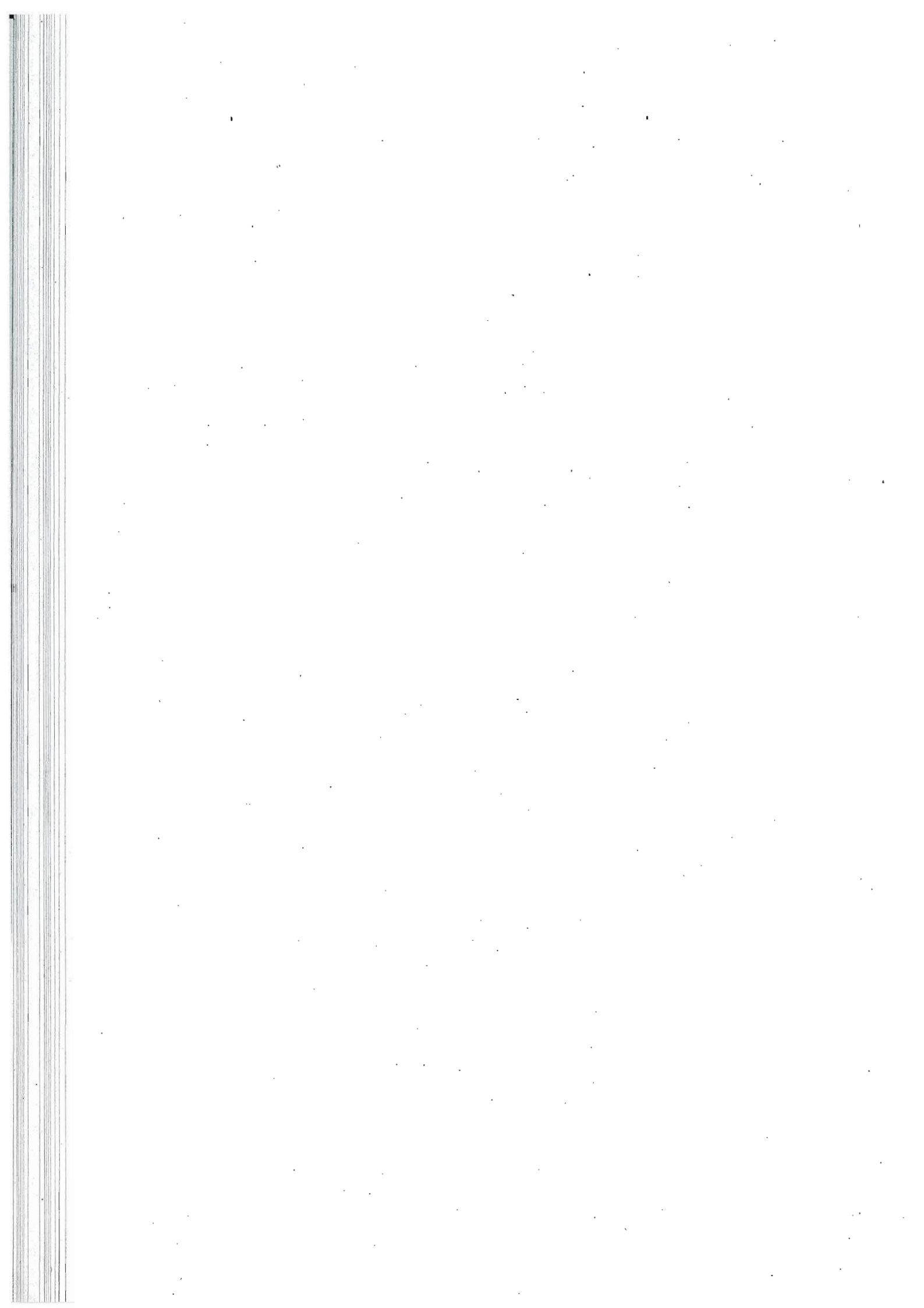
#### Undersøgelsens anvendelighed

Tallene viser dels, at der er sket et betydeligt fald i depositionerne fra 1985 til 1990, mest markant for Pb og Cr, dels at der kun er meget lille korrespondance mellem værdierne i de enkelte punkter i 1985 og 1990. Dette viser en klar svaghed ved det nuværende design af mosundersøgelsen. Metalkoncentrationerne opbygges i mosserne over en periode på fem år, hvor belastningen derfor må forudsættes konstant. Den meget store variation mellem to femårsperioder viser, at dette ikke kan være tilfældet, forudsat at koncentrationen i mosprøverne giver et reelt billede af depositions niveauet. Det er desuden undersøgt, om der på baggrund af 1985-værdierne kan beregnes interpolerede kort af de fundne depositions værdier. Hvis et interpoleret kort skal være meningsfuldt, skal der være en rimelig korrelation mellem tætliggende punkter. Dette kan f.eks. undersøges med et semivariogram, der beskriver variansen som funktion af afstanden mellem to punkter. Figur 3.1 viser beregnede semivariogrammer for mosanalyserne fra 1985. Det må konkluderes, at der med rimelighed kan foretages spatiale interpolationer mellem de fundne værdier for Ni, Cr og tildels Pb, Cd, Cu og Zn, medens det ikke giver mening at interpolere mellem de fundne værdier for As. Der foreligger ikke depositionsdata for Hg. Det er valgt i denne analyse at anvende de interpolerede data, også for As, idet der ikke

findes et alternativt datagrundlag til fastsættelse af depositionerne, men det må anbefales, at der foretages en revision af monitoringsprogrammet, hvis mosanalyserne fremover skal bruges til at beskrive udviklingen i depositions mønstrene. Den anvendte interpolationsmetode har været ordinær Kriging med en radius på 100 km. Det er antaget, at mosanalyserne giver en rimelig bestemmelse af depositionerne i de enkelte punkter, idet det ikke kan afvises på det foreliggende grundlag.



Figur 3.2. Semivariogrammer for luftdepositioner af tungmetaller i 1985 bestemt fra mosanalyser. Den kraftige linie er en modellestimering af semivariansen. Hvor enhederne er forskellige, er enheden for den modellestimerede semivarians angivet til højre for kurverne.





## 4 Tungmetaller i jorden

### Jordkvalitetskriterier

Indholdet af tungmetaller i jorden kan f.eks. sættes i forhold til økotoksikologiske jordkvalitetskriterier. Økotoksikologiske jordkvalitetskriterier angiver niveauet af metalkoncentrationer i jord, der med det nuværende videngrundlag ikke forventes at give uacceptable effekter på jordlevende organismer i selv følsomme økosystemer. Ved fastsættelsen af egentlige jordkvalitetskriterier for tungmetaller er der en række forhold, der må tages i betragtning. De vigtigste er:

- Udbredelse og tilstand af de enkelte metaller i jordmiljøet, dvs. i hvor stor udstrækning det enkelte metal findes, bindes og akkumuleres i jorden
- Biologiske interaktioner, specielt mulighederne for bioakkumulering og biomagnificering
- Øko- og humantoksikologiske effekter, dvs. giftvirkningen på (dele af) økosystemet eller på mennesker, der kommer i kontakt med eller indtager jord eller produkter fra den forurenede jord.

### Udbredelse og tilstand i jordmiljøet

### Fraktioner i jorden

Når tungmetaller først findes i det terrestriske miljø, specielt i jorden, er deres skæbne, dvs. fordelingen og den kemiske form i jordsøjlen, afhængig af de fysisk-kemiske egenskaber af det enkelte metal og de fysisk-kemiske og biologiske forhold i jorden. Tungmetaller findes i et utal af komplekser i jorden og jordvandet, men generelt kan de dog inddeles i følgende fraktioner: 1) Metaller opløst i jordvandet - enten som frie ioner eller bundet til opløst organisk materiale, 2) Metaller adsorberet til den uorganiske eller organiske fraktion på udbyttelige pladser, 3) Metaller bundet i jordmineralerne (ikke tilgængelige), 4) Metaller bundfældet som stabile komplekser med andre stoffer; eller 5) Metaller bundet i det biologiske materiale. Fordelingen af et metal mellem de enkelte fraktioner, og derved mobiliteten, afhænger af jordtypen og af de fysisk-kemiske og biologiske forhold.

### Bindingskapacitet

(Korte *et al.* 1976) har beskrevet mobiliteten af forskellige metaller i en række forskellige jorder (Tabel 4.1) Skemaet er opstillet så de største bindingskapaciteter findes i det øverste, venstre hjørne og de mindste i det nederste, højre hjørne. Det ses, at de højeste bindingskapaciteter findes for Cu og Pb, de laveste for Hg, samt at bindingskapaciteten generelt er højest i lerjorder.

Udover den generelle jordtype har specielt pH og kationbytningskapaciteten (CEC) betydning for jordens kapacitet til at tilbageholde tungmetaller og for fordelingen mellem de forskellige fraktioner. En reduktion af pH vil generelt øge mobiliteten af Cd, Cr(III) Hg, Ni og Zn, hvorimod mobiliteten af As og Cr(VI) bliver mindre. For Cu og Pb er pH-ændringer af mindre betydning for mobiliteten. Der er et samspil mellem de enkelte faktorer, idet betydningen af pH er meget afhængig af f.eks. kationbytningskapaciteten og tilstedeværelsen af andre ioner, især oxider. I jorder med lav CEC vil der generelt være en mindre fraktion af tungmetaller, der er adsorberede til jordpartik-

ler. Kationbytningskapaciteten (CEC) afhænger bl.a. af indholdet af ler, organisk materiale og tilstedeværelsen af Al-, Fe- og Mn-oxider. Nogle stoffer bindes kraftigt til det organiske materiale, medens andre primært bindes til den uorganiske fraktion, og nogle forbliver opløst i jordvandet.

Tabel 4.1 Relativ bindingskapacitet af tungmetaller i forskellige jorder efter (Korte et al., 1976)

ovf. areal <sup>1</sup>	ler %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bindingskapacitet (H= Høj, M= Middel, L= Lav)							
			Cu	Pb	Cd	Zn	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Ni	Hg
67	29	23	H	H	H	H	H	H	H	M
120	29	5.6	H	H	H	H	H	H	H	M
128	40	2.5	H	H	H	H	L	L	H	M
51	61	17	H	H	M	M	H	H	L	L
122	45	3.7	H	H	M	H	M	L	M	M
38	11	1.7	H	H	M	M	L	L	M	M
62	31	4	H	H	M	L	M	M	L	L
20	15	1.8	H	H	M	L	L	L	L	L
9	5	1.8	H	H	M	L	L	L	L	L
8	4	0.6	H	L	L	L	L	L	L	L

<sup>1</sup> overflade areal (cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)

#### Arsen

Arsen kan forekomme på flere oxidations trin, hvoraf As(V) og As(III) er de almindeligste i jord. I aerobe jorder findes overvejende As(V), hvorimod As(III) kan være dominerende i anaerobe jorder - f.eks. oversvømmede jorder. As(III) anses for at være 4-10 gange mere mobilt end As(V). As(V) kan på grund af sin kemiske lighed med fosfat forventes at reagere som fosfat og danne uopløselige komplekser med f.eks. Al, Fe og Ca. As kan desuden danne organiske komplekser, bl.a. på grund af mikrobiel aktivitet, hvoraf nogle er volatile. As bindes forholdsvis kraftigt til jorden, især til jorder med et højt lerindhold, hvorved kun en ringe fraktion er tilgængelig for jordlevende organismer og for udvaskning. (Adriano, 1986)

#### Bly

Bly forekommer kun i oxidationstrin +2 i jord. Pb er, sammen med Cu og Cr, et af de hårdest bundne tungmetaller i jordsøjlen og akkumuleres i de øvre jordlag ved tilførsel. Udover en kraftig binding til især organisk materiale, men også ler og visse oxider i jorden, kan fosfat binde Pb og derved gøre det immobilt og utilgængeligt. Mobiliteten af Pb øges ved reduceret pH, men kun en meget lille fraktion findes opløst i jordvandet og kan anses for biotilgængeligt for jordlevende organismer (Adriano, 1986).

#### Cadmium

Cadmium forekommer kun på oxidationstrin +2. Den vigtigste enkelt faktor for mobiliteten og biotilgængeligheden af Cd er pH. Sorptionen øges med en faktor 3 for hver stigning i en pH enhed, hvilket betyder en mindre mobilitet og biotilgængelighed ved øget pH. Organisk materiale, Fe- og Mn oxider kan også have betydning for mobiliteten, ligesom en anden vigtig faktor i danske jorder er indholdet af Ca, der formentlig er den største konkurrent til Cd i adsorptionen på jordpartikler. Generelt indgår Cd en hurtigt ligevægt og mobiliseres relativt let (Tjell et al., 1983; Christensen, 1984).

#### Kobber

Kobber forekommer kun i oxidationstrin +2 i jorden. Det bindes meget hårdt især til den organiske fraktion af jorden, men også til ler og Al-, Fe- og Mn-oxider. Generelt findes meget lidt Cu opløst i jordvandet, og Cu er et af de mindst mobile metaller. Normalt øges

mobiliteten af Cu ved reduceret pH, men et højt indhold af organisk stof kan helt eller delvist forhindre denne effekt. I meget organiske jorder kan Cu være så hårdt bundet, at det er utilgængeligt for organismerne, hvorved mangel symptomer opstår (McBride, 1981; Adriano, 1986).

#### Krom

Krom kan forekomme på flere oxidationstrin, men forekommer i jord primært som Cr(III) og Cr(VI). Omsætningen og mobiliteten af Cr afhænger i høj grad af oxidationstrinet. Cr(III) bindes hårdt til især den organiske fraktion, men også til ler og andre negativt ladede stoffer, eller kan udfælde som oxider. Cr(VI) er vandopløseligt men reduceres forholdsvis let ved tilstedeværelsen af organisk materiale. Ved lav pH bliver Cr(III) mere mobilt og biotilgængeligt, hvorimod mobiliteten af Cr(VI) reduceres. Cr(III) anses for det mest udbredte oxidationstrin, men kan ved specielle forhold oxideres til Cr(VI). Cr bundet til organisk materiale er kun lidt påvirket af pH. Normalt vil kun en relativ lille fraktion af Cr være biotilgængeligt for organismer (Adriano, 1986; Williams, 1988).

#### Kviksølv

Kviksølv kan forekomme på flere oxidations trin, hvoraf Hg(0) og Hg(II+) er de mest almindelige i det terrestriske miljø. Hg bindes til organisk materiale, ler og Fe-, Al- og Mn-oxider i de øvre jordlag, men normalt er Hg forholdsvis mobilt. Den relative betydning af disse faktorer varierer med jordtype og pH. Et højt indhold af Cl vil mindske adsorptionen til jordpartikler. Ligesom for de fleste andre metaller vil en reduktion af pH, specielt i jorder med et lavt indhold af organisk materiale, forøge mobilitet af Hg. Hg kan fordampe fra jorden, dels ved en omdannelse af Hg(II+) til Hg(0) og dels ved en methylering af Hg. Det er uvist, hvor stor en rolle dette spiller for indholdet i jorden. Organiske former af Hg er formentlig kun en lille del af det totale indhold (Adriano, 1986; Rundgren *et al.*, 1992).

#### Nikkel

Nikkel forekommer i flere oxidationstrin, hvoraf Ni(II) er den mest stabile form i jord. Bindingen af Ni i jorden afhænger af flere faktorer, såsom indholdet af organisk materiale, CEC, pH og indholdet af CaCO<sub>3</sub>. Ni er meget mobilt ved pH mindre end 6,5, hvorimod Ni primært findes som uopløselige hydroxider ved pH over 6,7. Forsuring af jorden vil derfor ofte medføre mobilisering af Ni, specielt i sandjorder (Adriano, 1986; Sunderman & Oskarsson 1991).

#### Zink

Zink forekommer i jord kun i oxidationstrin +2. Det bindes jævnt i jordsøjlen, men kan akkumuleres i de øverste jordhorisonter som følge af forurening, henfald af planter af dyr og optagelse fra dybere lag af planterødder. Mobiliteten af Zn afhænger af jordtypen og andre abiotiske faktorer såsom pH, CEC og indholdet af organisk materiale. Kun en meget lille del anses for at være opløst som frie ioner og mere end 95% er bundet til jordpartikler. Som for andre tungmetaller vil mobiliteten og den biotilgængelige fraktion blive større ved reduceret pH, specielt ved pH mindre end 4,5. Ved pH større end 7 er kun meget lidt zink mobilt og biotilgængeligt (Adriano 1986; Lindström, 1988).

#### Bioakkumulation

#### Optag i levende organismer

Ligesom tungmetallerne kan binde sig til jordpartikler, bliver de også bundet til og optaget i levende organismer. En sådan optagelse

afhænger dels af det fysisk-kemiske miljø og dels af den fysiologiske tilstand af de pågældende organismer. For nogle tungmetaller findes en passiv optagelse, hvorimod andre optages aktivt, evt. reguleret af organismen. Der anvendes tre forskellige mål til at beskrive forholdet mellem indholdet af tungmetaller i jord og indholdet i levende organismer. Biokoncentrationsfaktorer angiver forholdet mellem koncentrationen af et metal i organismen og koncentrationen i omgivelserne, hvor koncentrationsforskellen er opstået som følge af overfladeoptag i organismen. Bioakkumulationsfaktorer angiver tilsvarende forholdet mellem koncentrationen i organismen og koncentrationen i jorden, hvor koncentrationsforskellen både skyldes overflade- og fødeoptag. Biomagnificering angiver opkoncentrering af metaller gennem fødekæden.

### Bioakkumulering

Når metallerne først er optaget i vævet, kan nogle organismer oplagre metallerne i ufarlige forbindelser, hvorimod andre udskiller de optagne stoffer eller dør, når en tilstrækkelig høj kropskoncentration er nået (Hopkin, 1989). En sådanne optagelse og akkumulering afhænger dels af organismen, dels af det aktuelle metal og dets biotilgængelighed. Dette er illustreret af (Ma, 1982), der opgiver en række bioakkumulationsfaktorer for tungmetaller i regnorme i to jorder. Der er indhentet data fra forsøg udført på en organisk jord og på en sandet jord, der hver er tilført en mængde spildevandsslam svarende til henholdsvis 0, 20 og 40 t ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup>. Forsøgene viser store forskelle i akkumulationsfaktorer for nogle metaller ved tilførsel af spildevandsslam. På organiske jorder stiger akkumulationsfaktoren ved tilførsel af slam for Cr, Ni og Pb, medens den falder for Cu. På sandjord ses en stigning i akkumulationsfaktoren for Cr, medens akkumulationsfaktoren falder for Pb, Cd, Cu, Cr, Ni og Zn ved tilførsel af slam.

Tabel 4.2. Bioakkumulering af metaller, efter (Ma, 1982).

Jordegenskab						Bioakkumulations faktor for <i>Allolobopora calignosa</i> (regnorm)					
	Slam <sup>1</sup>	CEC	OM <sup>2</sup>	pH	Pb	Cd	Cu	Cr	Ni	Zn	
Organisk jord	0	26,3	5,8	7,1	0,01	12,3	1,15	0,01	0,05	4,0	
	20	24,5	6,7	7,0	0,16	10,7	0,57	0,03	0,11	4,4	
	40	25,1	8,4	6,9	0,30	11,3	0,34	0,07	0,12	3,6	
Sandjord	0	5,3	2,8	4,8	2,63	140	2,45	0,01	1,86	81,9	
	20	6,1	3,7	5,5	1,24	59,4	1,37	0,11	0,55	23,8	
	40	7,1	4,3	6,0	0,88	40,5	1,08	0,13	0,38	13,3	

<sup>1</sup> tilførsel af spildevandsslam, t ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup>

<sup>2</sup> indhold af organisk stof (%)

### Arsen

Der findes kun ringe information om bioakkumuleringen af As. Nogle planter indeholder forhøjede koncentrationer af As, når de vokser i forurenede jord, hvorimod andre kan regulere det indre niveau (Leonárd, 1992). For regnorme er der fundet biokoncentrationsfaktorer (BCF) på langt under 1, hvilket betyder at As ikke bioakkumuleres (Beyer & Cromartie, 1987). Der er dog et alt for lille datagrundlag til at vide, om As generelt ikke bioakkumuleres, og hvorvidt det biomagnificeres, dvs. opkoncentreres gennem fødekæder.

### Bly

Bly bioakkumuleres generelt ikke i planter og dyr, men høje koncentrationer kan findes i rodvæv af planter fra stærkt forurenede jorder (Demayo *et al.*, 1982). For langt de fleste hvirvelløse dyr findes BCF

på langt under 1, men nogle organismer, f.eks. bænkebidere fra stærkt forurenede områder, kan dog indeholde flere hundrede mg Pb kg<sup>-1</sup>. Det er meget lidt sandsynligt, at Pb biomagnificeres (Hopkin, 1989; Janssen *et al.*, 1993).

#### Cadmium

Cadmium bioakkumuleres af både planter og dyr, med koncentrationer på op til flere hundrede mg Cd kg<sup>-1</sup> i planter dyrket på sure jorder (Mahler *et al.*, 1978). For invertebrater findes en BCF på op til 100 ved lave jordkoncentrationer. BCF falder ved højere jordkoncentrationer. Der er meget lidt sandsynligt, at Cd biomagnificeres (Romijn *et al.*, 1994; Janssen *et al.* 1993).

#### Kobber

Kobber er et essentielt plantenæringsstof og reguleres formentligt i alle organismer ved naturligt forekomne koncentrationer. I planter kan den interne koncentration stige ved forøgede jordkoncentrationer, men ved høje koncentrationer vil BCF generel være mindre end 1 (Jarvis, 1981). I nogle hvirvelløse dyr, f.eks. isopoder, ses dog BCF-værdier på op til 100 og koncentrationer på flere hundrede mg Cu kg<sup>-1</sup> (Ma 1982; Hopkin, 1989). Selvom nogle organismer bioakkumulerer Cu, er der ikke noget, der tyder på en biomagnificering af Cu i den terrestrisk fødekæde.

#### Krom

For krom, der er essentielt for planter og dyr, findes normalt en meget lav BCF, oftest langt under 1 (Williams, 1988; Ma, 1982). Koncentrationen i plantevæv er normalt under 1 mg kg<sup>-1</sup> tørvægt og overstiger sjældent 5 mg kg<sup>-1</sup> (Adriano, 1986). Nogle plantearter kan dog bioakkumulere meget høje koncentrationer, op til flere tusinde mg Cr kg<sup>-1</sup>, specielt når de vokser i jorder, der er rige på Cr (Adriano, 1986). Der er ikke noget, der tyder på, at Cr biomagnificeres.

#### Kviksølv

Kun lidt vides om bioakkumulering af Hg i planter og dyr. For planter findes BCF-værdier såvel under som over 1 i underjordisk væv, hvorimod bladvæv normalt har BCF på under 1. For invertebrater er primært regnorme undersøgt. Her finde man oftest BCF på under 1. Det vides ikke, om Hg biomagnificeres (Rundgren *et al.*, 1992).

#### Nikkel

Nikkel biokoncentreres ikke i de fleste planter, men indholdet i planterne kan stige med forøgede koncentrationer i jorden. I lighed med situationen for Cr kan nogle plantearter bioakkumulere op til flere tusinde mg Ni kg<sup>-1</sup>, specielt når de lever i jorder med meget højt indhold af Ni (Brooks, 1980). Hvirvelløse dyr synes generelt ikke at bioakkumulere Ni, men nogle arter kan indeholde meget høje koncentrationer (Wild, 1975).

#### Zink

Indholdet af Zink reguleres ved naturligt forekomne koncentrationer ligesom indholdet af Cu i mange organismer. I planter stiger koncentrationen i vævet ved forhøjede jordkoncentrationer, men biokoncentrationsfaktorerne falder ved høje jordkoncentrationer (Adriano, 1986). I regnorme er koncentrationer på flere tusinde mg Zn kg<sup>-1</sup> fundet i orme fra meget forurenede områder. BCF kan komme op på omkring 100 i områder med forøget jordkoncentration (Hopkin, 1989). Det er usandsynligt, at Zn biomagnificeres, da det reguleres.

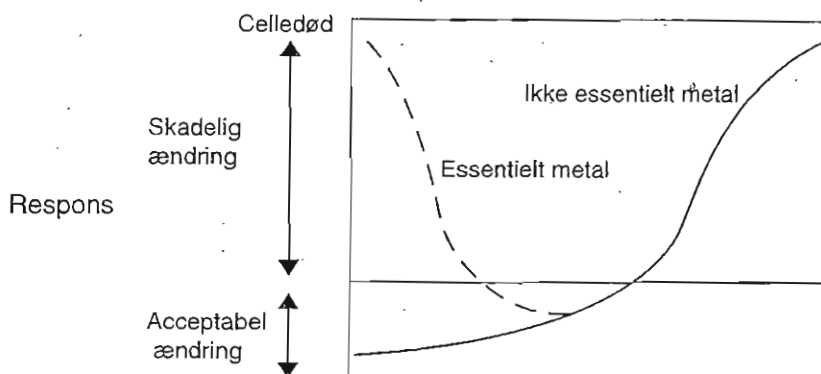
## Essentielle og ikke-essentielle metaller

### Økotoksikologiske effekter af tungmetaller i jordmiljøet

Tungmetaller, der optages i levende organismer, kan opdeles i essentielle og ikke essentielle. Ni, Zn, Cr og Cu anses normalt for at være essentielle, hvorimod det er usikkert for As. Cd, Hg og Pb anses for ikke-essentielle metaller. (Katabai & Pendas, 1984; Hopkin, 1989).

For essentielle stoffer kan der skelnes mellem tre niveauer: Niveauer, hvor mangel symptomer forekommer, niveauer, hvor organismene trives, og niveauer, hvor toksiske effekter forekomme. For ikke-essentielle metaller forekommer to niveauer: Niveauer, hvor organismene kan afgifte metallet f.eks. via deponering i inaktive depoter eller ved udskillelse, og niveauer, hvor toksiske effekter forekommer (se Figur 4.1).

Figur 4.1. Dosis-respons kurve for essentielle og ikke essentielle metaller (Depledge & Rainbow, 1990)



## Påvirkningsmåder

Den væsentligste mekanisme for tungmetallers påvirkning af levende organismer er en påvirkning af protein- og enzymsystemet. Metallerne binder sig til S-, N- og O-forbindelser, hvilket kan ødelægge proteiner og enzymer og derved gøre dem uvirksomme (se Fig 4.2). Derudover kan nogle metaller udskifte allerede tilstedeværende aktive metaller i enzymsystemet, f.eks. kan Cu udskifte Zn i zinkholdige enzymer, hvorved disse enzymer bliver mindre aktive eller helt uvirksomme. Den toksiske virkning varierer med koncentrationen og fra metal til metal.

Udover de nævnte virkemekanismer kan det nævnes, at As(V) på grund af fysisk-kemisk lighed med fosfor kan indgå i fosfor-metabolismen. As kan derved afkoble den oxidative fosforylering, hvilket kan medføre utilstrækkelig energitilførsel til cellen. Pb har en kemisk lighed med Ca og kan derved påvirke calciummetabolismen. Cr(III) er fysisk-kemisk lig Fe(III) og vil derfor påvirke jern-metabolismen. Giftigheden af både As og Cr afhænger af redoxtilstanden, da begge forekommer i to oxidationstrin med forskellig giftighed. For eksempel kan Cr(VI) krydse biologiske membraner, hvilket ikke er tilfældet for Cr(III). Hg findes også på flere oxidationstrin, Hg(0), Hg(I) og Hg(II). I jord forekommer dog primært Hg(II), der kan påvirke enzymsystemer og nerver (Rundgren *et al.* 1992). Elementært Hg (Hg(0)) kan, i modsætning til Hg(II), krydse biologiske membraner. Mange metaller som Hg, Pb og As kan desuden methyleres og i methyleret tilstand krydse biologiske membraner.

## Jordbundsforhold

Effekterne af en øget belastning med tungmetaller vil afhænge kraftigt af jordbunden. Et eksempel er givet i (Tabel 4.4), der beskriver den væksthæmmende effekt af Cd, Cr, Cu, Ni, Pb og Zn på havre i forskellige jorder (de Haan *et al.*, 1985). Det bemærkes, at den

mindste følsomhed findes i jorden med det største organiske indhold. Dette gælder dog ikke for Cd. For Ni og Zn ses desuden en sammenhæng med CEC, medens der ikke er fundet jordbundsbedingede forskelle i følsomheden for Pb.

Tabel 4.4. Maksimum engangs tilførsel ( $\text{mg kg}^{-1}$  tør jord) uden væksthæmning af havre for Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, og Zn i 6 forskellige jorder (efter de Haan *et al.* 1985).

OM % <sup>1</sup>	ler %	pH	CEC	Pb	Cd	Cu	Cr	Ni	Zn
1,6	12	5,6	15	800	25	200	400	25	100
2,4	40	5,4	21	800	13	200	200	25	200
3,2	58	5,2	33	800	50	200	200	25	800
3,4	4	5,0	9	800	13	200	400	6	200
6,8	5	5,4	19	800	50	200	200	25	400
19,4	4	4,6	47	800	13	400	800	100	800

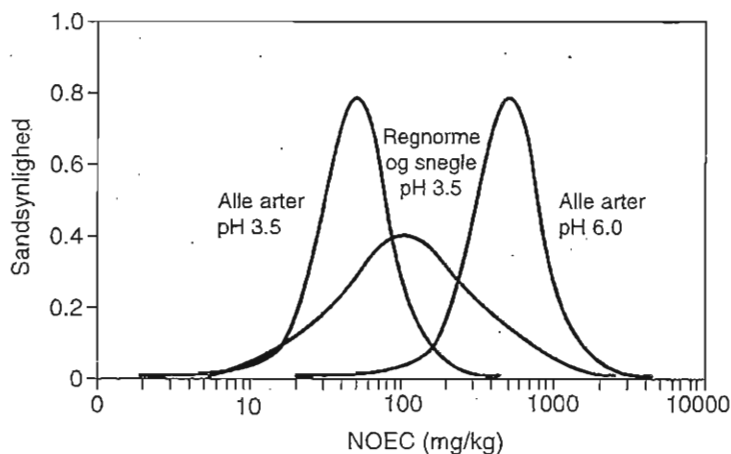
<sup>1</sup> indhold af organisk stof

### Betydningen af pH

Ved større variationer i pH kan der forventes væsentligt større variation i følsomheden for nogen tungmetaller. (Van Straalen & Bergema, 1992) har illustreret variationen i NOEC (det laveste koncentrationsniveau, hvor der ikke iagttages effekter) for bly for forskellige invertebrater ved henholdsvis pH 3,5 og pH 6. Resultaterne herfra er illustreret på Figur 4.2. Det ses, at der er mere end en størrelsesorden til forskel mellem NOEC værdierne for de to pH niveauer.

I jordmiljøet forekommer oftest flere metaller på en gang. En blanding af metaller kan påvirke organismernes synergistisk, additivt eller antagonisk (Hopkin, 1989).

Figur 4.2. Frekvensfordelinger af NOEC (det laveste koncentrationsniveau, hvor der ikke iagttages effekter) for jordlevende invertebrater ved hhv. pH 3.5 og 6 (Van Stralen & Bergema, 1992)



### Jordkvalitetskriterier

**Fastsættelse af jordkvalitetskriterier og grænseværdier for slam**  
Der findes i princippet to sæt af jordkvalitetskriterier for tungmetaller (Tabel 4.3). Danmarks Miljøundersøgelser har udarbejdet et sæt af økotoxikologisk baserede jordkvalitetskriterier. Derudover indeholder slambekendtgørelsen fra Miljøstyrelsen et sæt af jordkvalitetskriterier, der skal være opfyldt på arealer, hvor der skal udbringes spildevandsslam (Miljøstyrelsen, 1989b). Slambekendtgørelsen indeholder desuden grænser for tungmetalindholdet i slam og en maksimal mængde af slam, der må udbringes. Disse værdier bygger primært på kendskab til bioakkumuleringen af metaller samt på toksiciteten over for planter og på sundhedsmæssige forhold.

### Økotoxikologisk vurdering

De økotoxikologiske værdier angiver niveauet af jordkoncentrationer, der med det nuværende videngrundlag ikke forventes at give

uacceptable effekter på jordlevende organismer i selv følsomme økosystemer. De økotoxikologiske jordkvalitetskriterier er baseret på en økotoxikologisk vurdering, dvs. en vurdering af effekter på mikroorganismer, planter og hvirvelløse dyr samt på muligheden for bioakkumulering af de enkelte stoffer. Formålet med økotoxikologisk baserede jordkvalitetskriterier (JKK) er at beskytte såvel funktionen som strukturen af økosystemet mod effekter forårsaget af de udvalgte stoffer (se Tabel 4.3).

Tabel 4.3. Slambekendtgørelsens jordkvalitetskriterier for jord, hvor der bliver udbragt spildevandsslam og økotoxikologiske jordkvalitetskriterier fastsat som nuleffektniveauer (mg kg<sup>-1</sup>).

	Jordkvalitetskriterier iflg. slambekendtgørelsen	Økotoxikologiske jordkvalitetskriterier
As	-	2 <sup>1</sup>
Pb	40	50
Cd	0,5	0,3
Cu	40	30
Cr	30	2 <sup>2</sup> /50
Hg	0,5	0,1
Ni	15	10
Zn	100	100

<sup>1</sup> Bygger på meget spinkelt datagrundlag.

<sup>2</sup> Cr(IV)

#### Fastsættelsen af kriterier

Fastsættelsen af grænseværdier og kvalitetskriterier bygger på en vurdering af det tilgængelige materiale, eftersom en testning af alle organismer og funktioner i et økosystem ikke er muligt. Som beskrevet ovenfor krytter der sig derfor en række usikkerheder til fastsættelsen af såvel slambekendtgørelsens kriterier som de økotoxikologiske jordkvalitetskriterier. For eksempel bygger de fleste vurderinger på data hentet fra korttids-laboratorieforsøg med enkelte arter. En ekstrapolation til naturlige og mere komplekse forhold er derfor foretaget. Der kan i det terrestriske miljø være variation i fysiske, kemiske og biologiske forhold i jorden og interaktion mellem arter, og en række fysisk-kemiske og biologiske faktorer vil påvirke biotilgængeligheden og dermed giftigheden af tungmetallerne. Der er ved fastsættelsen af jordkvalitetskriterier anvendt nul-effektniveauer for at beskytte såvel følsomme som mindre følsomme områder. De fastsatte værdier er tilstræbt at beskytte både den nuværende og evt. fremtidige anvendelser af jorden.

#### Sammenligning

De to sæt af jordkvalitetskriterier er i rimelig overensstemmelse undtagen for Cd og Hg, hvor de økotoxikologisk baserede jordkvalitetskriterier ligger væsentligt under slambekendtgørelsens værdier og for krom, hvor slambekendtgørelsens værdi er lavest. Der arbejdes med en revision af værdien for Cd i forbindelse med slamudbringning og med handlingsplaner for Hg og Cd. Den fastsatte værdi for As bygger på et meget spinkelt grundlag og yderligere undersøgelser er påkrævet.



## 5 Resultater

### Niveauer

#### Fundne koncentrationer

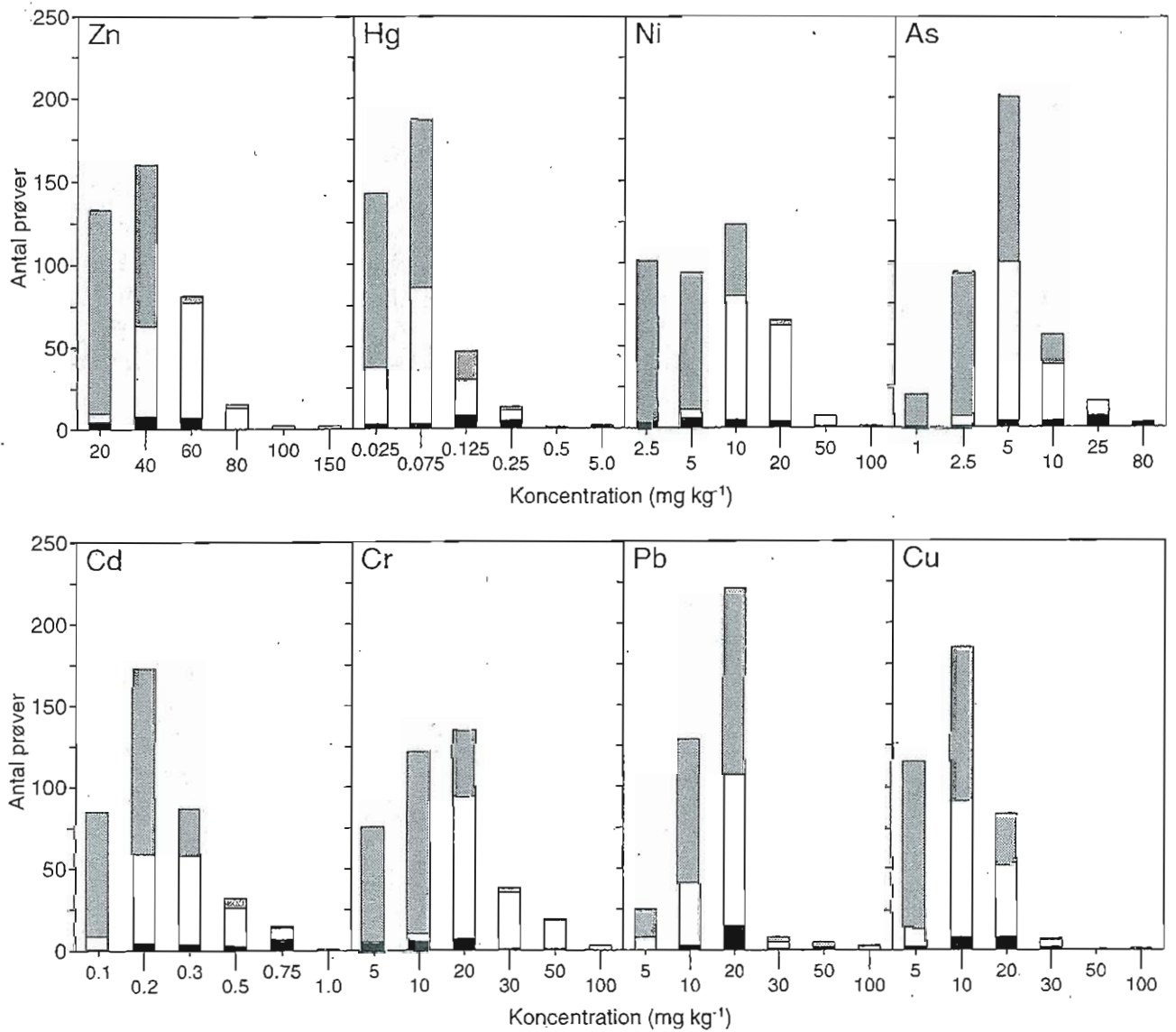
Tabel 5.1 giver en opsummering af de i den her rapporterede undersøgelse fundne koncentrationer af tungmetaller. I Tabel 5.1b er de fundne koncentrationer beskrevet for arealanvendelserne agerland, skov (nåleskov + løvskov + blandet skov), naturareal, samt for de i undersøgelsen inkluderede 20 slamgødede marker. Tabel 5.1c beskriver de fundne koncentrationer for lerjorder, inkl. humusjorder, og for sandjorder.

Tabel 5.1: Indholdet af tungmetaller i danske dyrknings- og naturjorder (a), efter arealanvendelse (b) og jordtype (c). (mg kg<sup>-1</sup> tørstof).

5.1a	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
<i>Alle, n=393</i>								
5 percentil	0,9	4,5	0,036	0,80	2,7	<0,01	0,90	5,8
25 percentil	2,4	8,4	0,11	4,5	5,6	0,02	2,4	15,6
median	3,3	11,3	0,16	7,0	9,9	0,04	5,0	26,8
75 percentil	4,4	14,0	0,23	9,7	16,3	0,06	8,8	40,5
95 percentil	8,4	19,2	0,45	15,9	30,4	0,12	15,1	59,7
5.1b	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
<i>Agerland, n=311</i>								
5 percentil	1,5	5,0	0,08	3,6	3,0	0,01	1,3	9,2
median	3,6	11,3	0,18	7,8	10,7	0,04	5,7	29,1
95 percentil	10,1	19,1	0,43	15,9	31,4	0,12	16,2	60,8
<i>Slamtillførte marker, n=20</i>								
5 percentil	1,1	4,5	0,08	3,8	3,0	0,01	1,9	14,2
median	3,6	11,8	0,17	10,4	12,3	0,04	7,5	33,2
95 percentil	14,7	18,9	0,42	15,4	20,2	0,13	11,9	65,9
<i>Naturareal, n=14</i>								
5 percentil	0,30	0,00	0,026	0,20	1,3	<0,01	0,50	4,2
median	1,25	8,7	0,066	0,90	3,8	0,01	1,5	7,65
95 percentil	6,9	46,7	0,23	3,6	33,9	0,06	3,9	42,7
<i>Skove, n=68</i>								
5 percentil	0,70	4,2	0,019	0,40	2,2	<0,01	0,80	2,0
median	2,3	12,1	0,089	2,8	7,0	0,04	2,9	18,9
95 percentil	6,0	20,0	0,48	18,3	22,2	0,13	12,3	49,0
5.1c	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
<i>Sandjorder, n=226</i>								
5 percentil	0,7	4,2	0,03	0,60	2,2	<0,01	0,80	5,0
median	2,6	10,5	0,13	5,6	6,4	0,03	2,9	18,4
95 percentil	6,3	17,7	0,26	12,6	14,7	0,09	7,7	38,6
<i>Lerjorder, n=167</i>								
5 percentil	2,4	5,0	0,10	3,9	6,1	<0,01	4,0	19,0
median	4,1	12,1	0,22	9,0	17,1	0,05	9,6	43,3
95 percentil	14,8	21,3	0,61	19,4	36,5	0,15	19,6	64,6

### Frekvensfordeling

Fordelingen af de fundne værdier er illustreret på Figur 5.1. De fundne værdier er her fordelt på jordtyperne humus-, ler- og sandjorder. Det ses, som det også fremgår af Tabel 5.2c, at der er en overrepræsentation af lerjorder blandt punkter med relativt høje værdier af især Ni, Zn, Cr, Cd, Cu og As. Det fremgår endvidere, at de fundne koncentrationer ikke er normalfordelte.



Figur 5.1. Fordelingen af de fundne koncentrationer opdelt på jordtyperne humus-, ler- og sandjorder.

### Statistisk behandling

#### Omfang

Undersøgelsen omfatter som nævnt 393 punkter udvalgt repræsentativt blandt Nitratkvadratnettets punkter og 20 specielt udvalgte punkter på slamgødede arealer. Ved at udtage prøverne blandt Nitratkvadratnettets punkter har de i øvrigt tilgængelige oplysninger fra kvadratnettet kunnet inddrages i forklaringen af de fundne koncentrationer. Det er endvidere muligt, da punkternes koordinater er kendt, at inddrage oplysninger fra generelle, digitale kort. Den samme mulighed er ikke tilstede for de slamgødede arealer, hvor kun de fundne metalkoncentrationer er kendt.

#### Formål

Formålet med den statistiske behandling er:

- At identificere og kvantificere sammenhænge mellem menneskeskabte og naturlige kilder til tungmetaller i jord og de fundne koncentrationer.
- At identificere geografiske områder, arealanvendelser el.lign., hvor indholdet af tungmetaller i jorden udgør et specielt problem.

- Om muligt at bestemme en baggrundskoncentration for tungmetaller i danske jorder og at opstille modeller for forventede koncentrationer baseret på de naturgivne forhold.

Det er klart, at både kilder til tungmetaller i jord og forhold, der påvirker fraførslen af tungmetaller fra jorden må indgå i vurderingen. Jordbundens tekstur har f.eks. en dobbelt betydning for indholdet af tungmetaller, idet produktionen af tungmetaller i jorden ved mineralforvitring vil afhænge af den reaktive overflade og dermed af tekturen. Jordbundens tekstur har imidlertid også væsentlig betydning for kationbytningskapaciteten og dermed for jordens evne til at binde udefra tilførte tungmetaller. De væsentligste faktorer, der bestemmer indholdet af tungmetaller i jord forventes dels at være tilførslen af tungmetaller fra mineralforvitring, luftdepositioner, gødskning, kalkning og anvendelse af affaldsstoffer samt fraførslen i form af udvaskning og indholdet i høstede afgrøder. Desuden påvirker jordens tekstur, indholdet af organisk materiale, jordens pH og vandbalancen tilbageholdelsen af tungmetaller i jorden.

#### *Undersøgte sammenhænge*

Det har i denne undersøgelse været muligt at undersøge sammenhængen mellem de fundne metalkoncentrationer og jordbundens tekstur og geologiske oprindelse, arealanvendelsen, gødningsanvendelsen, luftdepositionen og befolkningstætheden. Befolkningstætheden på kommuneniveau er anvendt som et samlet mål for betydningen af den menneskelige aktivitet. Jordbundens tekstur er taget fra kvadratnetsdatabasen, medens den geologiske oprindelse af de øverste jordhorisonter er taget fra et digitalt kort udarbejdet af Statens Planteavlsvforsøgs afdeling for Arealdata og Kortlægning (ADK) (Landbrugsministeriet, 1976).

#### *Anvendte opdelinger*

Der er i opgørelsen af arealanvendelsen skelnet mellem agerjord, løv-, nål-, og blandet skov samt naturarealer. Enge og overdrev (4 punkter) er medregnet som agerjord. Arealer, der er opgivet som agerjord i kvadratnetsdatabasen, men hvor der er opgivet andre oplysninger, der indikerer, at arealet er tilplantet med skov, er medtaget som blandet skov. Jordens pH er i nogen udstrækning knyttet til arealanvendelsen, idet pH på landbrugsjord reguleres til at ligge på eller over 6, medens pH i løvskov typisk vil ligge mellem 4.5 og 6, og pH i nåleskove og på naturarealer typisk vil ligge mellem 4.2 og 5. Gødningsanvendelsen er opgjort som den gennemsnitlige anvendelse af handels- og husdyrgødning på arealet i de sidste fem år. Der er skelnet mellem fire typer af gødningsanvendelse: Arealer med lille gødningsanvendelse ( $< 60 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ år}^{-1}$ ), arealer med overvejende brug af husdyrgødning ( $> 60\%$ ), arealer med overvejende brug af handelsgødning ( $> 60\%$ ) og arealer med blandet gødningsanvendelse. Den geografiske fordeling af den atmosfæriske deposition er bestemt ved spatial interpolation af depositioner fundne ved analyse af tungmetalindholdet i mosprøver. Der er anvendt data fra mosundersøgelsen i 1985, dels fordi det nuværende indhold i jorden forventes at afhænge mere af det historiske end af det aktuelle depositionsniveau, dels fordi mosundersøgelsen i 1985 omfattede det største antal punkter og dermed giver den bedste mulighed for at beskrive den spatiale variation af depositionen. (Pilegård & Rasmussen, 1989).

### Statistisk analyse

Det er ved den statistiske behandling valgt ikke at transformere tallene i de enkelte grupper for at tilnærme en normalfordeling, idet det er vurderet, at en del af de analyserede grupper er så små, at det ikke ville give yderligere information. De anvendte t-test skal følgelig anvendes med en vis forsigtighed. Alle opgivne korrelationer er Pearson Correlation Coefficients.

### Korrelation mellem metaller

En korrelationsanalyse mellem indholdet af de forskellige tungmetaller viser høje korrelationer mellem indholdet af Ni, Cr, Zn og til en vis grad Ni, Zn, Cd og Cu. Korrelationskoefficienterne er vist i Tabel 5.2. De fundne korrelationer kan både skyldes fælles kilder til nogle af stofferne og en ensartet opførsel i jorden.

Tabel 5.2 Korrelationer mellem indholdet af de enkelte tungmetaller.

	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
As	0,04	0,36	0,35	0,29	0,08	0,36	0,33
Pb		0,09	0,10	0,06	0,04	0,02	0,07
Cd			0,43	0,31	0,08	0,40	0,55
Cu				0,38	0,14	0,51	0,61
Cr					-0,01	0,81	0,73
Hg						0,01	0,05
Ni							0,81

### Balancen af tungmetaller

#### Kilder

Muligheden for at identificere bidragene fra enkelte kilder til tungmetalindholdet afhænger af belastningens størrelse i forhold til det totale indhold i pløjelaget, takten hvormed tungmetallerne fjernes ved udvaskning, høst eller fordampning og af den totale tid, belastningen har varet. Som beskrevet senere i kapitel 6 er den nuværende årlige tilførsel fra de forskellige kilder til tungmetaller i jorden i gennemsnit meget lille sammenlignet med totalindholdet i jorden. Det er imidlertid ikke ensbetydende med, at historiske kilder til f.eks. Cd og Pb ikke kan have haft en væsentlig betydning for det nuværende indhold af tungmetaller i jorden eller at den nuværende belastning kan udgøre et problem i enkelte områder, idet belastningen fra de enkelte kilder og indholdet i jorden udviser en betydelig geografisk variation. Det er derimod mindre sandsynligt, at der kan findes gode relationer mellem de nuværende kilder til tungmetaller og totalindholdet på landsplan.

### Fundne sammenhænge

Sammenhængen mellem de forskellige kilder til tungmetaller og de fundne koncentrationer er undersøgt dels ved at korrelere parametre, der bestemmer de enkelte kilder, med det fundne indhold, dels ved at beregne den kanoniske korrelation mellem samtlige undersøgte parametre og de fundne koncentrationer. De undersøgte parametre er jordbundens tekstur, luftdepositionen, befolkningstætheden og anvendelsen af husdyr- og handelsgødning. De fundne sammenhænge er opstillet i Tabel 5.3. Det ses, at langt de bedste sammenhænge findes mellem jordbundens tekstur og koncentrationerne af Ni, Zn og Cr. Korrelationen mellem jordbundens tekstur og indholdet af Cd, Cu og As er dårligere, men stadig forholdsvis god, medens indholdet af Pb og Hg ikke er godt korreleret med nogen af de undersøgte parametre. Jordbundens tekstur er endvidere det alt dominerende bidrag til de kanoniske korrelationer, der ikke for nogen af de undersøgte metaller ligger væsentligt over de fundne

korrelationer med jordbundens tekstur alene. Det anvendte mål for jordbundens tekstur er en linearkombination af indholdet af ler, silt, finsand, grovsand og organisk materiale som beskrevet i Tabel 5.4b.

Tabel 5.3. Korrelationer mellem indholdet af tungmetaller og jordbundens tekstur, luftdepositionen, befolkningstætheden, anvendelsen af husdyr- og handelsgødning samt kanonisk korrelation (samlet korrelation mellem metalkoncentration og linearkombination af alle parametre).

	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
Kan. korrelation <sup>1</sup>	0,43	0,24	0,52	0,54	0,81	0,21	0,88	0,85
Tekstur	0,41	0,12	0,49	0,47	0,80	0,19	0,88	0,85
Deposition	0,02	0,22	0,13	0,24	0,08	0,02	-0,00	0,26
Befolkningstal	-0,00	0,00	0,08	0,18	0,12	0,02	0,13	0,14
Handelsgødning	0,21	-0,07	0,23	0,19	0,15	-0,05	0,21	0,20
Husdyrgødning	0,01	-0,02	0,11	0,12	-0,06	-0,04	-0,0	0,05

<sup>1</sup>Kanonisk korrelation

### Jordbundens tekstur og geologiske oprindelse

De tilgængelige oplysninger om de øverste jordhorisonter omfatter dels den geologiske oprindelse, dels jordtypen og jordens tekstur. Jordbundens tekstur er i kvadratnetsdatabasen beskrevet ved det procentvise indhold i jorden af humus, ler, silt, finsand og grovsand. For humusjorder, der er defineret som jorder, der indeholder mere end 10% humus, er indholdet af de øvrige fraktioner ikke opgivet. Det er derfor nødvendigt at behandle disse jorder for sig.

Der er undersøgt en række forskellige mål for jordbundens tekstur. Det bedste mål er ikke overraskende en optimeret lineær model (least squared difference, lsd) baseret på alle fem fraktioner. Denne model er derfor anvendt i de andre opgørelser i dette kapitel, hvor jordbundens tekstur indgår. Lerprocenten giver dog alene et næsten lige så godt mål. Det er desuden undersøgt, hvor godt et sæt af hollandske ligninger til beregning af "target values" baseret på ler- og humusprocenten virker på danske jorder. (Dutch Ministry of Housing Physical Planning and Environment, 1991). De fundne korrelationer for disse værdier er dårligere end for lerprocenten alene og de beregnede værdier desuden alt for høje. Det kan følgelig ikke anbefales at anvende disse værdier på danske jorder. Endelig er sammenhængen med en beregnet kationbytningskoefficient og et overflademål anvendt ved modelberegning af mineralforvitring undersøgt. De anvendte definitioner er:

$$CEC = 4 * \text{humus\%} * 0,58 + 0,5 * \text{ler\%} \quad (\text{Olesen, 1995})$$

$$\text{overflade} = 8 * \text{ler\%} + 2,2 * \text{silt\%} + 0,3 * \text{finsand\%} \quad (\text{Sverdrup et al, 1990})$$

Disse mål giver dog heller ikke en bedre sammenhæng til de fundne koncentrationer end lerprocenten alene.

De fundne korrelationer og koefficienterne i den beregnede lineære model er beskrevet i Tabel 5.4. Det bemærkes, at modellerne for Pb og Hg ikke er anvendelige pga. for dårlig korrelation til metalindholdet. Modellen for Cd er endvidere ikke anvendelig, da koefficienterne for de forskellige jordfraktioner alle er meget tæt på 0. De beskrevne modeller kan generelt ikke anvendes for humusjorder. Det er derfor undersøgt, om der for disse jorder kan konstrueres en model på

Tekstur og geografisk oprindelse

Teksturmål

Anvendelighed af lineær model

baggrund af humusprocenten. Det er imidlertid ikke muligt, idet der kun for Cd findes en rimelig sammenhæng mellem humusindholdet og de fundne koncentrationer af tungmetaller. Korrelationerne mellem humusprocenten og indholdet af tungmetaller for humus- og andre jorder er beskrevet i Tabel 5.4b.

Tabel 5.4a og b. Korrelationer mellem forskellige mål for jordbundens tekstur og indholdet af tungmetaller (a). Korrelationen mellem indholdet af humus og indholdet af tungmetaller for humus- og andre jorder (b). Koefficienter i lineær model for jordens indhold af tungmetaller baseret på indholdet af humus, ler, silt finsand og grovsand. Der er ikke opgivet koefficienter for Pb og Hg, da modellen ikke er fundet anvendelig for disse metaller (c).

5.4a	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
glm <sup>1</sup>	0,41	0,12	0,50	0,47	0,85	0,18	0,88	0,85
dtv <sup>2</sup>	0,40	0,06	0,38	0,45	0,83	0,01	0,86	0,80
overflade	0,39	0,07	0,47	0,46	0,85	0,03	0,84	0,84
lerprocent	0,39	0,07	0,45	0,47	0,83	0,02	0,86	0,82
CEC	0,30	0,03	0,31	0,27	0,45	0,00	0,48	0,41

<sup>1</sup>"Generalized linear model" baseret på sand, silt, ler og humusindhold

<sup>2</sup>"Dutch target values"

5.4b	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
humus	-0,01	0,03	0,46	0,24	-0,17	0,19	-0,00	0,10
andre	0,08	-0,00	0,07	-0,01	-0,06	-0,01	-0,04	-0,10

5.4c	As	Cd	Cu	Cr	Ni	Zn
a) konstant	-2,342	0,677	7,170	-1,864	1,285	-0,633
b) ler	0,270	-0,001	0,411	1,217	1,095	2,174
c) silt	0,019	-0,001	0,048	0,268	-0,305	0,858
d) finsand	0,043	-0,006	-0,043	0,041	-0,003	0,112
e) grovsand	0,031	-0,006	-0,044	0,010	-0,026	0,053
f) humus	0,182	-0,001	-0,087	-0,290	-0,230	-0,986

[X] = a + b\*ler% + c\*silt% + d\*finsand% + e\*grovsand% + f\*humus% (mg<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>)

### Geologisk oprindelse

Den fundne variation i tungmetalkoncentrationer med jordbundens tekstur kan som nævnt både hænge sammen med forskelle i forvittringspotentiale og forskelle i jordens evne til at binde tungmetallerne. Produktionen af tungmetaller ved mineralforvitring må ud over jordbundens tekstur afhænge af den geologiske oprindelse, idet nogle udgangsmaterialer, som flyvesand, indeholder en meget lille andel af forvittringsfølsomme mineraler. Det må desuden forventes, at f.eks. yngre moræne har et større forvittringspotentiale end ældre moræne, der har været udsat for forvittringsprocesser i længere tid. Tabel 5.5a viser forskellene i fundne koncentrationer mellem jorder med forskellig geologisk oprindelse. Det ses, at der for nogle metaller er forholdsvis store forskelle mellem indholdet i jorder med forskellig geologisk oprindelse.

### Korrektion for forskelle i tekstur

Forskellen kan dog til en vis grad forklares af forskelle i tekstur. Dette er gjort ved at beregne et forventet metalindhold med de opstillede lineære modeller mellem tekstur og metalindhold. Den beregnede værdi er derefter for hvert enkelt punkt fratrukket det faktisk målte metalindhold. Differencen kan dermed anvendes som et udtryk for betydningen af andre faktorer for indholdet af tungmetaller i jorden. En sådan beregning er præsenteret i Tabel 5.5b, hvor den første række i tabellen indeholder den geologiske oprindelse med det relativt højeste indhold af det enkelte metal, række to den næsthøjeste o.s.v.

Linierner langs de enkelte søjler angiver grupper af geologisk oprindelse, hvori der ikke er signifikant forskel i det fundne indhold af tungmetaller (lsd, t-test). Det bemærkes, at kun ganske enkelte værdier, hovedsagelig for marskarealer skiller sig ud. Der er dog kun fire punkter i denne gruppe. Den eneste yderligere gruppe af geologisk oprindelse, der skiller sig ud, er arealer på flyvesand, der ligger lavt undtagen for Cr. Det meget høje indhold i gruppen af punkter på hævet havbund skyldes et enkelt punkt, hvis høje værdi må tilskrives en lokal forurening. Det må altså konkluderes, at den geologiske oprindelse ikke bidrager væsentligt til at forklare de fundne koncentrationer i jorden.

Tabel 5.5a og b. Indholdet af tungmetaller for jorder med forskellig geologisk oprindelse opgivet som middelværdi  $\pm$  standardafvigelse ( $\text{mg}^{-1} \text{kg}^{-1}$ ) (a). Jorder med forskellig geologisk oprindelse rangordnet efter det relative indhold af tungmetaller i forhold til jordbundens tekstur. For Pb og Hg er beregningen dog foretaget for totalindholdet. Linierner langs søjlerne angiver grupper, hvor indholdet ikke er signifikant forskelligt (b). Denne beregning omfatter 365 punkter, idet humusjorder og punkter, hvor der ikke har været tilgængelige oplysninger fra kvadratnettsdatabasen, ikke er medtaget.

#### 5.5a

	n	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
1 Saale moræne	42	3,5 $\pm$ 1,7	10 $\pm$ 4	0,17 $\pm$ 0,08	6,1 $\pm$ 3,6	8,0 $\pm$ 5,5	0,04 $\pm$ 0,02	3,8 $\pm$ 2,9	19 $\pm$ 12
2 Weischel moræne	227	3,9 $\pm$ 2,3	13 $\pm$ 11	0,20 $\pm$ 0,12	8,6 $\pm$ 7,2	15 $\pm$ 9	0,05 $\pm$ 0,05	8,1 $\pm$ 6,4	36 $\pm$ 18
3 Hedeslette	46	3,7 $\pm$ 6,8	11 $\pm$ 6	0,13 $\pm$ 0,06	6,2 $\pm$ 4,1	7,0 $\pm$ 5,7	0,04 $\pm$ 0,03	2,9 $\pm$ 3,5	18 $\pm$ 13
4 Hævet havbund	10	3,2 $\pm$ 1,5	14 $\pm$ 4	0,12 $\pm$ 0,03	5,9 $\pm$ 2,0	7,7 $\pm$ 5,0	0,43 $\pm$ 1,2	2,8 $\pm$ 1,2	19 $\pm$ 5
5 Marint forland	18	3,2 $\pm$ 1,7	11 $\pm$ 5	0,19 $\pm$ 0,16	6,2 $\pm$ 3,8	10 $\pm$ 6	0,04 $\pm$ 0,02	4,9 $\pm$ 3,2	24 $\pm$ 17
6 Flyvesand	18	1,8 $\pm$ 1,6	10 $\pm$ 5	0,06 $\pm$ 0,03	2,9 $\pm$ 3,2	6,2 $\pm$ 7,8	0,02 $\pm$ 0,02	1,6 $\pm$ 1,5	10 $\pm$ 9
7 Marsk	4	12 $\pm$ 4	11 $\pm$ 6	0,16 $\pm$ 0,17	4,9 $\pm$ 4,6	29 $\pm$ 23	0,05 $\pm$ 0,07	12 $\pm$ 8	38 $\pm$ 20

#### 5.5b

Indhold	As	Pb*	Cd	Cu	Cr	Hg*	Ni	Zn
Højest	7	4	5	3	7	4	4	2
	3	2	1	4	6	7	2	3
	1	5	2	1	5	2	5	5
	4	7	3	2	3	5	1	4
	5	3	4	5	4	3	3	1
	2	1	6	6	1	1	6	6
Lavest	6	6	7	7	2	6	7	7

\* ikke korrigeret for overflade

#### Arealanvendelsen

#### Fundne sammenhænge

En tilsvarende opgørelse kan laves for forskellige arealanvendelser. Tabel 5.6a præsenterer de forskellige koncentrationer fundet for arealanvendelserne agerjord, løv-, nål- og blandet skov samt naturarealer. Tabel 5.6b præsenterer de forskellige arealanvendelser rangordnet efter indholdet af tungmetaller korrigeret for jordbundstekstur. Linierner langs søjlerne angiver grupper af arealanvendelse, hvori der ikke er signifikant forskel på det fundne indhold af tungmetaller (lsd, t-test). Det bemærkes at blandet skov skiller sig ud ved at have de højeste værdier for alle metaller på nær Cr og As. Tilsvarende har nåleskov de laveste værdier for alle metaller på nær Cr, Pb og Hg. De lave værdier i nåleskov kan delvis forklares ved den typisk lave pH og dermed højere mobilitet af en række stoffer. De høje værdier for blandet skov kan ikke umiddelbart forklares, men det bemærkes, at denne gruppe her omfatter en del punkter, der er klassificeret som agerjord i kvadratnettsdatabasen, men med oplysninger om skovdrift.

Tabel 5.6a og b. Indholdet af tungmetaller for forskellige arealanvendelser opgivet som middelværdi  $\pm$  standardafvigelse ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) (a). Jorder med forskellig geologisk oprindelse rangordnet efter relativt indhold af tungmetaller i forhold til jordbundens tekstur. For Pb og Hg er beregningen dog foretaget for totalindholdet. Linierne langs søjlerne angiver grupper, hvor indholdet ikke er signifikant forskelligt (b). Denne beregning omfatter 365 punkter, idet humusjorder og punkter, hvor der ikke har været tilgængelige oplysninger fra kvadratnetsdatabasen, ikke er medtaget.

5.6a

	n	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
1 Landbrug	289	4,1 $\pm$ 3,5	12 $\pm$ 8	0,20 $\pm$ 0,11	8,3 $\pm$ 3,9	13 $\pm$ 10	0,06 $\pm$ 0,23	7,0 $\pm$ 6,1	32 $\pm$ 17
2 Løvskov	13	2,7 $\pm$ 1,1	13 $\pm$ 3	0,14 $\pm$ 0,13	3,7 $\pm$ 2,1	14 $\pm$ 9	0,06 $\pm$ 0,03	6,3 $\pm$ 3,6	28 $\pm$ 16
3 Nåleskov	30	2,0 $\pm$ 1,2	11 $\pm$ 4	0,06 $\pm$ 0,05	1,7 $\pm$ 2,0	5,5 $\pm$ 3,7	0,03 $\pm$ 0,02	2,1 $\pm$ 1,6	12 $\pm$ 8
4 Bl. skov	19	3,7 $\pm$ 2,0	19 $\pm$ 24	0,20 $\pm$ 0,13	12 $\pm$ 20	14 $\pm$ 6	0,10 $\pm$ 0,16	7,0 $\pm$ 5,3	36 $\pm$ 26
5 Natur.	14	2,0 $\pm$ 2,0	11 $\pm$ 11	0,08 $\pm$ 0,06	1,0 $\pm$ 0,9	6,3 $\pm$ 8,1	0,02 $\pm$ 0,02	1,6 $\pm$ 0,9	10 $\pm$ 10

5.6b

Indhold	As	Pb*	Cd	Cu	Cr	Hg*	Ni	Zn
Højest	1	4	4	4	5	4	4	4
	5	2	1	1	4	1	5	1
	4	1	5	5	3	2	1	5
	3	5	3	3	2	3	3	3
Lavest	2	3	2	2	1	5	2	2

\* ikke korrigeret for overflade

### Gødningsanvendelse

#### Fundne forskelle

En tilsvarende opgørelse for de forskellige klasser af gødningsanvendelse viser intet klart mønster, idet klassen med lav gødningsanvendelse dog viser de laveste værdier for Cu, Ni og Zn, når materialet er korrigeret for jordbundens tekstur. Gødningsanvendelsen på de undersøgte punkter er ikke repræsentativ for landet, idet gødningsanvendelsen som oplyst i kvadratnetsdatabasen ligger på 112 kg N ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup> i form af handelsgødning og 54 kg N ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup> i form af husdyrgødning. Landsgennemsnittet var i 1992 134 kg N ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup> i form af handelsgødning og 70 kg N ha<sup>-1</sup> år<sup>-1</sup> i form af husdyrgødning. Denne forskel har dog næppe større betydning for undersøgelsens konklusioner.

### Atmosfærisk deposition

#### Sammenhæng på naturarealer

Selvom korrelationen for alle punkter mellem koncentrationerne i jorden og den atmosfæriske deposition er dårlig, er den for Zn, Cu og Cd god på naturarealerne. Tabel 5.7 viser korrelationen mellem den atmosfæriske deposition og indholdet i jorden for forskellige arealanvendelser. Dette resultat skal dog tages med nogen forbehold, dels pga. det lille antal punkter (14), dels pga. den forholdsvis usikre bestemmelse af luftdepositionen. Det skal endvidere bemærkes, at koncentrationen for nogen metaller kan være væsentligt højere i den øverste, organiske horisont end de her anvendte resultater for de øverste 25 cm af mineraljorden.

Tabel 5.7. Sammenhænge mellem luftdepositionen og fundne koncentrationer i jord for forskellige arealanvendelser. Undersøgelsen omfatter 390 punkter, hvor den atmosfæriske deposition har kunnet bestemmes.

	n	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Ni	Zn
Landbrug	308	0,02	0,14	0,09	0,09	0,07	-0,00	0,24
Løvskov	14	0,05	0,05	-0,08	-0,30	0,09	-0,36	-0,19
Nåleskov	34	0,17	0,14	0,23	0,33	-0,23	0,07	0,32
Blandet skov	20	0,06	0,57	0,11	0,78	0,01	-0,03	0,36
Naturarealer	14	-0,04	0,06	0,57	0,62	-0,28	-0,08	0,81



**Punkter med høje værdier**

Da det totale indhold af tungmetaller i de øverste jordhorisonter er meget stort i forhold til den typiske tilførsel fra de mulige kilder, er det måske ikke så overraskende, at der ikke er fundet gode korrelationer mellem de enkelte belastninger og de totale koncentrationer. Det er imidlertid ikke sikkert, at alle belastninger ligger på typiske eller acceptable niveauer, og det er derfor undersøgt, om der er en sammenhæng mellem specielt høje værdier af tungmetallindhold og arealanvendelsen, gødningsanvendelsen eller den geologiske oprindelse af jorden. Punkter med høje værdier er her defineret som punkter, hvor koncentrationen af mindst et af metallerne As, Cu, Cr, Cd, Ni eller Zn ligger mere end en standardafvigelse over middelværdien for alle punkter. Denne definition er valgt for at få et tilstrækkeligt statistisk grundlag ved opgørelsen. Tabel 5.8a, b og c viser fordelingen af punkter med høje værdier fordelt på arealanvendelse, gødningsanvendelse og geologisk oprindelse sammenlignet med fordelingen af alle punkter.

Tabel 5.8a, b og c. Fordelingen af punkter med høje værdier på arealanvendelse (a), gødningsanvendelse (b) og geologisk oprindelse (c) sammenlignet med fordelingen af alle punkter.

**5.8a**

arealanvendelse	landbrug	løvskov	nåleskov	blandet skov	natur
store (n)	107	3	1	6	1
store %	91	2,5	0,8	5,1	0,8
alle %	79	3,5	8,6	5,1	3,6

**5.8b**

gødningsanvend.	lille	handels-	husdyr-	blandet
store (n)	2	9	73	21
store %	1,9	8,6	70	20
alle %	2,3	11	69	18

**5.8c**

Geologi	Saale	Weischel	Hedeslette	Hævet hav.	Marint	Flyvesand	Marsk
store (n)	7	90	6	1	9	1	3
store %	5,9	77	5,1	0,9	7,7	0,9	2,6
alle %	7,7	40	8,5	1,9	4,1	3,1	0,7

**Fundne sammenhænge**

Det ses, at der er en overrepræsentation af arealer med agerland i gruppen med høje værdier, medens der er en markant underrepræsentation af naturarealer og specielt nåleskov. For den geologiske oprindelse er der en underrepræsentation af ældre moræne (Saale), hedeslette og flyvesand i gruppen med høje værdier, medens der er en overrepræsentation af yngre moræne (Weischel). Der er ingen forskel mellem gruppen med høje værdier og det samlede materiale hvad angår fordelingen på forskellige gødningsanvendelser. Tabel 5.9a og b beskriver korrelationen mellem koncentrationen af de enkelte tungmetaller i gruppen med høje værdier og korrelationen til jordbundsteksturen. Der er som i hele materialet en forholdsvis god korrelation mellem de fundne værdier af Zn, Ni og Cr, men i denne gruppe ingen sammenhæng til Cd. Til gengæld er der i denne gruppe en forholdsvis god korrelation mellem Cu og Hg. Korrelationen til jordbundens tekstur er lavere for hele gruppen af punkter med høje værdier, specielt for As, Cu og Cd. Samlet tyder opgørelsen på, at der

kan være et væsentligt bidrag fra menneskeskabte kilder til høje værdier af specielt As, Cu, Cd og måske Hg.

Tabel 5.9a og b. Korrelationen mellem de fundne tungmetalkoncentrationer i gruppen af punkter med høje værdier for mindst et tungmetal (a). Korrelationen mellem jordbundsteksturen og koncentrationen i gruppen af punkter med høje værdier for mindst et tungmetal (b).

5.9a	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
As	0,026	0,14	0,17	-0,00	0,36	0,14	0,03
Pb		0,05	0,06	-0,09	0,05	-0,11	-0,02
Cd			0,12	-0,26	0,32	-0,03	0,13
Cu				0,07	0,67	0,31	0,45
Cr					-0,17	0,68	0,52
Hg						-0,01	0,22
Ni							0,69

5.9b	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
Tekstur	-0,03	-0,08	-0,16	0,19	0,66	-0,01	0,80	0,67

Kort

### Geografisk fordeling

På baggrund af de fundne koncentrationer er der udarbejdet kort over den geografiske fordeling af de enkelte tungmetaller. For Zn, Ni, Cu, Cr og As, hvor det har været muligt at anvende en model baseret på jordbundens tekstur, er denne model anvendt som udgangspunkt. Den anvendte model er beskrevet i Tabel 5.4b. Beregningen er baseret på ADK's digitale jordbundsteksturkort. Kalkjorder er ved beregningen behandlet som lerblandet sand, og der er anvendt medianværdien for humusjorder. Bidraget fra andre kilder er inddraget ved for hver punkt at beregne differencen mellem den modelberegnete og den aktuelle målte koncentration. For at opnå den størst mulige nøjagtighed er jordbundsoplysningerne ved denne beregning taget fra kvadratnetsdatabasen. Der er derefter konstrueret et kort over differensværdierne ved spatial interpolation og de to bidrag er summeret. Tabel 5.10 viser middelværdi og standardafvigelse for hhv. de målte værdier, de modelberegnete værdier og differencen mellem de to sæt af værdier. Som forventet er den anvendte modelberegning bedst for Ni, Zn og Cr, medens modelberegningen kun redegør for en mindre del af variationen i jordens indhold af Cu og As. Dette afspejles også i de beregnede kort, hvor variationen i jordbundens tekstur træder tydeligst frem på kortene for Ni, Zn og Cr, medens kortene for Cu og As mere fremtræder som en interpolation af de målte værdier.

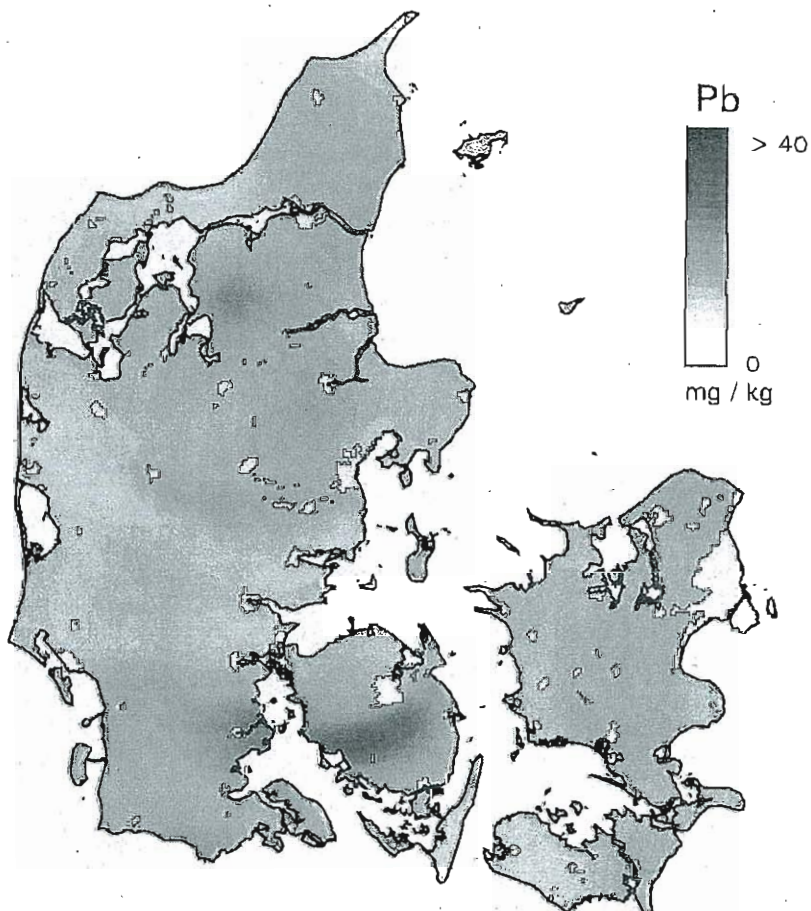
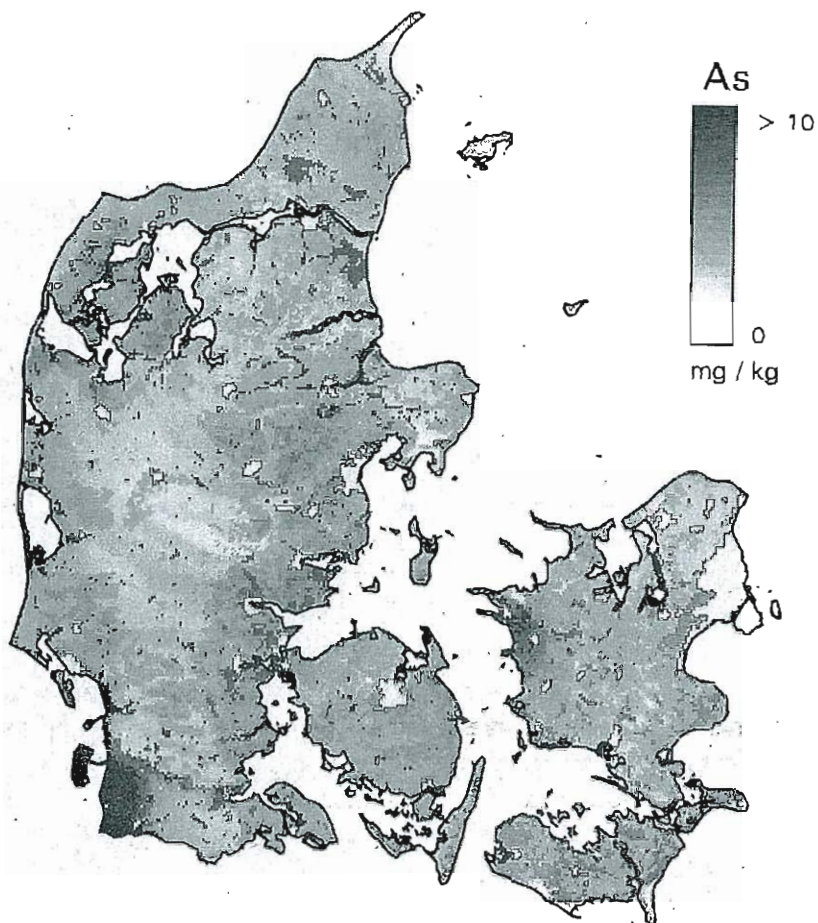
Tabel 5.10. middelværdi og standardafvigelse for målte værdier og modelberegnete koncentrationer af As, Cu, Cr, Ni og Zn samt for differencen mellem de to sæt af værdier.

	As	Cu	Cr	Ni	Zn
Målt	3,8±3,3	7,5±6,3	12,4±9,3	6,4±5,9	29,7±18,3
Beregnet	3,8±1,3	7,5±2,9	12,4±7,9	6,4±5,2	29,7±15,5
Differens	0,0±3,0	0,0±5,6	0,0±5,0	0,0±2,8	0,0± 9,7

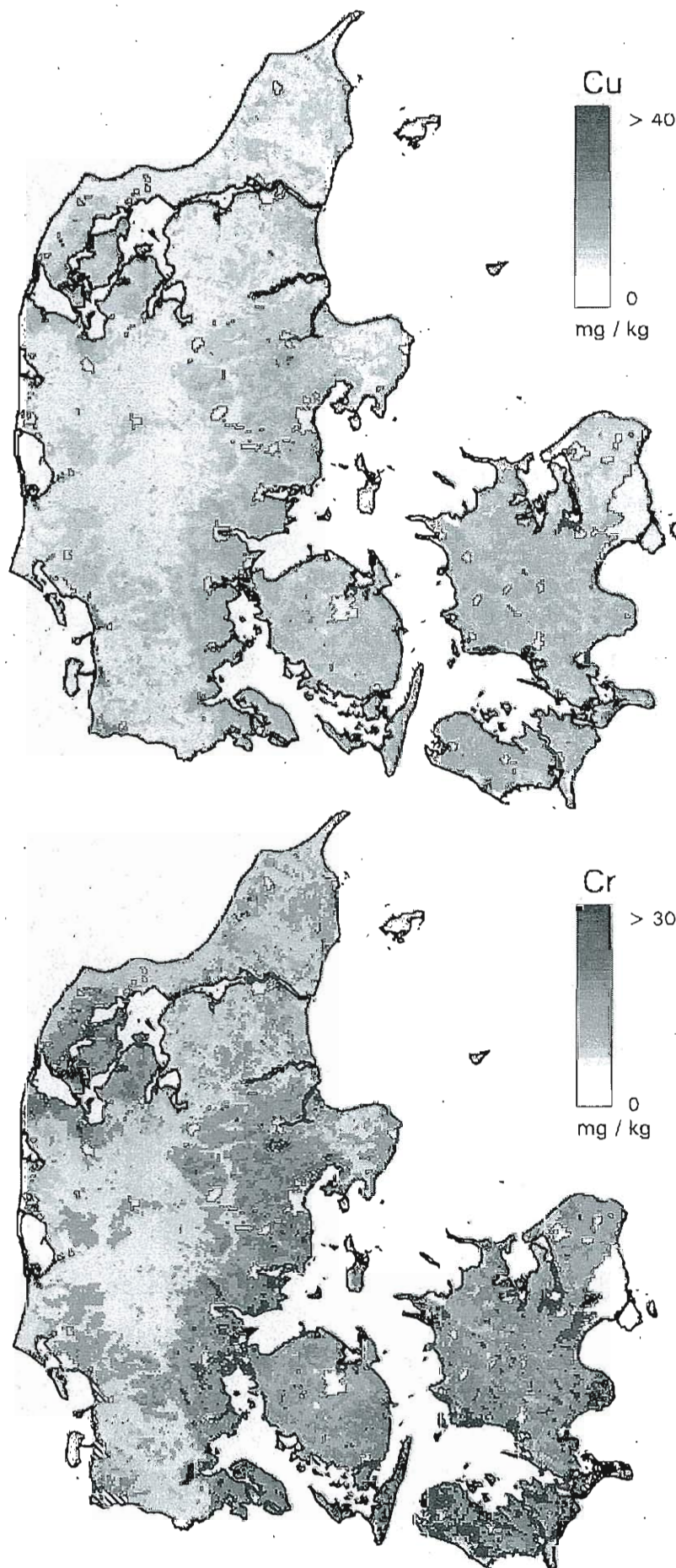
Bly, cadmium og kviksølv

Den geografiske fordeling af Pb, Cd og Hg er fundet ved spatial interpolation uden anvendelse af modelberegninger. Den anvendte interpolationsmetode har i begge tilfælde været ordinær Kriging. Figur 5.2 viser de beregnede kort og Figur 5.3 viser semivariogrammer for Pb, Cd og Hg. Det ses, at den spatiale korrelation for Hg egentlig ikke tillader interpolation, så det resulterende kort skal tages med forbehold.

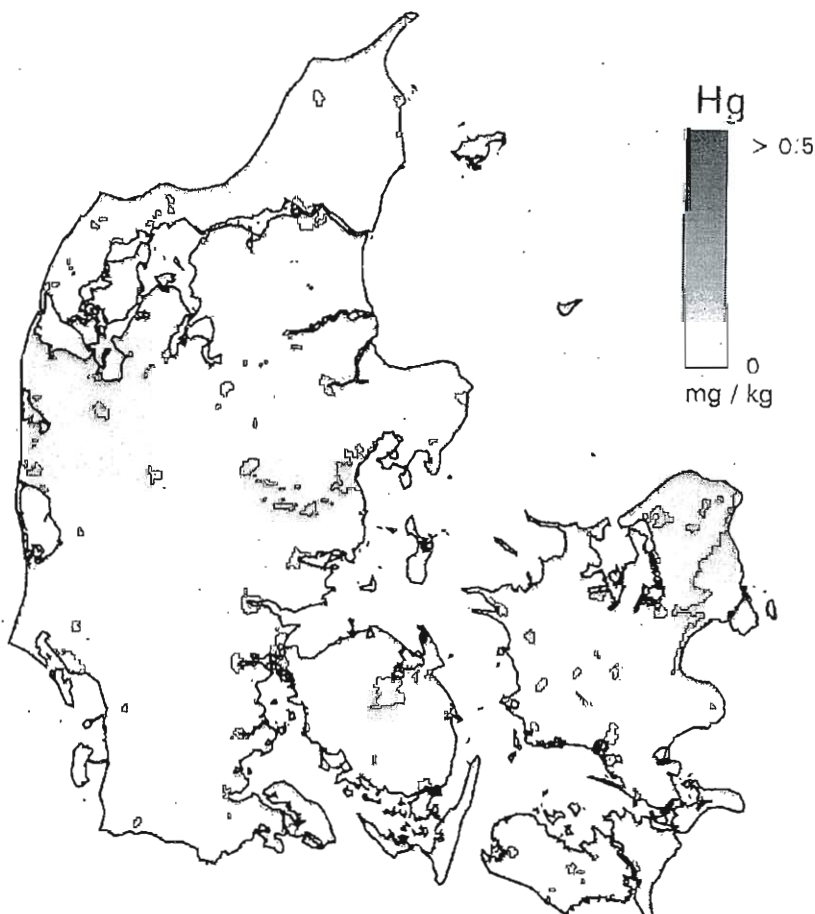
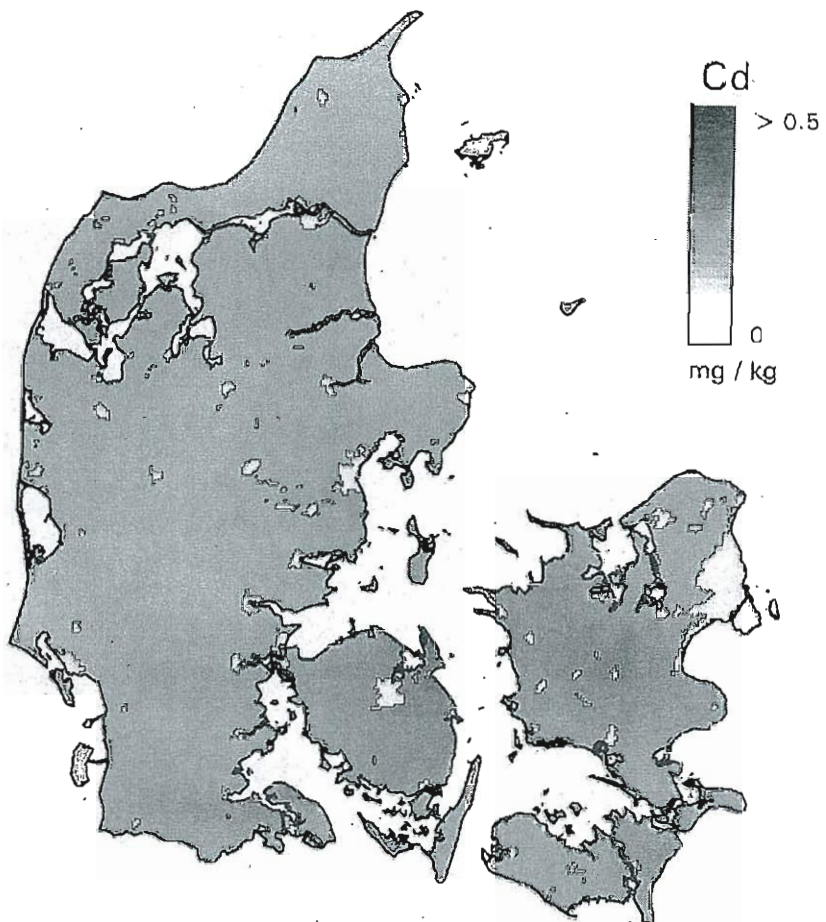
Figur 5.2a. Beregnede kort over koncentrationen af tungmetaller i danske jorder. For Zn, Ni, Cu, Cr og As er kortene baseret både på de målte data og på jordbundens tekstur. Kortene for Pb, Cd og Hg er udelukkende baseret på målte data. Kortet for Hg må dog tages med forbehold, idet de anvendte data egentlig ikke tillader udarbejdelse af et kort. Den anvendte skala for de enkelte kort er relateret til slambekendtgørelsens jordkvalitetskriterier, idet sort angiver kriterieværdierne. Områder med koncentrationer over slambekendtgørelsens jordkvalitetskriterie er angivet med skrå skravering. For As, hvor slambekendtgørelsen ikke indeholder en kriterieværdi, er skalaen valgt til at give den bedste grafiske præsentation af de fundne værdier. De forhøjede værdier af As i Sønderjylland og Vestsjælland skyldes to målepunkter hvis høje værdi må tilskrives en lokal forurening.



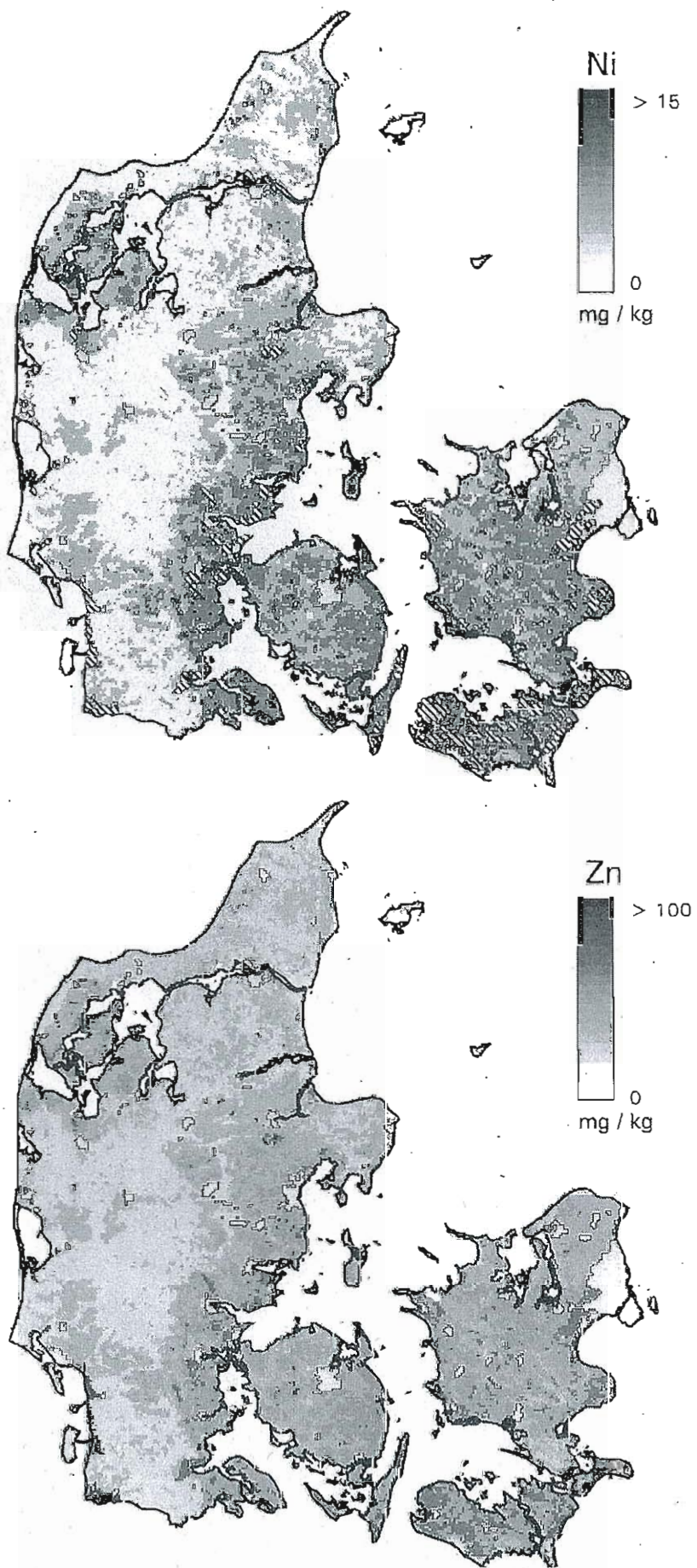
Figur 5.2b.



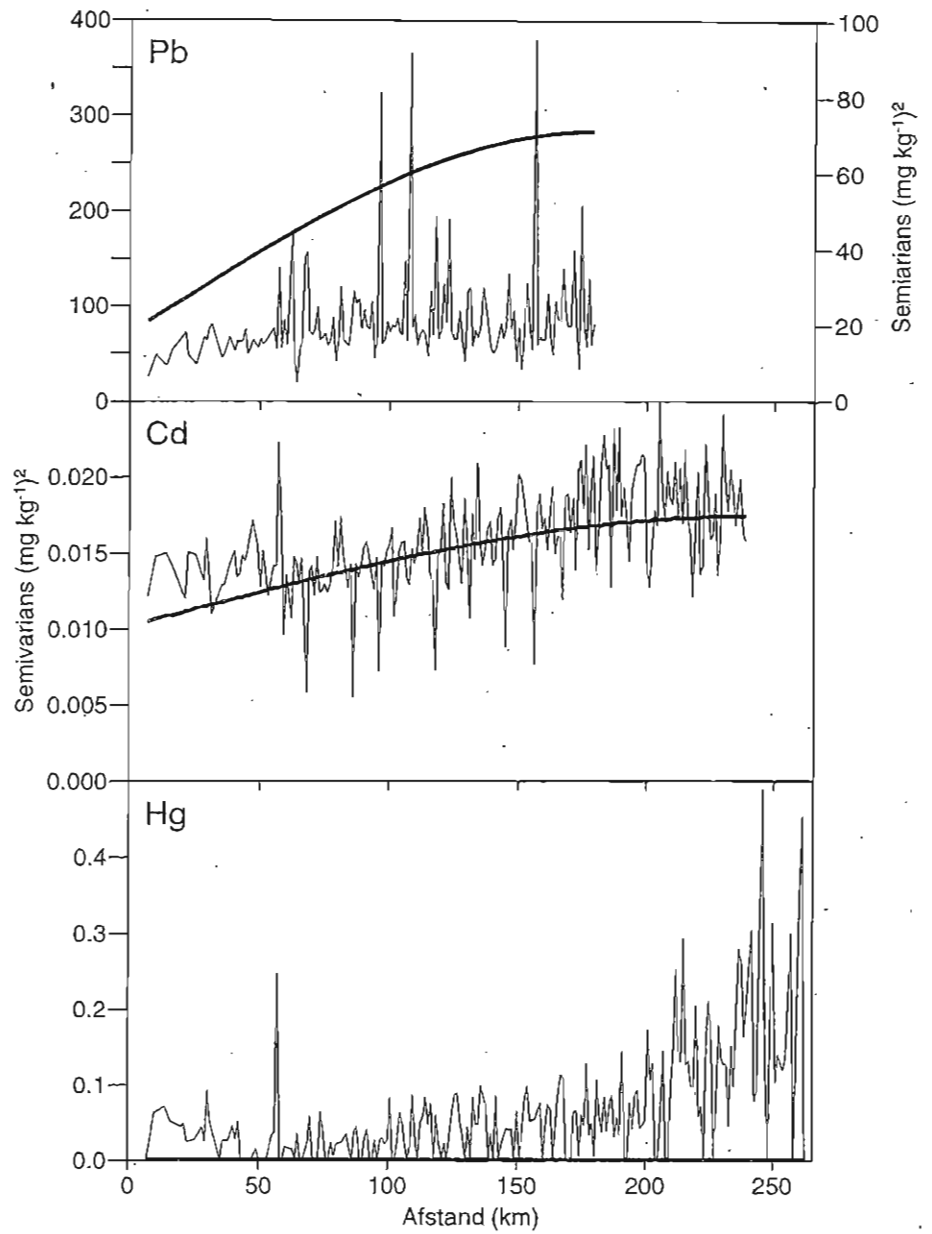
Figur 5.2c.

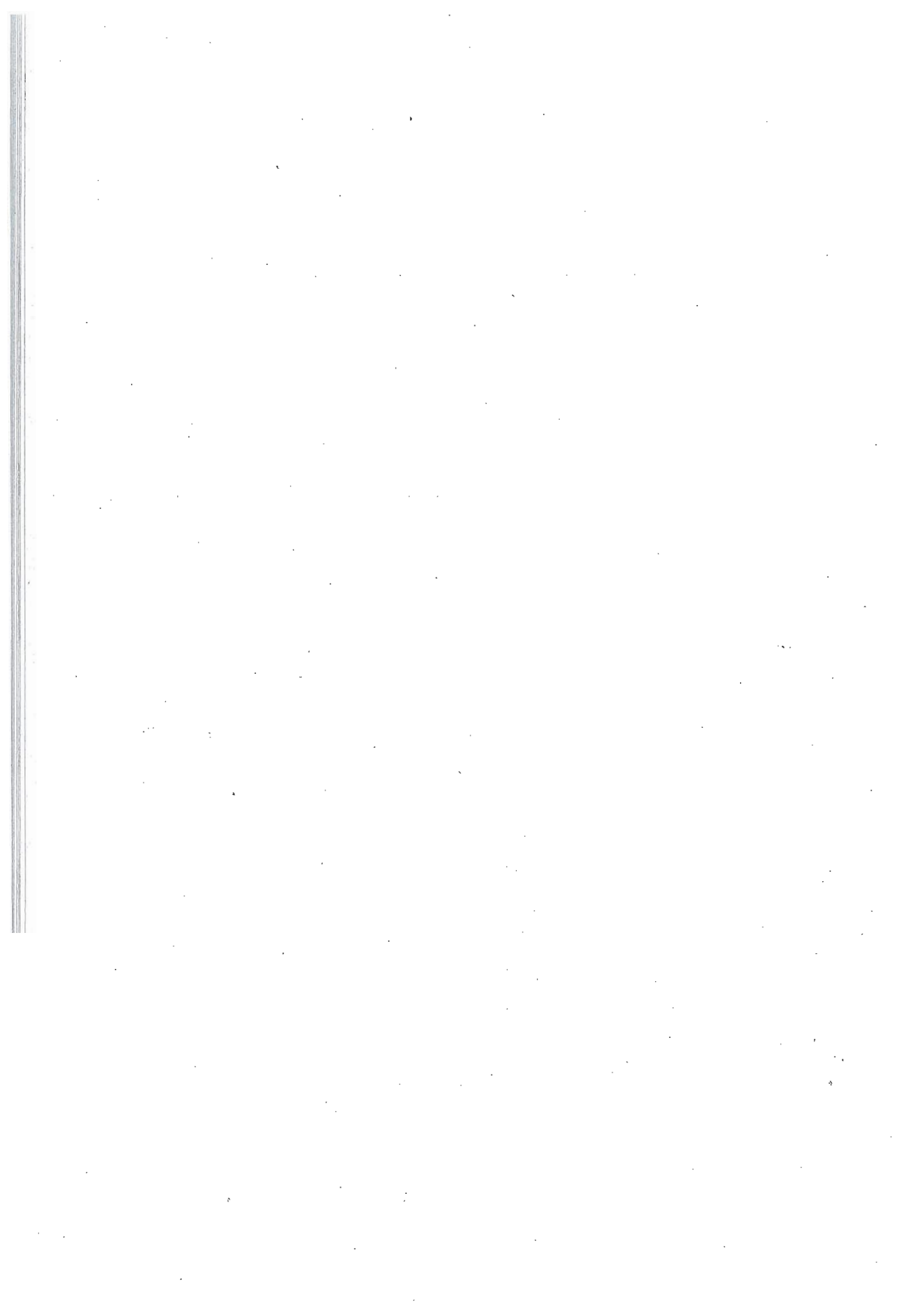


Figur 5.2d.



Figur 5.3. Semivariogrammer for koncentrationen i jord af Pb, Cd og Hg. Den kraftige linie er en modelestimering af semivariansen. Hvor enhederne er forskellige, er enheden for den modelestimerede semivarians angivet til højre for kurverne.







## 6 Diskussion

### *Undersøgte sammenhænge*

Den foreliggende undersøgelse af tungmetalindholdet i danske dyrknings- og naturjorder har omfattet prøver fra 393 punkter udtaget i ca. halvdelen af Nitratkvadratnettets punkter. Undersøgelsen har dermed et omfang og en geografisk dækning, der giver mulighed for at fastlægge den geografiske fordeling af tungmetaller i jorden og at påvise indflydelsen af enkelte faktorer som jordbundsforhold, arealanvendelse, atmosfærisk deposition, gødningsanvendelse el.lign. på det fundne indhold i jorden. Det er endvidere fundet væsentligt at sammenholde de fundne koncentrationer med jordkvalitetskriterier for at identificere geografiske områder, arealanvendelser mm., hvor indholdet af tungmetaller aktuelt eller potentielt udgør et problem. De fundne koncentrationer er sammenholdt med størrelsen af kendte kilder til tungmetaller i det terrestriske miljø dels for anslå muligheden for at finde sammenhænge mellem de nuværende belastningers størrelse og de fundne koncentrationer, dels for at give et bud på, hvor hyppigt undersøgelsen bør gentages. Endelig er de fundne koncentrationer sammenholdt med tidligere danske og udenlandske undersøgelser.

### **Jordkvalitetskriterier**

De tilladelige værdier af tungmetaller i jord afhænger dels af metallets effekter i økosystemet og på mennesker, dels af metallets mobilitet i økosystemet, dvs. i hvor stor udstrækning metallet akkumuleres i jorden og af mulighederne for bioakkumulering og biomagnificering.

### *Bindingskapacitet*

Bindingskapaciteten af tungmetaller i jord er meget afhængig af jordens egenskaber, specielt indholdet af ler og humus samt jordens pH og CEC. Generelt er bindingsstyrken dog størst for Cu, Pb, Cr og tildels Cd, medens bindingsstyrken er lavest for Hg. Bindingskapaciteten er for nogle metaller meget afhængig af pH. Generelt falder bindingskapaciteten ved fald i pH, men for As og Cr(VI) stiger bindingskapaciteten. Indholdet af Cu, Cr, Ni og Zn, der er essentielle for levende organismer, reguleres i de fleste organismer. Disse metaller samt Cd, Hg og måske As kan akkumuleres i nogle organismer. Der er ikke nogen tungmetaller, der med sikkerhed kan siges at biomagnificeres, men det er usandsynligt for Cu, Cr, Ni og Zn, hvor indholdet i nogen udstrækning reguleres af organismernes. Det kan ikke afvises at Hg, Cd og As biomagnificeres.

### *Jordkvalitetskriterier*

Der findes to sæt af jordkvalitetskriterier for tungmetaller. Miljøstyrelsen har opstillet et sæt af grænseværdier for indholdet i jorder, hvor der skal udbringes spildevandsslam (Miljøministeriet, 1989b). Danmarks Miljøundersøgelser har desuden udarbejdet et sæt af økotoksikologiske jordkvalitetskriterier (Scot-Fordsmann & Pedersen, 1995). De to sæt af værdier er generelt i god overensstemmelse undtagen for Hg og Cd, hvor DMU's værdier er lavere end slambeholdningskravet. Miljøstyrelsen arbejder med handlingsplaner for Hg og Cd, så værdierne vil formentlig i fremtiden blive bragt i bedre overensstemmelse. Der er ved fastsættelsen af begge sæt af værdier tilstræbt en rimelig sikkerhedsmargin på baggrund af de tilgængelige

informationer. Tabel 6.1 sammenholder de fundne koncentrationer med de opstillede jordkvalitetskriterier.

Tabel 6.1 Sammenstilling af de fundne koncentrationer med Miljøstyrelsens grænseværdier for indholdet på arealer, hvor der skal udbringes spildevandsslam og med et sæt af DMU opstillede jordkvalitetskriterier.

	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
<i>Jordkvalitetskriterier (mg kg<sup>-1</sup>)</i>							
Slambekendtgørelsen	40	0,5	40	30	0,5	15	100
Økotoksikologisk.	50	0,3	30	50	0,1	10	100
<i>Alle, n=393</i>							
% over slambekendg.	1,2	4,1	0,3	5,6	0,5	5,1	0,5
% over økotoksikologisk.	1,0	12	0,5	0,8	8,9	19	0,5
<i>Agerland, n=311</i>							
% over slambekendg.	0,6	4,2	0,0	6,4	0,3	6,1	0,3
% over økotoksikologisk.	0,6	14	0,3	1,0	8,4	21	0,3
<i>Slamtilførte marker, n=20</i>							
% over slambekendg.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% over økotoksikologisk.	0,0	15	0,0	0,0	10	10	0,0
<i>Naturarealer, n=14</i>							
% over slambekendg.	7,1	0,0	0,0	7,1	0,0	0,0	0,0
% over økotoksikologisk.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Skove, n=68</i>							
% over slambekendg.	2,9	4,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
% over økotoksikologisk.	2,9	8,8	1,5	0,0	13	10	1,5
<i>Sandjorder, n=226</i>							
% over slambekendg.	0,9	0,4	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0
% over økotoksikologisk.	0,4	3,1	0,0	0,0	4,0	1,3	0,0
<i>Lerjorder, n=167</i>							
% over slambekendg.	1,8	9,0	0,6	13	0,6	12	1,2
% over økotoksikologisk.	1,8	25	1,2	1,8	16	42	1,2

#### Agerland

For agerland generelt findes højere værdier end grænseværdierne for slamudbringning i op til 6% af jorderne for Ni og Cr, 4% for Cd og under 1 % (1-2 prøver) for de resterende metaller. Sammenholdes derimod med de økotoksikologiske jordkvalitetskriterier findes højere værdier for 21% af punkterne for Ni, 14% for Cd og 8% for Hg. For de resterende metaller ligger 1% eller mindre over jordkvalitetskriteriet (1-3 prøver). As er ikke medtaget i opgørelsen, idet der ikke i slambekendtgørelsen er fastsat et kriterium for As og det økotoksikologiske kriterium er fastsat på et meget usikkert grundlag.

#### Slamtilførte marker

Der er ikke i undersøgelsen fundet højere værdier end de i slambekendtgørelsen angivne grænseværdier for udbringning af slam på nogen af de slamgødede arealer. Med hensyn til økotoksikologiske kriterier findes højere værdier for Ni (2 prøver), Cd (3 prøver) og kviksølv (2 prøver).

#### Naturarealer

For naturarealer ligger alle prøver inden for det økotoksikologiske kvalitetskriterie, hvorimod der noteres højere værdier for Pb og Cr i forhold til slambekendtgørelsens grænseværdi for indholdet på arealer, hvor der skal udbringes slam.

#### Skov

For skovarealerne findes højere værdier end både slambekendtgørelsens- og de økotoksikologiske jordkvalitetskriterier for alle stoffer undtagen Cr, hvor ingen punkter overskrider den økotoksikologiske grænseværdi. Der findes højere værdier end slambekendtgørelsens grænseværdi for udbringning af Cd i op til 4% af punkterne (3 prø-

ver). For Cd, Ni og Hg findes højere værdier end de økotoxikologiske jordkvalitetskriterier i omkring 10% af prøverne.

#### *Menneskabte kilder*

Sammenstillingen af de fundne koncentrationer med slambekendtgørelsens krav og med de opstillede jordkvalitetskriterier skal ses i lyset af, at det på baggrund af denne undersøgelse ikke forekommer sandsynligt, at forekomsten af høje værdier hovedsageligt skyldes menneskeskabte kilder. Den eneste faktor af virkelig betydning for indholdet af tungmetaller, der har kunnet påvises, er jordbundens tekstur, der forklarer meget af den set variation i indholdet af Ni, Zn og Cr og giver bidrag til forklaring af variationen i Cd, Cu og As. Luftdepositioner på det nuværende niveau synes ikke at have væsentlig betydning for de fundne koncentrationer. Den atmosfæriske deposition kan dog have betydning på naturarealer og andre uforstyrrede jorder, hvor metallerne vil akkumuleres i jordoverfladen, da opblandingen af jorden er væsentlig mindre end på f.eks. landbrugsarealer. Der er ikke fundet forskelle i metalindhold mellem forskellige arealanvendelser, der kan sandsynliggøre, at belastningen med tungmetaller i form af faste stoffer, slam, gødning mm. har væsentlig betydning for de fundne koncentrationer. Det kan imidlertid ikke afvises, at menneskeskabte kilder kan have betydning for nogle fund af høje værdier af As, Cd, Cu, Pb og Hg, hvor især niveauerne af Cd og Hg ligger højt i forhold til jordkvalitetskriterierne.

#### *Potentielle problemer*

En samlet betragtning af de fundne niveauer set i forhold til de opstillede jordkvalitetskriterier, metallernes mulighed for at akkumuleres i jord eller organismer og sandsynligheden for, at indholdet af enkelte metaller er væsentligt påvirket af menneskeskabte kilder, viser, at de største potentielle problemer findes for Cd og Hg. Cu kan udgøre et problem på et antal arealer, hvor menneskeskabte kilder muligvis udgør en væsentlig belastning, idet Cu bindes meget hårdt i jorden. Da der for alle metallerne findes enkelte punkter med indhold, der overskrider de opstillede jordkvalitetskriterier, vil det imidlertid ikke være ønskeligt, at det generelle indhold i jorden forøges som følge af menneskeskabt belastning.

#### **Relative kildestørrelser**

#### *Balancen for tungmetaller*

Betydningen af en given belastning og dermed også muligheden for at identificere bidragene fra enkelte kilder til tungmetalindholdet afhænger af belastningens størrelse i forhold til det totale indhold i pløjelaget, takten hvormed tungmetallerne fjernes ved udvaskning, høst eller fordampning og af den totale tid, belastningen har varet.

#### *Sammenstilling med den aktuelle belastning*

I Tabel 3.4 er medianværdien af det fundne totale indhold i pløjelaget sammenholdt med den årlige luftdeposition og en beregnet årlig tilførsel ved udbringning af gylle og spildevandsslam samt med en skønnet belastning fra andre kilder til tungmetaller. Indholdet i pløjelaget er bestemt ved at antage en tykkelse på 30 cm, hvor jorden blandes op ved pløjning, og en massefylde af jorden på  $1500 \text{ kg m}^{-3}$ . Opgørelsen er således primært rettet mod landbrugsarealet, idet den forventede opblanding af jorden på naturarealer er langsommere.

Den årlige tilførsel ved luftdeposition er bestemt som gennemsnittet af depositioner fundet ved analyse af prøver fra mosundersøgelsen i 1990. Mosundersøgelsen fra 1990 er anvendt for at give et bud på betydningen af den nuværende deposition. Tilførslen med spildevand

vandsslam er beregnet ud fra en årlig tilførsel af slam svarende til en typisk anvendelse på 40 kg P ha<sup>-1</sup> og et gennemsnitligt indhold af tungmetaller (Miljøstyrelsen, 1995b). Belastningen med handelsgødning, jordbrugskalk og husdyrgødning samt ved slid af overfladebehandlede emner er beregnet ud fra Miljøstyrelsens samlede skøn over belastningen fordelt på hhv. Danmarks landareal og det dyrkede areal. Der er desuden angivet et regneeksempel på belastningen af et areal, der tilføres gylle fra slagtesvin i stald med helspaltegulv svarende til en effektiv tilførsel på 110 kg N ha<sup>-1</sup> (Landbrugets Informationskontor, 1995), Cu og Zn dog (Knudsen og Nørgård, 1995). Nyttetvirkningen er sat til 48 %, hvad der er typisk ved aktuel landbrugspraksis. (Andersen og Jensen, 1996).

Års belastning svarende til 1% indhold

For at give mulighed for en mere direkte sammenligning mellem de enkelte belastningers størrelse og det fundne indhold i jorden, er det desuden beregnet, hvor mange års tilførsel, der i totale mængder svarer til 1% af indholdet i det øverste 30 cm jordlag. Da der også sker fraførsler fra jorden, er dette den mindste periode, en belastning skal være, for at give anledning til 1 % stigning i jordens indhold.

Tabel 6.2. Sammenligning mellem det totale indhold af tungmetaller i pløjelaget og en mulig årlig tilførsel i form af luftdepositioner og gødsning med gylle eller spildevandsslam. Bemærk enheder.

	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn	
indhold i jord	18,9	54,9	0,86	35,1	54,5	0,2	28,4	136	(kg ha <sup>-1</sup> )
deposition <sup>1</sup>	1,8	26	0,62	15	3,2	0,65	3,2	85	
handelsgødning <sup>2</sup>	1,3	0,95	0,97		23	0,04	3,6		
kalk <sup>2</sup>		3,9-58	0,36			0,04			
husdyrgødning <sup>2</sup>	0,56	5,4	0,9		5,4		5,4		(g ha <sup>-1</sup> år <sup>-1</sup> )
gylle <sup>3</sup>		7,7	1,18	1373	24,3		32,6	1966	
slam <sup>4</sup>		112	2,36	400	43	2	34	1157	
slid <sup>2</sup>					5-26		2		
deposition <sup>1</sup>	105	21	14	23	170	3	89	16	(antal års
gylle <sup>3</sup>	337	71	7	0,26	22		9	0,7	belastning
handelsgødning <sup>5</sup>	145	9-113	6		24	25	79		svarende til
slam <sup>4</sup>		5	4	0,5	13	1	8	0,5	1 % indhold)

<sup>1</sup> Mosundersøgelsen, 1990, Hg dog beregnet fra <sup>2</sup> (Miljøministeriet, 1994)

<sup>2</sup> (Miljøministeriet, 1994)

<sup>3</sup> Regneeksempel, 110 kg ha<sup>-1</sup> svinegylle med gennemsnitligt indhold, As dog som husdyrgødning

<sup>4</sup> Ved anvendelse svarende til 40 kg P ha<sup>-1</sup> med gennemsnitligt indhold

<sup>5</sup> Samlet for handelsgødning og jordbrugskalk

Størrelsen af den aktuelle belastning

Det ses, at den gennemsnitlige tilførsel med atmosfærisk deposition og ved udbringning af jordbrugskalk, handels- og husdyrgødning er så lille, at det er mindre sandsynligt, at der vil kunne ses en sammenhæng mellem disse kilder og de fundne koncentrationer. Selvom den mulige årlige tilførsel for nogen metaller er større ved udbringning af spildevandsslam og svinegylle, er det heller ikke sandsynligt, at der på baggrund af et begrænset antal års anvendelse af slam eller gylle vil kunne påvises signifikante forskelle mellem de behandlede arealer og de i øvrigt undersøgte. En mulig undtagelse er dog indholdet af Cu på arealer, der modtager svinegylle.

#### Betydningen af forskellige kilder

Det har som nævnt ikke på det foreliggende grundlag været muligt at identificere væsentlige menneskeskabte kilder til indholdet af tung-

Undersøgelsens begrænsninger

metaller i jorden. Dette hænger naturligvis sammen med, at den nuværende størrelse af tilførslen fra menneskeskabte kilder er relativt begrænset i forhold til jordens totalindhold. Undersøgelsen er da heller ikke oprindeligt designet til at identificere kilder til tungmetaller. Det kan imidlertid godt lade sig gøre på baggrund af undersøgelsens resultater at vurdere sandsynligheden for, at indholdet af de forskellige tungmetaller er væsentligt påvirket af menneskeskabte kilder.

#### *Fundne sammenhænge*

Den eneste virkelig gode sammenhæng, der er fundet, mellem forskellige forklarende parametre og jordens indhold af tungmetaller, er jordbundens tekstur, der forklarer en væsentlig del af variationen i indholdet af Zn, Ni og Cr og en mindre del af variationen i As og Cu. Der er generelt ikke fundet væsentlige forskelle i indholdet af tungmetaller mellem jorder med forskellig geologisk oprindelse, areal- og gødningsanvendelse, når der tages højde for forskelle i jordbundstekstur grupperne imellem. Jordbundens geologiske oprindelse giver ikke et væsentligt bidrag til at forklare den fundne variation. Der er dog en tendens til et højere niveau på Weischel-moræne end på Saale-moræne, hvad der også var forventeligt, da det geologiske udgangsmateriale er yngre. Der er fundet en overrepræsentation af punkter med høje værdier på landbrugsarealer, men det har ikke været muligt at påvise nogen sammenhæng mellem de anvendte mængder af handels- og husdyrgødning beregnet som gennemsnittet for de sidste fem år og indholdet af tungmetaller. Dette er i udmærket overensstemmelse med det foretagne skøn over den mulige kildestørrelse. Det kan imidlertid ikke afvises, at der kan være en sammenhæng mellem enkelte høje koncentrationer og en evt. tidligere gødningsanvendelse. For den atmosfæriske deposition er der kun fundet gode korrelationer til jordens indhold af Zn, Cd og Cu på naturarealer. Det kan ikke afvises, at indholdet i de øverste jordhorisonter på naturarealer, specielt i den øverste, organiske horison, kan være væsentligt påvirket af luftdepositioner. Det generelle indhold er lavt på naturarealer og den relative kildestørrelse dermed højere end angivet i Tabel 6.2.

#### *Nikkel, krom og zink*

For Ni, Cr og Zn, hvor indholdet i jorden er meget kraftigt korreleret med jordbundens tekstur, er det fundne indhold formentligt naturligt og kun i ringe omfang påvirket af menneskeskabte kilder. Det kan dog ikke udelukkes, at enkelte høje værdier af Zn skyldes anvendelse af husdyrgødning og slam i jordbruget. Det kan endvidere ikke udelukkes, at atmosfærisk deposition af Zn har betydning for indholdet på naturarealer.

#### *Arsen, cadmium og kobber*

Indholdet af As, Cd og Cu er korreleret til jordbundens tekstur med korrelationskoefficienter mellem 0.4 og 0.6. Korrelationen er væsentligt dårligere i gruppen af punkter med høje værdier. Indholdet af As, Cd og Cu ligger højt for landbrugsarealer og blandet skov, der også indeholder tidligere landbrugsarealer, medens løv- og nåleskov ligger lavest. Det er sandsynligt, at indholdet af As, Cd og Cu er påvirket af menneskeskabte kilder, men det er ikke på det foreliggende grundlag muligt at afgøre betydningen af forskellige kilder, da det nuværende indhold formentlig primært skyldes tidligere tiders belastning. Det kan dog ikke helt afvises, at indholdet af Cd på naturarealer også påvirkes af den aktuelle belastning. På marker, der modtager slam

eller gylle, kan den nuværende belastning dog på længere sigt forventes at føre til en stigning i indholdet af Cu, Cd og måske Zn og Hg. Der er ikke aktuelle kilder, der ser ud til at spille nogen rolle for indholdet af As i jorden.

### Bly og kviksølv

Der er ikke fundet gode sammenhænge mellem indholdet af Pb og Hg i jorden og nogen af de undersøgte parametre. Det kan imidlertid ikke udelukkes, at det nuværende indhold i jorden er væsentligt påvirket af tilførsel fra menneskeskabte kilder. Den atmosfæriske deposition af Pb har tidligere været langt højere end det nuværende niveau, og den nuværende deposition af Hg er, set i forhold til jordens indhold, den største for de undersøgte metaller.

### Sammenstilling

#### Slamgødede arealer

Det må konkluderes, at det på det foreliggende ikke er muligt at konstatere nogen effekt af slamtilførsel på de i undersøgelsen medtagne 20 slamgødede marker, idet gruppen af slamgødede marker ikke adskiller sig fra de i øvrigt undersøgte punkter. Det har i diskussionen af de fundne koncentrationer på de slamgødede marker ikke været muligt at inddrage oplysninger om jordbunden, ligesom de anvendte mængder af slam og andre oplysninger om dyrkningen af markerne ikke har været kendt. Givet den store naturlige variation i indholdet af tungmetaller og afhængigheden af bl.a. jordbundsforhold kan det derfor heller ikke afvises, at tilførslen af slam har haft indflydelse på indholdet af tungmetaller på de undersøgte marker. Det er imidlertid ikke sandsynligt, at påvirkningen kan have været stor.

#### Tidligere danske og udenlandske undersøgelser

I Tabel 6.3 er der foretaget en sammenstilling af resultater fra denne undersøgelse med resultater fra sammenlignelige danske og udenlandske undersøgelser. For at muliggøre sammenligning er alle koncentrationer angivet som middelværdier.

Tabel 6.3. Sammenstilling af resultater fra denne undersøgelse og sammenlignelige danske og udenlandske undersøgelser. Resultaterne fra denne undersøgelse er præsenteret i de øverste tre rækker af tabellen. Alle koncentrationer er angivet som middelværdier ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

	n	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
Danmark, alle	393	4,1	12,2	0,18	7,7	12,3	0,06	6,3	19,5
Danmark, sandjorder	226	3,1	11,2	0,14	5,8	7,3	0,05	3,4	19,4
Danmark, lerjorder	167	5,5	13,5	0,26	10,2	19,0	0,06	10,4	43,5
Danmark <sup>1</sup>	53		16,6	0,25	13,2	11,5		6,0	27,2
Danmark <sup>2</sup>	13		2,3	0,07	3,9	5,6		4,3	13,3
Sverige <sup>3</sup>	23	1,8	18	0,06	12	10	0,01		9
England <sup>4</sup>	1521	10,4	36,8	0,5	18,4	54,0	0,09	23,7	80,0
Holland <sup>5</sup>	63	5	21	0,3	11	26	0,2	5	50
Holland <sup>6</sup>	263	13	30	0,3	20	73	0,2	26	76
Slesvig-Holsten <sup>7</sup>	42		10	0,15	6,0	6,0	0,03	3,0	19,5
Slesvig-Holsten <sup>8</sup>	81		17	0,10	10,0	10,0	0,04	8,0	50,0
Slesvig-Holsten <sup>9</sup>	35		19	0,10	4,0	4,0	0,03	3,0	14,0

<sup>1</sup> (Tjell & Hovmand, 1978)

<sup>2</sup> (Langtofte, 1984)

<sup>3</sup> Prøver fra blegsandslaget i svenske naturjorder, 5-15 cm dybde (Naturvårdsverket, 1987)

<sup>4</sup> dyrkningsjorder, Cr kun 192, Hg 305 prøver (Archer & Hodgson, 1987)

<sup>5</sup> sandjorder (Van Driel, 1982)

<sup>6</sup> lerjorder (Van Driel, 1982)

<sup>7</sup> dyrkningsjorder, sand

<sup>8</sup> dyrkningsjorder, sandblandet ler

<sup>9</sup> skov

<sup>7,8,9</sup> (Bayrischer Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, 1995)

### *Vurdering af forskelle*

Resultaterne fra denne undersøgelse ligger under niveauet for Tjell og Hoymands undersøgelse fra 1977, der baseredes på prøver fra det danske jordprøvearkiv og dermed hovedsagelig omfattede prøver fra landbrugsjorder. Resultaterne ligger til gengæld over de koncentrationer, GEUS i 1984 fandt på 13 udvalgte lokaliteter. De fundne forskelle kan meget vel skyldes de forskellige udvælgelsesprincipper for prøvetagningsstederne. Sammenlignet med de udenlandske undersøgelser ligger niveauet i danske jorder lavt i forhold til England og Holland og på niveau med Slesvig-Holsten. De svenske prøver, der stammer fra en afgrænset horisont på naturjorder er vanskeligere sammenlignelige med de danske resultater, idet indholdet i den ovenliggende organiske horisont er betydeligt højere for nogle metaller end indholdet i blegsandet. Tages dette i betragtning, ligger niveauet fra den svenske undersøgelse sandsynligvis over eller på linje med niveauet i tilsvarende danske jorder.

### *Mulighed for at finde en ændring i jordens indhold*

#### **Gentagelse af undersøgelsen**

Undersøgelsen er designet til statistisk at kunne vise en 2% stigning i den gennemsnitlige koncentration for det totale landareal af hvert enkelt tungmetal (95 %niveau, t-test). Ved belastninger, der ikke er jævnt fordelt over arealet, skal en stigning i jordens indhold være tilsvarende større for at kunne eftervises. Betragtes de relative kildestørrelser, der er præsenteret i Tabel 6.2, ses, at de eneste belastninger, der på en kortere årrække kan give et målbart bidrag til jordens indhold af tungmetaller, er bidragene fra spildevandsslam og svinegylle, der potentielt kan bidrage med mellem 1 og 4% år<sup>-1</sup> af jordens totale indhold af Zn og Cu. Spildevandsslam og svinegylle udbringes imidlertid kun på en beskeden del af arealet. De største belastninger derudover er Hg fra atmosfærisk deposition og Cd fra handelsgødning, der bidrager med hhv. 0,3 og 0,2% år<sup>-1</sup>. Tages de mulige tab af tungmetaller fra arealerne i betragtning, er det således med de nuværende kildestørrelser usandsynligt, at en gentagelse af undersøgelsen vil kunne påvise en stigning i jordens indhold undtagen måske for Cu, hvis undersøgelsen gentages hyppigere end hvert 10. år.





## 7 Konklusioner

- Indholdet af tungmetaller i danske dyrknings- og naturjorder giver generelt ikke anledning til bekymring. Niveauerne er generelt ikke høje sammenholdt med jordkvalitetskriterier, og den nuværende belastnings størrelse er beskeden sammenholdt med det fundne indhold i jorden. Cu kan dog udgøre et specielt problem på arealer, der modtager svinegylle.
- Der er dog brug for en fortsat indsats overfor Cd og Hg og forsigtighed med anvendelsen af Cu, specielt i foder.
- Der er brug for mere viden om As.
- De fundne niveauer er sammenlignelige med, hvad der er fundet ved tidligere danske undersøgelser og typisk lavere end de fundne niveauer i vore nabolande. Der kan dog være problemer med at sammenligne forskellige undersøgelser.
- Det er muligt at opstille modeller til beregning af et forventet indhold af Zn, Ni og Cr på baggrund af oplysninger om jordbundens tekstur. Sammenhængen er dårligere, men dog i en vis udstrækning anvendelig for As og Cu.
- Det er muligt at angive et referenceniveau for indholdet af tungmetaller i danske jorder, idet der ikke er væsentlig forskel på medianværdierne af indholdet af tungmetaller for forskellige arealanvendelser. Det vil dermed være rimeligt at anvende de i Tabel 5.1 præsenterede percentilværdier for alle punkter samt for ler- og sandjorder som referenceniveau. Det er imidlertid ikke muligt at bestemme et baggrunds niveau, idet det ikke kan afvises, at indholdet på naturarealer og i skove er påvirket af diffuse kilder.
- Det vil ikke være relevant at gentage undersøgelsen med en større hyppighed end hvert tiende år, da det ikke kan forventes at være muligt at eftervise ændringer i jordkoncentrationerne med en hyppigere undersøgelsesfrekvens. Det vil imidlertid være ønskeligt at følge indholdet i specielt husdyrgødning og slam, der udbringes på jorden.



## 8 Referencer

*Adriano, D.C. (1986):* Trace elements in the terrestrial environment. 533 pp. Springer-Verlag, New York.

*Andersen, H. & Jensen, P. (1996):* Dyrkningspraksis og arealanvendelse, rapportering af en dataindsamling i 46 dyrkede typeoplånde under Vandmiljøplanens Overvågningsprogram. Notat. Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for Ferskvandsøkologi.

*Archer, F.C. (1980):* Trace elements in soils in England and Wales. Paper 14 in: Inorganic pollution and agriculture. MAFF Reference Book 326, HMSO, London.

*Archer, F.C. & Hodgson, I.H. (1987):* Total and extractable trace element contents of soils in England and Wales. *Journal of Soil Science* 38, 421-431

*Bayrischer Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen. (1995):* Soil background and reference values in Germany. Bundesländer Arbeitsgruppe Bodenschutz.

*Beyer, W.N. & Cromartie, E.J. (1987):* A survey of Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, As and Se in earthworms and soil from diverse sites. *Environmental Monitoring and assessment* 8, 27-36.

*Boutrup, S. & Nielsen E.F. (1992):* Tungmetaller i Århus amt. Baggrundsværdier i tertiære sedimenter og recente jordbunde. Århus Amt miljøkontoret. 116 s.

*Brookes, N.N. (1980):* Accumulation of nickel by terrestrial plants. In: *Nickel in the environment*. Ed. Nriagu, J.O. Wiley & son. New York.

*Christensen, T.H. (1984):* Cadmium soil sorption at low concentrations: I. effect of time, cadmium load, pH, and calcium. *Water, Air Soil, Pollut.* 21, 105-114

*Dansk Standard DS 204 (1980):* Tørstof og gløderest.

*Dansk Standard DS 2210 (1990):* Vandundersøgelse. Metal ved flamme-løst atomabsorptionsspektrometri elektrotermisk atomisering i grafitovn. Generelle principper og retningslinier.

*Dansk Standard DS 259 (1982):* Vandundersøgelse. Metal ved atomabsorptionsspektrofotometri i flamme. Almene principper og retningslinier.

*De Haan, S., Rethfeld, H. & van Driel, W. (1985):* Acceptable levels of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils, depending on their clay and humus content and cation-exchange capacity. *Institute voor Bodenvruchtbaarheid rapport 9-85*. 42 pp.

*Demayo, A. Taylor, M.C. & Taylor, K.W. (1982):* Toxic effects of lead and lead compounds on human health, aquatic life, wildlife plants, and livestock. CRC Critical review. Environmental Control. 12(4) 257-305.

*Depledge, M., H. & Rainbow, P. S. (1990):* Models of regulation and accumulation of trace metals in marine invertebrates. Comp. Biochem. Physiol. Vol 97c, No. 1, pp. 1-7.

*Landbrugsmministeriet (1976):* Den Danske jordklassificering, teknisk redegørelse.

*EF-rådet (1986):* EF-rådets direktiv (86/27-8/EØF) af 12. juni 1986 om beskyttelse af miljøet, navnlig jorden i forbindelse med anvendelse i landbruget af slam fra rensningsanlæg. De Europæiske Fællesskabers Tidende nr. L 181/6, 4. juli 1986.

*Dutch Ministry of Housing Physical Planning and Environment (1991):* Environmental Quality Standards for Soil and Water.

*Friborg, R. (1992):* Baggrundsværdier for tungmetaller i jord. I Rapport fra ATV-komiteen vedrørende grundvandsforurening. Schäffergården 18. november 1992. s 35-42.

*Gaulghofer, J. & Bianchi, V. (1991):* Chromium. In: Metals and their compounds in the environment. Ed. Merian, E. Verlag Chemie.

*Grosen B, Waagepetersen J. (1991):* Monitoringsprogram for tungmetaller i dyrknings- og naturjorde. Hedeselskabet, notat.

*Grosen B. (1993):* Indsamling af jordprøver med henblik på bestemmelse af tungmetalindholdet i overfladejorden. Hedeselskabet, notat.

*Hopkin, S.P. (1989):* Ecophysiology of metals in terrestrial invertebrates. 366 pp. Elsevier Appl. Science.

*Landbrugets Informationskontor, Landskontoret for Planteavl (1995):* Håndbog for plantedyrkning.

*Janssen, M.P.M., Ma, W.C. & van Straalen, N.M. (1993):* Biomagnification of metals in terrestrial ecosystems. Sci. Tot. Environ. suppl. 511-524.

*Jarvis, S.C. (1981):* Copper concentrations in plants and their relationship to soil properties. In: Copper in soils and plants. Ed. Lonergan, J.F., Robson, A.D. & Graham, R.D. Academic press. Sydney.

*Jensen A. Bro-Rasmussen F. (1990):* Review of environmental fate and exposure of cadmium in the European environment. EEC Contract no. B6614-45-89 & B6614-15-89.

*Kataba-Pendias, A. Pendias, H. (1984):* Trace elements in soils and plants. CRC press.

*Knudsen og Nørgård (1995):* Sammensætning af svinegylle. Landbrugets Rådgivningscenter.

*Kofoed, A.D. & Klausen, P. S. (1983): Gødskningens indflydelse på jords og planters cadmiumindhold. Undersøgelse i de langvarige markforsøg ved Askov forsøgsstation 1894-1981. Tidsskr. Planteavl 87: 23-32.*

*Korte, N. E., Skopp, J., Fuller, W.H., Niebla, E.E. & Alesii, B.A. (1976): Trace element movement in soils: Influence of physical and chemical properties. Soil Sci 122, 350-359.*

*Landbrugets Rådgivningcenter, Landskontoret for Planteavl (1990): Kvadratnet for nitratundersøgelser i Danmark, 1990.*

*Lamm C.G. (1971): Det danske jordarkiv. Tidsskr. Planteavl 75, 703-720.*

*Langtofte, C. (1994). Danske aflejringsers sporelementindhold -en status. GEUS, datadokumentationsrapport nr. 7.*

*Léonard, A. (1992): Arsenic. In : Metals and their compounds in the environemnt. Ed. Merian, E. Verlag Chemie.*

*Levnedsmiddelstyrelsen (1995): Overvågningssystem for levnedsmidler 1988-1992. Sundhedsministeriet, publikation nr. 232.*

*Lindström, L. Nordén, U. & Tyler, G. (1988): Zink i miljön. Naturvårdsverket rapport 3249.*

*Lund U., Andersen k. & Sørensen P. S. (1994): Metodevalidering for Miljølaboratorier. VKI.*

*Ma, W.C. (1982): The influence of soil properties and worm related factors on the concentration of heavy metals in earthworms. Pedobiologia 24. 109-120.*

*Mahler, R.J., Bingham, F.T. & Page, A.L. (1978): Cadmium-enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils.. Effect on yield and cadmium uptake by lettuce and chard. J. Environ. Qual. 7(2) 274-280.*

*McBride. M.B. (1981): Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soil. pp. 25-46. In: Copper in soils and plants, Ed. Loneregan, J.F. et al.. Academic press.*

*Miljøministeriet (1980): Cadmiumforurening. En redegørelse om anvendelse, forekomst og skadevirkninger af cadmium i Danmark.*

*Miljøministeriet (1989a): Bekendtgørelse nr. 223 af 5. april 1989. Bekendtgørelse om indhold af cadmium i fosforholdig gødning.*

*Miljøministeriet (1989b): Bekendtgørelse nr. 736 af 26. oktober 1989. Bekendtgørelse om anvendelse af slam, spildevand og kompost m.v. til jordbrugsformål.*

*Miljøstryelsen & Statens Naturvårdsverk (1980): Moss analyses used as a means of surveying the atmospheric heavy-metal deposition in*

Sweden, Denmark and Greenland in 1980. National Swedish Environment Protection Board. Bulletin snv pm 1670.

*Miljøstyrelsen (1985)*: Orientering fra Miljøstyrelsen. nr. 7. Forbrug og forurening med arsen, chrom, cobalt og nikkel.

*Miljøstyrelsen (1993)*: Miljøprojekt 213. Forbrug og forurening med cadmium. Udarbejdet af Jensen A. Marcussen J..

*Miljøstyrelsen (1994)*: Redegørelse fra Miljøstyrelsen. nr. 3. Heavy Metals.

*Miljøstyrelsen (1995a)*: Notat vedrørende spildevandsslam. Hav- og Spildevandskontoret. Oktober 1995.

*Miljøstyrelsen (1995b)*: Personlig meddelelse.

*Naturvårdsverket (1987)*: Monitor 1987 Tungmetaller - forekomst och omsättning i naturen. Solna: 97-111

*Olesen, S.E. (1995)*: Personlig meddelelse.

*Pilegård & Rasmussen (1989)*: Atmosfærisk tungmetal deposition i Danmark, Island, Grønland og Nordtyskland 1985 - monitoreret ved analyse af mos. Forskningscenter RISØ, RISØ-M-2754.

*Rasmussen L. (1988)*: Sur nedbørs effekt på ionbalancen og udvaskning af metaller og anioner i danske nåleskovsøkosystemer i perioden 1983-1987. Laboratoriet for økologi og miljølære, Danmarks Tekniske Højskole.

*Rasmussen, D. Mikkelsen, J. Larsen, M. & Nielsen L.B. (1996)*: Cadmiumbalance for dansk landbrugsjord Kilder og udviklingstendenser. Manuskript.

*Romijn, C.A.F.M., Luttik, R. van de Meent, D. Sloof, W. & Cantom, J.H. (1994)*: Presentation of a general algorithm to include effect assessment on secondary poisoning in the derivation of environmental quality criteria. *Ecotox. Environ. Safety*. 26: 61-85.

*Rundgren, S. Rühling, Å, Schlüter, K. & Tyler, G. (1992)*: Mercury in soil, distribution, speciation and biological effects. *Nord*. 3.

*Rühling, Å & Tyler, G (1968)*: An ecology approach to the lead problem *Botansike Notiser* 121: 321-342.

*Rühling, Å & Tyler, G (1973)*: Heavy metal deposition in Scandinavia. *Water air and soil pollution* 2: 445-455.

*Rühling, Å. & Skärby, L. (1979)*: Landsomfattende kartering av regionala tungmetallhalter i mossa. *Statens Naturvårdsverk PM 1191*: 28-

*Rühling, Å. (1994)*: Atmospheric Heavy metal Deposition in europe - estimation based on moss analysis. *Nordisk ministerråd, NORD 1994:9*

*Rühling, Å. Rasmussen, L. Pilegaard, K. Mäkinen A. Steinnes E. (1987):* Survey of atmospheric heavy metal deposition in the nordic countries in 1985. Nordisk ministerråd, NORD 1987:21.

*Scot-Fordsman, J. J. & Pedersen, M. (1995):* Soil Quality Criteria for Selected Inorganic Compounds. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen No. 48.

*Sunderman, F.W. & Oskarsson, E. (1991):* Nickel. In: Metals and their compounds in the environment. Ed. Merian, E. VCH.

*Sverdrup, H. de Wries, W. & Henriksen, A. (1990):* Mapping Critical Loads, A guidance to the criteria, calculations, data collection and mapping of critical loads, in Mapping Critical Levels/Loads, Draft Manual, Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, UN-ECE, june 1990.

*Taylor I. (1994):* Aquacheck. Summary of results for samples distributed in October. Wrc. Interkalibreringsrapport.

*Tjell J.Chr, Christensen T.H. (1986):* Datarapport til Miljøstyrelsens center for jordøkologi. DTH, Lyngby. Retrospektiv udvikling i dyrkningsjordens indhold af spormetaller.

*Tjell J.Chr., Hovmand M.F. (1978):* Metal Concentrations in Danish Arable Soils. Acta Agric.Scand (28): 81-89.

*Tjell, J.C. & Christensen, T.H. (1992):* Sustainable management of cadmium in Danish agriculture. In: Trace metals in the environment 2, Impact of heavy metals on the environment: 273-286.

*Tjell, J.C. & Hovmand, M.F. (1978):* Metal concentrations in Danish arable soils. Acta Agric. Scand. 28 pp. 81- 89.

*Tjell, J.C., Christensen, T.H. & Bro-Rasmussen, F. (1983):* Cadmium in soil and terrestrial biota, with emphasis on the danish situation. Ecotox. Environ. Safety. 7: 122-140.

*Tyler G. (1970):* Moss analysis - A method for surveying heavy metal deposition. Proc. Sec. Int. Clean Air Congress, Ed. Englund, H.M. & Berry W.T. Academic Press, New York.

*Van Stralen, N.M. & Bergema, W.F. (1992):* Ecological risks of increased availability of metals under soil acidification. Chemical Time Bombs, Proceedings from a conference 2-5 sept. 1992.

*Van Driel W. & Smile KW. (1982):* Heavy metal contents of dutch arable soils. Landswirtschaft Forsch. Sonderh. 38: 303-313

*Wild, H. (1975):* Termites and septentines of the great dyke of Rhodesia. Trans. Rhod. Sci. Ass. 57(1): 1-11.

*Williams, J.H. (1988):* Chromium in sewage sludge applied to agricultural land. Commission of the European Communities.

*Williams, C.H. (1977): Trace metals and Superphosphate: Toxicity problems. J. Aust. Inst. Agric. Sci 43, 99-109.*

*Østergård, H.S. (1987): Ny viden om rigtig kvælstoftilførsel hentes i jorden. Lanskontoret for Planteavl. Artikel i landsbladet d. 30 jan. 1987.*



## Bilag A1 Prøvetagning

### *Forundersøgelse*

Måleprogrammet blev fastlagt ved en forundersøgelse udført af Hedeselskabet og Danmarks Miljøundersøgelser, med en følgegruppe med repræsentanter for Miljøstyrelsen, Danmarks Tekniske Universitet, Danmarks Miljøundersøgelser (DMU), Københavns Universitet, Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelser og Hedeselskabet (Grosen & Waaagepetersen, 1991).

Forundersøgelsen havde til formål at udarbejde et monitoringsprogram, der skulle gøre det muligt for miljøstyrelsen at følge udviklingen af tungmetalindhold i overfladejorden (0-25 cm), med det sigte at kunne påvise en stigning på to procent pr. år med statistisk signifikans. Der blev foreslået et program på ca. 400 punkter, udvalgt fra Nitratkvadratnettet, således at det var muligt at sammenholde metalindhold med andre faktorer, såsom geologi, driftsform, nedbør og atmosfærisk nedfald.

Forundersøgelsen omfattede en gennemgang af eksisterende data for tungmetalbelastning af dyrknings- og naturjorder og en oversigt over baggrundsværdier, balancer og mobilitet i jord- og plantesystemer samt en oversigt over toksiske effekter på dyr og planter. Herudover blev der gennemført en række detailundersøgelser på udvalgte arealer for at fastlægge prøvetagningsmetodik og analyseusikkerhed. Disse undersøgelser blev udført i samarbejde mellem Hedeselskabet og Danmarks Miljøundersøgelses Afdeling for Miljøkemi, og indebar analyse af 9 felter med 17 nedstik fra hvert felt. Felterne var udvalgt efter jordtype, således at alle jordtyper var repræsenteret. Resultaterne heraf er nærmere beskrevet i Appendiks 2.

Miljøstyrelsen besluttede herefter at gennemføre måleprogrammet, således at prøver blev udtaget af Hedeselskabet i oktober 1992 til januar 1993 (Grosen, 1993), og modtaget ved i januar 1993 til analyse hos DMU.

### *Prøvetagning*

Prøvetagning er udført af Hedeselskabet i ca. halvdelen af Nitratkvadratnettets ordinære punkter som 17 nedstik indenfor et 50x50 meters felt (Figur 2), der herefter er samlet i en ca. 2 kg prøve og afleveret til DMU. Prøverne er udtaget med et halvcylinder bor m. diameter på 3 cm, og en total dybde på 25 cm. Et eventuelt vækstlag med blade, græs o.l. er fjernet ned til maks. 10 cm før prøvetagning, og 1. nedstik er kasseret, herefter udtages de 17 stik efter samme udtagningsplan som for Nitratkvadratnettet. Prøverne nedkøles med tøris efter udtagning. Alt værktøj er udvalgt med henblik på at undgå forurening med metal. Udover nitratkvadratnetsprøverne er der udtaget prøver fra slambelastede marker.

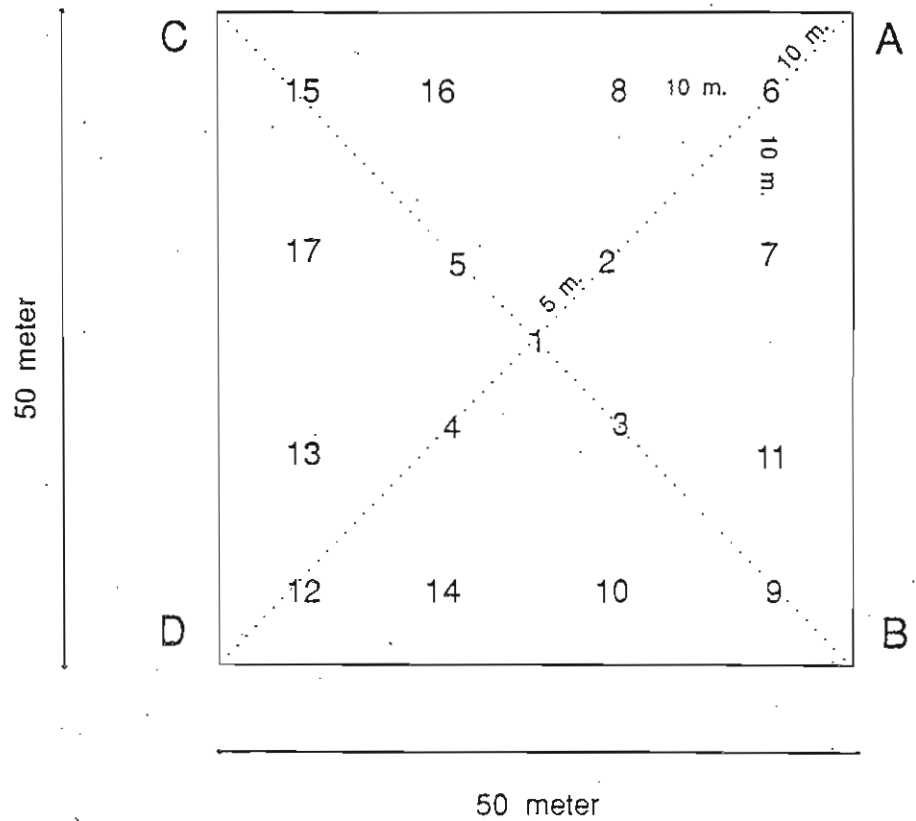
Prøvetagningen er udført i oktober 1992 til januar 1993, og prøver afleveret til DMU i december-januar 1992/93.

Efter ankomst til DMU er prøverne registreret og homogeniseres ved sigtning gennem 2 mm sigte, hvorefter ca. 50 g er udtaget til opbevaring i kølerum og videre analyse.

Der indgår 20 slambelastede marker (Miljøministeriet, 1989b), ligesom der er udtaget dobbelt på 29 målefelter. I alt er der således analyseret 459 enkelt prøver, af de i den oprindelige plan udvalgte 480 prøver.

Figur A1. Prøvetagning: hver enkelt prøve er puljet af 17 nedstik

### Oversigt over nedstik på et felt



## Bilag A2 Analysemetode

### *Oplukning og analyse*

Der blev ved forundersøgelsen udført af Hedeselskabet før projektets start foretaget statistisk vurdering af en 6 dobbelt udtagning på et af felterne. Resultaterne indikerede, at DS 259 var en fornuftig oplukning, som for metallerne Cd, Pb, Ni, Zn, og Cu holder sig under 11% standard afvigelse, og 14 hhv. 19% for Cr og Hg. Indholdet af As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb og Zn i jorden er følgelig bestemt ved oplukning med halvkoncentreret saltpetersyre og atomabsorptions måling efter gas-generering, flamme atomisering eller elektrotermisk atomisering. Metoderne følger dansk standard DS 259/2210 (Dansk Standard, 1982 og 1990) med små modifikationer. De vigtigste detaljer er beskrevet nedenfor.

### *Apparatur*

#### **Apparatur**

Normalt laboratorieudstyr og  
Cem MDS-2000, 630W mikrobølgeovn med trykovervågning og lukkede teflon højtryksbomber  
Perkin Elmer 5100 Zeeman grafitovn/flamme/hydridgenererings atomabsorptionsspektrofotometer  
Perkin Elmer Flow Injection Mercury System

Alt laboratorieudstyret er specialrenset i medfør af DS 259 (Dansk standard, 1982):

#### **Reagenser og metalstandarder:**

Milliporevand, super-Q 18 MW  
Suprapur saltpetersyre til oplukninger og standardfremstilling  
Suprapur saltsyre som bærevæske for kviksølvanalysator  
0,2% natriumborhydrid (p.a.) i 0,5% natriumhydroxid (p.a.) som reduktant for kviksølvanalyser  
Merck enkelt-elementstandarder (Titrisol) for Hg, Pb, As, Cu, Cr og Cd  
Alfa enkelt-elementstandard for Ni  
VHG LAB SM-20 multielement standard

#### **Standardrækker:**

Hg: 0,5 - 1 - 2 - 4 ppb,  
Cd: 0,5 - 1 - 2 ppb,  
Zn: 0,1 - 0,2 - 0,4 - 1,0 ppm,  
As, Cu, Cr, Ni, Pb: 10 - 20 - 40 - 100 ppb

### *Analyse*

#### **Tørstofbestemmelse**

Prøvernes tørstof indhold bestemmes efter DS 204, ved afvejning af ca. 40 g jord før og efter tørring i min. 8 timer ved 120 grader C. Tørstoffet bestemmes på basis af % vægttab ved tørringen.

#### **Oplukning**

Ca. 0,5 g prøve er udtaget af den sigtede prøve, tilsat 20 ml halvkoncentreret saltpetersyre og oplukket i lukkede trykbomber i mikrobølgeovn med følgende energi program:

5 min. med 30%, 5 min. med 80% og endelig 50 min. med 100% mikrobølge energi. Maksimalt tryk: 180 psi, 100% effekt 630W.

Efter destruktion i mikrobølge ovnen har prøven stået i de lukkede beholdere til den atter har opnået stuetemperatur. Herefter er prøven hældt over i 100 ml målekolber, og fyldt op til mærket med milli-Q vand.

For opbevaring omhældes prøverne til HPE-plastic beholdere, der markeres med DMU prøvenr.

For hver karrusel i mikrobølgeovnen (12 pladser) er der medtaget 2. reference prøver (Reference soil sample SO-2 fra Canadian Centre for Mineral and Energy Technology), 2 blind og 8 jordprøver.

#### **Metalbestemmelse**

Der er anvendt atom absorptions måling til samtlige bestemmelser, med kontrol måling af udvalgte prøver på ICP-MS. De i rapporten angivne værdier er alle målt med atom absorption.

Arsen, bly, cadmium, kobber, krom og nikkel er målt på grafitovn med Zeeman baggrundkorrektion. Arsen, cadmium og kobber er målt med palladium/magnesium matrix modifier på platform. Bly er målt med dihydrogenphosphat/magnesium matrix modifier på platform. Nikkel er målt fra platform uden modifier og krom er målt fra væg uden modifier.

Zink er målt med acetylen/luft flamme atom absorption.

Kviksølv er målt med Flow injektion-kolddamp generering med natriumborhydrid som reduktant, og efterfølgende atom absorption af Hg(g) i kvarts-kuvette. Kviksølv er dels målt på PE 5100 Zeeman med kolddamp Flow injektion, dels på PE Flow injection Mercury System, som giver en bedre detektionsgrænser.

Kviksølv måles indenfor en uge efter oplukningen. Opbevaringstiden for de øvrige metaller er ikke kritisk.

#### **Kvalitetskontrol**

##### *Kvalitetskontrol*

Begreberne anvendt i dette kapitel er defineret i VKI's håndbog i Metodevalidering for Miljølaboratorier (Lund et. al. 1994). Nøjagtighed angiver den målte værdi's overensstemmelse med den "sande" værdi, og præcisionen angiver overensstemmelsen mellem flere bestemmelser på delprøver af en given prøve. Præcisionen deles op i repeterbarhed: Standardafvigelsen med samme udstyr, analytiker og reagenser inden for en kort tidsperiode (indenfor dagen variation) og reproducerbarhed: Standardafvigelsen med forskelligt udstyr, analytiker og reagenser over en længere tidsperiode (dag til dag variation). I denne rapport refererer reproducerbarhed mest til ændringer i reagenser over flere måneder, for kviksølv dog også udstyr og analytiker.

Detektionsgrænserne er fastlagt konservativt, idet der tages hensyn til mulighed for afsmitning på op til ca.  $1 \mu\text{g l}^{-1}$  fra en prøve med højt indhold af As, Pb, Cu, Cr, Ni. Dvs. der antages, at den laveste værdi der er forskellig fra 0 er  $1 \mu\text{g l}^{-1}$ , hvilket med ekstraktion af 0,5 g prøve til 100 ml væske giver  $200 \mu\text{g kg}^{-1}$  eller  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ . Tilsvarende resonement er anvendt for cadmium, kviksølv og zink. Fastlæggelse

udfra variationen på blind giver typisk detektionsgrænser i væsker på 0,1 - 0,3 µg l<sup>-1</sup>, altså 3 til 10x lavere, men tager ikke hensyn til mulighed for afsmitning mellem prøver og interferenser fra jordmatricen.

Til fastlæggelse af repeterbarhed er oplukket 11 gange reference materiale (Reference soil sample SO-2 fra Canadian Centre for Mineral and Energy Technology), og en tilfældigt udvalgt prøve er oplukket 10 gange. Et antal prøver er desuden oplukket flere gange, dels i samme karussel, dels på andre dage, for at kontrollere, om den ønskede præcision på 10% overholdes.

Resultaterne er opsummeret i Tabel A2. Generelt er detektionsgrænsen for referencejorden det dobbelt af den angivne, da der kun indvejes 0,25 g til destruktion. For de danske jorder er niveauet normalt væsentligt højere end den anvendte reference jord, som indikeret af prøve 587. Dette gør sig gældende for arsen, cadmium og kviksølv, hvor der er lav præcision for reference prøverne. Middelværdien flytter sig dog ikke mere end 10% selv for disse lave værdier, ved gennemsnit af alle 124 oplukninger. For kviksølv ligger 18% af prøverne under detektionsgrænsen.

Tabel A2. Kvalitetskontrol af analyserne før og under analysearbejdet (alle resultater i mg kg<sup>-1</sup> TS): Estimeret detektionsgrænse samt resultater for 10-11 oplukninger af prøve 3-000587 og reference jord SO-2, samt 124 SO-2 oplukket under analysearbejdet. Certifikatværdien på reference jorden er angivet som oplysning (i.c.=ikke certificeret, værdi i parentes er standard afvigelsen på certifikatværdien), men denne indikerer forventede værdi ved totaloplukning, ikke DS 259 oplukning. For de 46 dobbeltudtagninger er middel og median af RSD værdierne, samt antallet af dobbeltprøver med RSD% på mindre end 10 hhv. 30% RSD angivet i % af prøverne angivet. For Cadmium og kviksølv er indholdet i hovedparten af dobbelt prøverne på et niveau, der er indenfor 10 gange detektionsgrænsen.

	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
Detektionsgrænse, ref. jord (0,25 g/100 ml)	0,4	0,4	0,1	0,4	0,4	0,02	0,4	5,0
Ref. Jord, n=10	0,9	5,0	0,081	3,7	7,6	0,082	4,9	66
Repeterbarhed	19%	5,2%	9,8%	6,9%	2,8%	10%	7,9%	2,3%
ICP-MS, n=3	1,97	4,25	<LOD	4,1	7,6	<LOD	-	74
Repeterbarhed	7,9 %	4,1%		10%	12%			9,4%
Ref jord, 62 karus.	0,9	5,4	0,072	3,6	7,2	0,085	4,3	69,4
Reproducerbarhed, 62 karus.	27%	9%	30%	17%	14%	58%	17%	6,9%
Målværdi	i.c.	21 (4)	i.c.	7 (1)	16 (2)	0,082 (9)	8 (2)	124 (5)
Detektionsgrænse, 0,5 g prøve/100 ml	0,2	0,2	0,05	0,2	0,2	0,01	0,2	2,5
587, n=10	3,0	9,9	0,13	4,7	10,6	0,020	4,1	30
Repeterbarhed	2,7%	4,3%	5,4%	5,7%	3,6%	35%	1,2%	4,4%
Middel, dobbeltprøve RSD	13,6%	30,4%	15,4%	9,8%	10,5%	46,4%	17,7%	12,8%
Median, dobbeltprøve RSD	6,1%	26,9%	9,5%	6,3%	8,0%	27,6%	6,7%	5,5%
Dobbeltprøver <10% RSD	67%	30%	50%	70%	54%	35%	61%	74%
Dobbeltprøver <30% RSD	98%	59%	78%	93%	78%	52%	83%	91%

Generelt findes noget lavere værdier end den certificerede "sande" værdi. Dette skyldes, at certifikat-værdien er baseret på total oplukning, hvilket halvkoncentreret saltpetersyre ikke formår. Sammenligningen med ICP-MS godtgør, at de fundne værdier ved atomabsorption er et udtryk for, hvor meget DS 259 ekstraktionen kan frigøre fra jordmatricen. Det bemærkes, at genfindingen strækker sig fra ca. 25% for bly til ca. 50% for kobber, krom, nikkel og zink op til 100% for kviksølv. Ekstraktions effektiviteten for DS 259 er forskellig

for forskellige jordtyper, og vil altid ligge under totaloplukninger, da metaller bundet i især silikater ikke kan ekstraheres. Der ses således typisk en uopløst rest efter ekstraktion, som sedimenteres inden ophældning til analyse.

Ved kørsel på grafitovn og FIAs er der desuden anvendt periodisk kontrol af standardkurven (hver 10. prøve) med et punkt fra kurven og blind. Ved flamme analyserne er der anvendt blind og alternativ standard for hver 7. prøve.

Desuden er grafitovnsanalyserne kontrolleret overfor AquaCheck, en månedlig international interkalibrerings runde udsendt af WRC i England. Resultaterne af AquaCheck er refereret i Tabel 3. Der findes rimelig overensstemmelse, og normalt indenfor 10% nøjagtighed (gennemsnittet af alle laboratoriet antaget som "sande" værdi).

*Tabel A3. Resultater fra interkalibreringer, DMU har deltaget i under analysearbejdet. Disse prøver er medtaget som almindelige prøver. Niveaulet for Aquacheck 77 passer godt med indholdet i oplukningerne, undtaget for Cd. Aquacheck 79 er fortyndet 100 og 200 gange. As og Cu er kun indeholdt i hver anden interkalibrering. (mg l<sup>-1</sup>)*

		As	Pb	Cd	Cu	Cr	Ni
DMU (77)	µg l <sup>-1</sup>	31,1	26,0	2,52	-	28,6	43,7
Middel, alle		31,3	25,4	2,67	-	27,1	42,4
DMU (79)	mg l <sup>-1</sup>	-	22,0	0,407	16,5	21,3	9,9
Middel, alle		-	22,6	0,402	18,5	21,3	10,9

## Danmarks Miljøundersøgelser

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

Henvendelser kan rettes til:

Danmarks Miljøundersøgelser	<i>Direktion og Sekretariat</i>
Postboks 358	<i>Forsknings- og Udviklingssekretariat</i>
Frederiksborgvej 399	<i>Afd. for Atmosfærisk Miljø</i>
4000 Roskilde	<i>Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi</i>
	<i>Afd. for Miljøkemi</i>
	<i>Afd. for Systemanalyse</i>
Tlf. 46 30 12 00	
Fax 46 30 11 14	

Danmarks Miljøundersøgelser	<i>Afd. for Vandløbsøkologi</i>
Postboks 314	<i>Afd. for Sø- og Fjordøkologi</i>
Vejlsøvej 25	<i>Afd. for Terrestrisk Økologi</i>
8600 Silkeborg	
Tlf. 89 20 14 00	
Fax 89 20 14 14	

Danmarks Miljøundersøgelser	<i>Afd. for Landskabsøkologi</i>
Grenåvej 12, Kalø	<i>Afd. for Kystzoneøkologi</i>
8410 Rønde	
Tlf. 89 20 14 00	
Fax 89.20 15 14	

Danmarks Miljøundersøgelser	<i>Afd. for Arktisk Miljø</i>
Tagensvej 135, 4	
2200 København N	
Tlf. 35 82 14 15	
Fax 35 82 14 20	

Publikationer:

DMU udgiver faglige rapporter, tekniske anvisninger, tema-rapporter, særtryk af videnskabelige og faglige artikler, samt årsberetninger.

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer. Årsberetning samt en opdateret oversigt over årets publikationer fås ved henvendelse til telefon: 46 30 12 00.

