

Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen

Nr. 2 19 86

FORBRUG OG FORURENING MED

- ARSEN - CHROM - COBALT - NIKKEL

I DANMARK

MATERIALSTRØMSANALYSE - ØKOLOGISK VURDERING

UDARBEJDET AF

COWI CONSULT

Miljøstyrelsen

Strandgade 29, 1401 København K, tlf. 01-57 83 10

Miljøstyrelsen

Forbrug og forurening med

- Arsen
- Chrom
- Cobalt
- Nikkel

i Danmark

Materialstrømsanalyse

Økologisk vurdering

December 1984

MILJØSTYRELSEN
BIBLIOTEKET
STRANDGADE 29
1401 KØBENHAVN K

COWIconsult

Rådgivende
Ingeniører AS

INDHOLDSFORTEGNELSESide

1.	INDLEDNING	1.1
2.	ARSEN	2.1
2.1	Produktion og anvendelse af arsen	2.1
2.1.1	Udvinding	2.1
2	Industriel anvendelse	2.1
3	Arsen som følgestof	2.3
4	Forbrug af arsen i Danmark og udviklings- tendenser	2.4
2.2	Udslip af arsen til omgivelserne i Danmark	2.4
2.2.1	Ved industriel produktion	2.4
2	Ved anvendelse af arsenholdige produkter	2.5
3	Ved energiproduktion	2.5
4	Ved affaldsbortskaffelse	2.5
5	Udslip af arsen til omgivelserne i Danmark og udviklingstendenser	2.6
2.3	Forekomst, transport og skadevirkninger i omgivelserne	2.9
2.3.1	Forekomst i luft og deposition	2.9
2	Jord	2.11
3	Vand	2.14
4	Sammenfatning	2.19
2.4	Arsenbalance for Danmark	2.20

3.	CHROM	3.1
3.1	Produktion og anvendelse af chrom	3.1
3.1.1	Udvinding	3.1
2	Industriell anvendelse	3.1
3	Chrom som følgestof	3.5
4	Forbrug af chrom i Danmark og udviklingstendenser	3.5
3.2	Udslip af chrom til omgivelserne i Danmark	3.7
3.2.1	Ved industriell produktion	3.7
2	Ved anvendelse af chromholdige produkter	3.7
3	Ved energiproduktion	3.8
4	Ved affaldsbortskaffelse	3.8
5	Udslip af chrom til omgivelserne i Danmark og udviklingstendenser	3.9
3.3	Forekomst, transport og skadevirkninger i omgivelserne	3.13
3.3.1	Forekomst i luft og deposition	3.13
2	Jord	3.14
3	Vand	3.17
4	Sammenfatning	3.23
3.4	Chrombalance for Danmark	3.24
4.	COBALT	4.1
4.1	Produktion og anvendelse af cobalt	4.1
4.1.1	Udvinding	4.1
2	Industriell anvendelse	4.1
3	Cobalt som følgestof	4.4
4	Forbrug af cobalt i Danmark og udviklingstendenser	4.4

4.2	Udslip af cobalt til omgivelserne i Danmark	4.5
4.2.1	Ved industriel produktion	4.5
2	Ved anvendelse af cobaltholdige produkter	4.6
3	Ved energiproduktion	4.6
4	Ved affaldsbortskaffelse	4.6
5	Udslip af cobalt til omgivelserne i Danmark og udviklingstendenser	4.7
4.3	Forekomst, transport og skadevirkninger i omgivelserne	4.10
4.3.1	Forekomst i luft og deposition	4.10
2	Jord	4.10
3	Vand	4.12
4	Sammenfatning	4.14
4.4	Cobaltbalance for Danmark	4.14
5.	NIKKEL	5.1
5.1	Produktion og anvendelse af nikkel	5.1
5.1.1	Udvinding	5.1
2	Industriel anvendelse	5.1
3	Nikkel som følgestof	5.5
4	Forbrug af nikkel i Danmark og udviklingstendenser	5.5
5.2	Udslip af nikkel til omgivelserne i Danmark	5.7
5.2.1	Ved industriel produktion	5.7
2	Ved anvendelse af nikkelholdige produkter	5.7
3	Ved energiproduktion	5.8
4	Ved affaldsbortskaffelse	5.8
5	Udslip af nikkel til omgivelserne i Danmark og udviklingstendenser	5.9

5.3	Forekomst, transport og skadevirkninger i omgivelserne	5.12
5.3.1	Forekomst i luft og deposition	5.12
2	Jord	5.13
3	Vand	5.16
4	Sammenfatning	5.20
5.4	Nikkelbalance for Danmark	5.21

REFERENCER

R-1

APPENDIX (vedlagt særskilt)

1. Forbrug og emission af arsen, kobolt, krom og nikkel i Danmark.
2. Foreliggende viden om koncentrationer af krom og nikkel i danske sedimenter og akvatiske organismer

1. INDLEDNING

I december 1982 fik Cowiconsult af Miljøstyrelsen overdraget at gennemføre et udredningsarbejde om forbrug, forurening og økologiske konsekvenser af tungmetallerne arsen, chrom, cobalt og nikkel i Danmark.

Projektets formål var for hvert af de nævnte metaller at opnå et foreløbigt overblik over den nuværende situation omkring de nævnte forhold.

Sideløbende med dette projekt er af Dansk Toksikologi Center, ATV gennemført et udredningsarbejde omkring de sundhedsmæssige konsekvenser af de nævnte metaller.

De to projekter påregnes samlet af Miljøstyrelsen i en fællesrapport, som også vil indeholde en af Miljøstyrelsen udarbejdet sammenfattende vurdering og konklusion om forurenings- og sundhedssituationen for de nævnte metaller i Danmark.

Nærværende rapport rummer en sammenfattende beskrivelse af anvendelsesområder og forbrug, emissionskilder og udslip til omgivelserne samt en vurdering af forekomsten, transporten og skadevirkningerne i miljøet for arsen, chrom, cobalt og nikkel i Danmark.

Som dokumentationsmateriale for oplysningerne om forbrug og udslip til omgivelserne er endvidere udarbejdet et særskilt appendix.

Rapporten er udarbejdet med henblik på at indgå i en fællesrapport (jfr. ovenfor), og der er derfor ikke udarbejdet samlet resume og konklusion.

Projektets forløb er fulgt af en styringsgruppe bestående af

Gunvor Valeur, Miljøstyrelsens 6. Kontor
Henri Heron, Miljøstyrelsens 6. Kontor
Ernst Hansen, Statens Levnedsmiddelinstitut
Gitte Dahlsgård Nielsen, Dansk Toksikologi Center
Gert Hasselmann, Dansk Toksikologi Center
Henning Therkelsen, Cowiconsult
Erik Hansen, Cowiconsult

Endvidere har et udkast til nærværende rapport incl. appendix været forelagt en følgegruppe bestående af

Niels Christiansen, Miljøstyrelsens Center for Jordøkologi
Jens Chr. Tjell, Lab. for Teknisk Hygiejne, DTH
Finn Bro-Rasmussen, Lab. for Økologi og Miljølære, DTH
Kim Christiansen, Kemiteknik, Teknologisk Institut
H.J. Styhr Petersen, Inst. for Kemiindustri, DTH
Arne Jensen, Miljøstyrelsens Havforureningslaboratorium
Erik Mortensen, Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratorium
Jes Fenger, Miljøstyrelsens Luftforureningslaboratorium
Henning Schroll, Inst. IV, RUC
Allan Andersen, Statens Levnedsmiddelinstitut,

hvis kommentarer er indarbejdet i nærværende rapport.

Rapporten er hos Cowiconsult udarbejdet af biolog Bent Andersen, biolog Erling Poulsen samt ingeniør Erik Hansen.

2. ARSEN

2.1 Produktion og anvendelse af arsen

2.1.1 Udvinding

Arsen er et halv-metallisk grundstof (sublimationstemperatur 615°C), som forekommer i jordskorpen med gennemsnitskoncentration af størrelsen 1,5 - 2,0 mg/kg /10,21/.

Geologisk set forekommer arsen i et stort antal mineraler, primært som arsenider af kobber, nikkel og jern eller som sulfid- og oxidforbindelser. Arsen forekommer i høje koncentrationer i sulfidforekomster, bl.a. sammen med metaller som bly og sølv. Vigtige arsenmineraler er arsenopyrite (FeAsS), realgar (As_4S_4), samt orpiment (AsS_3) /10,21/.

Arsen udvindes primært som arsentrioxid (As_2O_3) ved rensning af fortrinsvis bly- og kobbermalme og må økonomisk set betegnes som et biprodukt /20/.

Rent arsen kan fremstilles ud fra arsentrioxid eller direkte ud fra arsenopyrite (FeAsS) /20/.

2.1.2 Industriell anvendelse

Verdensproduktionen af arsentrioxid i 1980 var på 32.000 - 40.000 tons, svarende til 24.000 - 30.000 tons rent arsen /91/. Hovedproducenter er nævnt efter størrelse: USSR, Frankrig, Sverige og Mexico /20,39/.

Der foregår ingen udvinding hverken i Danmark eller på Grønland. De vigtigste anvendelsesområder for arsen i Danmark er (jfr. appendix 1) som følger:

Træbeskyttelse

Arsen anvendes i væsentligt omfang til trykimprægning af træ til beskyttelse imod angreb af svampe og insekter. De vigtigste arsenforbindelser til disse formål er arsenpentoxid kombineret med chrom (VI)- og kobberforbindelser.

Legeringer

På grund af sine halvmetalliske egenskaber anvendes arsen i legeringer til en række forskellige formål.

Legeret med bly anvendes arsen til:

Blyhagl (As: 0,1 - 2%, for at forbedre haglenes kugleform)

Blyakkumulatorer (As: 0,2 - 0,3%, i det blybaserede gitter for at forbedre hårdheden)

Smøretin (As: 0,5%, Sn: 2,6%, anvendes til spartling ved autoreparationer og tætning af kabelkapper, det nuværende forbrug er dog beskedent)

Legeret med kobber anvendes arsen formodentlig i brandsikringssty-
stemer, hvor arsen forbedrer kobberets egenskaber ved høje tempe-
raturer.

Arsen legeres i øvrigt med metaller som gallium og indium til en
række formål, såsom halvledere og infrarøde detektorer.

Glas

Arsen anvendes i mange glastyper og -varer (As: 0,1 - 0,7%) for at
modvirke blæredannelser samt som led i fjernelse af farvetoner
hidrørende fra f.eks. jernforureninger. I Danmark anvendes arsen i
form af arsentrioxid alene ved fremstilling af håndlavede glas,
men importeret planglas kan indeholde arsen i beskedne mængder.

Andre anvendelser

I udlandet er arsen meget anvendt som pesticid og herbicid, bl.a.
som afløvningsmiddel i forbindelse med bomuldsdyrkning. Disse
anvendelser er ansvarlige for ca. 50% af forbruget af arsen i USA.
Arsen anvendes imidlertid ikke til sådanne formål i Danmark.

Herudover finder arsen anvendelse til en række formål, som hver
for sig mængdemæssigt er mindre vigtige, i hvert fald for danske
forhold.

Således anvendes arsen bl.a. som medicin og som katalysator til organisk kemiske formål.

Arsen er tidligere anvendt i fyrværkeri og maling. Sådanne anvendelser finder så vidt vides ikke længere sted i Danmark.

2.1.3 Arsen som følgestof

Arsen er naturligt til stede i fossile brændstoffer, såsom kul og olie. Indholdet af arsen heri vil variere med oprindelsen af disse brændstoffer.

Kul anvendt i Danmark vil formodentlig typisk indeholde ca. 5 - 10 mg/kg arsen, mens det typiske indhold i gasolie og brændselsolie henholdsvis vil være af størrelsen 0,02 mg/kg og 0,08 mg/kg.

Arsen vil endvidere være naturligt til stede i forskellige mineraler, fosfater o.l., som anvendes ved fremstilling af foderstoffer til husdyr samt handelsgødning.

Endelig vil arsen være naturligt til stede i andre metaller, bl.a. jern. Der er ikke foretaget en nærmere kortlægning af disse forhold.

2.1.4 Forbrug af arsen i Danmark og udviklingstendenser

Den foreliggende viden om forbrug af arsen i Danmark er angivet i tabel 2.1. Denne opgørelse må alene betragtes som et groft skøn over størrelsesordenen af forbruget af arsen til forskellige formål i Danmark. Grundlaget for denne opgørelse er angivet i appendix 1.

De væsentligste udviklingstendenser, der påvirker forbruget af arsen i Danmark, er:

- Væksten i kulforbrug i Danmark, hvor det må påregnes, at forbruget i 1990 svarer til 1,5 - 2 gange forbruget i 1980.
- Udviklingen i byggeriet i Danmark, hvilket har stor betydning for forbruget af arsen til trykimprægning af træ.

Tabel 2.1 - Forbrug af arsen i Danmark ca. 1982

Anvendelse	Mængde ton/år	% ²⁾
<u>Industriell anvendelse</u>		
Trykimprægning	180	32
<u>Legeringer</u>		
Blyakkumulatorer	25-30	5
Blyhagl	5	1
Andre	< 1	< 1
Glas	20-35	5
Andet	15	< 1
<u>Som følgestof i</u>		
Jern og stål ¹⁾	150-300	40
Olie	0,4	< 1
Kul	80	14
Handelsgødning	3-4	< 1
Foderstoffer	1-2	< 1
I alt ca.	480-650	100

- 1) Anslået ud fra indholdet af arsen i jern og stål, produceret ved Det Danske Stålvalseværk.
- 2) Svarer til middelværdierne af de angivne forbrug til forskellige anvendelser.

2.2 Udslip af arsen til omgivelserne i Danmark

2.2.1 Ved industriel produktion

Ved industriel trykimprægning af træ vil der ske et mindre tab af arsen til jord, især ved den beskedne del af ældre anlæg, som endnu ikke er udstyret med asfalterede eller på lignende måde befæstede afdrypningsarealer, hvor overskudsvæske m.m. fra imprægneringsprocessen kan opsamles. I øvrigt vil mindre tab af imprægneringsmiddel som følge af uheld, spild o.lign. næppe kunne undgås.

Ved støberiprocesser, herunder såvel smeltning af jernskrot som fremstilling af blygitre til blyakkumulatorer og legeringer her- til, vil der ske tab af arsen til luft og vand. Disse tab er for- mentlig relativt beskedne, forudsat de pågældende anlæg er udsty- ret med velfungerende rensningsforanstaltninger.

Ved glasfremstilling vil der ske tab af arsen til luft, beroende på, at den tilsatte arsenmængde i betydeligt omfang fordamper under smelteprocessen.

2.2.2 Ved anvendelse af arsenholdige produkter

Trykimprægneret træ kan - afhængig af til hvilket formål træet anvendes - være udsat for en vis udvaskning af arsen. Denne ud- vaskning må generelt antages for yderst beskeden og er naturligvis størst, hvis trykimprægneret træ anvendes i direkte kontakt med vand som f.eks. ved marine konstruktioner.

Indholdet af arsen i blyhagl spredes i naturen dels ved lerdue- skydning (ca. 50% af forbruget), dels ved jagt i øvrigt over såvel vådområder som ikke-vådområder og vil på langt sigt tilføres omgivelserne, selvom blyhagl kun korroderes yderst langsomt. Ind- holdet af arsen i foderstoffer vil tilføres landbrugsjorden med udspredning af husdyrgødning. Indholdet af arsen i handelsgødning tilføres ligeledes landbrugsjorden.

2.2.3 Ved energiproduktion

Ved afbrænding af kul og olie sker en vis emission af arsen til luft. Emissionen ved afbrænding af kul er stærkt afhængig af ef- fektiviteten af det anvendte røgrensningsudstyr (elektrofilter, multicykloner, andet) ved de enkelte anlæg.

2.2.4 Ved affaldsbortskaffelse

Trykimprægneret træ bearbejdes (høvles, saves) kun i beskedent omfang, da imprægneringen herved forringes. Som affald fra denne bearbejdning vil en mindre mængde trykimprægneret træ blive af-

brændt i industrifyr, mens en tilsvarende mængde ender på lossepladser. Afbrænding i industrifyr medfører formodentlig, at 50-80% af arsenindholdet frigives til luft, da industrifyr som hovedregel næppe er udstyret med effektivt røgrensningsudstyr.

Indholdet af arsen i dagrenovation o.l. affald, der føres til affaldsforbrændningsanlæg, er formodentlig ganske beskedent (2-4 mg/kg vådvægt), men kun dårligt undersøgt. En mindre del af dette indhold vil blive emitteret til luft, mens resten i form af slagge og aske primært havner på lossepladser.

Slagge og aske fra kulafbrænding indeholder betydelige arsenmængder. Disse affaldsprodukter genudnyttes i væsentligt omfang ved cementfremstilling, vejbygning og opfyldningsarbejder. Ved fremstilling af cement ud fra aske vil ske et udslip af arsen til luft, mens der fra flyveaske anvendt til vejbygning og opfyldningsarbejder m.m. vil foregå en udvaskning af arsen til jord og vand. Dette udslip er generelt beskedent, på nær fra flyveaske der deponeres i askeslemmedamme.

Kommunalt spildevand uden væsentlig industribelastning indeholder 3-5 mg arsen pr. m³ (forudsat moderat til ringe infiltration og opblanding), formodentlig beroende på affald fra husholdninger, fæcalier samt eventuel udvaskning fra trykimprægneret træ og nedfald fra luft. Ved rensning af dette opsamles en del af arsenindholdet i spildevandsslam, der som hovedregel deponeres på losseplads.

Ved Kommunekemi deponeres arsenholdigt affald bl.a. i form af slam fra trykimprægneringsvirksomheder samt sod og aske fra glasværker. Mindre mængder arsenholdigt affald eksporteres til deponering i udlandet.

2.2.5 Udslip af arsen til omgivelserne i Danmark og udviklingstendenser

Den foreliggende viden om udslip af arsen til omgivelserne og deponering af arsen i Danmark er angivet i tabel 2.2. Denne opgørelse må alene betragtes som et groft skøn over størrelsesordenen af udslip og deponering fra forskellige kilder i Danmark. Baggrunden for denne opgørelse er angivet i appendix 1.

Udslippet af arsen til omgivelserne vil formentlig vokse stærkt indenfor de kommende 10-50 år i takt med, at trykimprægneret træ anvendt til forskellige formål vil blive bortskaffet, sandsynligvis ved afbrænding i affaldsforbrændingsanlæg o.l. Levetiden for trykimprægneret træ er normalt af størrelsen mindst 20 år og bortskaffelse af udtjent trykimprægneret træ bidrager næppe væsentligt til arsenudslip i dag, da trykimprægnering af træ i Danmark først påbegyndtes omkring 1960.

På trods af et øget kulforbrug vil udslip af arsen til luft fra kulafbrænding mindskes fremover, forudsat at ældre kulkraftværker afløses af nye i overensstemmelse med den hidtidige planlægning. Derimod må der på lang sigt (100-1000 år) forventes et betydeligt udslip af arsen til jord og vand p.g.a. udvaskning af arsen indeholdt i flyveaske, der er anvendt til vejbygning, dæmninger, opfyldning m.m.

Tabel 2.2 - Udslip af arsen til omgivelserne i Danmark

Kilde	Til luft t/år	Til vand t/år	Til jord t/år	Deponering o.lign. t/år
<u>Ved industriel produktion</u>				
Trykimprægning			1,5-2.5 ¹⁾	
Fremstilling af legeringer og blyakkumulatorer	0,01-0,1	0,4-0,9 ²⁾		5-10 ³⁾
Glasfremstilling	1			
Smeltning af jernskrot	< 0,05	1-2 ²⁾		
Cementfremstilling	0,7 ⁷⁾			
<u>Ved anvendelse af produkter</u>				
Trykimprægneret træ		2 ⁴⁾		
Foderstoffer			1-2	
Blyhagl		1	4	
Handelsgødning			3-4	
<u>Ved energi- produktion</u>				
Afbrænding af olie	0,4 ⁵⁾			
Afbrænding af kull ¹¹⁾	3 ⁶⁾			43
<u>Ved affaldsbort- skaffelse</u>				
Udvaskning fra askeslemmedamme m.m. 12)		6-12		-(6-12)
Trykimprægneret affaldstræ	1-5 ⁸⁾			4-8
Kommunalt spildevand		3-5		
Spildevandsslam ⁹⁾		-(1,5-2,5)		1,5-2,5
Bortskaffelse af dagrenovation o.l.	0,2 ¹⁴⁾	0,04 ¹⁰⁾	2 ¹³⁾	3-6
Kommunekemi	< 0,01	0,03		0,7
I alt ca.	6-10	12-21	12-15	45-64

- Noter:
- 1) Der er antaget et tab på 1-2% af omsat arsenmængde, og at ca. 50% af dette tab tilføres Kommunekemi.
 - 2) Der er antaget et spildevandsudslip på ca. 1% af omsat arsenmængde.
 - 3) Omfatter såvel slagge og aske fra støberiprocesser som blyakkumulatorer deponeret på losseplads.
 - 4) Der er antaget et tab på ca. 1% af årligt arsenforbrug.
 - 5) Det er antaget, at alt arsen i olie emitteres til luft ved afbrænding.
 - 6) Der er antaget en gennemsnitlig emissionsfaktor på 4%.
 - 7) Anslået emission ved cementfremstilling, der er antaget en emissionsfaktor på 4% af arsenmængden indeholdt i flyveaske.
 - 8) Der er antaget et tab ved bearbejdning på 2-5% af omsat arsen, samt at 50% af dette tab afbrændes.
 - 9) Ved spildevandsrensning er påregnet opsamlet 1,5-2,5 tons arsen i slam, som primært deponeres.
 - 10) Udslip med perkolat fra kontrollerede lossepladser.
 - 11) Af et samlet arsenforbrug med kul på 80 tons/år vil skønsmæssigt:
 - ca. 3 tons/år blive emitteret til luft ved kulfyring.
 - ca. 43 tons/år blive deponeret eller anvendt ved vejbygning, opfyldningsformål o.lign.
 - ca. 21 tons/år blive anvendt ved cement- og betonfremstilling.
 - ca. 12 tons/år blive eksporteret.
 - 12) Af den arsenmængde, som med restprodukter fra kulfyring deponeres m.v. (dvs. 43 tons/år), vil skønsmæssigt 6-12 tons/år blive udvasket til havet primært fra askeslemmebassiner. På længere sigt (100-1000 år) må den samlede udvaskning til jord og vand forventes at øges til 17-34 tons/år, forudsat konstant kulforbrug og bortskaffelse. Den nuværende udvaskning til jord er formentlig betydningsløs.
 - 13) Anslået udsivning fra ældre ikke-kontrollerede lossepladser.
 - 14) Anslået emission fra affaldsforbrænding.

2.3 Forekomst, transport og skadevirkninger af arsen i omgivelserne

2.3.1 Forekomst i luft og deposition

I forbindelse med et fælles Europæiske Monterings- og Evalueringsprogram (EMEP) foretages døgnmålinger af en række metaller på partikler opsamlet på filter ved Keldsnor på Langeland og ved Tange nær Viborg.

I 1981 lå arsenindholdet over detektionsgrænsen for 20% af målingerne. Den aritmetiske middelværdi for disse målinger var ved Keldsnor på 3,2 ng/m³ og ved Tange på 1,3 ng/m³ /41/. Detektions-

grænsen er på $0,2 \text{ ng/m}^3$ eller på 10% af blyindholdet på partiklerne på grund af interferens. Da middelværdien af blymålingerne er på $50\text{--}60 \text{ ng/m}^3$, betyder det, at de målte arsenværdier er behæftet med betydelig usikkerhed. Ud fra detektionsgrænsen og det begrænsede antal målinger kan det vurderes, at arsenkoncentrationen i luft i baggrundsområder i Danmark sandsynligvis er under 1 ng/m^3 .

Målingerne fra det landsdækkende måleprogram (LMP) for 7 byer viste i 1981, at arsenindholdet generelt lå under 1 ng/m^3 , /42/.

Der er ikke publiceret undersøgelser af arsenedfaldet i Danmark. Arsenindholdet i nedbøren i Sydnorge er på $0,8 \text{ } \mu\text{g/l}$ /43/. Hvis koncentrationen er den samme i Danmark, vil det give et årligt vådnedfald på $0,5 \text{ mg/m}^2$.

Arsenindholdet i mosser i baggrundsområder i Danmark varierer mellem $0,4\text{--}1,6 \text{ } \mu\text{g/g}$ /44/. Der er en tendens til, at indholdet er størst i Vestjylland og falder af mod øst. Dette kan skyldes en havsaltseffekt.

Ved sammenligning af indholdet i mosser med nedfaldet af cadmium, kobber, bly og zink er fundet en empirisk relation, hvor nedfaldet (opgivet som $\text{mg/m}^2/\text{år}$) svarer til $1/4$ af koncentrationen i mos (opgivet som $\text{ } \mu\text{g/g}$) /44/. Ved at anvende denne relation på arsen, kan nedfaldet estimeres til $0,2 \text{ mg/m}^2/\text{år}$.

På grund af de lave koncentrationer i luften vil tørdepositionen være ringe ($\approx 0,1 \text{ mg/m}^2/\text{år}$). På den baggrund er det anslået, at det samlede nedfald af arsen i baggrundsområder i Danmark er af størrelsen $0,4 \text{ mg/m}^2/\text{år}$.

Luftkvalitetsberegninger for Herning tyder på, at forøgelsen af depositionen i byer som følge af energiproduktion er ubetydelig /45/. I nærheden af punktkilder til udslip af arsen til luft må dog forventes en forhøjet deposition.

2.3.2 Jord

2.3.2.1 Forekomst og tilførsel til jord

Arsenikoxider (As(III)) oxideres i jorden til arsen (V) med undtagelse af jorde, hvor der er reducerende betingelser. Arsen (V) bindes hårdt i overfladejorden på linie med fosfat. Det betyder, at transporten af arsen nedad i jorden fra endda stærk forurenede jorde er ringe /46, 47/.

Bindingsevnen for arsen(V) antages at være en funktion af jordens lerindhold, hvorfor det må forventes, at arsen er mere mobilt på sandede jorder /47/.

Under let reducerende forhold øges arsen's(V) mobilitet, mens det under stærkt reducerende forhold reduceres til arsen(III), som er noget mere mobilt /46/.

Sur nedbør på dens nuværende niveau forventes ikke at forårsage en øget forsuring af jorder i Danmark. Der vil derfor ikke ske en øget mobilisering og udvaskning af spormetaller i jorden som følge af nedbørens nuværende surhedsgrad /90/.

Vurderet ud fra undersøgelse af et område med ekstremt forsurede søer øges udvaskningen af arsen først, når pH i søvandet kommer under 3, /48/. Dette tyder på, at arsen ikke mobiliseres i jorden, før jordens pH-regulering går fra aluminiumsbuffer-systemet til jernbuffer-systemet, i modsætning til de fleste andre spormetaller, hvor mobiliseringen generelt øges eksponentielt med faldende pH. Det betyder, at der kan forventes en udvaskning af arsen fra brunkulslejerne i Vestjylland.

På en nedlagt træimprægneringsplads i Københavns omegn fandtes op til 1000 gange højere koncentrationer, end der normalt findes i pløjejord. På dette stærkt belastede område kunne et forhøjet arsenniveau spores ned til 70 cm dybde, mens forureningen var begrænset til de øverste 3 cm i områder, hvor niveauet generelt var op til 100 gange markjordsindhold. Det blev vurderet, at arsen ikke udgjorde nogen risiko for grundvandet, da det blev bundet til de øverste jordlag /49/.

op til 0,2 mg/kg, i lever på op til 0,3 mg/kg og i nyre på op til 0,5 mg/kg. Gennemsnitsindholdet i svinekød og -lever ligger omkring 0,02 mg/kg, i nyre lidt højere. I okse- og kalvekød og -lever findes indhold op til 0,3 mg/kg og i nyrer op til 0,5 mg/kg med gennemsnitsindhold af samme størrelsesorden som for svin. I fjerkrækød er der indhold på op til 0,25 mg/kg og i lever op til 0,8 mg/kg med gennemsnit på omkring 0,04 mg/kg for kød og 0,1 mg/kg for lever. Undersøgelserne tyder på, at der er lidt højere arsenindhold i lever og nyrer end i kød af danske husdyr, altså på, at der sker en vis akkumulering af arsen i lever og nyre /88/.

Det vides ikke, hvorvidt arsen akkumuleres via fødekæder. En sådan akkumulation er dog næppe sandsynlig, eftersom arsen ikke koncentrerer i fedtvæv (jfr. afsnit 2.5).

2.3.3 Vand

2.3.3.1 Forekomst og transport

Fig. 2.1 viser de vigtigste tilstandsformer og spredningsveje for arsen i det akvatiske miljø.

I vand findes dels uorganisk arsen i form af pentavalent arsenat (AsO_4^{3-}) og trivalent arsenit (AsO_3^{3-}), dels de organiske arsenforbindelser methylarsonsyre og dimethylarsinsyre /1/. Disse forbindelser er væsentligt forskellige med hensyn til biotilgængelighed og giftighed. Således synes As(III) at være mere giftigt end As(V) og de organiske arsenforbindelser.

Generelt er As(V) den dominerende form under normale iltforhold, mens As(III) synes at være mest fremtrædende i anaerobt vand. Methylerede arsenforbindelser findes i langt mindre mængde. Hovedparten af arsenet er sandsynligvis udfældet eller adsorberet på lerpartikler, jernoxider og alger /10/, /12/, /21/.

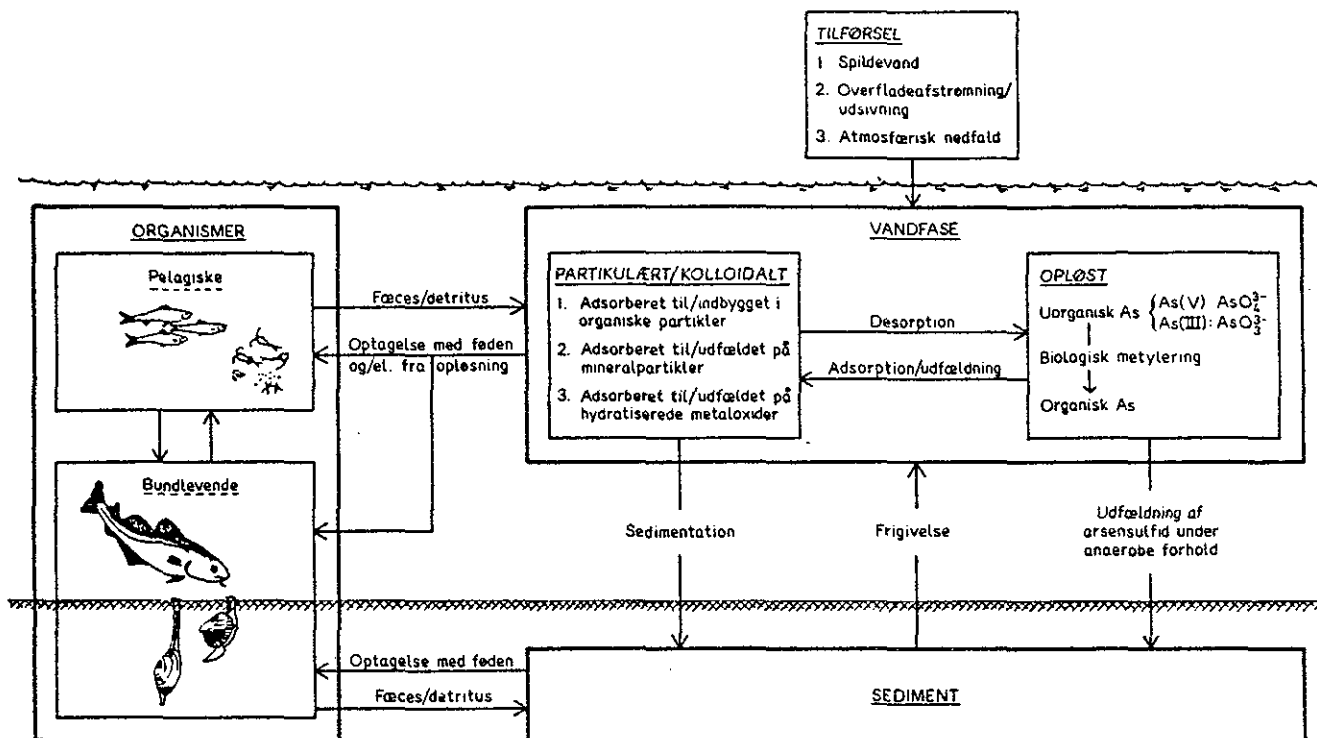


Fig. 2.1 - Arsens tilstandsformer og spredning i det akvatiske miljø

Planteplankton eller bakterier associeret til planktonet synes at være i stand til at reducere As(V) til det mere giftige As(III) . I produktive områder kan As(III) - andelen af den totale mængde arsen i de frie vandmasser således blive betydelig /1/, /10/ og /12/.

Forekomsten af organisk arsen i de frie vandmasser synes at stå i forbindelse med biologisk metylering af uorganisk arsen. I lighed med kviksølv kan uorganisk arsen methyleres til organisk arsen ved hjælp af forskellige organismer /9/, /10/. I modsætning til kviksølv synes metylering af arsen imidlertid først og fremmest at foregå i forbindelse med planteplanktonaktivitet i de frie vandmasser /1/, /10/ og i mindre omfang i sedimentet. Arsen, der methyleres i sedimentet, frigives til de frie vandmasser.

Partikulært bundet arsen kan transporteres fra vandfasen til sedimentet ved sedimentering af partikulært materiale /12/, /21/.

Under anaerobe forhold i sedimentet frigives H_2S til vandsøjlen og

danner tungtopløselige metalsulfider. As(III), der er den dominerende form i reducerende miljø, kan omdannes til arsensulfid, der udfældes og således transporteres til sedimentet.

I danske farvande er der fundet arsenkoncentrationer mellem 0,7 - 1,07 µg/l /92/. Der foreligger ikke målinger fra danske søer og vandløb.

Fra danske farvande foreligger kun en enkelt undersøgelse af arsenindholdet i sedimentet. I Flensborg fjord er der således fundet koncentrationer mellem 0,1 - 20 mg/kg tørstof /15/.

Både ferskvandsplanter og marine planter akkumulerer villigt arsen /10/, /21/. Der er derimod tilsyneladende forskel på arsens akkumulerbarhed i ferskvand og i havvand hos organismer højere oppe i fødekæderne /13/.

I ferskvand er arsenkoncentrationen på helkropps basis faldende op gennem fødekæderne med de laveste koncentrationer i fisk /10/, /13/, /21/ og /30/.

I det marine miljø er der derimod fundet signifikant berigelse af arsen op gennem fødekæderne. Ved Marmorilik i Grønland måltedes således 6 mg As/kg tørvægt i zooplankton, 11-16 mg/kg tørvægt i muslinger, 60-80 mg/kg tørvægt i rejer og gennemsnitlig 88 mg/kg tørvægt i forskellige fisk /16/.

Generelt kan marine fisk og skaldyr indeholde meget høje koncentrationer af hovedsageligt organisk arsen /22/.

Statens Levnedsmiddelinstitut foretog i 1979 en undersøgelse af arsenindholdet i fladfisk fra Kattegat, den vestligt Østersø og den sydøstlige Nordsø /31/. I skrubber fra Kattegat og Østersøen fandtes middelkoncentrationer i musklerne på henholdsvis 3,3 og 1,75 mg As/kg vådvægt.

I rødspætter fra Nordsøen var muskelkoncentrationerne visse steder meget høje, op til 22 mg/kg vådvægt. Der fandtes en middelkoncentration i 60 prøver på 12 mg/kg vådvægt (3,9 - 22 mg/kg).

I det pågældende område, sker der en omfattende dumpning af titandioxidaffald, der bl.a. indholder store mængder uorganisk arsen. Der er tilsyneladende en vis sammenhæng mellem disse dumpninger og arsenindholdet i rødspætterne, idet der blev påvist en tydelig koncentrationsgradient med aftagende koncentration i rødspætter fra dumpningsområdet ind mod bunden af Tyske bugt og Jyllands vestkyst.

I Levnedsmiddelinstitutets undersøgelse blev arsenets tilstandsform ikke bestemt. Dette aspekt er vigtigt da der er forskel på toksiciteten af organisk og uorganisk arsen (jfr. afs. 2.6.4).

2.3.3.2 Skadevirkninger og toksiske niveauer

As(III) er mere giftigt end As(V) overfor akvatiske organismer /11/. Kendskabet til organiske arsenforbindelsers giftighed er yderst ringe. En enkelt undersøgelse synes imidlertid at vise, at toksiciteten af disse forbindelser nogenlunde svarer til toksiciteten af As(V) /30/.

På fig. 2.2 sammenholdes toksiske niveauer af arsen med aktuelt målte koncentrationer i havvand og ferskvand.

Koncentrationen af arsen i ferskvand er sædvanligvis mindre end 10 µg/l, men kan i forurenede vand være betydeligt højere, således at der rapporteres værdier på op til 1000 µg/l /30/. Der foreligger ikke målinger af As i danske søer og vandløb. I havvand finder man typisk koncentrationer på 1-5 µg/l /4/. Som nævnt, er der i danske farvande fundet koncentrationer mellem 0,7 -1,07 µg/l.

1000 µg As(III)/l er den laveste koncentration, hvor der er konstateret biologiske effekter overfor ferskvandsorganismer (fig. 2.2). Ved denne koncentration nedsættes overlevelsen af ferskvands-gammarider (krebsdyr) signifikant efter 7 dages eksponering. Desuden nedsættes væksten af regnbueørredyngel /30/. I ekstremt forurenede områder er der fundet total koncentrationer af arsen i denne størrelsesorden /30/.

De laveste As(III) koncentrationer, hvor der er konstateret biologiske effekter på marine organismer ligger mellem 200-500 µg/l /93/. Der er således fundet en 96 timers LC₅₀ for krabbelarver på 232 µg/l og der er påvist anormal udvikling af østerembryoner ved 326 µg/l (48 timers EC₅₀). Anvendes EPAs kriterier for opstilling af sikkerhedsniveauer (96 timers LC₅₀ for en følsom organisme x 0,01 /11/) fås således en koncentration på 2,3 µg/l for As(III), hvilket ligger betænkelig nær de niveauer af totalarsen, der er fundet i danske farvande.

Hovedparten af arsenmængden i vand forekommer imidlertid som den mindre giftige As(V) under normale iltforhold. Direkte toksiske effekter af arsen er således formentlig ikke særligt sandsynlige, men kan ikke udelukkes.

Det skal imidlertid understreges, at datagrundlaget er meget spinkelt.

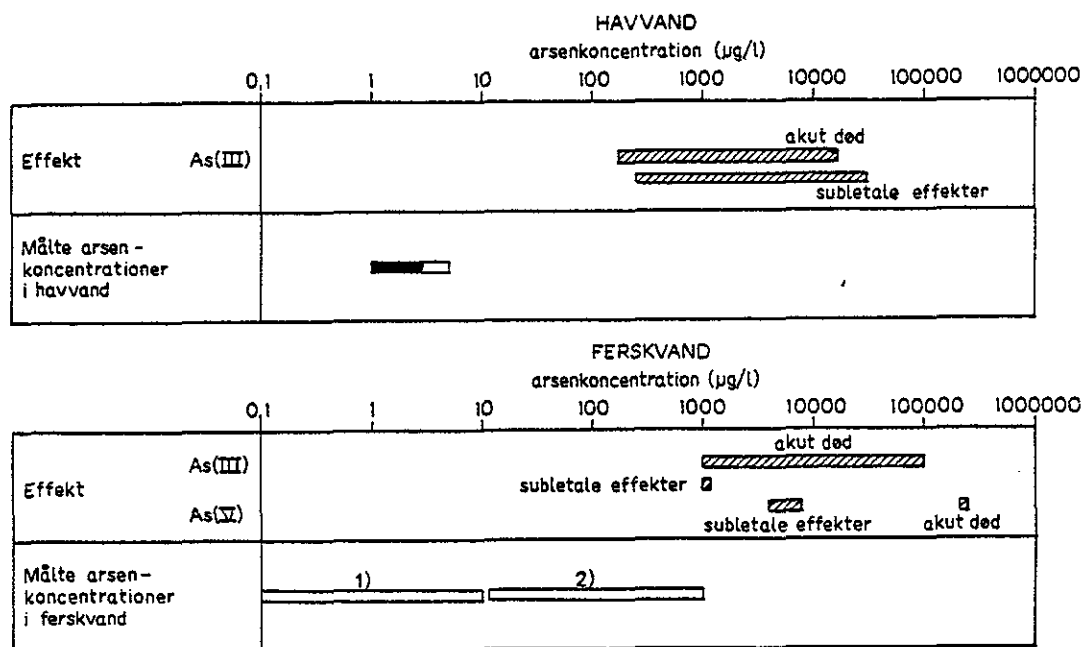


Fig. 2.2 - Koncentrationer af As(III) og As(V), der forårsager subletale (= ikke akut dødelige) effekter og akut død hos ferskvands- og marine organismer sammenholdt med aktuelt målte koncentrationer i havvand og ferskvand. Den sort skraverede søjle angiver koncentrationsniveauer målt i danske farvande. Der foreligger ikke målinger

for danske søer og vandløb. 1) = hyppigst målte koncentrationer. 2) = højest målte koncentrationer. Toksicitetsdata er fra /11/. /21/, /30/ og /93/ og omfatter følgende organismer opstillet efter følsomhed (hvor det er muligt at sammenligne de foreliggende data):

- As(III) i havvand : a) akut død: krabbelarver (96 t LC₅₀ = 232 µg/l) > vandlopper (96 t LC₅₀ = 508 µg/l).
 Østers (48 t LC₅₀ = 7500 µg/l) >
 Laks (48 t LC₅₀ = 11000 µg/l).
 Blåmusling (3-16 dg LC₁₀₀ = 16000 µg/l)
- b) subletale effekter: anormal udvikling af østersembryoner (48 t EC₅₀ = 326 µg/l). Nedsat vækst hos planktonalger (50000 µg/l).
- As(III) i ferskvand : a) akut død: gammarus (død efter 7 dg 1000 µg/l) > 9 forskellige slags fisk (96 t LC₅₀ = 10800 - 100000 µg/l) ~ slørvinge (96 t LC₅₀ = 38000 µg/l).
- b) subletale effekter: nedsat vækst hos regnbueørredyngel efter 21 dages eksponering (1000 µg/l).
- As(V) i ferskvand : a) akut død: fisk (LC₅₀ = 120.000 µg/l)
- b) subletale effekter: immobilitet hos dafnier (4300 µg/l).

2.3.4 Sammenfatning

Den foreliggende viden om forekomsten af arsen i omgivelserne under danske forhold er beskeden, men tyder på, at koncentrationerne i almindelighed er lave. Dette udelukker ikke forekomsten af enkelte særligt belastede områder i nærheden af f.eks. arsenemitterende industri, såsom virksomheder, der fremstiller og bearbejder trykimprægneret træ eller askeslemmedamme ved kraftværker (jfr. afs. 2.2).

Arsen bindes normalt stærkt til partikler i såvel jord som vand. I det terrestriske miljø er arsen derfor ikke særligt mobilt og arsenindhold i planter beror i det væsentlige primært på optag fra luft. Der foregår en mindre akkumulation af arsen i landbrugsjorden. I vand må arsen påregnes at sedimentere. Arsen er dog relativt mobilt og kan i det marine miljø muligvis akkumuleres via fødekæder.

Skadevirkninger af arsen under danske forhold må påregnes kun at kunne forekomme i særligt belastede områder, eksempelvis i dumpningsområder i den sydøstlige del af Nordsøen. Her foreligger mulighed for levnedsmiddelhygiejniske problemer p.g.a. meget høje arsenkoncentrationer i rødspætter.

2.4 Arsenbalance for Danmark

Den samlede arsenbalance for Danmark er søgt illustreret i fig. 2.3.

Forbruget af arsen i Danmark er af størrelsen 480 - 650 tons/år. Af dette forbrug eller sideløbende hermed vil

22 - 32 tons arsen pr. år blive spredt til omgivelserne d.v.s. luft, jord og vand.

60 - 70 tons arsen pr. år blive deponeret på losseplads eller andre depoter, herunder anvendelse til vejbygning, opfyldning o.l.

130 - 230 tons arsen pr. år blive recirkuleret med blyakkumulatører jern- og stålskrot samt kulaske til cementfremstilling m.m. (jfr. appendix 1).

Ca. 13 tons arsen blive eksporteret med kulaske.

260 - 300 tons arsen pr. år blive ophobet i samfundet (netto-ophobning), d.v.s stadig i brug til forskellige formål.

Der foregår en betydelig import/eksport af arsen til og fra Danmark med bl.a. varer af trykimprægneret træ, jern og stål, blyakkumulatorer og fossile brændstoffer. Den samlede import/eksport af arsen er ikke kendt.

Endvidere foregår der en eksport af arsenholdigt kemikalieaffald og andre affaldsprodukter, som mængdemæssigt er betydningsløs og derfor ikke angivet i fig. 2.3.

Det totale indhold af arsen i lufthavet over Danmark og de indre danske farvande er formodentlig af størrelsen < 100 kg, mens nedfaldet fra luft er af størrelsen 17 tons/år over såvel den danske landjord som over de indre danske farvande (regnes at omfatte Kattegat, Bælterne og Østersøen til Falsters sydspids). Da udslippet af arsen til luft fra Danmark er anslået til 6-10 tons/år må Danmark derfor regnes for at være nettoimportør af arsen via luft.

De samlede arsen tilførsler til den danske landjord udgør omkring 30 tons/år incl. jordbrugskalk og perkolatudvaskning fra affaldsdepoter, mens fraførslen i form af udsivning kan anslås til ca. 3 tons/år. Fraførsel i form af levnedsmidler til konsum er betydningsløs og derfor ikke angivet. Der foregår således en vis akkumulation af arsen i landjorden.

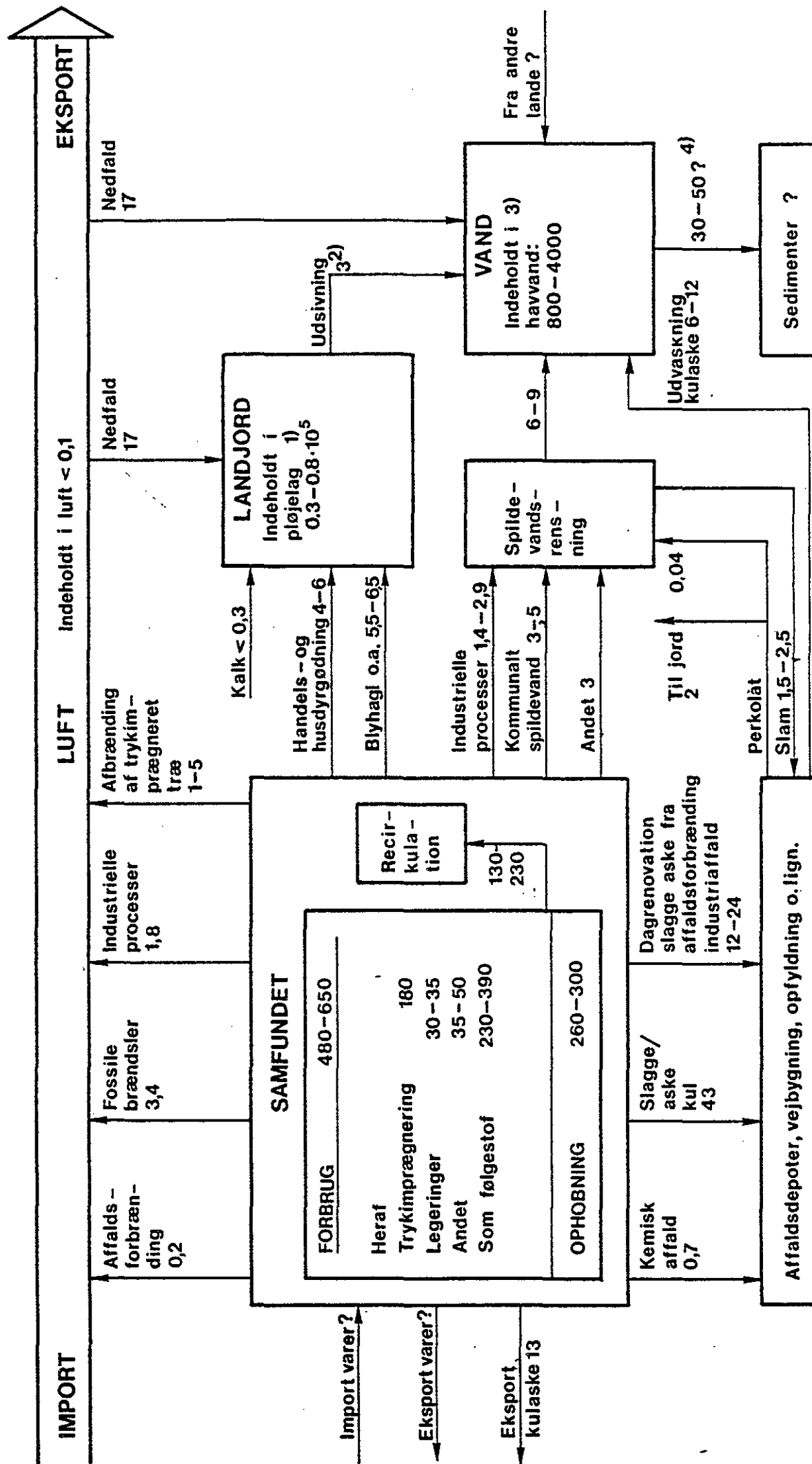
Den akkumulation er dog yderst beskeden i forhold til de ca. $0,3-0,8 \times 10^5$ tons arsen, der er tilstede alene i pløjelaget i landjorden.

De samlede tilførsler af arsen til de indre danske farvande udgør omkring 32-41 tons pr. år incl. udvaskning fra askeslemmebassiner. Hertil kommer tilførsler fra de øvrige lande, der grænser op til disse farvande. Størsteparten af disse tilførsler vil formodentlig sedimentere. Det totale indhold af arsen i sedimenter i de indre danske farvande kendes ikke, men er sandsynligvis væsentligt større end de 800-4.000 tons arsen, der formodentlig er indeholdt i havvand.

Det skal understreges, at denne balance er behæftet med meget betydelig usikkerhed, især hvad angår tilstedeværende arsenmængder og arsenstrømme i omgivelserne. Manglende overensstemmelse mellem de angivne arsenstrømme beror på usikkerheder ved opgørelsen samt afrundingsunøjagtigheder.

Fig 2.3 ARSEN BALANCE FOR DANMARK

ca 1982 (Alle tal i tons el. tons/år)



- Noter:
- 1) Samlet vægt af pløjelag ca $13 \cdot 10^{10}$ tons. Arsen indhold 2-6 mg/kg (iffr afs 2.3.2). Meget usikker størrelse
 - 2) Dansk landareal ca 4,3 mio. ha. Udsivning 0,6 g/ha (iffr. afs. 2.3.2). Meget usikker størrelse
 - 3) Volumen af indre danske farvande ca 800 km³. Arsenindhold 1-5 mg/m³. Meget usikker størrelse
 - 4) Groft skøn til illustration af størrelsesorden.

3. CHROM

3.1 Produktion og anvendelse af chrom

3.1.1 Udvinding

Chrom er et metallisk grundstof (smp 1890°C), som forekommer i jordskorpen med en gennemsnitskoncentration af 100 mg/kg /2/.

Den vigtigste geologiske forekomst af chrom og den eneste som er genstand for udvinding er mineralet chromjernsten ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) /2/.

Chrom udvindes fra chromjernsten dels som ferrochrom (en legering primært bestående af jern og chrom (40-70%) og dels i en række andre forbindelser, der direkte danner udgangspunkt for chroms mangesidede anvendelser. Rent metallisk chrom fremstilles kun i beskedent omfang /96/.

3.1.2 Industriell anvendelse

Verdensproduktionen af chromjernsten i 1980 var ca. 10,9 mill. tons svarende til ca. 3 mio. tons rent chrom. Hovedproducenter er nævnt efter størrelse: Sydafrika, USSR og Albanien /91/.

Der foregår ingen udvinding hverken i Danmark eller på Grønland. De vigtigste anvendelsesområder for chrom er (jfr. appendix 1 samt /96, 97/) som følger:

Legeringer

Som legeringskomponent særligt i stål er chrom et betydningsfuldt element i vores hverdag. Anvendelsesområderne er vidtstrakte og følgende gennemgang af de vigtigste anvendelser kan derfor kun blive summarisk:

- rustfrit og varmebestandigt stål : Betegnelsen rustfrit stål er knyttet til stållegeringer med min. 12% chrom. Normal vil chrom indholdet i rustfrit stål være af størrelsen 14-27%, afhængig af anvendelsen, idet rustbestandigheden øges med chromindholdet. Almindelige rustbestandige chromstål anvendes bl.a. i biler, i kemisk industri og olieindustrien.
- Tilsætning af nikkel til chrom-stål/legeringer øger rustbestandigheden særligt i reducerede omgivelser. Nikkelindholdet er almindeligvis af størrelsen 8-12%.
Vedr. anvendelse, jfr. nikkel.
- andre stållegeringer : Omfatter primært konstruktionsstål af forskellige typer til anvendelse dels som maskindele, dels til større konstruktioner, såsom skibe, broer m.m. Indholdet af chrom er normalt af størrelsen 0,5 - 1%. Omfatter endvidere værktøjsstål, som er betegnelsen for stål, der anvendes til værktøj, der udsættes for store belastninger. Indholdet af chrom er almindeligvis af størrelsen 4-6%, men kan variere inden for 0,2 - 12%.
- Endvidere vil støbejern og stål, der er baseret på skrot, indeholde chrom i en mængde af 0,1-0,2%.
- andre legeringer : I høj temperatur-legeringer på nikkel- eller cobaltbasis kan chrom indgå i en mængde af 15-30%.

Overfladebehandling

Chrom er meget modstandsdygtigt over for korrosion og er i stand til at bevare en skinnende blank overflade, fordi det i luft umiddelbart dækkes af en tynd usynlig hinde af chromoxid. Bl.a. af disse årsager er chrom meget anvendt til overfladebehandling af andre metaller, legeringer og plast. Chrom påføres ikke direkte på den overflade, der skal behandles, men oftest oven på et lag nikkel. Behandlingen foregår ofte ved elektrolyse og selve processen betegnes i Danmark som forchromning.

Der skelnes mellem dekorativ forchromning og hård forchromning. Dekorativ forchromning har en tykkelse af 0,2 - 0,5 μm og anvendes på bl.a. automobildele, sanitets- og køkkenudstyr af såvel metaller, legeringer som plast.

Hård forchromning har en tykkelse af fra 1 til mere end 300 μm og anvendes oven på stål til bl.a. stempelringe i forbrændingsmotorer og andre anvendelser, hvor stor modstandsdygtighed over for korrosion og slidtage er påkrævet.

Ildfaste materialer

Ildfaste materialer herunder ildfaste mursten og formsand til støberier, kan indeholde chrom i form af Cr_2O_3 . Indholdet af Cr_2O_3 i disse materialer er almindeligvis af størrelsen 12-18%.

Farvestoffer

Som chromatforbindelser med bly og zink og som chromoxider anvendes chrom i betydeligt omfang som farvestoffer.

Chromatforbindelser med bly spænder over gule, orange og røde kulører og ved blanding med andre pigmenter kan bl.a. grønne kulører opnås. Anvendelsesområderne for disse pigmenter omfatter bl.a. plast og autolak.

Chromatforbindelser med zink er normalt gule og indgår i malinger til korrosionsbeskyttelse af jern og stål og letmetaller bl.a. i automobilkarosserier.

Chromoxider er grønne og anvendes primært til keramik og glas.

Chrom anvendes endvidere i visse kompleksfarvestoffer til tekstiler af såvel kunststof som uld.

Lædergarving

Chrom (III)'s evne til at indgå stabile komplekser med bl.a. proteinstoffer udnyttes indenfor læderindustrien, hvor chrom i form af normalt chromsulfat anvendes til garvning af rå huder. Ca. 80-90% af alt garvet læder vil være chromgarvet.

Træbeskyttelse

I form af chromtrioxid og natriumdichromat kombineret med arsen- og kobberforbindelser anvendes chrom til trykimprægning af træ. Chrom har i sig selv en vis beskyttende virkning, men har endvidere betydning i kraft af dets evne til at danne tungtopløselige forbindelser og dermed imødegå udvaskning af andre stoffer, bl.a. arsenater, som beskytter træet mod svampe og insektangreb.

Andre anvendelser

Chrom anvendes i øvrigt til en række andre formål, som hver for sig må formodes at være mængdemæssigt mindre vigtige.

Således indgår chrom i katalysatorer bl.a. til methanolfremstilling samt i magnetbånd til båndoptagere. Chrom anvendes endvidere i boremudder til olie- og naturgasboringer samt til laboratoriebrug primært som iltningsmiddel ved vandanalyser. Herudover finder chrom i form af chromsvovlsyre anvendelse til affedtning af metaller samt passivering efter phosphatering, mens chromater bl.a. anvendes til grafiske formål og bejdsning af metaller.

3.1.3 Chrom som følgestof

Chrom er naturligt til stede i fossile brændstoffer, såsom kul og olie. Indholdet af chrom heri vil variere med oprindelsen af disse brændstoffer. Kul anvendt i Danmark vil formodentlig typisk indeholde ca. 20 mg/kg chrom, mens det typiske indhold i gasolie og brændselolie vil være af størrelsen 0,02 mg/kg, henholdsvis 0,05 mg/kg.

Chrom vil endvidere være naturligt til stede i forskellige mineraler, fosfater o.l., som anvendes ved fremstilling af foderstoffer til husdyr samt handelsgødning. En del af chromindholdet i handelsgødning beror dog formodentlig på afsmitning fra produktionsudstyr (rustfrit stål).

Chrom vil endvidere være til stede i små mængder i de fleste jordarter bl.a. i kridt og ler, som indgår i cementproduktion. I færdigcement vil en del af dette chrom kunne genfindes som vandopløselige chromater, som kan medføre chromallergi. I dansk fremstillet cement er indholdet af vandopløselige chromater i dag tilstrækkelig lavt til, at der ikke er arbejdsmiljømæssige problemer forbundet hermed. I importeret cement kan stadig forekomme uacceptable koncentrationer af vandopløseligt chromat.

3.1.4 Forbrug af chrom i Danmark og udviklingstendenser

Den foreliggende viden om forbrug af chrom i Danmark er angivet i tabel 3.1. Denne opgørelse må alene betragtes som et groft skøn for størrelsesordenen af forbruget af chrom til forskellige formål i Danmark. Baggrunden for denne opgørelse er angivet i appendix 1. Opgørelsen omfatter ikke forbrug af danske råstoffer herunder kridt, ler o.l.

Tabel 3.1 Forbrug af chrom i Danmark ca. 1982

Anvendelse	Mængde ton/år	% ³⁾
<u>Industriel anvendelse</u>		
Legering incl. jern og stål	4-8000	71
Lædergarvning	175	2
Trykimprægning	140	2
Ildfaste materialer	500	6
Farvestoffer til maling ²⁾ lak, glas, plast	110-180	1
Galvanisering	200-800	6
Andet, bl.a. katalysatorer	300-1200	9
<u>Som følgestof</u>		
i olie	0,3	< 1
i kul	200	2
i handelsgødning	50-80	< 1
i foderstoffer	10-20	< 1
I alt ca.	6000-11000 ¹⁾	100

Note: 1) Hertil kommer et vist forbrug af chrom med skrotbaseret jern og stål. Størrelsen af dette forbrug er ikke nærmere kendt.

2) Omfatter ikke forbrug af chrom til tekstilfarvning.

3) Svarer til middelværdierne af de angivne forbrug til forskellige formål.

Af væsentlige udviklingstendenser kan peges på et øget kulforbrug. Dette vil dog ikke medføre væsentlige afvigelser fra det i tabel 3.1 angivne forbrugsmønster.

3.2 Udslip af chrom til omgivelserne i Danmark

3.2.1 Ved industriel produktion

Ved støbeprocesser, herunder såvel smeltning af jernskrot som fremstilling af rustfrit og andre chromholdige stål, vil foregå udslip af chrom (formodentlig chromoxider) til luft og vand. Disse udslip må påregnes at variere betydeligt fra virksomhed til virksomhed afhængigt af de lokale rensningsforanstaltninger. Større støberier vil som hovedregel være udstyret med posefilter som røggasrensningsudstyr.

Ved lædergarvning vil foregå et ikke uvæsentligt udslip af chrom (III) til vand. Dette udslip vil variere betydeligt fra garveri til garveri, afhængigt af de lokale rensningsforanstaltninger. Størsteparten af udslippet vil dog blive opsamlet ved den kommunale spildevandsrensning.

Trykimprægning af træ medfører et mindre tab af chrom (VI) til jord (jfr. afsnit 2.2.1).

Fra galvaniseringsanstalter foregår et ikke uvæsentligt udslip af chrom til vand. Idet dette udslip i høj grad stammer fra de formodentlig 10-15% af danske galvaniseringsanstalter (målt efter råvareforbrug), som endnu ikke har etableret separat spildevandsrensning, vil udslippet i høj grad bestå af chrom (VI) forbindelser.

Endelig sker et mindre udslip af chrom til vand i forbindelse med fremstilling af fosfatholdig handelsgødning.

3.2.2 Ved anvendelse af chromholdige produkter

Der må påregnes et betydeligt udslip af metallisk chrom til vand og jord på grund af afskalling og slid af forchromede (galvaniserede) overflader. Størrelsen af dette udslip er behæftet med betydelig usikkerhed og er her groft anslået på basis af, at i middel forventes 25-50% af en forchromet genstands overflade at være fjernet, før genstanden kasseres.

Chrom anvendt i maling og lak, vil i et vist omfang spredes til vand og jord, dels som tab fra påføringsprocesser, dels som afskallet eller afrenset maling ved skibsværfter, byggepladser, skrotplader o.l.

Chrom indeholdt i foderstoffer, må i form af husdyrgødning påregnes spredt på landbrugsarealer i lighed med chrom, indeholdt i fosfatholdig handelsgødning. Endelig kan der fra trykimprægneret træ forventes udvasket mindre chrommængder (jfr. afsnit 2.2.2).

3.2.3 Ved energiproduktion

Ved afbrænding af kul og olie sker en vis emission af chrom til luft. Emissionen ved afbrænding af kul er stærkt afhængig af effektiviteten af det anvendte røgrensningsudstyr (elektrofilter, multicykloner, andet) ved de enkelte anlæg.

3.2.4 Ved affaldsbortskaffelse

Indholdet af chrom i dagrenovation o. l. affald, der føres til forbrændingsanlæg, er kun dårligt bestemt, men formodentlig af størrelsen 20-100 mg/kg (vådvægt). En mindre del af dette indhold vil blive emitteret til luft, mens resten i form af slagge og aske primært havner på lossepladser.

Slagge og aske fra kulafbrænding indeholder betydelige krommængder. Disse affaldsprodukter genudnyttes i væsentligt omfang ved cementfremstilling, vejbygning og opfyldningsarbejder. Ved fremstilling af cement ud fra flyveaske vil ske et udslip af chrom til luft, mens der fra flyveaske anvendt til vejbygning, opfyldningsarbejder m.m. vil foregå en udvaskning af chrom til jord og vand. På nær fra askeslemmedamme ved kraftværker vil denne udvaskning generelt være beskeden.

Kommunalt spildevand uden væsentlig industribelastning indeholder 25-40 mg chrom pr. m^3 (forudsat moderat til ringe infiltration og opblanding), formentlig beroende på affald fra husholdninger, fæcalier, malingrester, metallisk chrom fra galvaniserede over-

flader samt nedfald fra luft. Ved rensning af dette opsamles en del af chromindholdet i spildevandsslam. Dette chrom må som hovedregel forventes deponeret på losseplads.

Ved Kommunekemi deponeres og behandles chromholdigt affald bl.a. i form af slam fra galvaniseringsanstalter og trykimprægneringsvirksomheder samt malingsaffald og smøreolie med rester fra metalbearbejdning.

Ved støberivirksomheder opstår chromholdigt affald i form af slagge og røgstøv samt ildfaste materialer, der ofte deponeres relativt tæt på virksomhederne og ikke altid under kontrollerede forhold.

Herudover må en del chromholdigt affald i form af affald fra metalbearbejdningsvirksomheder, malingrester, trykimprægneret træ og aske fra afbrænding heraf påregnes tilført losseplads.

En betydelige mængde chromholdigt affald fra galvaniseringsvirksomheder, herunder brugt chrombade, opbevares formodentlig for tiden på virksomhederne eller bortkastes på anden måde end ved levering til Kommunekemi.

3.2.5 Udslip af chrom til omgivelserne i Danmark og udviklingstendenser

Den foreliggende viden om udslip til omgivelserne og deponering af chrom i Danmark er angivet i tabel 3.2. Denne opgørelse må alene betragtes som et groft skøn over størrelsesordenen af udslip og deponering fra forskellige kilder i Danmark. Grundlaget for denne opgørelse er angivet i appendix 1.

Udslip af chrom til omgivelserne ved bortskaffelse af trykimprægneret træ vil formentlig vokse stærkt inden for de kommende 10-50 år (jfr. afsnit 2.2.6).

Udslip af chrom til vand fra garverier og galvaniseringsanstalter vil formodentlig aftage på grund af forbedrede rensningsforanstaltninger.

På trods af øgning i kulforbrug vil udslip af chrom til luft fra kulafbrænding mindskes fremover, forudsat at ældre kulkraftværker afløses af nye i overensstemmelse med den hidtidige planlægning. Til gengæld må på lang sigt (100-1000 år) forventes et væsentligt udslip af chrom til jord og vand p.g.a. udvaskning af chrom indeholdt i flyveaske, der er anvendt til vejbygning, dæmninger, opfyldning m.m.

Tabel 3.2 - Udslip af chrom til omgivelserne i Danmark

Kilde	Til luft t/år	Til vand t/år	Til jord t/år	Deponering o.lign. t/år
<u>Ved industriel produktion</u>				
Støbeprocesser ¹⁾	0,3-0,9	6		30
Smeltning af jern- skrot	0,01-0,07	6-12 ²⁾		
Bearbejdning af legeringer				25-250 ³⁾
Lædergarvning		10		
Produktion af chromsulfat	< 0,1			
Trykimprægnering			2-4 ⁴⁾	
Galvanisering		10-20		60-120
Fremstilling af handelsgødning		0,2		
Cementfremstilling	0,9 ⁹⁾			
<u>Ved anvendelse af produkter</u>				
Trykimprægneret træ		1,5 ⁵⁾		
Foderstoffer			10-20	
Afskalling og slid af galvaniserede emner		13-100	13-100	25-200
Handelsgødning			50-80	
Maling ⁷⁾		5-010	10-20	40
<u>Ved energiproduktion</u>				
Afbrænding af olie	0,3			
Afbrænding af kul ¹⁵⁾	48)			110
<u>Ved affaldsbort- skaffelse</u>				
Udvaskning fra askeslemmedamme ¹⁶⁾ m.m.		1,3-2,6		-(1,3-2,6)
Trykimprægneret affaldstræ ¹⁰⁾				4-10
Ildfaste materialer				500
Kommunalt spildevand		25-40		
Spildevandsslam ¹¹⁾		-(35-95)		35-95
Bortskaffelse af dagrenovation o.l	2,2 ¹⁴⁾	0,2 ¹²⁾	8 ¹³⁾	30-150
Kommunekemi	0,03			22
I alt ca.	8-9	40-110	90-230	90-1500

3.3 Forekomst, transport og skadevirkninger af chrom i omgivelserne

3.3.1 Forekomst i luft og deposition

Omkring 70% af målingerne ved de to danske EMEP-målestationer var i 1981 over detektionsgrænsen for chrom på $0,1 \text{ ng/m}^3$. Den aritmetiske middelværdi for disse målinger var ved Keldsnor $2,7 \text{ ng/m}^3$ og ved Tange $2,0 \text{ ng/m}^3$ /41/. Ud fra disse målinger skønnes det, at middelkoncentrationen for chrom i baggrundsområder i Danmark er omkring 2 ng/m^3 .

Det landsdækkende måleprogram (LMP) gav for 7 byer et middel på $1,5 \text{ ng/m}^3$ i 1981. En enkelt station i Gladsaxe viste noget højere værdier ($5,0 \text{ ng/m}^3$ i 1981 og $2,0 \text{ ng/m}^3$ i 1982). Målingerne af metaller på partikler er afhængig af, hvilke partikelfraktioner, der opsamles, da de fleste metaller koncentrerer på de små partikler. Gladsaxestationen opsamler mindre partikler i forhold til de øvrige LMP-stationer /42/.

Undersøgelser på en baggrundsstation i Sydsverige (Sjöängen) viste, at 70% af chromindholdet i luft fandtes på partikler mindre end $1 \mu\text{m}$ /56/.

Der foreligger kun få spredte målinger af våddepositionen af chrom i Danmark /57, 58, 59/. På baggrund heraf kan våddepositionen skønnes at ligge på $0,6 \text{ mg/m}^2/\text{år}$.

Chromindholdet i mosser i baggrundsområder i Danmark ligger på $1-4 \mu\text{g/g}$ /44/. Ud fra dette kan våddepositionen af chrom estimeres til $0,5 \text{ mg/m}^2/\text{år}$.

Tørdepositionen af chrom skønnes til $0,1-0,2 \text{ mg/m}^2/\text{år}$, og totaldepositionen (våd + tør) skønnes til $0,7 \text{ mg/m}^2/\text{år}$.

Luftkvalitetsberegninger for Herning viser, at forhøjelsen af depositionen i byer fra energiproduktionen i dag er ubetydelig. Ved en overgang til at anvende kul i stedet for olie i mellemstore fyringsanlæg vil depositionen i og omkring byen øges med op mod halvdelen af baggrundsbidraget /45/.

I Frederiksværk var nedfaldet af chrom (1982) omkring $10 \text{ mg/m}^2/\text{år}$ umiddelbart op til Stålvalseværket og faldt eksponentielt af til $4 \text{ mg/m}^2/\text{år}$ på 1 km 's afstand. På ca. 10 km 's afstand er nedfaldet af samme størrelse som baggrundsnefaldet /59/.

3.3.2 Jord

3.3.2.1 Forekomst i jord

Chrom findes hovedsagelig som chrom (III) i jord. Under tilstedeværelse af organisk stof reduceres chrom (VI) spontant i jorden til chrom (III) /60/. Reduktionshastigheden øges med faldende pH. Chrom bindes relativt kraftigt til jorden, og udvaskningen afhænger kun lidt af pH /61/. Chrom er det tungmetal, der stærkest er korreleret med lerfraktionen i jorden /62/. Det forklares ved, at chrom (III)-ionen passer ind i krystalstrukturen på lerminerallerne, og på grund af sin lille ionradius bindes kraftigt til disse.

På en nedlagt træimprægneringsplads i Københavns omegn fandtes chromkoncentrationer på op til 1000 gange de koncentrationer, der er i markjord. På dette stærkt belastede område kunne et forhøjet chromniveau spores ned til 70 cm dybde, men forureningen var begrænset til de øverste 3 cm i områder, hvor niveauet var op til 100 gange indholdet i markjord. Det blev vurderet, at chrom ikke udgjorde nogen risiko for grundvand, da det blev bundet til de øverste jordlag /49/.

For 44 danske landbrugsjorder indsamlet sidst i 1965'erne var indholdet af syreekstraherbart chrom mellem 1,6 og 23 mg/kg jord med et gennemsnit på 11 mg/kg jord (tørstof). I prøver indsamlet på

inddæmmede områder var chromindholdet op til 60 mg/kg jord. Chromindholdet viste en god korrelation til jordprøvernes ler + siltindhold /63/. Halvdelen af de undersøgte jorde lå i Vestjylland. Opdeles materialet, bliver gennemsnittet for Vestjylland 6,7 mg/kg jord og for den øvrige del af landet 16,2 mg/kg jord /64/. Chromindholdet i landbrugsjorde stiger med dybden og er fordoblet i 75-100 cms dybde i forhold til pløjelaget (0-25 cm) /65/.

Afstrømningen af chrom fra landbrugsområder er dårligt bestemt. Ved lysimeterforsøg på en let lerjord var koncentrationen under detektionsgrænsen på 5 µg/l /66/. Undersøgelser af chromkoncentration i jordvandet og grundvandet i en sandet nåleskovsjord gav en værdi omkring 1 µg/l /67/. Med en gennemsnitlig årlig afstrømning på 300 mm betyder det, at afstrømningen af chrom fra landbrugsområder er < 15 g/ha på lerjorder, og omkring 3 g/ha på sandjord. P.g.a. chroms kraftige binding til lerpartikler må forventes at afstrømningen fra lerjorde reelt er mindre end afstrømningen fra sandjorder. Det skønnes, at bortførelsen med afgrøder af chrom er på omkring 5 g/ha/år på landbrugsjorder.

Med foderstoffer og handelsgødning tilføres danske landbrugsarealer (ca. 3 mio.ha) hhv. 3-7 og 17-27 g chrom/ha/år (jfr. tabel 3.2). Chromindholdet i jordbrugskalk er dårligt bestemt. I Sverige angives et indhold mellem 6 og 23 mg/kg /68/, mens to danske målinger ligger omkring 5 mg/kg. Dette betyder, at der med et årligt forbrug på 0,5 tons kalk pr. ha tilføres 3 g chrom/ha/år. Samlet giver landbrugsaktiviteten en tilførsel på 23-37 g/ha/år.

Den samlede tilførsel af chrom til landbrugsarealer skønnes at ligge på 30-45 g/ha/år. Antages, at chrom, der bortføres med afgrøderne tilbageføres med staldgødningen, er nettotilførslen af chrom til danske landbrugsarealer 25-40 g/ha/år, svarende til en forøgelse på 0,008 - 0,013 mg/kg jord pr. år i pløjelaget.

Tilførelsen af metallisk chrom til jorden fra afskalling af og slid af galvaniserede emner vil formodentlig på langt sigt blive iltet til chrom (III).

3.3.2.2 Effekter i terrestriske systemer

Da chrom (III)-forbindelser er ekstremt uopløselige og kun i ringe grad optages af organismer, bliver de betragtet som uden biologiske effekter. Modsat repræsenterer chrom (VI)-forbindelser en potentiel miljørisiko.

Forløbige undersøgelsesresultater, der pegede på, at chrom (III) i jord kunne omdannes til chrom (VI) under tilstedeværelse af MnO_2 , skyldtes formodentlig en initialeffekt ved opstart af forsøgene. I løbet af kort tid kunne effekten ikke længere spores i forsøgsopstillingen /89/.

Tilsætning af omkring 500 mg/kg jord chrom (III) gav ikke nogen ændring på fosfataseaktiviteten i jord, mens 500 mg/kg jord chrom (VI) gav en reduktion på 10%. Reduktionen af fosfataseaktiviteten mindskes med øget lerindhold /69/. (Fosfataseaktiviteten er et mål for jordens biologiske evne til at omdanne organisk fosfor til uorganisk og plantetilgængeligt fosfor).

En undersøgelse af chrom optaget i græsvegetation omkring en punktkilde for chrom (VI) viste, at 1% af depositionen blev optaget gennem bladene, mens 5% af det på jorden deponerede chrom (VI) var plantetilgængeligt ved rodoptag. Størstedelen (94%) var utilgængeligt for planterne. I alt blev 2% af det tilførte chrom (VI) optaget i planterne. Disse resultater tyder på, at chromafsætningen ikke er noget alvorligt problem i terrestriske økosystemer /70/.

Samtidig med, at chrom i jorden er meget lidt plantetilgængeligt, bliver det også tilbageholdt i rødderne /71/.

Ved et 3-årigt forsøg på en let sandjord med et chromindhold på 3,8 mg/kg jord (tørvægt) fandtes et chromindhold på mellem 0,1 og 1,8 mg/kg tørstof for 20 afgrøder. Kun rødkløver og salat havde et indhold over 1 mg/kg tørstof. Den geometriske middelkoncentration

var på 0,45 mg/kg jord /72/. Chromindholdet er generelt højest i bladafgrøder, hvilket tyder på, at chrom hovedsageligt optages fra luften.

Plantetoksiske niveauer for chrom (III) i jord ligger i området 100-500 mg/kg jord (geometrisk middel 250 mg/kg). For chrom (VI) ligger det plantetoksiske niveau i området 2-110 mg/kg jord (geometriske middel: 15 mg/kg jord) /86/. Planteskader af chrom i jord i Danmark kan kun forventes på arealer, hvor der har ligget galvaniseringsanstalter, træimprægneringsvirksomheder, garverier o. l. virksomheder, hvor chrom kan være tilført jorden.

Chrom er et essentielt mikronæringsstof for dyr /50/. Der foreligger imidlertid ikke oplysninger om forekomsten af chrom i vildtlivende dyr og husdyr i Danmark.

3.3.3 Vand

3.3.3.1 Transport og forekomst

Fig. 3.1 viser de vigtigste tilstandsformer og spredningsveje for chrom i det akvatiske miljø.

I vand findes chrom både i opløst form (næsten udelukkende kompleksbundet) og bundet til partikler eller kolloider (f.eks. ler, plankton, dødt organisk materiale, jernoxider og manganoxider). Der er fundet både chrom (III) og chrom (VI), der med hensyn til mobilitet, biotilgængelighed og toksicitet er væsentligt forskellige. Således er chrom (VI) generelt langt mere bioakkumulerbart og giftigt end chrom (III).

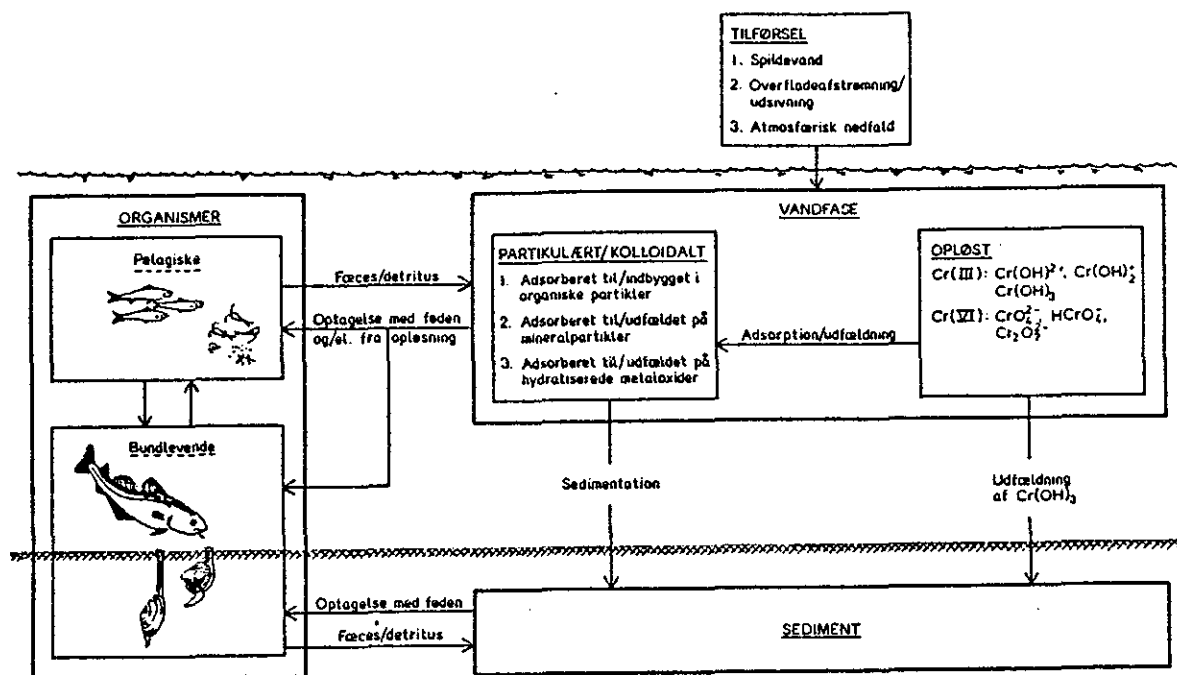


Fig. 3.1 - Chrom tilstandsformer og spredning i det akvatiske miljø.

Byspildevand indeholder næsten udelukkende chrom (III). I byspildevand findes et højt indhold af organisk materiale, der medfører, at vandet bliver iltfattigt. Under sådanne forhold reduceres eventuelt forekommende chrom (VI) forholdsvis let til chrom (III). Da chrom (III) danner stabile, tungtopløselige chromhydroxidkomplekser, der let absorberes til partikulært materiale, vil det hurtigt udfældes eller sedimentere med partiklerne i sedimentationsområder (op til 90% af totalmængden af chrom (III) kan være bundet til partikulært materiale). Den sedimenterede chrom (III) er sandsynligvis hårdt bundet i sedimentet og vil ikke spredes yderligere.

Chrom (VI) optræder fortrinsvis i forbindelse med chromemitterende industri, (især galvaniske virksomheder) hvor spildevandet har et lavt indhold af organisk materiale. Chrom (VI) er letopløseligt og har ringe tilbøjelighed til at bindes til partikulært materiale. Det er derfor betydeligt mere mobilt i det akvatiske miljø sammenlignet med chrom (III). Industrielle udledninger af chrom (VI) foregår kun i forholdsvis ringe omfang i Danmark, og spildevand af denne type ledes som hovedregel til kommunale rensningsanlæg. Langt størstedelen af den mængde chrom, der udledes, vil således

næsten udelukkende berige bunden i begrænsede områder omkring spildevandsudløb, hvor sedimentationsbetingelserne er gode, /2/, /28/, /29/ og /39/.

Der foreligger en del undersøgelser af chromniveauer i danske sedimenter /19/, /36/. Fig. 3.2 viser koncentrationer af chrom i overfladesedimenter i kystnære områder. Væsentligt forhøjede niveauer (50-600 mg/kg tørstof) er fundet i nærheden af byer med store udledninger, og hvor sedimentationsbetingelserne er gode. I Fåborg fjord, der er det højst belastede område, er det målt op til 3000 mg pr. kg tørstof. I søsedimenter er der fundet koncentrationer mellem 10 - 126 mg/kg tørstof (se tabel 1, appendix 2). Med undtagelse af Fåborg fjord tyder disse målinger ikke på en speciel høj chrombelastning af danske sedimenter sammenlignet med andre områder i de industrialiserede lande.

Chrom indgår i fødekæderne, men der er ikke i litteraturen rapporteret om alvorlig bioakkumulation af chrom i marine eller ferskvandsorganismer. Forurenede sediment i nærheden af udledningsområder kan dog give anledning til let forhøjede niveauer i bundinvertebrater og bundfisk.

Flere feltundersøgelser viser, at chrom ikke opkoncentreres gennem fødekæderne. De laveste koncentrationer findes således i fisk, /2/, /3/.

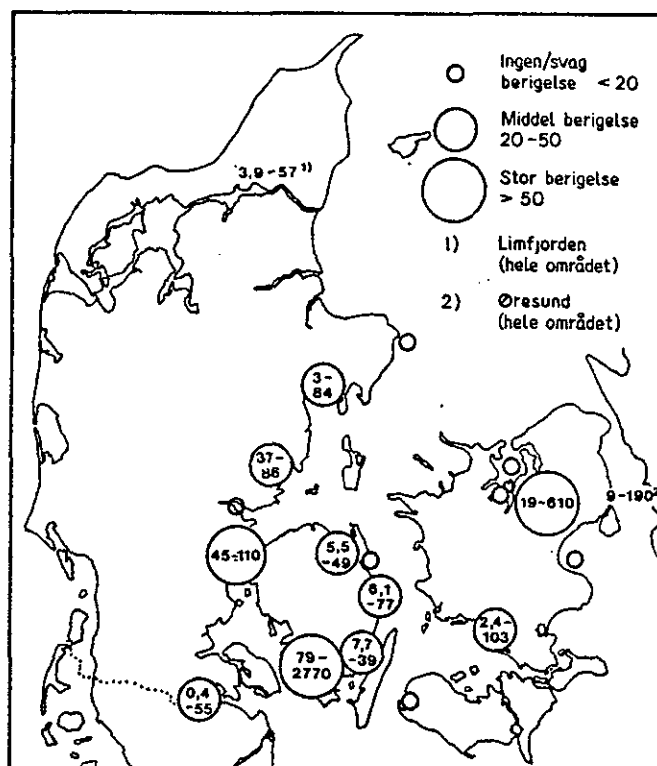


Fig. 3.2 - Koncentrationen af chrom i overfladesedimenter i kystnære farvande (1970-78) (mg/kg tørstof). Grupperingen er foretaget på basis af middelkoncentrationen i de enkelte områder. Tallene i cirklen angiver koncentrationsinterval. Den angivne variation beror som hovedregel på afstand til kilden.

Der foreligger målinger af chrom i ferskvandsplanter, saltvandsalger, blåmuslinger og fisk /18/, /25/, /34/, /36/, /38/ (tabel 4, appendix 2). For blåmuslingers vedkommende er langt de fleste værdier lave (mellem 0,1 og 1 mg/kg tørstof), men ved Ålborg og på en enkelt lokalitet i Kalundborg fjord er værdierne forhøjede (henholdsvis 3,7 og 7 mg/kg tørstof). Der er fundet middelkoncentrationer mellem 0,55 - 0,69 mg/kg tørstof i musklerne og 0,22 - 0,41 mg/kg tørstof i leveren i fisk fra Lillebælt. Disse målinger tyder ikke på nogen væsentlig generel forurening med chrom i danske farvande. Det skal dog understreges, at konklusionen er baseret på relativt få data.

3.3.3.2 Skadevirkninger og toksiske niveauer

Chrom (VI) er generelt mere giftigt end chrom (III) /2/.

Toksiciteten af både chrom (III) og chrom (VI) er afhængig af vandets pH, hårdhed og salinitet. Generelt gælder, at giftigheden øges ved faldende salinitet, pH og hårdhed. Aftagende hårdhedsgrad har langt større indvirkning på giftigheden af chrom (III) end af chrom (VI). I blødt vand kan chrom (III) således være langt mere giftig end chrom (VI) /2/.

På fig. 3.3 sammenholdes toksiske niveauer af chrom med aktuelt målte koncentrationer i havvand og ferskvand. Der foreligger ikke målinger fra danske vandområder.

I ferskvand findes sædvanligvis chromkoncentrationer mellem 0,1 og 1 µg/l. I forurenede vand er der imidlertid rapporteret værdier på op til 400 µg/l. I havvand er koncentrationerne lavere. Her finder man typisk værdier mellem 0,04 og 0,5 µg/l. I mere belastede marine områder er der målt op til 1 µg/l /2/, /6/.

I havvand hæmmes æglægningen hos børsteorme ved 13 µg chrom (VI)/l. Akut død optræder ved koncentrationer på 2000-7000 µg chrom (VI)/l hos de mest følsomme organismer (børsteorme, muslingelarver og vandlopper).

Sammenholdes dette med de koncentrationer, der er målt i havvand, er det ikke sandsynligt, at chrom påvirker marine organismer direkte (se fig. 3.3). Dog kan synergistiske og additive effekter med andre metaller (f.eks. nikkel) ikke udelukkes /2/.

Forholdene er anderledes i ferskvand. Allerede ved koncentrationer på 20-70 µg chrom (VI)/l dør dafnier og gammarider, og ved 30 µg/l og 50 µg/l hæmmes væksten af henholdsvis alger og regnbueørred i blødt vand. Med hensyn til chrom (III) er der konstateret subletale effekter på dafnier ved en koncentration på 50 µg/l. Det kan

således ikke udelukkes, at chrom kan forårsage skader på flora og fauna i ferskvand, specielt i blødt vand og i vand med lav pH (se fig. 3.3).

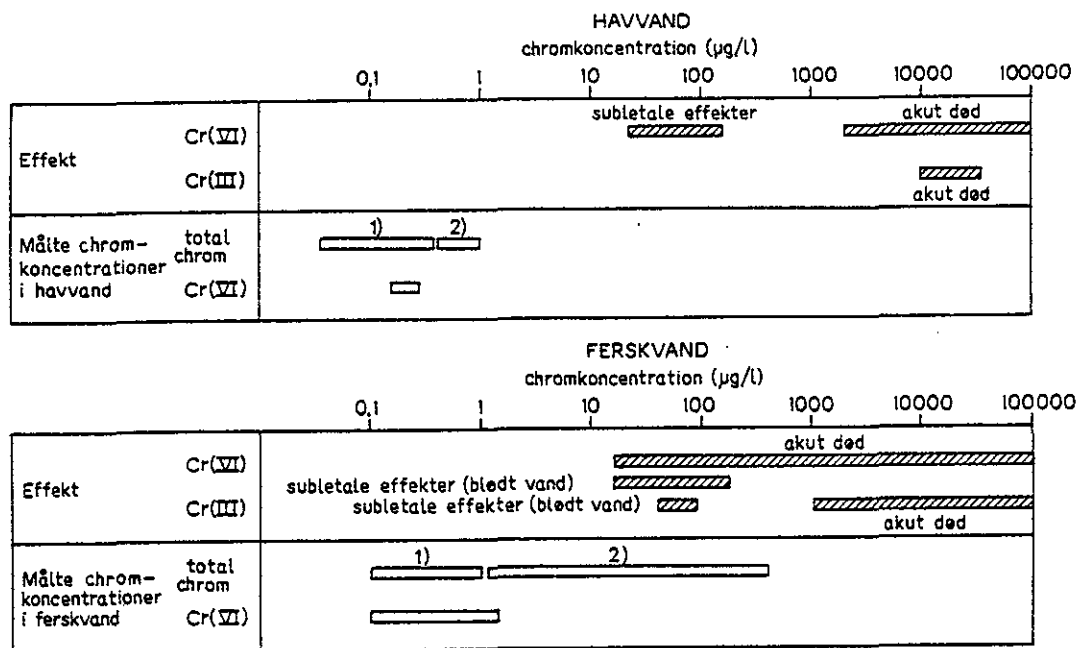


Fig. 3.3 - Koncentrationer af chrom (VI) og chrom (III), hvor subletale (= ikke akut dødelige) effekter og akut død optræder hos ferskvands- og marine organismer sammenholdt med aktuelt målte koncentrationer i havvand og ferskvand. (Der foreligger ikke målinger for danske vandområder). 1 = hyppigst fundne konc. niveauer 2 = højst målte koncentrationer.

Toksicitets- og koncentrationsdata er fra /2/, /6/, /7/ og /22/ og omfatter følgende organismer opstillet efter følsomhed.

Chrom (VI) i havvand : a. akut dødelighed (LC₅₀): børsteorme (2000-6000 µg/l), ~ muslingeembryoner (4000-5000 µg/l), ~ vandlopper (copepoder 7000 µg/l), ~ alger (5000 µg/l), > fisk (12000-91000 µg/l), > rejer (81000-147000 µg/).

- b. subletale effekter (livscyklustest):
 børsteorme (12,5 µg/l) > rejer (88-198 µg/l).

Chrom (III) i havvand : a. akut dødelighed (LC₅₀): østers (10300 µg/l) ~ børsteorme (12500 µg/l) > krabbelarver (56000 µg/l).

Chrom (VI) i ferskvand: a. akut dødelighed (LC₅₀) dafnier (20-80 µg/l) ~ gammarus (70-3200 µg/l) > kiselalger (200-500 µg/l) > vandlopper (copepoder) (10000 µg/l) ~ myggelarver (11000-60000 µg/l) > fisk (30000-120000 µg/l).

- b. subletale effekter i blødt vand
 (væksthæmning, effekter på æg, embryoner og larver): alger (30-320 µg/l) > regnbueørred (51-105 µg/l).

Chrom (III) i ferskvand: a. akut dødelighed (LC₅₀) - varierende hårdhed. Organismerne er derfor ikke opstillet efter følsomhed: dafnier, gammarus, Ephemerella, Hydropsycke, guldfisk (2000-72000 µg/l).

- b. subletale effekter (blødt vand) livscyklustests, dafnier (47-93 µg/l).

3.3.4 Sammenfatning

De forekommende koncentrationer af chrom i omgivelserne under danske forhold er generelt lave. Dette udelukker ikke forekomsten af enkelte særligt belastede områder f.eks. i nærheden af chrommitterende industri, såsom støberier, garverier og trykimprægningsvirksomheder (jfr. afs. 3.2).

Chrom vil i omgivelserne optræde som chrom (III) eller chrom (IV).

I det terrestriske miljø vil alene chrom (VI) udgøre en risiko, da chrom (III) må vurderes som biologisk utilgængeligt. De aktuelle tilførsler af chrom (VI) til omgivelserne er imidlertid yderst beskedne og eventuelle skadevirkninger af chrom (VI) over for terrestriske organismer vil være begrænset til særligt belastede områder. Indhold af chrom i planter beror primært på optag fra luft.

I vand vil den overvejende del af chrom (III) sedimentere, mens chrom (VI) i betydeligt omfang reduceres til chrom (III). Sedimenteret chrom er hårdt bundet i sedimenter og vil kun give anledning til let forhøjede chromniveauer i bundorganismer.

Det er ikke sandsynligt, at marine organismer er påvirket af chrom under danske forhold. Ferskvandsorganismers tolerance over for chrom er imidlertid væsentlig lavere, og det kan ikke udelukkes, at chrom kan forårsage skader på flora og fauna i ferskvand, specielt i blødt vand med lav pH.

3.4 Chrombalance for Danmark

Den samlede chrombalance for Danmark er søgt illustreret i fig. 3.4.

Forbruget af chrom i Danmark er af størrelsen 6.000 - 11.000 tons/år excl. forbrug af chrom med skrotbaseret jern og stål. Af dette forbrug eller sideløbende hermed vil:

135 - 340 tons chrom pr. år blive spredt til omgivelserne,
d.v.s. luft, jord og vand.

900 - 1500 tons chrom pr. år blive deponeret på losseplads eller andre depoter, herunder anvendelse til vejbygning, opfyldning o. lign.

650 - 1250 tons chrom pr. år blive recirkuleret med jern- og stålskrot samt flyveaske til cement og betonfremstilling (jfr. appendix 1).

ca. 33 tons chrom pr. år blive eksporteret med kulaske.

4300 - 7900 tons chrom pr. år blive ophobet i samfundet (nettoophobning, d.v.s. stadig i brug til forskellige formål).

Der foregår en betydelig import/export af chrom til og fra Danmark med bl.a. jern og stål, chromholdige legeringer iøvrigt og fossile brændstoffer. Den samlede import/eksport er ikke kendt. Endvidere foregår en eksport af chromholdigt røgstøv og kemikalieaffald, som mængdemæssigt er betydningsløst og derfor ikke er angivet i fig. 3.2.

Indholdt af chrom i lufthavet over Danmark og indre danske farvande (Kattegat, Bælterne og Østersøen til Falsters sydspids) er af størrelsen 0,2 tons. Nedfaldet fra luft er af størrelsen 30 tons/år over såvel den danske landjord som de indre danske farvand. Da udslippet til luft fra Danmark er anslået til 8-9 tons/år er Danmark således nettoimportør af chrom via luft.

De samlede chromtilførsler til den danske landjord er af størrelsen 130 - 270 tons/år incl. jordbrugskalk, og perkolatudvaskning fra affaldsdepoter, mens fraførslen i form af udsivning kun anslås til ca. 20 tons/år. Der foregår således en akkumulation af chrom i landjorden.

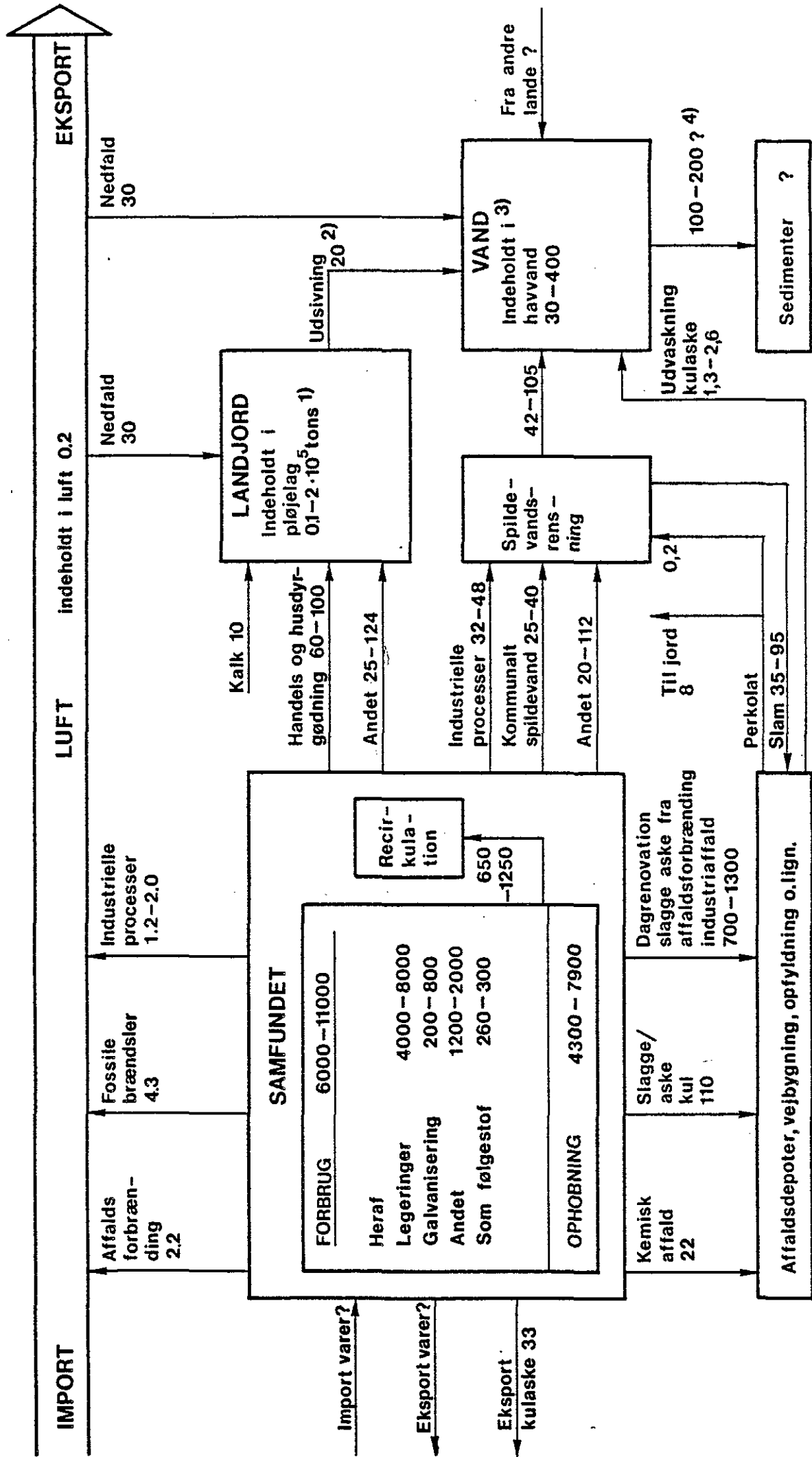
Denne akkumulation er dog yderst beskednen i forhold til de $0,1 - 2 \times 10^5$ tons chrom, der er til stede alene i pløjelaget.

De samlede tilførsler af chrom til de indre danske farvande udgør omkring 90-160 tons/år incl. udvaskning fra askeslemmebassiner. Hertil kommer tilførslen fra øvrige lande, der grænser op til disse farvande. Størsteparten af disse tilførsler vil formodentlig

sedimenter i kystnære områder. Det totale indhold af chrom i sedimenter er formodentligt betydeligt. En nærmere opgørelse er dog ikke mulig på det foreliggende grundlag.

Det skal understreges at denne balance er behæftet med meget betydelig usikkerhed, især hvad angår tilstedeværende chrommængder og chromstrømme i omgivelserne. Manglende overensstemmelse mellem de angivne chromstrømme beror på usikkerheder ved opgørelsen samt afrundingsunøjagtighed.

Fig 3.4 CHROM BALANCE FOR DANMARK ca 1982 (Alle tal i tons el. tons/år)



- Noter:
- 1) Samlet vægt af pløjelag ca 13·10¹⁰ tons. Chrom indhold 7-16 mg/kg (iffr afs 3.3.2)
 - 2) Dansk landareal ca 4.3 mio. ha. Udsvkning 5g/ha (iffr. afs. 3.3.2). Meget usikker størrelse
 - 3) Volumen af indre danske farvande ca 800 km³. Chromindhold 0.04-0.05 mg/m³ (iffr. afs. 3.3.2). Meget usikker størrelse
 - 4) Groft skøn til illustration af størrelsesorden

4. COBALT

4.1 Produktion og anvendelse af cobalt

4.1.1 Udvinding

Cobalt er et metallisk grundstof (smp. 1495°C), som forekommer i jordskorpen med en gennemsnitskoncentration af 25 mg/kg /98/.

Geologisk set forekommer cobalt som en mindre del af andre mineralforekomster, primært kobber, i form af fortrinsvis sulfider, oxider eller arsenider. Vigtige mineraler er sphaerocobalite (CoCO_3), asbolite ($\text{CoO}_2 \cdot \text{MnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), smaltit (CoAs_2) og linneit (Co_3S_4) /20, 39/.

Cobalt udvindes fortrinsvis som rent metal dels ud fra cobaltholdige arsenik- og sulfidmalme dels udfra nikkel-, kobber- og jernmalme /96/.

4.1.2 Industriel anvendelse

Verdensproduktionen af cobalt var i 1980 på ca. 32.000 tons. Hovedproducenter er Zaire, Zambia og USSR, heraf tegner Zaire sig for ca. 50%. Cobalt udvindes endvidere i Finland /91/. Der foregår ingen udvinding hverken i Danmark eller på Grønland. De vigtigste anvendelsesområder for cobalt (jfr. appendix 1 samt /96, 97, 39/) er som følger:

Legeringer

Cobalt er en vigtig komponent i mange legeringer, og anvendelsen hertil tegner sig for en dominerende del af cobaltforbruget på verdensplan. De vigtigste anvendelser af cobaltholdige legeringer er:

- Højtemperaturlegeringer: Disse legeringer kan indeholde op til 65% cobalt blandet med bl.a. kulstof, chrom, nikkel, wolfram og

jern. De er meget korrosions- og oxydationsbestandige ved høje temperaturer. De anvendes bl.a. i fremstilling af gasturbiner, varmesystemer og kemisk procesudstyr.

- Hurtigstål (værktøjsstål): Disse legeringer anvendes til værktøj i særlige skæreprocesser og kan indeholde 5 - 10% cobalt.
- Hårdmetaller, sintrede: Disse legeringer, som udgør de hårdeste metallegeringer, der kan fremstilles, består normalt af carbider af wolfram, titan og tantal, som sintres (sammenpressning ved høj temperatur og tryk) sammen med cobalt, idet cobalt udgør 4 - 30% af den færdige legering. Legeringerne anvendes primært til skære-, presse- og trækværktøj, bl.a. ved bearbejdning af andet stål.
- Magneter: legeret med bl.a. aluminium, nikkel og jern anvendes cobalt til permanente magneter (cobalt = 6 - 12%).

Cobalt vil i øvrigt indgå i en række andre legeringer til vidt forskellige formål. Det vides, at sintrede hårdmetaller fremstilles i Danmark.

Farvestoffer

Anvendelsen som pigment i farvestoffer har traditionelt været en vigtig anvendelse for cobalt.

De rene pigmenter omfatter cobaltoxid (sort) og cobaltkaliumsili-
cat (blå). Hertil kommer forbindelser med andre metaller, såsom
tin (cobaltstannat, dybblå), chrom (jadegrøn) og magnesium (rød).
Endvidere kan cobaltoxid indgå i farvestoffer af alle kulører i
koncentrationer af 0,1 - 2%.

Cobaltpigmenter anvendes bl.a. i maling (oliemalinger, bl.a. som
sort grundmaling på stål, eller hvor stor varmebestandighed er
påkrævet), glas (bl.a. i ølflasker), keramik og plast. Endvidere
kan CoSO_4 anvendes til indfarvning af aluminium ved anodisering.

Sikkativer

Cobaltnaphthenate o. lign. cobaltforbindelser anvendes sammen med
tilsvarende forbindelser af bly og zink som sikkativer, d.v.s.
tørremiddel i malinger, fernis, lak o. lign. på alkydbasis. Sådane
sikkativer fremstilles ikke i Danmark, men anvendes i betyde-
ligt omfang i malerverker, fremstillet i Danmark.

Katalysatorer

Indenfor olieindustrien anvendes cobalt som katalysator i Fischer-
Tropschprocessen, hvor methan dannes ud fra kulilte og brint.
Cobaltkatalysatorer anvendes også ved afsvovling af olie og natur-
gas og andre oxidationsprocesser.

Cobaltkatalysatorer anvendes herudover bl.a. i efterbrændere til
forbrændingsmotorer.

Tilsætning til foderstoffer

Cobalt er et essentielt næringsstof og tilsættes derfor alminde-
ligvis i form af cobaltsulfat til mineralblandinger til husdyr.
Cobalt er tillige naturligt til stede i en række af de mineraler,
som indgår i disse blandinger (jfr. afsnit 4.1.3).

Andre anvendelser

Cobalt anvendes i øvrigt til en række andre formål, der hver for
sig må formodes at være mængdemæssigt mindre vigtige.

Således anvendes cobalt bl.a. som acceleratorer i polyesterplast, overfladebehandling af andre metaller samt fugtighedsindikatorer.

Cobalt-60 er radioaktivt, hvilket udnyttes til forskellige medicinske og industrielle formål og tillige ved den såkaldte cobalt-bombe, som består af en brintbombe, omgivet af en skal af cobalt, der omdannes til radioaktivt cobalt ved sprængning.

4.1.3 Cobalt som følgestof

Cobalt er naturligt til stede i fossile brændstoffer såsom kul og olie. Indholdet af cobalt heri vil variere med oprindelsen af disse brændstoffer.

Kul anvendt i Danmark vil formodentlig typisk indeholde ca. 10 mg/kg cobalt, mens de typiske indhold af cobalt i gasolie og brændselolie vil være af størrelsen 0,2 mg/kg henholdsvis 0,45 mg/kg.

Cobalt vil endvidere være til stede i forskellige mineraler, fosfater o.lign., som anvendes ved fremstilling af foderstoffer til husdyr og handelsgødning, samt tillige i danske råstoffer såsom kridt og i jern og stål, baseret på skrot.

4.1.4 Forbrug af cobalt i Danmark og udviklingstendenser

Den foreliggende viden om forbrug af cobalt i Danmark er angivet i tabel 4.1. Denne opgørelse må alene betragtes som et groft skøn for størrelsesordenen af forbruget af cobalt til forskellig formål i Danmark. Baggrunden for denne opgørelse er angivet i appendix 1. Opgørelsen omfatter ikke forbrug af danske råstoffer, herunder kridt o.lign.

Den væsentligste udviklingstendens, der påvirker forbruget af cobalt i Danmark, er væksten i kulforbrug, hvor der må påregnes, at forbruget i 1990 svarer til 1,5 - 2 gange forbruget i 1980.

Tabel 4.1 Forbrug af cobalt i Danmark ca. 1982

Anvendelse	Mængde ton/år	%4)
<u>Industriell anvendelse</u>		
Legering	70-140	39
Sikkativer	30	11
Farvestoffer ¹⁾	1-2	< 1
Foderstoffer ²⁾	5	2
Andet, bl.a. katalysatorer og overfladebehandling	10-40	9
<u>Som følgestof</u>		
i olie	2	< 1
i kul	100	37
i handelsgødning	1-2	< 1
I alt ca.	220-320 ³⁾	100

Note: 1) Omfatter farvestoffer i maling, plast, glas og keramik

2) Incl. naturligt indhold af cobalt i mineraler o. lign.

3) Hertil kommer et vist forbrug af cobalt med skrotbase-
ret jern og stål. Størrelsen af dette forbrug er ikke
nærmere kendt.

4) Svarer til middelværdierne af det angivne forbrug til
forskellige formål.

4.2 Udslip af cobalt til omgivelserne i Danmark

4.2.1 Ved industriel produktion

Ved fremstilling af hårdmetal såvel som ved omsmelting af jern-
skrot må påregnes mindre udslip af cobalt til luft og vand.

Herudover finder udslip af cobalt til vand sted i forbindelse med fremstilling af handelsgødning og keramik.

4.2.2 Ved anvendelse af cobaltholdige produkter

Cobalt indeholdt i foderstoffer må i form af husdyrgødning påregnes tilført landbrugsarealet i lighed med indholdet af cobalt i handelsgødning.

Cobalt anvendt i maling og lak vil spredes til vand og jord, dels som tab fra påføringsprocesser, dels som afskallet eller afrenset maling ved byggepladser, skrotpladser o. lign.

4.2.3 Ved energiproduktion

Ved afbrænding af kul og olie sker en væsentlig emission af cobalt til luft. Emissionen ved afbrænding af kul er stærkt afhængig af effektiviteten af det anvendte røgrensningsudstyr (elektrofilter, multicykloner, andet) ved det enkelte anlæg. Ved afbrænding af olie foretages normalt ikke røgrensning.

4.2.4 Ved affaldsbortskaffelse

Indholdet af cobalt i dagrenovation o.lign. affald er kun dårligt bestemt, men formentlig af størrelsen 2-6 mg/kg (vådvægt). En mindre del af cobaltindholdet i dagrenovation o.lign. vil blive emitteret til luft fra affaldsforbrændingsanlæg, mens resten til dels i form af slagge og aske primært deponeres på losseplads.

Slagge og aske fra kulafbrænding indeholder betydelig cobaltmængder. Disse affaldsprodukter genudnyttes i væsentligt omfang ved cementfremstilling, vejbygning og opfyldningsarbejder. Ved fremstilling af cement udfra flyveaske vil ske af udslip af cobalt til luft, mens der fra flyveaske anvendt til vejbygning, opfyldningsarbejder m.m. vil foregå en udvaskning af cobalt til jord og vand. Pånær fra askeslemmedamme ved kraftværker er denne udvaskning dog generelt beskeden.

Kommunalt spildevand uden væsentlig industribelastning indeholder 1-2 mg cobalt pr. 1 m³ (forudsat moderat til ringe infiltration og opblanding). Ved rensning af spildevand opsamles en del af cobaltindholdet i spildevandsslam. Dette cobalt vil som hovedregel blive deponeret på kontrolleret losseplads.

Ved Kommunekemi må forventes deponeret og behandlet cobaltholdigt affald i form af maleaffald og affald fra galvaniseringsanstalter.

Herudover må cobaltholdigt affald i form af affald fra metalbearbejdningsvirksomheder påregnes tilført losseplads.

4.2.5 Udslip af kobolt til omgivelserne i Danmark og udviklingstendenser

Den foreliggende viden om udslip til omgivelserne og deponering af cobalt i Danmark er angivet i tabel 4.2. Denne opgørelse må alene betragtes som et groft skøn for størrelsesordenen af udslip og deponering fra forskellige kilder i Danmark. Grundlaget for denne opgørelse er nærmere beskrevet i appendix 1.

Udslip af cobalt til omgivelserne i Danmark som følge af afbrænding af kul og olie vil fremover mindskes, forudsat den hidtidige udvikling opretholdes m.h.t. erstatning af olie med andre energikilder og fornyelse af kraftværkskapaciteten i Danmark. Til gengæld må på lang sigt (100-1000 år) forventes et betydeligt udslip af cobalt til jord og vand p.g.a. udvaskning af cobalt indeholdt i flyveaske, der er anvendt til vejbygning, dæmninger, opfyldning m.m.

Tabel 4.2 - Udslip af cobalt til omgivelserne i Danmark

Kilde	Til luft t/år	Til vand t/år	Til jord t/år	Deponering o.lign. t/år
<u>Ved industriel produktion</u>				
Fremstilling af hårdmetal	< 0,1	< 0,2		
Bearbejdning af lege- ringer, bl.a. hård- metal				0,15-0,5 ¹⁾
Cementfremstilling	0,5 ⁵⁾			
Fremstilling af handelsgødning		0,4		
Smeltning af jernskrot	< 0,03	0,6 ²⁾		
Keramik og porce- lænsfremstilling		0,05		0,3
<u>Ved anvendelse af produkter</u>				
Foderstoffer			5	
Handelsgødning			1-2	
Maling og lak		3,6	3-6	15-20
<u>Ved energi- produktion</u>				
Afbrænding af olie	1,8 ³⁾			
Afbrænding af kul ¹⁰⁾	1 ⁴⁾			55
<u>Ved affaldsbort- skaffelse</u>				
Udvaskning fra aske- slemmedamme m.m. ¹¹⁾		0,7-1,3		-(0,7-1,3)
Bortskaffelse af dagre- novation o.lign.	0,2	0,008 ⁶⁾	4	3-9
Kommunalt spildevand		1-2		
Spildevandsslam ⁷⁾		-(1-1,5)		1-1,5
Kommunekemi	0,02			3-4
I alt ca.	45	4-9	13-17	77-90

- Noter:
- 1) Der er påregnet et tab på 0,3 - 1,0% af omsat cobaltmængde.
 - 2) Der er påregnet et udslip på ca. 1% af omsat cobaltmængde.
 - 3) Der er påregnet, at hele cobaltforbruget med olieprodukter, på nær smøreolie o.lign., frigøres til luft.
 - 4) Der er påregnet en middelemissionsfaktor på 2%.
 - 5) Anslået emission fra cementfremstilling, der er antaget en emissionsfaktor på 2% af cobaltmængden indeholdt i flyveaske.
 - 6) Udslip med perkolat fra kontrollerede lossepladser.
 - 7) Ved spildevandsrensning er påregnet opsamlet 0,4-0,5 i spildevandsslam, som overvejende deponeres på losseplads.
 - 8) Anslået udsivning fra ældre ikke/kontrollerede lossepladser.
 - 9) Anslået emission fra affaldsforbrænding.
 - 10) Af et samlet cobaltforbrug med kul på ca.100 tons/år vil skønsmæssigt
 - ca. 2 tons/år blive emitteret til luft ved kul-fyring
 - ca. 55 tons/år blive deponeret eller anvendt til vejbygning, opfyldningsformål o.lign
 - ca. 26 tons/år blive anvendt ved cement- og betonfremstilling.
 - ca. 17 tons/år blive eksporteret.
 - 11) Af den cobaltmængde, som med restprodukter fra kul-fyring deponeres m.m. (dvs. ca. 55 tons/år), vil skønsmæssigt 0,7-1,3 tons/år blive udvasket til havet primært fra askeslemmebassiner. På længere sigt (100-1000 år) må den samlede udvaskning til jord og vand forventes at øges til 11-22 tons/år forudsat konstant kulforbrug og bortskaffelse.

4.3 Forekomst, transport og skadevirkninger af cobalt i omgivelserne

4.3.1 Forekomst i luft og deposition

Målingerne af cobalt i luften i Danmark ligger under detektionsgrænsen på omkring 0,1-0,2 ng/m³. Der er ikke foretaget målinger af cobalt i nedbøren i Danmark.

Cobaltindholdet i nedbøren ved Sollingen i Vesttyskland er mindre end 0,7 ng/l /73/. Overføres denne værdi til Danmark, betyder det, at cobaltnedfaldet er mindre end 0,5 mg/m²/år.

Cobaltindholdet i mos i baggrundsområder ligger mellem 0,2 og 0,7 mg/g tørvægt med et middel på 0,3 /44/. Det betyder, at nedfaldet kan estimeres til at være mindre end 0,1 mg/m²/år.

Totaldepositionen af cobalt i Danmark må skønnes at være 0,1 mg/m²/år.

4.3.2 Jord

4.3.2.1 Forekomst i jord.

Cobalt er knyttet til lerfraktionen i jord /62/.

For 44 danske landbrugsjorde er indholdet af syreekstraherbart cobalt mellem 0,4 og 5 mg/kg jord med et gennemsnit på 2,1 mg/kg jord (tørvægt). For Vestjylland var gennemsnittet på 1,0 mg/kg jord, mens det for det øvrige land var på 3,2 mg/kg jord. Cobaltindholdet stiger med dybden og er i 75-100 cm dybde 2-3 gange højere end i pløjelaget /65/.

Afstrømningen af cobalt fra landbrugsområder er dårlig bestemt. Ved lysimeterforsøg på en let lerjord var koncentrationen under detektionsgrænsen på 5 µg/l, svarende til at udvaskningen er mindre end 15 g/ha/år ved en afstrømning på 300 mm. Undersøgelser af cobaltkoncentrationen i jord- og grundvand (ved pH omkring 4,5) i en sandet nåleskovsjord gav en værdi omkring 4 µg/l /67/, svarende til en

udvaskning på 12 g/ha/år. Ved drænundersøgelser på lerjord fandtes et enkelt år med stor afstrømning en gennemsnitskoncentration på 1 µg/l, svarende til en afstrømning på 3 g cobalt/ha/ 74/. Da pH i drænvand normalt er omkring 7, skønnes det, at afstrømningen af cobalt fra landbrugsområder er under 3 g/ha/år.

Med foderstoffer og handelsgødning tilføres danske landbrugsjorder (ca. 3 mio. ha) hhv. 1,7 og 0,3-0,7 g cobalt/ha/år (jfr. tabel 4.2). Tilførslen af cobalt med jordbrugskalk angives til 0,4 g/ha/år /50/. I alt tilføres der ved landbrugsaktiviteten 2,4-2,8 g cobalt/ha/år.

Den samlede tilførsel af cobalt til landbrugsarealer skønnes at ligge på 3,4-3,8 g cobalt/ha/år. Antages det, at det cobalt, der optages i afgrøderne, recirkuleres med staldgødningen, er der en svag nettotilførsel af cobalt på 0,5-1,0 g/ha/år. Balancen må dog tages med forbehold, da skønnet for afstrømningen kun bygger på en enkelt måling.

4.3.2.2 Effekter i terrestriske systemer.

Da under 0,8% af cobaltindholdet i markjorden er vandopløselig /75/, må det sammenholdt med den lave totale koncentration i jord antages, at cobalt kun har ringe betydning i terrestriske systemer.

Tyler /76/ angiver, at cobalt i forhold til andre metaller har lav toksicitet over for svampe.

Cobalt, der indgår i vitamin B₁₂, er essentielt for bælgplanternes knoldbakterier og kan således have indirekte betydning for disse planters vækst, mens det ikke antages at have betydning for planter i øvrigt /50/.

Ved forsøg på let sandjord med et cobaltindhold på 1,3 mg/kg tørstof fandtes for 20 afgrøder et cobaltindhold mellem 0,02 og 1,4 mg/kg tørstof. Gennemsnitsindholdet var på under 0,2 mg/kg tørstof /72/. Cobaltindholdet er generelt højest i bladafgrøderne.

Cobalt er et essentielt mikronæringsstof for dyr, da det indgår i B₁₂-vitaminet. Imidlertid er cobalt toksisk i højere koncentrationer. Det kritiske niveau for indholdet i foder angives til 50 mg/kg tørstof for kvæg og 400 mg/kg tørstof for svin /50/. Foderstoffer anvendt i Danmark må højst indeholde 10 mg/kg vådvægt /87/.

Der foreligger ingen oplysninger om indholdet af cobalt i vildtlevende dyr og husdyr i Danmark.

4.3.3 Vand

4.3.3.1 Transport og forekomst

Fig. 4.1 viser de vigtigste tilstandformer og spredningsveje for cobalt i det akvatiske miljø.

Cobalt findes både i opløst form (enten som frie Co²⁺ eller kompleksbundet) og bundet til partikler eller kolloider (f. eks. ler, plankton, dødt organisk materiale, jernoxider og metaloxider). Cobalt adsorberes kun i ringe grad til partikulært materiale. Det er således angivet, at kun 10% af den totale mængde cobalt i ferskvand er adsorberet til partikler. Desuden har cobalt ringe kompleksbindings- evne i ferskvand sammenlignet med de fleste andre tungmetaller. (Ca. 50% af den totale mængde opløst cobalt er frie Co²⁺ioner, resten findes hovedsageligt som karbonatkomplekser. I havvand derimod, er cobaltkloridkomplekser dominerende, /16/, /28/, 33/.

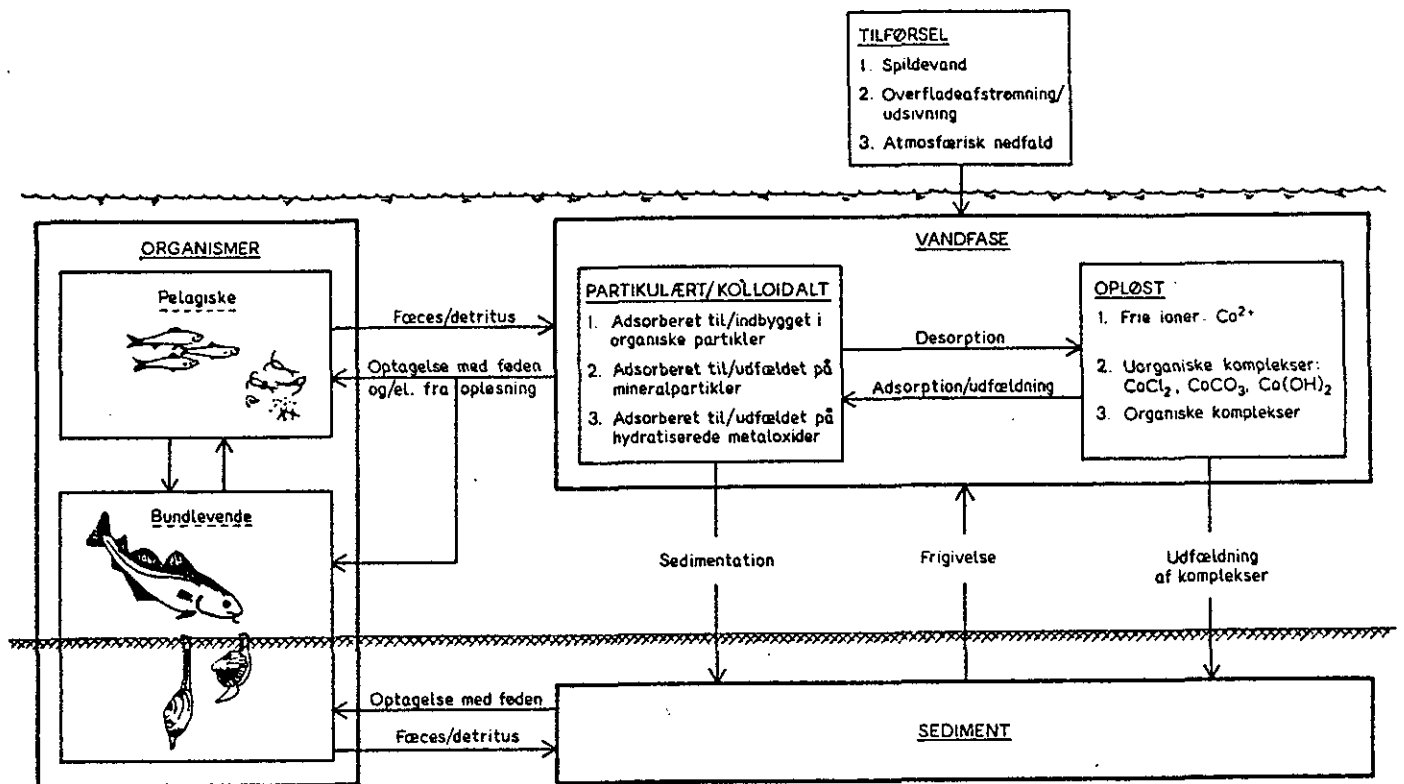


Fig. 4.1 - Cobalts tilstandsformer og spredning i det akvatiske miljø

Cobalt transporteres fra vandfasen til sedimentet ved udfældning af komplekser eller ved sedimentation af partikulært materiale i sedimentationsområder (især i søer og ved vandløbs udmundinger i kystnære farvande). På grund af cobalt ringe adsorptions- og kompleksbindingsevne foregår disse processer imidlertid kun i mindre omfang. Cobalt vil derfor kunne spredes over et større område via de frie vandmasser i højere grad end de fleste andre tungmetaller. Desuden sker der formentlig en betydelig frigivelse af sedimentbundet cobalt i kystnære farvande /16/, /28/, /33/.

Der foreligger kun to undersøgelser, hvor cobaltkoncentrationen i sedimenter fra danske farvande er målt. I /16/ angives en koncentration på ca. 15 mg/kg tørstof i sedimentet i den vestlige Østersø.

Desuden var koncentrationen uændret ned gennem sedimentsøjlen til en dybde, der svarer til ca. 150 års aflejring. Dette tyder på en uændret akkumuleringsrate for cobalt i sedimentet de sidste 150 år. Ensartet fordeling gennem sedimentsøjlen er også fundet i en borekerne fra Kattegat /19/.

Der foreligger ikke målinger af cobaltkoncentrationer i organismer fra danske farvande, søer og vandløb.

4.3.3.2 Skadevirkninger og toksiske niveauer.

Cobalts toksicitet i vand er dårligt belyst. De foreliggende data angår udelukkende ferskvandsorganismer. I /20/ angives, at en Co^{2+} koncentration på 1300 $\mu\text{g}/\text{l}$ hæmmer væksted af chlorella-alger, og at 48t LC_{50} værdien for dafnier er ca. 1100 $\mu\text{g}/\text{l}$.

I ferskvand er der målt koncentrationer mellem 0,9 - 20 $\mu\text{g}/\text{l}$, /16/, /26/. Der foreligger ikke målinger for havvand.

4.3.4 Sammenfatning

Den foreliggende viden af forekomsten af cobalt i omgivelserne under danske forhold er yderst beskeden, men tyder på, at koncentrationsniveauerne i almindelighed er lave. Dette udelukker ikke forekomsten af enkelte særligt belastede områder f.eks. i nærheden af cobaltmitterende industri (jfr. afs. 4.2)

I det terrestriske miljø skal cobalt formodentlig ikke tillægges betydning. I det marine miljø vil cobalt formodentlig spredes med vandmasserne og kun sedimentere i mindre omfang.

Den foreliggende viden om transportveje og skadevirkninger for cobalt i omgivelserne er ringe.

4.4. Cobaltbalance for Danmark

Den samlede cobaltbalance for Danmark er søgt illustreret i fig. 4.2.

Forbruget af cobalt i Danmark er af størrelse 220-320 tons/år excl. forbrug af cobalt med skrotbaseret jern og stål. Af dette forbrug eller sideløbende hermed vil

- 17-25 tons/år cobalt blive spredt til omgivelserne d.v.s. luft, jord og vand.
- 77-90 tons/år cobalt blive deponeret på losseplads eller andre depoter, herunder anvendelse til vejbygning, opfyldning o.lign.
- <100 tons/år cobalt (groft skøn) blive recirkuleret med legeringer (jfr. appendix 1).
- 17 tons/år cobalt blive eksporteret med kulaske.
- 10-190 tons/år cobalt blive ophobet i samfundet (nettoophobning) d.v.s. stadig i brug til forskellige formål.

Der foregår en betydelig import/eksport af cobalt til Danmark med bl.a. cobaltholdige legeringer, malervervarer og fossile brændstoffer. Den samlede import/eksport er ikke kendt.

Endvidere foregår en eksport af cobaltindholdigt røgstøv som mængdemæssigt er betydningsløs og derfor ikke angivet i fig. 4.2.

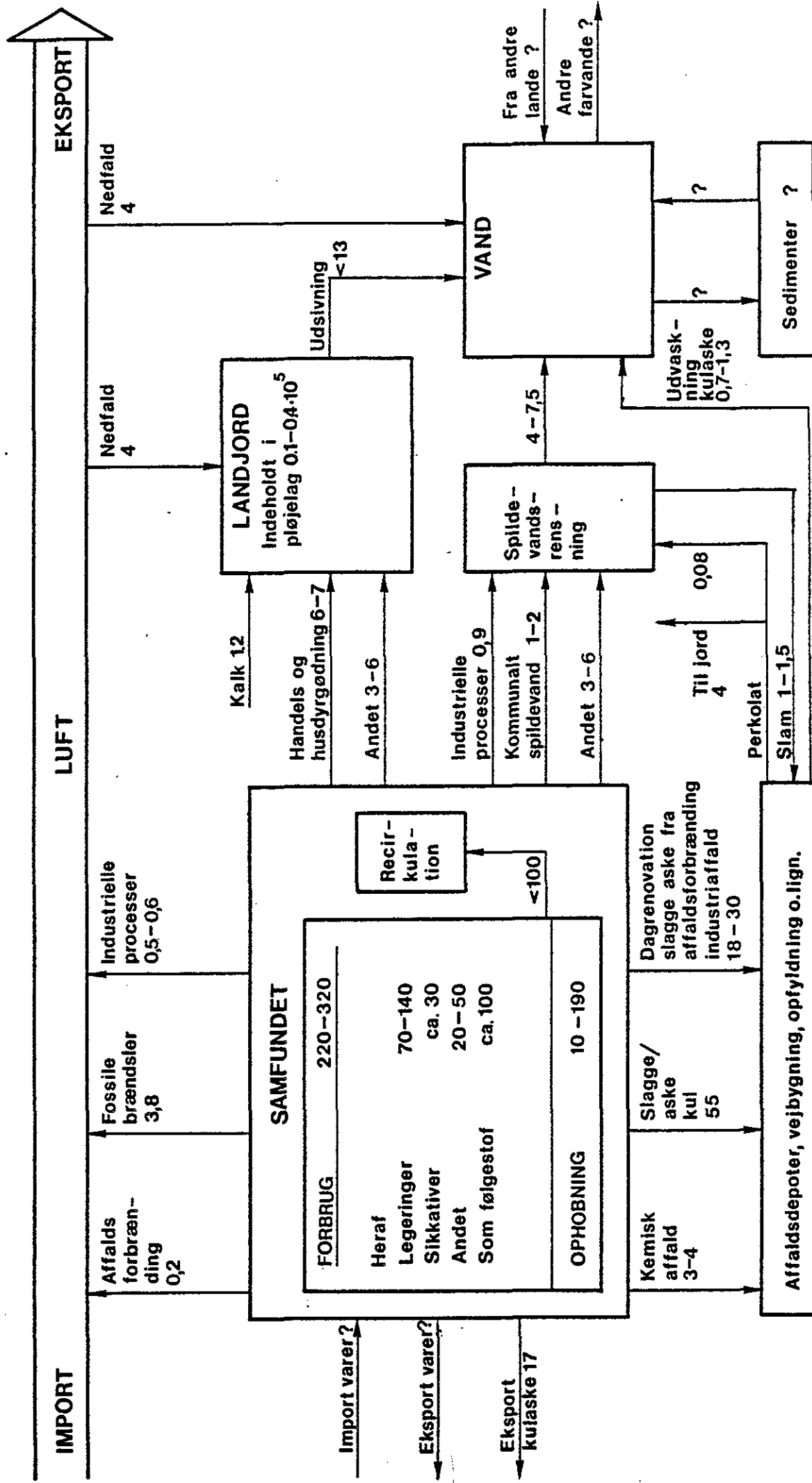
Indholdet af cobalt i lufthavet over Danmark er under detektionsgrænsen. Nedfaldet fra luft er af størrelsen 4 tons/år over såvel den danske landjord som de indre danske farvande (Kattegat, Bælterne og Østersøen til Falsters sydspids). Da udslippet af cobalt til luft fra Danmark er anslået til ca. 4,5 tons/år, er Danmark således formentlig nettoimportør af cobalt via luft.

De samlede cobalttilførsler til den danske landjord udgør af størrelsen 18-22 tons/år incl. jordbrugskalk og perkolatudvaskning fra lossepladser, mens fraførslen i form af udsivning kan anslås til < 13 tons/år. Der foregår muligvis en svag akkumulation af cobalt i landjorden. Denne akkumulation er dog yderst beskednen i forhold til de $0,1-0,4 \cdot 10^5$ tons cobalt, der er tilstede alene i pløjelaget.

De samlede tilførsler af cobalt til de indre danske farvande udgør omkring 9-22 tons/år incl. udvaskning fra askeslemmebassiner. Hertil kommer tilførslen fra øvrige lande, der grænser op til disse farvande. Hovedparten af disse tilførsler vil formentlig blive spredt med vandstrømninger ud af de indre danske farvande, mens kun en mindre del vil sedimentere. Indholdet af cobalt i havvand og danske sedimenter kendes ikke.

Det skal understreges, at denne balance er behæftet med meget betydelig usikkerhed, især hvad angår tilstedeværende cobaltmængder og cobaltstrømme i omgivelserne. Manglende overensstemmelse mellem de angivne cobaltstrømme beror på usikkerheder ved opgørelsen samt afrundingsnøjagtigheder.

Fig. 4.2 COBALT BALANCE FOR DANMARK ca 1982 (Alle tal i tons el. tons/år)



Noter: 1) Samlet vægt af pløjelag ca 13·10¹⁰ tons. Cobaltindhold 1-3 mg/kg (if. afs. 4.3.2)
 2) Overfladeareal ca 4,3 mio/ha. Cobalt indhold i afstrømning <3g/ha (if. afs. 4.3.2). Meget usikker størrelse.

5. NIKKEL

5.1 Produktion og anvendelse

5.1.1 Udvinding

Nikkel er et metallisk grundstof (smp 1455°C), som forekommer i jordskorpen med en gennemsnitskoncentration af størrelsen 80 mg/kg /98/.

De vigtigste geologiske forekomster er sulfider og lateritaflejringer. I sulfidforekomster forekommer nikkel fortrinsvis som mineralet pentlandit (Fe, Ni)₉S₈). I lateritaflejringer findes nikkel bl.a. i mineralet garnierit ((Ni,Mg)₃.SiO₂O₅.(OH)₄) /96, 20, 39/.

Nikkel er et vigtigt metal i mange henseender og udvindes for dets egen skyld.

5.1.2 Industriell anvendelse

Verdensproduktionen af nikkel i 1980 var af størrelsen 850.000 tons. Hovedproducenter er: USSR, Canada og Japan. Endvidere udvindes nikkel bl.a. i Norge, Finland og Tyskland /91/. Der foregår ingen udvinding af nikkel hverken i Danmark eller Grønland.

De vigtigste anvendelsesområder er (jfr. appendix I samt/96, 97/) som følger:

Legeringer

Nikkel er en vigtig legeringskomponent i mange legeringer og anvendelsen hertil er ansvarlig for en dominerende del af forbruget på verdensplan. De vigtigste anvendelser af nikkelholdige legeringer er:

- Rustfrit og varmebestandigt stål:

Disse ståltyper kan indeholde normalt af størrelsesordenen 8 - 12% Ni legeret med jern og chrom. Anvendelsesområderne er mangfoldige og omfatter bl.a. køkkenudstyr, værktøj og bolte, industrielt procesudstyr, pumper, turbiner m.m.
- Højtemperatur legeringer:

Nikkel-baserede højtemperaturlegeringer indeholder normalt af størrelsen 45 -75% nikkel legeret med bl.a. chrom og cobalt. De er korrosions- og varmebestandige og tåler store spændinger ved høje temperaturer. Anvendes bl.a. i gasturbiner til bevægelige metaldele.
- Nikkelkobber legeringer:

Disse legeringer indeholder 10 - 70% nikkel legeret med primært kobber. De er korrosionsbestandige bl.a. overfor vand og saltvand. Anvendelsen omfatter bl.a. industrielle rør og ventiler, maritimt og petrokemisk udstyr. Mønter (også danske, på nær 5-ører) fremstilles af en legering med 25% Ni og 75% Cu. Legeringer af kobber-nikkel-zink (nysølv) anvendes bl.a. til smykker, udsmykningsformål indenfor den elektriske industri.
- Magneter:

Nikkel indgår i magnetlegeringer med almindeligvis 14 - 28% (vægt %) jfr. cobalt.

- Støbejern: Nikkel tilsættes støbejern for at forbedre en række mekaniske egenskaber, såsom sejhed og hårdhed.
- Hvidguld: Legering af nikkel og guld, der anvendes til smykker.

Nikkel vil iøvrigt indgå i talrige andre legeringer til vidt forskellige formål. Af disse skal nævnes legeringen vitallium (0 - 4% Ni, 60 - 65% Co, 27 - 30% Cr), som anvendes til ortopædiske formål, samt loddelegeringer til lodning på hårdmetaller (jfr. cobalt).

Overfladebehandling

Nikkel er meget anvendt som overfladebehandling af jern, stål legeringer og plast. Belægningen påføres enten ved elektrolyse eller gennem kemisk behandling og processerne betegnes i Danmark som fornikling. Fornikling af plast foretages alene ved kemisk behandling.

Fornikling anvendes som overfladebehandling af f.eks. kontorclips, knapper m.m. i tøj, lynlåse og synåle, endvidere til ledninger og dekorationsformål.

Fornikling indgår som et led i forchromning (jvf. chrom), idet emnet af metal eller plast først påføres et lag nikkel (10 - 20 μ m), der dækkes af et lag chrom (3 - 5 μ m), idet der under nikkel-laget endvidere kan være lagt et lag kobber. Anvendelsesområderne er utallige, bl.a. køkkenudstyr, sanitetsudstyr, cykeldele, autobildele- og udstyr.

Overfladebehandling af plast omfatter især ABS-plast, som bl.a. anvendes til håndtag og frontpaneler i biler, samt legetøj og sanitetsudstyr.

Katalysatorer

Nikkel er en vigtig katalysator til at formidle optagelse af brint (hydrogenation) i andre stoffer, f.eks.:

- ved hærkning af fedtstoffer, bl.a. ved margarinefremstilling
- fremstilling af ammoniak og methan

Nikkelkatalysatorer anvendes endvidere til en række andre formål, bl.a.:

- til at mindske indholdet af kvælstofilte i udstødningsskassen fra biler

Akkumulatorer

I nikkel-cadmium akkumulatorer anvendes katoder af nikkeloxid, anoder af cadmium, samt en elektrolyt af kaliumhydroxid.

Denne type akkumulatorer kendetegnes bl.a. ved lang levetid, evne til at arbejde ved både høje og meget lave temperaturer, minimal vedligeholdelse, evne til at tåle hurtige og dybe afladninger, samt evne til at tåle overopladning. Anvendelserne for disse akkumulatorer spænder fra batterier i gramstørrelse til alarmsystemer, regnemaskiner, fotoudstyr m.m. til batterier til lokomotiver og flyvemaskiner.

Der fremstilles ikke nikkel - cadmium akkumulatorer i Danmark

Farvestoffer

I forskellige uorganiske kemiske forbindelser anvendes nikkel som farvestof i keramik, glas, porcelæn samt autolak og maling m.m. i grålige, grønne og gule kulører.

Organiske pigmenter omfatter bl.a. nikkel - azo forbindelser i gule, gyldne og røde kulører, der bl.a. anvendes i vand-baseret maling og plast.

Nikkel anvendes tillige som tilsætning til andre pigmenter, såsom jernblåt, for at forbedre lysægtigheden ved disse pigmenter.

Andre anvendelser

Nikkel anvendes endvidere til en række formål, som hver for sig formodentlig er mængdemæssigt mindre vigtige under danske forhold.

Nikkel anvendes således i elektriske kontakter o.lign., til grafiske formål samt ved absorption af ammoniak i gasmasker. På mere sydlige breddegrader end Danmark er nikkel endvidere en del anvendt som stabilisator i plast, hvilket næppe finder sted i Danmark.

5.1.3 Nikkel som følgestof

Nikkel er naturligt til stede i fossile brændstoffer, såsom kul og olie. Indholdet af nikkel her vil variere med oprindelsen af disse brændstoffer. Kul anvendt i Danmark vil formodentlig typisk indeholde 20 mg/kg nikkel, mens det typiske indhold i gasolie og brændselolie vil være af størrelsen 0,04 mg/kg henholdsvis 16 mg/kg.

Nikkel vil endvidere være naturligt til stede i forskellige mineraler, fosfater o.lign., som anvendes ved fremstilling af foderstoffer til husdyr og handelsgødning samt tillige i jern og stål baseret på skrot og formodentlig i danske råstoffer såsom kalk.

5.1.4 Forbrug af nikkel i Danmark og udviklingstendenser

Den forliggende viden om forbrug af nikkel i Danmark er angivet i tabel 5.1. Denne opgørelse må alene betragtes som et groft skøn for størrelsesordenen af forbruget af nikkel til forskellige formål i Danmark. Grundlaget for denne opgørelse er nærmere beskrevet i appendix 1.

Opgørelsen omfatter ikke forbrug af nikkel med naturlige danske råstoffer såsom kalk.

Udviklingen i energiforsyningen i Danmark vil formentlig indebære, at forbruget af nikkel med olie vil mindskes, mens forbruget med kul vil øges.

Herudover vil forbruget af nikkel i fremtiden næppe afvige væsentligt fra det i tabel 5.1 angivne forbrugsmønster.

Tabel 5.1 Forbrug af nikkel i Danmark ca. 1982

Anvendelse	Mængde ton/år	% 2)
<u>Industriell anvendelse</u>		
Legeringer	1400-2700	69
Galvanisering	200-800	17
Akkumulatorer	23	< 1
Farvestoffer	2-4	< 1
Andet, bl.a. katalysatorer	30-140	3
<u>Som følgestof</u>		
i olie	70	2
i kul	200	7
i handelsgødning	8-12	< 1
i foderstoffer	15	< 1
I alt ca.	1900-4000 ¹⁾	100

Note: 1) Hertil kommer et vist forbrug af nikkel med skrotbase-ret jern og stål. Størrelsen af dette forbrug er ikke nærmere kendt.

2) Svarer til middelværdierne af de angivne forbrug til forskellige formål.

5.2 Udslip af nikkel til omgivelserne i Danmark

5.2.1 Ved industriel produktion

Ved støbeprocesser, herunder såvel omsmelting af jernskrot som fremstilling af rustfrit stål, mønter og andre varer baseret på nikkellegeringer, vil ske et udslip af nikkel i form af formodentlig nikkeloxyder til luft og vand. Disse udslip må påregnes at variere betydeligt fra støberi til støberi, afhængig af de lokale rensningsforanstaltninger. Større støberier vil som hovedregel være udstyret med posefilter.

Fra galvaniseringsanstalter foregår et udslip af nikkel til vand. Dette udslip vil i høj grad stamme fra de formodentlig 10-15% (efter råvareforbrug) af danske galvaniseringsanstalter, som endnu ikke har etableret separat spildevandsrensning.

Herudover foregår mindre udslip til vand i forbindelse med fremstilling af katalysatorer og handelsgødning.

5.2.2 Ved anvendelse af nikkelholdige produkter

Der må påregnes et betydeligt udslip af metallisk nikkel til vand og jord på grund af afskalling og slid af forniklede (galvaniserede) overflader. Størrelsen af dette udslip er behæftet med betydelig usikkerhed og er her groft anslået ud fra, at i middel forventes 25-50% af nikkellaget at være fjernet, før den forniklede genstand kasseres.

Metallisk nikkel må i øvrigt forventes tilført omgivelserne ved tab af mønter, primært 10-ører.

Nikkel indholdet i foderstoffer må i form af husdyrgødning påregnes tilført landbrugsarealer i lighed med indholdet af nikkel i handelsgødning.

5.2.3 Ved energiproduktion

Ved afbrænding af kul og olie sker en betydelig emission af nikkel til luft. Emissionen ved afbrænding af kul er stærkt afhængig af effektiviteten af det anvendte røgrensningsudstyr (elektrofilter, multicyklon, andet) ved de enkelte anlæg. Ved afbrænding af olie foretages normalt ikke røgrensning.

5.2.4 Ved affaldsbortskaffelse

Indholdet af nikkel i dagrenovation o.lign. affald er kun dårligt bestemt, men formodentlig af størrelsen 10-50 mg/kg (vådvægt). En mindre del af nikkelindholdet i dagrenovation o.lign. vil blive emitteret til luft fra affaldsforbrændingsanlæg, mens resten til dels i form af slagge og aske primært deponeres på lossepladser.

Slagge og aske fra kulafbrænding indeholder betydelige nikkelmængder. Disse affaldsprodukter genudnyttes i væsentligt omfang ved cementfremstilling, vejbygning og opfyldningsarbejder. Ved fremstilling af cement udfra flyveaske vil ske et udslip af nikkel til luft, mens der fra flyveaske anvendt til vejbygning, opfyldningsformål o.lign. vil foregå en udvaskning af nikkel til vand og jord. På nær fra askeslemmebassinger ved kraftværker er denne udvaskning generelt beskeden.

Kommunalt spildevand uden væsentlig industribelastning indeholder 25-40 mg nikkel pr. m³ (forudsat moderat til ringe infiltration og opblanding). Dette indhold beror formodentlig på affald fra husholdninger, fæcalier, metallisk nikkel fra galvaniserede overflader samt atmosfærisk nedfald. Ved rensning af spildevand opsamles en del af nikkelindholdet i spildevandsslam. Dette nikkel må som hovedregel forventes deponeret på kontrolleret losseplads.

Ved Kommunekemi deponeres og behandles nikkelholdigt affald i form af bl.a. slam fra galvaniseringsanstalter, katalysatoraffald, nikkel-cadmium akkumulatorer og olie, herunder smøreolie med rester fra metalbearbejdning.

Ved metalstøberier opstår nikkelholdigt affald i form af slagge og røgstøv, der ofte deponeres relativt tæt ved virksomhederne, og ikke altid under kontrollerede forhold.

Herudover må en del nikkelholdigt affald i form af affald fra metalbearbejdningsvirksomheder, mønter og afskallet nikkel fra galvaniserede overflader påregnes tilført losseplads.

5.2.5 Udslip af nikkel til omgivelserne i Danmark og udviklingstendenser

Den foreliggende viden om udslip til omgivelserne og deponering af nikkel i Danmark er angivet i tabel 5.2. Denne opgørelse må alene betragtes som et groft skøn for størrelsesordenen af udslip og deponering fra forskellige kilder i Danmark. Grundlaget for denne opgørelse er nærmere beskrevet i appendix 1.

Udslip af nikkel til omgivelserne som følge af afbrænding af olie vil fremover mindskes i takt med udbygningen af andre energiforsyningsmuligheder, herunder kulbaseret fjernvarme og naturgas.

Udslip af nikkel fra galvaniseringsanstalter vil formodentlig mindskes som følge af forbedrede rensningsforanstaltninger. På trods af øget kulforbrug vil udslip af nikkel til luft fra kulafbrænding mindskes fremover, forudsat at ældre kulkraftværker afløses af nye i overensstemmelse med den hidtidige planlægning. Til gengæld må på lang sigt (100 - 1000 år) forventes et væsentligt udslip af nikkel til jord og vand p.g.a. udvaskning af nikkel indholdt i flyveaske, der er anvendt til vejbygning, dæmninger, opfyldning m.m.

Tabel 5.2 - Udslip af nikkel til omgivelserne i Danmark

Kilde	Til luft t/år	Til vand t/år	Til jord t/år	Deponering o.lign. t/år
<u>Ved industriel produktion</u>				
Støberiprocesser ¹⁾	0,2-0,9	3-6		15-30
Bearbejdning af legeringer				10-75 ²⁾
Galvanisering		4		
Katalysatorfrem- stilling		0,05-0,1		
Fremstilling af handelsgødning		0,2		
Smeltning af jernskrot	0,01-0,03	6 ³⁾		
Cementfremstilling	1,4 ⁷⁾			
<u>Ved anvendelse af produkter</u>				
Tab af mønter		2	8	20 ¹⁰⁾
Foderstoffer			15	
Afskalling og slid af galv. overflader ⁴⁾		13-100 ¹¹⁾	13-100	25-200 ¹⁰⁾
Handelsgødning			8-12	
Maling		0,1-0,2	0,3-0,6	1
<u>Ved energi- produktion</u>				
Afbrænding af olie	60 ⁵⁾			
Afbrænding af kul ¹⁴⁾	36)			109
<u>Ved affaldsbort- skaffelse</u>				
Udvaskning fra askeslemmedamme m.m. ¹⁵⁾		1,3-2,6		-(1,3-2,6)
Bortskaffelse af dagrenovation o.lign	0,8 ¹³⁾	0,3 ⁸⁾	13 ¹²⁾	15-75
Kommunalt spildevand		25-40		
Spildevandsslam ⁹⁾		-(10-60)		10-60
Kommunekemi	0,2			35-55
I alt ca.	70	40-100	60-150	240-620

- 1) Der er påregnet et tab på i middel 0,05-0,15% til luft, 1% til vand samt 5% som affald af den omsatte nikkelmængde.
- 2) Der er påregnet et tab på 0,5-2,5% af den omsatte nikkelmængde.
- 3) Der er påregnet et tab på 1% af den omsatte nikkelmængde.
- 4) Baseret på, at galvaniserede genstande først påregnes kasseret, når i middel 25-50% af nikkellaget er afskallet m.m.
- 5) Der er påregnet, at hele nikkelforbruget med olieprodukter på nær smøreolie o.lign., frigøres til luft.
- 6) Der er påregnet en middelemmissionsfaktor på 3%.
- 7) Anslået emission fra cementfremstilling, der er antaget en emissionsfaktor på 3% af nikkelmængden indeholdt i flyveaske.
- 8) Udslip med perkolat fra kontrollerede lossepladser.
- 9) Ved spildevandsrensning er påregnet opsamlet 10-60 tons nikkel, som overvejende deponeres på losseplads.
- 10) Vil i et vist omfang være medregnet under bortskaffelse af dagrenovation o.lign.
- 11) Vil i et vist omfang være medregnet under kommunalt spildevand.
- 12) Anslået udskrivning fra ældre ikke-kontrollerede lossepladser.
- 13) Anslået emission fra affaldsforbrænding.
- 14) Af et samlet nikkelforbrug med kul på ca. 200 tons/år vil skønsmæssigt
 - ca. 6 tons/år blive emitteret til luft ved kulfyring.
 - ca. 109 tons/år blive deponeret eller anvendt til vejbygning, opfyldningsformål o. lign.
 - ca. 52 tons/år blive anvendt ved cement- og betonfremstilling.
 - ca. 33 tons/år blive eksporteret.
- 15) At den nikkelmængde som med restprodukter fra kulfyring deponeres m.m. (dvs. ca. 109 tons/år), vil skønsmæssigt 1,3-2,6 tons/år blive udvasket til havet primært fra askeslemmebasiner. På længere sigt (100-1000 år) må den samlede udvaskning til jord og vand forventes at øges til 22-44 ton/år, forudsat konstant kulforbrug og bortskaffelse.

5.3 Forekomst, transport og skadevirkninger af nikkel i omgivelserne

5.3.1 Forekomst i luft og deposition

Over 90% af målingerne på de to danske EMEP-stationer lå i 1981 over detektionsgrænsen. Den aritmetiske årsmiddelværdi var ved Keldsnor $4,2 \text{ ng/m}^3$ og ved Tange $3,3 \text{ ng/m}^3$ /41/. Detektionsgrænsen er på $0,1 \text{ ng/m}^3$ eller 1% af koncentrationen af jern. Middelkoncentrationen af jern er på 260 ng/m^3 . Det skønnes, at middelkoncentrationen af nikkel i baggrundsområder i Danmark er på omkring 4 ng/m^3 .

I det landsdækkende måleprogram (LMP) er der i 7 byer målt (1981) en aritmetisk årsmiddel på 4 ng/m^3 /42/.

På en baggrundsstation i Sydsverige var massemediandiameteren $0,6 \mu\text{m}$, og 80% af nikkelmængden i luften fandtes på partikler mindre end $1 \mu\text{m}$ /56/.

Der foreligger kun få målinger af våddepositionen af nikkel i Danmark /58, 59,77/. Den skønnes ud fra disse målinger at ligge på $0,7 \text{ mg/m}^2/\text{år}$.

Nikkelindholdet i mosser i baggrundsområder i Danmark varierer fra 2 - 14 $\mu\text{g/g}$ tørvægt. I Vestjylland er niveauet omkring $2 \mu\text{g/g}$, i Nordjylland på 6 - 8 $\mu\text{g/g}$, mens indholdet i Østdanmark er på 4 - 6 $\mu\text{g/g}$. Gennemsnitsindholdet er på omkring $4 \mu\text{g/g}$ /44/.

Ud fra nikkelindholdet i mosserne kan nedfaldet estimeres til $0,5 \text{ mg/m}^2/\text{år}$ i Nordjylland og $1,3 \text{ mg/m}^2/\text{år}$ i Østdanmark. Gennemsnitsnedfaldet i Danmark estimeres til $1,0 \text{ mg/m}^3/\text{år}$.

Tørdepositionen af nikkel er på $0,2 - 0,3 \text{ mg/m}^2/\text{år}$. Den gennemsnitslige totalafsætning (våd + tør) skønnes til $1,2 \text{ mg/m}^2/\text{år}$, med en variation på $0,7 - 2,1 \text{ mg/m}^3/\text{år}$.

Luftkvalitetsberegninger for Herning viser, at energiproduktion i byen giver et bidrag på $0,6 \text{ mg/m}^2/\text{år}$ tæt omkring byen. En overgang fra olie til kulfyring i Herning vil reducere bidraget til en trediedel /45/.

I Frederiksværk er nedfaldet af nikkel i 1982 målt til omkring $5 \text{ mg/m}^2/\text{år}$ nær Stålvalseværket, og nedfaldet faldt eksponentielt af til 2 mg/m^2 i 1 km 's afstand for at nå baggrundsværdien på ca. 6 km 's afstand /59/.

5.3.2 Jord

5.3.2.1 Forekomst i jord

Nikkel bindes relativt svagt i jorden og er knyttet til lerfraktionen på linie med cobalt og chrom /63/. Opløseligheden stiger med faldende pH /61/. Den let opløselige nikkelfraktion var på 3% af den syreekstraherbare nikkelfraktion i svenske landbrugsjorde /75/. De tilsvarende tal for cobalt og chrom var $< 0,8\%$ og $0,5\%$.

På 44 danske landbrugsjorde lå indholdet af syreekstraherbart nikkel mellem $0,4 \text{ mg/kg}$ jord og 15 mg/kg jord med et gennemsnit på 6 mg/kg jord (tørvægt) /63/. For Vestjylland var gennemsnittet på 3 mg/kg jord, mens det for den øvrige del af landet var på 9 mg/kg jord /64/. Nikkelindholdet i landbrugsjord stiger med dybden og er næsten fordoblet i 75-100 cm dybde i forhold til pløjelaget /65/.

Afstrømningen af nikkel fra landbrugsjord er dårligt bestemt. Ved lysimeterforsøg på en lerjord var koncentrationen i perioden 1973-81 under detektionsgrænsen på 10 µg/l , svarende til en maksimalafstrømning på $30 \text{ g nikkel/ha/år}$ ved 300 mm afstrømning /66/. I et enkelt år med en stor afstrømning i en drænvandsundersøgelse var transporten af nikkel ud af pløjelaget på 51 g/ha/år , mens nikkel de øvrige år lå under detektionsgrænsen /74/. Grundvandet under en

sandet nåleskov med et nikkelindhold i jorden på 1-2 mg/kg tørvægt havde et pH på 4,4 - 4,8 og en nikkelkoncentration på 4 µg/l, svarende til en afstrømning på 12 g nikkel/ha/år/67/. Da nikkelkoncentrationen i jordvæsken kan øges med en faktor 3-5 ved et fald på 1 pH-enhed /78, 79/, er det vanskeligt at skønne over nedvaskningen af nikkel fra pløjelaget.

Med foderstoffer og handelsgødning tilføres danske landbrugsarealer (ca. 3 mio. ha) hhv. 5 og 3-4 g nikkel/ha/år (jfr. tabel 5.2.1. Nikkelindholdet i jordbrugskalk i Danmark er dårligt bestemt. En enkelt, formodentlig kontamineret prøve, viste et indhold på 10 mg/kg. I Sverige angives nikkelindholdet i kalken at ligge mellem 10 og 45 mg/kg/68/. Med et årligt forbrug på 0,5 tons kalk pr. ha betyder de 10 mg/kg, at der tilføres 5 g nikkel/ha/år ved kalkning. Ved vanding af landbrugsarealer kan der også tilføres nikkel. I en enkelt undersøgelse var tilførslen på 2,4 g/ha/år/80/. Samlet betyder landbrugsaktiviteten, at der tilføres landbrugsjorden 13-16 g nikkel/ha/år.

Den samlede tilførsel af nikkel til landbrugsarealer skønnes at ligge på 25-30 g/ha/år.

Da skønnet over afstrømningen er usikkert, er det ikke muligt at afgøre, om og i hvilket omfang nikkel ophobes i landbrugsjord. Den maksimale akkumulation i landbrugsjord vil være på 0,01 mg/kg jord, svarende til en fordoblingstid på 300 år i Vestjylland mod 900 år for det øvrige land.

Metallisk nikkel tilført jorden i form af mønter samt afskalling og slid fra galvaniserede emner vil formentlig på lang sigt blive bragt på ionform.

5.3.2.2. Effekter i terrestriske systemer

Nikkel må generelt betragtes som et relativt mobilt stof med stor biologisk tilgængelighed.

Over for mikroorganismer indtager nikkel med hensyn til toksicitet en mellemposition i forhold til øvrige tungmetaller /81/. For svampe er der opstillet følgende rækkefølge med hensyn til faldende toksicitet:

Ag > Hg > Cu > Cr > Ni > Pb > Co > Zn > Ca /76/, mens andre finder rækkefølgen Ni > Cd > Pb > Hg /82/.

Nikkel kan hæmme kvælstof- og kulstofmineraliseringen i jord. Eksempelvis blev kulstofmineraliseringen halveret ved en forøgelse af jordens nikkelindhold fra 10 til 23 mg/kg /89/. Ligeledes kan der påvises en hæmning af nitrifikationen og vækst af svampe ved lav nikkelkoncentration (ned til 10 mg/kg) /82/.

Toksiciteten af nikkel over for mikroorganismer er dog meget variabel. I forsøgene tilføres nikkel næsten altid som letopløselige salte. Det betyder, at nikkel i forsøgene vil være lettere tilgængeligt end under naturlige forhold.

Laboratorieforsøg med vilde og dyrkede planter viste, at nikkel har en relativ stor plantetilgængelighed i forhold til øvrige metaller /71/. Optagelsen i planter af nikkel er afhængig af det plantetilgængelige nikkel, der kan måles ved EDTA-ekstraktion og ikke af det totale nikkelindhold. Der sker formodentlig en udveksling mellem disse nikkelfraktioner i jord. Tilgængeligheden er bl.a. meget pH-variabel og faldt således med en faktor 5 ved en pH-stigning fra 5,5 til 6,5 /79/. Nikkelindholdet i planter må dog alt andet lige påregnes at øges proportionalt med indholdet af nikkel i jord /79/. Nikkel, der optages gennem rødderne, bliver transporteret op i planternes overjordiske dele og fordeler sig nogenlunde ensartet i hele planten /71/.

Ved et 3-årigt forsøg på en let sandjord med et nikkelindhold på 0,7 mg/kg jord (tørvægt) fandtes et nikkelindhold i 20 afgrøder mellem 0,2 og 1,9 mg/kg tørstof med en geometrisk middeldkoncentration på 0,8 mg/kg tørstof /72/.

Nikkel optages i baggrundsområder hovedsagligt fra luften, mens en mindre del optages fra jorden /83/.

Effekter af nikkeloptagelsen på planter synes først at fremkomme ved høje jordkoncentrationer (over 100 mg/kg jord) /78,84,85/.

Der foreligger ikke oplysninger om forekomsten af nikkel i vildtlevende dyr og husdyr i Danmark.

5.3.3 Vand

5.3.3.1 Transport og forekomst

Fig. 5.1 viser de vigtigste tilstandsformer og spredningsveje for nikkel i det akvatiske miljø.

Nikkel findes både i opløst form (enten som frie Ni^{2+} ioner eller kompleksbundet) og bundet til partikler eller kolloider (f.eks. ler, plankton, dødt organisk materiale, jernoxider og manganoxider).

Nikkel, der transporteres med spildevand og vandløb, adsorberes kun i ringe grad til partikulært materiale. Således er det angivet at kun ca. 25% af den totale nikkelmængde er bundet til partikler. Desuden har nikkel ringe kompleksbindingsevne sammenlignet med de fleste andre tungmetaller. Den frie Ni^{2+} ion udgør således ca. 40% af det opløste nikkel.

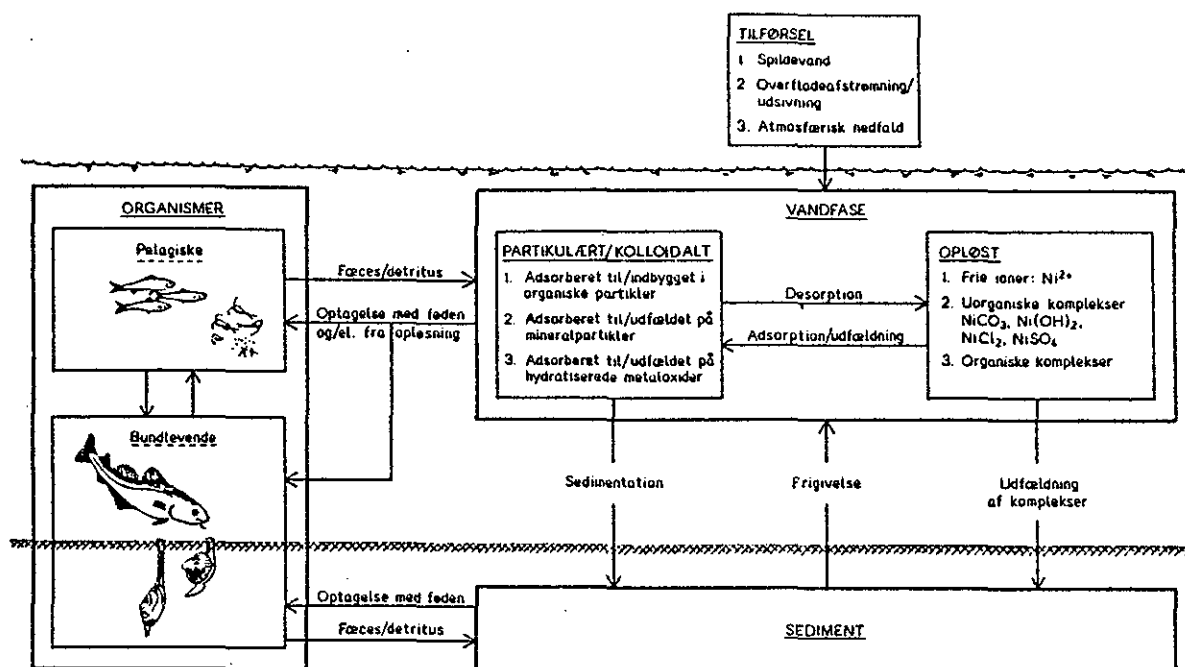


Fig. 5.1- Nikkels tilstandsformer og spredning i det akvatiske miljø.

Nikkel transporteres fra vandfasen til sedimentet ved udfældning af komplekser eller ved sedimentation af partikulært materiale i sedimentationsområder (især i søer og ved vandløbs udmundinger i kystnære farvande). På grund af nikkels ringe adsorptions- og kompleksbindingsevne foregår disse processer imidlertid kun i mindre omfang. Nikkel vil derfor kunne spredes over et større område via de frie vandmasser i højere grad end de fleste andre tungmetaller. Desuden sker der formentlig end betydelig frigivelse af sedimentbundet nikkel i kystnære farvande /16/, /27/, /28/, /33/, /35/, /40/.

I danske farvande er der målt nikkelkoncentrationer mellem 0,3 - 0,6 $\mu\text{g}/\text{l}$ /94, 95/. Der foreligger ikke målinger fra danske søer og vandløb. Der foreligger kun få målinger af nikkelkoncentrationer i danske sedimenter. Der er fundet koncentrationer mellem 11 - 91 mg/kg tørstof i søsedimenter og 0,5 - 16 mg/kg i marine sedimenter. (se tabel 2, Appendix 2). Til sammenligning kan nævnes, at

der for 87 relativt ubelastede søer rundt om i verden er fundet en middelkoncentration på 66 mg/kg tørstof (3-250 mg/kg tørstof). Niveauerne i de danske sedimenter er således relativt lave. I Lillebælt, den vestlige Østersø og Bornholmsbassinet er der foretaget målinger af nikkelkoncentrationen i forskellig dybde i sedimentet. Disse undersøgelser viste ingen eller kun meget svag stigning i nikkelbelastningen gennem de sidste 150 år, /16/, /17/, /19/, /36/, /37/. Størsteparten af nikkeltilførslen til disse farvande må således formodes spredt med vandmasserne.

Sammelniget med andre tungmetaller optages nikkel mindre villigt af plankton og makroalger. Desuden viser flere undersøgelser, at nikkelkoncentrationen på helkropsbasis er faldende op gennem fødekæderne med de laveste koncentrationer i fisk /14/, /18/, /32/.

Der er kun foretaget relativt få målinger af nikkelkoncentrationer i organismer fra danske vandløb, søer og farvande. Tabel 3, Appendix 2 viser koncentrationen af nikkel i alger, muslinger og fisk indsamlet i perioden 1979/81, /24/, /25/, /34/, /36/, /38/. I Limfjorden og Lillebælt er der målt koncentrationer i blåmuslinger på henholdsvis 0,55 - 6,1 mg/kg tørvægt (middelkoncentration 1,4) og 0,83 - 2,62 mg/kg tørvægt. I fisk fra Lillebælt er der fundet middelkoncentrationer på 0,55 - 0,65 mg i musklerne. Disse koncentrationer er lave sammenlignet med værdier fra mere belastede områder i U.S.A. og Europa, dog er der fundet let forhøjede niveauer i blåmuslinger ved Ålborg /25/.

5.3.3.2 Skadevirkninger og toksiske niveauer

På fig. 5.2 sammenholdes toksiske niveauer af nikkel for marine organismer og ferskvandsorganismer med aktuelt målte koncentrationer i havvand og ferskvand.

Koncentrationen af nikkel i havvand ligger sædvanligvis mellem 0,1 - 0,5 µg/l /32/. I danske farvande er der målt koncentrationer mellem 0,3 - 0,6 µg/l.

I ferskvand er der rapporteret værdier mellem 0,3 - 19 $\mu\text{g}/\text{l}$ i relativt ubelastede områder. Den højst målte værdi er 960 $\mu\text{g}/\text{l}$ /5/, /16/. Der foreligger ikke målinger fra danske ferskvandsområder, men der er ingen grund til at antage danske ferskvande for særligt belastede.

I ferskvand hæmmes reproduktionen hos dafnier ved en koncentration på 30 $\mu\text{g}/\text{l}$. Ved 130 $\mu\text{g}/\text{l}$ optræder akut død hos dafnier. Det kan således ikke udelukkes, at nikkel kan skade ferskvandsorganismer direkte i forurenede områder (se fig. 5.3).

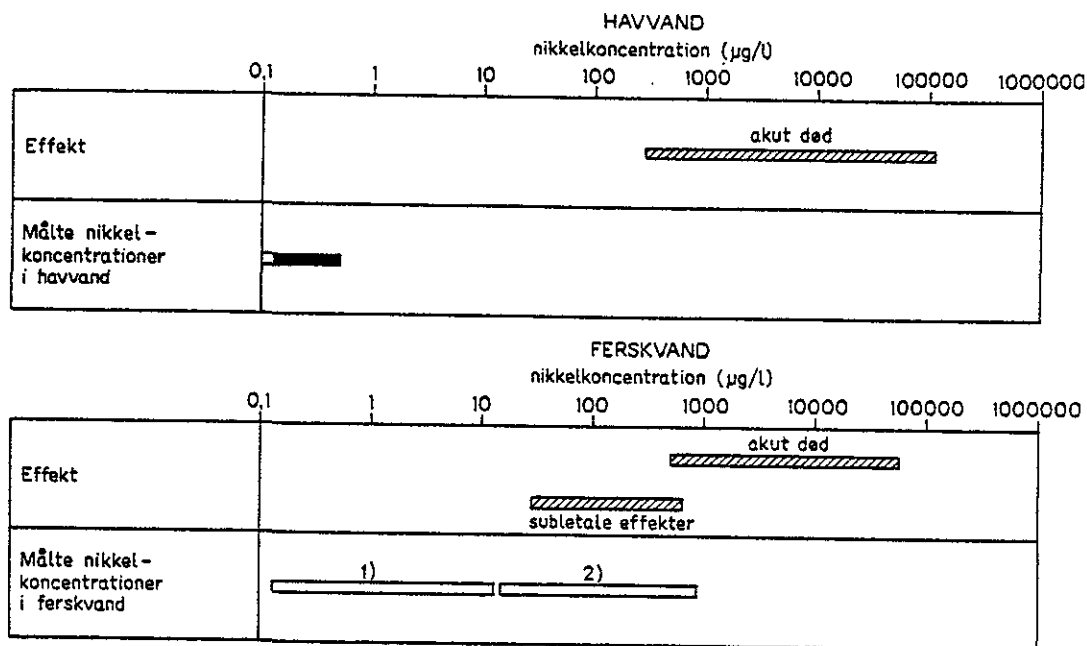


Fig. 5.2 - Koncentrationer af nikkel, hvor subletale (= ikke akut dødelige) effekter og akut død optræder hos ferskvands- og marine organismer, sammenholdt med aktuelt målte koncentrationer i havvand og ferskvand. I danske farvande er der målt mellem 0,3 - 0,6 $\mu\text{g}/\text{l}$. Der foreligger ikke målinger for danske ferskvandsområder. 1 = hyppigt målte koncentrationer, 2 = højest målte koncentrationer. Den sort skraverede søjle angiver danske niveauer.

Toksicitetsdata er fra /8/, /11/ og /20/ og omfatter følgende organismer opstillet efter følsomhed:

Havvand : LC₅₀: muslingelarver (310 µg/l) > vandlopper (copepod-er) (625 µg/l) > hundestejle (800 µg/l) > østerslarver (1180 µg/l) >> rejer (125.000 µg/l)

Ferskvand : LC₅₀: dafnier (blødt vand, 130 µg/l) >> Vandinsekter (4000 - 33500 µg/l) ~ fisk (blødt vand, 4600 - 9800 µg/l) > fisk (hårdt vand, 39200 - 42400 µg/l)

Subletale effekter (nedsat reproduktion i æglægning, klækningsrate af æg): dafnier (130 - 95 µg/l) > fisk (730 µg/l).

5.3.4 Sammenfatning

De forekommende koncentrationer af nikkel i omgivelserne under danske forhold er generelt lave. Dette udelukker ikke forekomsten af enkelte særligt belastede områder f.eks. i nærheden af nikkel-emitterende industrier, såsom støberier og galvaniseringsvirksomheder (jfr. afs. 5.2).

Nikkel bindes relativt svagt til partikler i jord og vand og må betegnes som et (relativt) mobilt tungmetal i omgivelserne.

Planters indhold af nikkel beror hovedsageligt på optag fra luft, men nikkel optages også relativt let fra jorden. Ved stigende jordkoncentrationer vil planters indhold øges proportionalt hermed. Det kan ikke ud fra foreliggende viden afgøres, om der sker en akkumulation af nikkel i danske landbrugsjorder.

Det kan ikke udelukkes, at de forekommende nikkelkoncentrationer i dansk landbrugsjord bevirker en vis hæmning af mikrobiologiske processer i jorden.

I det marine miljø vil nikkel formodentlig spredes med vandmasserne og kun sedimentere i mindre omfang.

Det kan ud fra udenlandske målinger ikke udelukkes, at forekommende nikkelkoncentrationer i ferskvand kan bevirke skader på ferskvandsorganismer under danske forhold. Der foreligger dog ikke målinger af nikkelkoncentrationer for danske ferskvandsområder.

5.4 Nikkelbalance for Danmark

Den samlede nikkelbalance for Danmark er søgt illustreret i fig. 5.3.

Forbruget af nikkel i Danmark er af størrelsen 1900 - 4000 tons/år excl. forbrug af nikkel med skrotbaseret jern og stål. Af dette forbrug eller sideløbende hermed vil

- 165-320 tons/år nikkel blive spredt til omgivelserne d.v.s. luft, jord og vand.
- 240-620 tons/år nikkel blive deponeret på losseplads eller andre depoter, herunder anvendelse til vejbygning, opfyldningsformål o. lign.
- 600-1000 tons/år nikkel (groft skøn) blive recirkuleret med kobberskrot, jern og stålskrot samt flyveaske til cement- og betonfremstilling (jfr. appendix 1).
- ca. 33 tons/år nikkel blive eksporteret med kulaske.
- 900-2000 tons/år nikkel blive ophobet i samfundet (nettoophobning), d.v.s. stadig i brug til forskellige formål.

Der foregår en betydelig import/eksport af nikkel til Danmark med bl.a. varer af jern og stål, nikkelholdige legeringer og fossile brændstoffer. Den samlede import/eksport af nikkel er ikke kendt.

Endvidere foregår en eksport af nikkelholdig aske og andre affaldsprodukter, som mængdemæssigt er betydningsløs og derfor ikke angivet i fig. 5.3.

Det totale indhold af nikkel i lufthavet over Danmark og de indre danske farvande (Kattegat, Bælterne og Østersøen til Falsters sydspids) er formodentlig af størrelsen 0,4 tons. Nedfaldet fra luft er af størrelsen 50 tons/år over såvel den danske landjord som de indre danske farvande, hvilket er af samme størrelse som det anslåede udslip af nikkel til luft fra Danmark.

Udslip af nikkel til luft fra Danmark vil i betydeligt omfang blive tilført det øvrige Skandinavien, mens nedfald over Danmark i høj grad beror på lufttransport af nikkel fra det øvrige Melleme- og Nordeuropa.

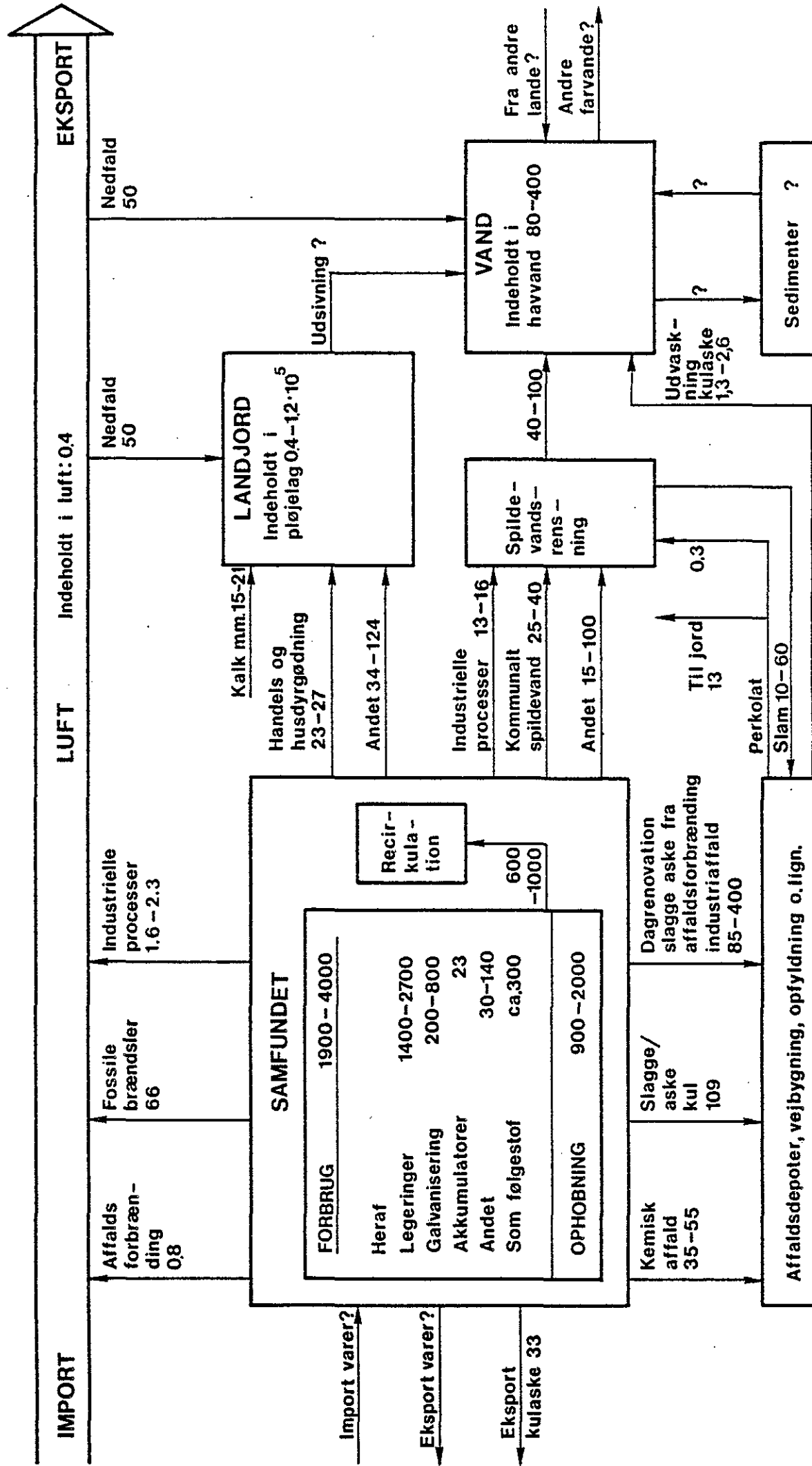
De samlede nikkeltilførsler til den danske landjord udgør omkring 135-220 tons/år incl. jordbrugskalk, vanding og perkolatudvaskning fra affaldsdepoter, mens fraførslen i form af udsivning er behæftet med meget stor usikkerhed. Der foregår muligvis en akkumulation af nikkel i landjorden. Denne akkumulation er dog yderst beskednen i forhold til de $0,4 - 1,2 \cdot 10^5$ tons nikkel, der er tilstede alene i pløjelaget i landjorden.

De samlede tilførsler af nikkel til de indre danske farvande udgør omkring 90-150 tons/år. Hertil kommer tilførslen i form af udsivning fra landjorden samt spildevand og udsivning fra øvrige lande der grænser op til disse farvande. Hovedparten af disse tilførsler vil formodentlig blive spredt med vandstrømninger ud af de indre danske farvande, mens en mindre del vil sedimentere. Indholdet af nikkel i danske sedimenter kan ikke opgøres på det foreliggende grundlag.

Det skal understreges, at denne balance er behæftet med meget betydelig usikkerhed, især hvad angår tilstedeværende nikkelmængder og nikkelstrømme i omgivelserne. Manglende overensstemmelse mellem de angivne nikkelstrømme beror på usikkerheder ved opgørelsen samt afrundingsunøjagtigheder.

Fig 5.3 NIKKEL BALANCE FOR DANMARK

ca 1982 (Alle tal i tons el. tons/år)



Noter: 1) Samlet vægt af pløjelag ca 13·10¹⁰ tons. Nikkel indhold 3-9 mg/kg (iffr afs 5.3.2)

2) Volumen af indre danske farvande ca 800 km³. Nikkel indhold 0,1-0,5 mg/m³ (iffr afs 5.3.3.2). Meget usikker størrelse

REFERENCER

- /1/ Andreae, M.O., (1978): Distribution and speciation of arsenic in natural waters and some marine algae. Deep-sea res. 25 391-402
- /2/ Balsberg-Påhlsson, A.M., (1982): Krom i miljön. Statens Naturvårdsverk. snv pm 1570
- /3/ Baptist, J.P. & Lewis, C.W., (1969): Transfer of Zn-65 and Cr-51 through an estuarine food chain. Symposium on Radioecology 420-425.
- /4/ Bennett, B.G., (1981): Marc report no 23. Exposure Commitment assessments of environmental pollutants Vol. 1, No 1.
- /5/ Bennett, B.G., (1981): Marc report no 25. Exposure Commitment assessments of environmental pollutants Vol. 1, No 2.
- /6/ Bennett, B.G., (1981): Marc report no 28. Exposure Commitment assessments of environmental pollutants, Vol. 2.
- /7/ Benoit, D.A., (1976): Toxic effects of hexavalent Chromium on brook trout (*Salvelinas fontinalis*) and rainbow trout (*Salmo gairdneri*). Water Res. 10, 497-500.
- /8/ Blaylock, B.G. & Frank, M.L., (1979): A comparison of the toxicity of Nickel to the developing eggs and larvae of carp (*Cyprinus carpio*). Bull. Environm. Contam. Toxicol. 21, 601-611.
- /9/ Brinckman, F.E. & Iversson (1975): Chemical and bacterial cycling of heavy metals in the estuarine system. I: marine chemistry in the coastal environment. ACS Symposium Series 18, 319-337

- /10/ Environmental health criteria 18, (1981): Arsenic. WHO.
- /11/ EPA: Quality criteria for water, (1976). Environmental Protection Agency, Washington, D.C. 20460.
- /12/ Ferguson, J.F. & Gavis, J., (1972): A review of the arsenic cycle in natural waters. Water Res. 6, 1259-1274
- /13/ Fowler, B.A., (1977): Toxicology of environmental arsenic. I : Toxicology of trace elements. Advances in modern toxicology, vol. 2, (Goyer R.A., Mehlmann, M.A., red.) John Wiley & Sons. New York, London, Sydney, Toronto.
- /14/ Furr, K.A. et al., (1981): Concentrations of elements in a marine food chain cultured in sewage waste water. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 26, 54-59
- /15/ Fælleskomitéen for Flensborg Fjord (1973): Undersøgelser af Flensborg Fjord. Delrapport 5: Sedimentundersøgelser.
- /16/ Förstner, U & Wittmann, G.T.W., (1979): Metal pollution in the aquatic Environment. Springer Verlag.
- /17/ Isotopcentralen, (1983): Tungmetaller i Lillebælt med tilstødende fjorde. Rapport til Vejle, Fyn og Sønderjyllands amtskommuner.
- /18/ Jensen, K. & Jensen, A., (1980): Tungmetaller i blåmuslinger fra Hirtshals, Læsø og Kalundborg fjord 1979-1980. Miljøstyrelsens Havforureningslaboratorium.
- /19/ Jensen, K. & Rand, P., (1980): Miljøkvaliteten i de indre danske farvande. Miljøprojekter 22. Miljøstyrelsen.
- /20/ Laveskog, A. et al., (1976): Om metaller. Statens Naturvårdsverk, snv 1976:7.

- /21/ Levander, D.A., (1977): Arsenic. Committee on medical and biological effects of environmental pollutants. National Academy of Science. Washington D.C.
- /22/ Mearns et al., (1976): Chromium effects on coastal organisms. Journal WPCF, 48, 1929-1939.
- /23/ Möhlenberg, F. & Jensen, A., (1980): The ecotoxicology of cadmium in fresh and sea water and water pollution with cadmium in Denmark.
- /24/ Riisgård, H.U., (1983): Superfos og tungmetaller i Lillebælt. Kaskelot nr. 54.
- /25/ Riisgård, H.U. et al., (1981): Miljøundersøgelser i Limfjorden. Miljøstyrelsens Havforureningslaboratorium.
- /26/ Robert, K.H. & Boston, P. (1977): Preliminary review on cobalt. Statens Naturvårdsverk, Sweden.
- /27/ Rohatgi, N.K. & Chen, K.Y., (1975): Transport of trace metals by suspended particulates on mixing with seawater. Journal W.P.C.F., 47, 2298-2316.
- /28/ Sibley, T. & Morgan, J.J., (1975): Equilibrium speciation of trace metals in fresh water: seawater mixtures. I: International conference on heavy metals in the environment (Hutchinson et al. (red.) Vol. 1.) Toronto, Canada.
- /29/ Smillie, R.H. et al., (1981): Reduction of chromium (VI) by bacterially produced hydrogen sulphide in a marine environment. Water Res. 15, 1351-1354.
- /30/ Spehar, R.L. et al., (1980): Comparative toxicity of arsenic compounds and their accumulation in invertebrates and fish. Arch. Environm. Contam. Toxicol., 9, 53-63
- /31/ Statens Levnedsmiddelinstitut, (1979): Sporelementer i rødspætter fra Nordsøen, 1979.

- /32/ Sunderman, W.F. et al., (1975): Nickel. Committee on medical and biologic effects of environmental pollutants. National Academy of Sciences. Washington, D.C.
- /33/ Stern, D.A. & Grant, C.L., (1981): Laboratory investigation of heavy metal adsorption on marine dredge spoils. Bull. Environm. Cotam. Toxicol., 26, 213-218
- /34/ Vejle Amtskommune, (1980): Undersøgelse af metaludledningers effekt i Lillebælt, 1978.
- /35/ VKI, (1979): Regnvandsundersøgelser, Vallensbæk Søerne 1978-1979. Miljøprojekter 19, Miljøstyrelsen
- /36/ VKI, (1981): Regnvandsundersøgelser, Vallensbæk Søerne 1978-1979, Slutrapport. Miljøprojekter 33, Miljøstyrelsen
- /37/ VKI, (1980): Fornæs 1980. Sediment, Bundfauna undersøgelse udført for Århus amtskommune, Amtsvandvæsenet.
- /38/ VKI, (1978): Danish marine monitoring methods and data, part II. The concentration of selected heavy metals in bottom vegetation and bottom invertebrates. National Agency of Environmental Protection, Denmark.
- /39/ Waldron, H.A., (1980): Metals in the environment. Academic Press. London
- /40/ Wright, D.A., (1978): Heavy Metal Accumulation by Aquatic Invertebrates. I: Applied: biology 3 (Coaker, T.H., red.) Academic Press.
- /41/ Miljøstyrelsens Luftforureningslaboratorium: EMEP Bulletin 1981.
- /42/ Kåre Kemp, Miljøstyrelsens Luftforureningslaboratorium. Personlig meddelelse 1983.

- /43/ Hanssen, J.E., (1980): Atmospheric deposition of trace elements in Norway. Proc. Int. Conf. Ecol. impact acid precip., Norway 1980, SNSF project. 116-117.
- /44/ Miljøstyrelsen og Statens Naturvårdsverk (1983): Moss Analyses used as a means of surveying the atmospheric heavy-metal deposition in Sweden, Denmark and Greenland in 1980. snv pm 1670.
- /45/ Miljøstyrelsen, (1982): Luftforureningsmæssige konsekvenser af kulfyring i mellemstore fyringsanlæg.
- /46/ Wauchope, R.D., (1983): Uptake, translocation and phytotoxicity of arsenic in plants. I.
- /47/ Walsh, L.M., (1977): Occurrence and distribution of arsenic in soils and plants. Environmental Health Perspectives 19: 67-71.
- /48/ Havas, M. and Hutchinson, T.C.,: The Smoking Hills: natural acidification of an aquatic ecosystem. Nature 301: 23-27.
- /49/ Vandkvalitetsinstituttet, (1983): Orientering nr. 40.
- /50/ Andersen, C.E., (1980): Dyrkningsfaktorer og planternes kemiske sammensætning. DSR-tryk. København.
- /51/ Bowen, J.M., (1975): Residence times of heavy metals in the environment. Int. Conf. Heavy Metals in Environment. Toronto.
- /52/ Broberg, O., (1978): Kalkningopmedel, Kalkning och effekter af Kalkning. Vatten 34: 104-116.
- /53/ Landbrugets Informationskontor, (1982): Håndbog for plantedyrkning.
- /54/ Statens Levnedsmiddelinstitut, (1980): Tungmetalforureningen af frugt og grønsager dyrket i Københavns vestegn, 1978. Publikation nr. 41.

- /55/ Statens Levnedsmiddelinstitut, (1982): Sporelementer i spiselige svampe. Publikation nr. 68.
- /56/ Lunnefors, H., Hansson, H.-C., og Granat, L., (1983): Background aerosol composition in Southern Sweden. Atmospheric Environment 17: 87-101.
- /57/ Hovmand, M., (1983): Laboratoriet for Økologi og Miljølære, Personlig meddelelse.
- /58/ Pilegaard, K., (1979): Heavy metals in bulk precipitation and transplanted Hypogymnia Physodes and Dicranoweisia Cinata in the vicinity of a danish steelworks. Water, Air and Soil Pollution 11: 77-91.
- /59/ Vestergaard, N.K. og Stephensen, U., (1983): Tungmetalforureningen omkring stålværket, Frederiksvære, 1982. Eksamensprojekt ved Laboratoriet for Økologi og Miljølære. DTH.
- /60/ Bloomfield, C. & Pruden, G., (1980): The behaviour of Cr. (VI) in soil under aerobic and anaerobic conditions. Environmental Pollution (Ser. A). 23, 103-114.
- /61/ Tyler, G., (1978): Leaching rates of heavy metals ions in forest soil. Water, Air and Soil Pollution 9, 137-148.
- /62/ Andersson, A., (1977): The distribution of heavy metals in soils and soil material as influenced by the ionic radius. Swedish I. agric. Res. 7: 79-83.
- /63/ Tjell, J.C. og Hovmand, M.F., (1978): 'Total Concentrations in Danish Arable Soils". Acta Agriculture Scandinavica 28 (81-88)
- /64/ Cowiconsult, (1982): Mellemstore Kulfyrede anlæg: Vurdering af biologiske og sundhedsmæssige konsekvenser. Projekt 3, bind 4.

- /65/ Kofoed, A.D., et al, (1979): Tidsskrift for Planteavl 1979, 83(3) 349-386
- /66/ Kjellerup, V., Kofoed, A.D., (1983): Tidsskrift for Planteavl 87: 1-22
- /67/ Olesen, S.E., Lundberg, I. og Larsen, V., (1981): Udbringning af slam i nåletræsplantage på sandjord. Slammets Jordbrugsanvendelse III delrapporter. 327-388
- /68/ Bengtsson et al., (1981): Kalkning av Sjöar och vattendrag 1977-1981. Information från Sötvattenslaboratoriet, Drottningholm. nr. 4, 1981.
- /69/ Tyler. G., (1977): Effekter av tungmetallförorening på nedbrytningsprocesser i Skogsmark. SNV PM 861.
- /70/ Taylor, F.G., (1983): "Cycling and retention of hexavalent chromium in a plant-soil system". Proc. from International Conference on Heavy metals in the environment Heidelberg, september 1983. p. 749-752.
- /71/ Pilegaard, K., (1979): Heavy metal uptake from the soil in four seed plants. Bot. Tidsskr. 73, 167-176.
- /72/ Tjell, J.C., (1981): Metaloptagelse i 20 plantearter under ens forhold. 3 års effekt af en enkelt slamtilførsel i ramme-forsøg. Slammets jordbrugsanvendelse III delrapporter: 167-201. p.167.
- /73/ Heinrichs, H. and Mayer, R., (1980): The role of forest vegetation in the biogeochemical cycle of heavy metals. I. Environ. Qual. 9: 111-118.
- /74/ Kjellerup, V., Kofoed, A.D., (1979): Kvælstofsgødskningens indflydelse på drænvandets indhold af plantenæringsstoffer. Tidsskrift for Planteavl 83: 330-348. (bemærk rettelsesblad til artiklen).

- /75/ Andersson, A., (1977): Heavy metals in swedish soils: on their retention, distribution and amounts. Swedish I. Agric. Res. 7: 7-20.
- /76/ Tyler, G., (1981): Heavy metals in soil biology and biochemistry, In: Paul, E.A. & Ladd, J.N., Soil Biochemistry, Marcel Dekker INC, New York, 371.413.
- /77/ Hovmand, M.F., (1977): Atmosfærisk metalnedfald i Danmark. Licentiatsrapport, Laboratoriet for Teknisk Hygiejne. DTH. 2. udgave 1980.
- /78/ Nygaard, L. og Juhl, M., (1982): Nikkel i det terrestriske miljø. Eksamensprojekt, Laboratoriet for Økologi og Miljølære, DTH.
- /79/ Tjell, J.C., (1981): Plantetilgængeligheden af spormetaller i jordslam blandinger effekter af forceret ældning. Slammets jordbrugsanvendelse. III delrapporter: 203-226.
- /80/ Damgård Larsen, S. et al (1979)
Beretning 1466 fra Askovs forsøgsstation, 349-387
- /81/ Kaltwasser, H. & Frings, W., (1980): Transport and Mechanism of Nickel in Microorganisms, In: Nriagu J.O., Nickel in the Environment, Wiley, New York, 463-491.
- /82/ Babich, H. and Stotzky, G., (1982): Nickel Toxicity to fungi: influence of environmental factors. Ecotoxicology and environmental safety 6, 577-589.
- /83/ Pilegaard, K., Johnsen, I., (1979): Heavy metal uptake from air and soil in transplanted seed plants. Inst. for økologisk botanik. ikke publiceret.
- /84/ Pryor, G.R., (1977): The effects of cadmium, chromium, nickel and lead on growth and composition of forrage species, Ph. D. Agronomy, University of Minnesota.

- /85/ Patel, P.M., (1976): Some effects of Cu, Co, Zn, Ni and Cr on growth and mineral element concentration in Chrysanthemum. I. Amer. Soc. Hort. Sci. 101: 553-556.
- /86/ Frendrup, W., (1977): Dokumentation vedrørende mulige følger af tilførelse af chromholdigt slam til landbrugsjord. Teknologisk Institut.
- /87/ Landbrugsministeriet (1981): Bekendtgørelse om tilsætningsstoffer til foderstoffer. Landbrugsministeriets bekendtgørelse nr. 222 af 11/6 1981.
- /88/ Andersen, A. og H. Hougård Hansen (under udarbejdelse): Sporelementer i kød og organer på danske slagtedyr, 1972-81. Statens levnedsmiddelinstitut.
- /89/ Rasmussen, L. (1984): Lab. for Økologi og Miljølære, DTH, personlig oplysning.
- /90/ Miljøstyrelsen (1984): Forsuringsudvalget: Miljø og energi.
- /91/ U.S. Department of the Interior (1981): Minerals Year Book 1980, Vol. 1, U.S. Government Printing Office, Washington.
- /92/ Knudsen, T. og Jensen, T. Miljøstyrelsens havlab. (1984). Pers. Komm.
- /93/ VKI (1983) Askeø i Jammerland Bugt. Delrapport nr. 7. Elkraft. København
- /94/ Magnusson, B. and Rasmussen L. (1982). Trace metal level in coastal sea water. Investigation of Danish Waters. Mar. Pollut. Bull. 13, 81-84.
- /95/ Rasmussen L. (1981). Determination of trace metals in seawater by Celex-100 or Solvent Extraction Techniques and Atomic Absorption Spectrometry. Anal. Chem. Acta 125, 117-130.

- /96/ Kirk-Othmer: Encyclopedia of chemical technology, Third Edition, John Wiley & Sons, New York.
- /97/ Almar.Næss, A. (1969): Metalliske materialer, struktur og egenskaber, Tapir, Norge.
- /98/ Salomons, W. et al (1984): Metals in the Hydrocycle, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.

