



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Kviksølvforurening i jord

Et litteraturstudie

Miljøprojekt nr. 1513, 2014



Titel:

Kviksølvforurening i jord

Redaktion:

Loren Ramsay, NIRAS

Mathilde Søtoft, Institut for GeoScience, Aarhus Universitet
(specialestuderende)

Søren Munch Kristiansen, Institut for GeoScience, Aarhus Universitet

Martin M. Larsen, Institut for BioScience, Aarhus University

Scott Brooks, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA

Udgiver:

Miljøstyrelsen

Strandgade 29

1401 København K

www.mst.dk

År:

2014

ISBN nr.

978-87-93026-61-2

Ansvarsfraskrivelse:

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

| | |
|---|-----------|
| 1. Indledning | 10 |
| 1.1 Grundlaget for opgaven | 10 |
| 1.2 Kviksølvs anvendelser | 11 |
| 1.3 Kviksølvudledninger | 12 |
| 1.4 Det globale kviksølvkredsløb | 12 |
| 2. Kviksølvforbindelser | 14 |
| 2.1 Metallisk kviksølv og amalgam | 15 |
| 2.2 Uorganisk kviksølv | 16 |
| 2.3 Organisk kviksølv | 16 |
| 2.4 Binding af kviksølv til naturligt organisk stof | 16 |
| 2.5 Speciering af kviksølv | 17 |
| 2.6 Oversigt over kviksølvforbindelsers egenskaber | 20 |
| 3. Kviksølv reaktioner | 23 |
| 3.1 Methylering/demethylering | 23 |
| 3.2 Reduktion | 24 |
| 3.3 Oxidation | 25 |
| 3.4 Disproportionering | 25 |
| 3.5 Dannelse af kviksølv-polysulfid | 25 |
| 3.6 Fordampning fra jord | 25 |
| 3.7 Et kviksølvforskningsprojekt | 26 |
| 4. Toksicitet | 28 |
| 4.1 Eksponeringer | 28 |
| 4.2 Toksikokinetik | 29 |
| 4.3 Effekter | 29 |
| 4.4 Grænseværdier | 30 |
| 4.5 Baggrundsværdier | 31 |
| 4.6 Udvalgte forgiftningssager | 32 |
| 5. Kviksølvforurenede grunde | 35 |
| 5.1 Kviksølvforurenede grunde i Danmark | 35 |
| 5.2 Høfde 42 | 37 |
| 5.3 Banegravsdepotet | 39 |
| 5.4 Kærgård Klitplantage | 41 |
| 5.5 Sojakagefabrikken | 42 |
| 5.6 Middelgrunden | 43 |
| 5.7 Samlet oversigt over udvalgte lokaliteter | 44 |
| 6. Analyseteknikker | 45 |
| 6.1 Metodebeskrivelser, vand | 46 |
| 6.2 Metodebeskrivelser, jord | 47 |
| 6.3 Metodebeskrivelser, poreluft | 51 |
| 6.4 Konklusioner og anbefalinger | 52 |
| 7. Afværgeteknikker | 54 |
| 7.1 Bortgravning & deponering | 55 |

| | | |
|-----|---|----|
| 7.2 | Indkapsling | 55 |
| 7.3 | Solidifikation/Stabilisering | 56 |
| 7.4 | Andre teknikker | 56 |
| 7.5 | Battelle konference 2012 | 57 |
| 7.6 | Effekt af afværgeteknikker på kviksølvs mobilitet | 58 |

8. Perspektivering 60

| | |
|---------|--|
| BILAG 1 | Oplysninger om kviksølvspecier i Minteq database |
| BILAG 2 | PHREEQC inputfil |

Forord

Dette projekt blev finansieret ved Teknologiudviklingspuljen (TUP-midler), økonomisk og tidsmæssigt bidrag fra Region Midtjylland og Region Syddanmark samt tidsmæssig bidrag fra Institut for hhv. Bioscience og Geoscience, Aarhus Universitet. Hovedparten af projektet blev gennemført i 2012.

Projektets styregruppe bestod af:

- Morten Bondgaard, Region Midtjylland (formand)
- Jan Petersen, Region Syddanmark
- Katrine Smith, Miljøstyrelsen

Projektgruppen bestod af:

- Loren Ramsay, NIRAS (projektleder)
- Mathilde Søltøft, Institut for GeoScience, Aarhus Universitet (specialestuderende)
- Søren Munch Kristiansen, Institut for GeoScience, Aarhus Universitet (vejleder)
- Martin M. Larsen, Institut for BioScience, Aarhus University
- Scott Brooks, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA

Det er håbet, at denne rapport kan danne et værdifuldt grundlag for det videre arbejde i forbindelse med undersøgelse af og afværge på kviksvovforureneede grunde i Danmark.

Konklusion og sammenfatning

Kviksølvforurening har været årsag til en række alvorlige miljøkatastrofer med sygdom og død i lokalområder til følge. Desuden indgår kviksølv i et globalt kredsløb, hvor stoffet transporteres over store afstande i atmosfæren og udsætter befolkningsgrupper i fjerne områder for sundhedsrisici via opkoncentrering i fødekæden. Disse problemer har medført stort fokus på kviksølv i miljøet og mange kviksølvanvendelser er blevet udfaset.

Dette projekt beskæftiger sig med kviksølv i forhold til forurenede grunde og forurenede jord. Formålet med rapporten er at skabe en dybere forståelse for de forskellige former for kviksølv og disse formers egenskaber med henblik på bedre at kunne udføre kvalificeret arbejde i forbindelse med 1) jordforureningsundersøgelser, 2) kemiske analyser af forurenede grunde, 3) risikovurderinger af forurenede grunde, og 4) valg af afværgemetode i forhold til en forurenede grund.

Denne rapport understreger, at kviksølv kan findes i mange forskellige former på en forurenede grund og at formen i høj grad afhænger af hvilken form, der blev udledt/spildt. Ofte er der tale om metallisk kviksølv, Hg^0 , som har været hyppigt anvendt i industrien og er stabil under normale syre/base- og redoxforhold i jorden. I andre tilfælde kan andre uorganiske og organiske former være til stede.

Uanset udledningsform, kan der i naturen ske omdannelse til andre former, og rapporten gennemgår en række vigtige kviksølvreaktioner. Af særlig interesse er binding af kviksølv til naturligt forekommende organisk stof i aflejringer og i vandfasen. Denne binding kan være afgørende for kviksølvs mobilitet i miljøet. En anden væsentlig reaktion er methylering, hvor en mindre andel Hg^{2+} omdannes til den meget giftige methylkviksølv. Methylering udføres af mikroorganismer, herunder sulfatreducerende bakterier. Der eksisterer en stor mængde videnskabelige artikler omkring denne reaktion.

I dag kan mennesker eksponeres for kviksølv ved at spise fisk, hvori methylkviksølv er ophobet, via sølvplomber i tandfyldninger samt via vacciner, der er konserveret ved hjælp af kviksølv. I Danmark er brug af kviksølvamalgam til mælketænder forbudt, og Sundhedsstyrelsen anbefaler kun brug i fire specifikke tilfælde for andre tænder, da der for resten af anvendelserne findes fulgode alternativer. Den sundhedsmæssige effekt af eksponering via sølvplomber er meget omdiskuteret. Vacciner konserveret ved hjælp af kviksølv bruges kun undtagelsesvist i EU og Danmark.

Kviksølv er bedst kendt for at medføre en lang række effekter i det centrale nervesystem, fordi det kan passere blod/hjerne-barrieren, samt i nyrerne. Fostre kan skades, hvis moren er eksponeret. Generelt er organisk kviksølv mere toksisk end uorganisk kviksølv.

Kviksølv er blevet målt på omkring 300 forurenede grunde, der er kortlagt i Danmark, herunder industrigrunde, havnearealer, varmeværker, lossepladser og slaggedeponier. På grund af registreringsmetoden er det ikke muligt at identificere på hvilke af disse grunde, at kviksølv anses som en kritisk parameter. Blandt de større kviksølvforurenede grunde i Danmark kan nævnes Høfde 42, Banegravsdepotet, Kærgård Klitplantage, Sojakagefabrikken, Middelgrunden og beslægtede grunde.

Analyse af totalkviksløv på forurenede grunde er ret udbredt, mens måling af specifikke kviksløvforbindelser forekommer mere sjældent. Der kan skelnes mellem analyse af enkelte kviksløvforbindelser (speciering) og analyse af såkaldte kviksløvfraktioner, hvor fraktionen er defineret ud fra selve analyseproceduren. Fraktionering kan gennemføres med brug af en sekventiel ekstraktionsprocedure.

Afværgeteknikker til oprensning af kviksløvforurenede jord er generelt ikke særligt veludviklede. Ud over bortgravning og indkapsling, der kan anvendes til alle typer forureninger, er den mest anvendte teknik solidifikation/stabilisering - blanding jord med fx cement og en svovlforbindelse. En række andre metoder er afprøvet, men uden overbevisende dokumentation fra fuldskala oprensninger.

Summary and Conclusion

Through the years, mercury contamination has caused a number of serious environmental disasters, resulting in local cases of illness and death. In addition, mercury is involved in a global cycle, where it is transported over long distances in the atmosphere and exposes populations in remote areas to health risks through accumulation in the food chain. These problems have led to a strong focus on mercury in the environment and many mercury uses have now been phased out.

This project is concerned with mercury in connection with contaminated sites and contaminated soil. The purpose of the report is to provide a deeper understanding of the different forms of mercury and the properties of these forms in order to better perform quality work in connection with 1) soil contamination investigations, 2) chemical analyses at contaminated sites, 3) risk assessments of contaminated sites and 4) selection of remediation method in connection with contaminated sites.

This report stresses that mercury may be found in many different forms at a contaminated site and the form will depend largely on the form that was discharged/spilled. Often, this is metallic mercury, Hg(0), as this form has been widely used in industry and is stable under normal acid-base and redox conditions in soil. In some cases, other inorganic and organic forms may be present.

Regardless of the form in which it was released, mercury may be transformed into other forms in nature. This report examines a number of important mercury reactions. Of particular interest is the binding of mercury to naturally occurring organic material in sediment and the water phase. This binding can be crucial for the mobility of mercury in the environment. Another important reaction is methylation, in which a minor proportion Hg²⁺ is converted to the highly toxic methylmercury. Methylation is carried out by microorganisms, including sulfate-reducing bacteria. A very large body of scientific articles exists in regard to this reaction.

Today, people may be exposed to mercury by eating fish in which methylmercury has accumulated, through dental fillings in cavities and through vaccines which have been preserved with mercury. In Denmark, use of mercury amalgam for primary teeth is forbidden, and the Danish Health and Medicines Authority recommends use for permanent teeth in only four specific cases, as fully satisfactory alternatives are found for other uses. The health effect of exposure via fillings is controversial. Vaccines preserved with mercury are rarely used in EU and Denmark.

The best-known toxic effects of mercury are to the central nervous system (as mercury can pass the blood / brain barrier), and to the kidneys. Detrimental effects may be seen in embryos if the mother is exposed. In general, organic mercury is more toxic than inorganic mercury.

Mercury is mentioned among the relevant contaminants at about 300 contaminated sites that have been mapped in Denmark, including industrial sites, harbors, heating plants, landfills and coal ash disposal areas. Because of the method used to register contaminated sites, it is not possible to identify at which sites mercury is considered a critical parameter. The larger mercury contaminated sites in Denmark include Høfde 42, Banegravsdepotet, Kærgård Klitplantage, Sojakagefabrikken, Middelgrunden and related sites.

With regard to chemical analysis, the measurement of total mercury at contaminated sites is quite widespread, while measurement of individual mercury species is seldom carried out. One can

distinguish between analysis of individual mercury species and the analysis of so-called mercury fractions, where the fractions are defined by the analytical procedure. Fractionation may be carried out with the use of a sequential extraction procedure.

Techniques for the remediation of mercury contaminated soil are generally not well developed. In addition to excavation and capping, which may be used for all contaminant types, the most used technique is solidification/stabilization, (soil mixing with cement and a sulfur compound). Other methods have been tested, but without convincing evidence from full-scale clean-ups.

1. Indledning

Gennem historien har kviksølv haft mange interessante anvendelser. Som ved andre miljøfarlige stoffer, er der gennem tiden sket udslip og deponering, så der i dag findes en række forurenede grunde i Danmark. Formålet med denne rapport er at skabe en samlet og opdateret forståelse for kviksølvs optræden i jordmiljøet med henblik på at kunne optimere forureningsundersøgelser, kemiske analyser, risikovurderinger og oprydninger på konkrete forurenede grunde i Danmark.

1.1 Grundlaget for opgaven

Planen for gennemførelse af denne opgave blev beskrevet i en ansøgning sendt til Teknologiu udviklingspuljen (TUP) under Miljøstyrelsen /1/. Opgaven er en videreførelse af tidligere dansk arbejde med samme emne. Blandt de tidligere danske rapporter findes blandt andre de følgende i kronologisk rækkefølge:

Kviksølv i jord 1986 /2/: Rapporten skønner baggrunds niveauet i jord til < 0,3 mg/kg. Som kilder til fladebelastning nævnes nedfald fra luft, handelsgødning/jordbrugskalk, bejdset sædekorn samt udspreddning af spildevandsslam. Rapporten beskriver hovedsageligt særligt belastede områder (Dansk Sojakagefabrik, Grindstedværket, Cheminova, kornbejdseanlæg, fjernvarmeværker, skrotpladser, anden industri, slambrug, kirkegårde samt slagge/aske).

Kviksølvrederegørelsen 1987 /3/: Rapporten inkluderer kapitler, der omhandler forekomst og omsætning, den historiske anvendelse af kviksølv i Danmark (opgørelse for 1982/83), kviksølv i miljøet (atmosfæren, jord, ferskvand, havmiljø), kviksølv og mennesker. Desuden inkluderer rapporten et grundigt litteraturstudie. Rapporten anbefaler bl.a. at udstede regler om substitution af kviksølvholdige produkter – en anbefaling, der stort set blev implementeret op igennem 1990'erne.

Branchebeskrivelse for varmeværker 1997 /4/: Rapporten omfatter en beskrivelse af processerne anvendt på varmeværker, potentielle forureningskilder (herunder kviksølv) samt oplysninger om historisk kortlægning og tekniske undersøgelser på varmeværksgrunde.

Bortskaffelse af kviksølvforurenede jord, 1999 /5/: Rapporten omfatter regler og retningslinjer og tekniske muligheder for håndtering af kviksølvforurenede jord samt en erfaringsopsamling af 26 konkrete sager baseret på et spørgeskema til amterne. Her blev der sat fokus på sager med deponering af forurenede jord og sediment, samt udslip fra produktion (herunder fra fabrikker til chloralkali- og medicinalproduktion) og varmeværker. Rapporten indeholder desuden en række praktiske anbefalinger for undersøgelse af kviksølvforurenede grunde.

Massestrømsanalyse, 2001 /6/: Rapport omhandler anvendelse, forbrug og spredning af kviksølv i Danmark. Rapporten viser, at kviksølvforbrug (eksemplificeret ved termometre) har været kraftigt faldende siden 1980'erne, således at tandfyldninger og kul (hvor kviksølv er et følgestof) nu er blandt de største anvendelser. Det samlede udslip i Danmark i 2001 blev anslået til 820-2.000 kg/år (luft), 50-460 kg/år (vand) og 170-270 kg/år (jord). Udslip fra forurenede grunde blev ikke medtaget i opgørelsen.

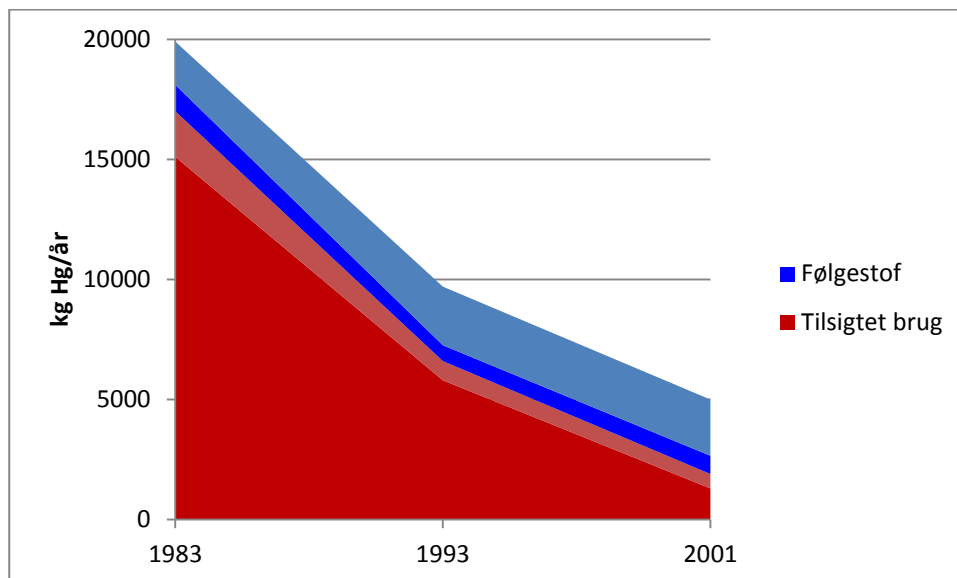
Dannelse af methyalkviksølv i Banegravsdepotet 2012 /7/: Rapporten omfatter en begrænset gennemgang af litteraturen over hvad der kræves for at der kan dannes mono- og dimethylkviksølv (benævnes fremover som hhv. MeHg og DMeHg). Hermed omtales redoxforhold, pH samt temperatur og deres indflydelse på dannelse af MeHg og DMeHg. Rapporten konkluderer, at der på Banegravsdepotet i Grinsted er en teoretisk mulighed for en langsom og begrænset dannelse af de to kviksølvforbindelser.

1.2 Kviksølvs anvendelser

Gennem tiden har kviksølv haft mange anvendelser. Blandt de mere velkendte anvendelser er:

- Tandfyldninger
- Batterier
- Bejdsning af såsæd
- Termometre/manometre og andre måleinstrumenter
- Konservering af vaccinationer
- Lyskilder
- Kontakter og relæer
- Antiseptiske midler til sårbehandling
- Maling

Siden 1960'erne er kviksølv langsomt blevet udfaset, således at mange anvendelser er helt ophørt og andre er kraftig reduceret. Nedenfor (Figur 1.1) ses et estimat af kviksølvforbrug opgjort efter om anvendelsen er tilsigtet (fx til tandfyldning) eller sker utilsigtet som følgestof (fx ved afbrænding af kul, der indeholder små mængder kviksølv). Opgørelsen findes kun for de angivne år, men det må forventes, at tendensen fortsætter, fx udgør anvendelsen i tandfyldninger kun 5 % af forbruget i 2000 /8/. Summen af de lysere og mørkere nuancer for hver farve angiver det estimerede maksimumforbrug.



Figur 1.1 Oversigt over kviksølvforbrug i Danmark /6/.

De Forenede Nationers Miljøprogram (UNEP) har arbejdet på kviksølvproblematikken på global skala siden 2003, og så et behov for en global bindende aftale om strategier til at reducere risici fra kviksølvudslip /9/. Efter fem forhandlingsmøder på forskellige kontinenter i International Negotiating Committee (INC) blev den første bindende internationale aftale rettet mod at reducere kviksølvudslip underskrevet af op mod 140 lande i oktober 2013.

1.3 Kviksølvudledninger

Naturlige processer som kemisk forvitring, vulkansk aktivitet og hydrotermisk væld på havbunden (en sprække, fra hvilken opvarmet vand kommer ud) har gennem tiden sørget for, at både essentielle og uønskede metaller er blevet mobiliseret, hvorefter de er indgået i stofkredsløb i geosfæren, atmosfæren, hydrosfæren og biosfæren. Hertil kommer, at menneskeskabt udledning bidrager til tilgængeligheden af toksiske grundstoffer. For kviksølv og arsen er disse udledninger på global skala af samme størrelsesorden eller større end de naturlige kilder /10/.

Blandt de miljømæssigt vigtigste menneskeskabte kilder til udledninger af kviksølv kan nævnes følgende:

- Kulkræftværker
- Miner (guld, sølv og kviksølv), især de små guldminer
- Chloralkali fabrikker
- Våbenproduktion
- Varmeværker
- Lossepladser

1.4 Det globale kviksølvkredsløb

For mange toksiske forbindelser stoffer, er der tale om, at påvirkninger af mennesker og miljø sker meget lokalt i forbindelse med et udslip. Det kan skyldes, at disse forbindelser omsættes forholdsvis hurtigt i jord, vand eller atmosfæren, når de transporteres væk fra kildeområdet, eller at forbindelserne fortyndes til under det kritiske niveau, når de spredes over et større område. Sådan er det ikke med kviksølv. Kviksølv er et grundstof (som dermed ikke nedbrydes). I visse former er stoffet bioakkumulerbart, hvormed fortynding via spredning ikke løser problemet, da det opkoncentreres i fødekæden bagefter. Endvidere kan kviksølv transporteres over stor afstand i atmosfæren. Derfor er det globale kviksølvkredsløb væsentlig også for danske forhold.

Nedenfor gennemgås en forenklet version af kviksølvs kredsløb med inspiration fra /11/, /12/, /14/ & /15/. Globalt set sker spredning af kviksølv via atmosfæren i dampformen af den nulvalente Hg^0 . Opholdstiden for Hg^0 i atmosfæren er ca. et år, hvilket er længe nok til at stoffet spredes fra menneskeskabte kilder (såsom kulfyrede kræftværker) i både industrialiserede lande og udviklingslande og fra naturlige kilder (såsom vulkanudbrud) til hele kloden – dvs. også til isolerede steder. I atmosfæren sker der en langsom oxidation, ved hjælp af ozon og andre oxidanter, til ionformen Hg^{2+} . Denne form opløses i nedbør og returnerer til landjorden (og i lidt mindre grad til verdens have).

I sedimenter og vand omdannes Hg^{2+} dels til den immobile forbindelse kviksølvulfid (HgS), dels til den giftige organiske forbindelse methylkviksølv, CH_3Hg^+ ($MeHg$). På grund af dens stabilitet, anses HgS i nogle tilfælde som en mere eller mindre permanent og uproblematisk sink. Det er også denne form som hovedparten af klodens kviksølv forekommer på. Den hyppigst forekommende mineralske form af HgS kaldes for cinnober (engelsk= cinnabar). De fleste kviksølvminer udvinder dette mineral, hvorefter mineralet ristes og omdannes til nulvalent kviksølv, Hg^0 . $MeHg$ bioakkumuleres via den sædvanlige fødekæde (plankton-fisk-mennesker). Det er især rovfisk med lang levetid, der opnår de højeste koncentrationer. Fisk som tun (saltvand) og gedde (ferskvand) kan indeholde meget $MeHg$ /16/. Det er derfor denne forbindelse, der er mest problematisk for menneskets sundhed globalt set.

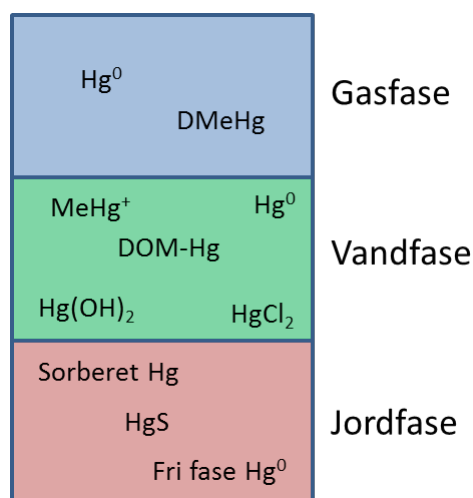
Kviksølvforurenede jord er en mindre væsentlig del af det globale kviksølvkredsløb. Flygtige kviksølvforbindelser fra jorden kan fordampe til atmosfæren og mobile kviksølvforbindelser kan transporteres til overfladevandsrecipienter, hvor bioakkumulering kan påbegynde. For god ordens

skyld, bør det nævnes, at kviksølvforurenede grunde også kan medføre en uønsket eksponering lokalt, uden at den globale cyklus indgår.

2. Kviksølvforbindelser

Grundstoffet kviksølv – Hg – har atomnummer 80, findes i syv forskellige stabile isotoper og har atomvægten 200,6 g/mol. Kviksølv er unikt, både med hensyn til stoffets egenskaber (fx at metalformen er flydende ved stuetemperatur) og stoffets kemiske forbindelser (fx at kviksølv kan danne covalente bindinger med fx kulstof og sig selv). Forklaringen på kviksølvs unikhed ligger i kviksølvs elektronkonfiguration, som kan skrives $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$. Som det ses, har kviksølv udelukkende fyldte orbitaler (gælder både f, d og s orbitalerne), hvormed det har et vist slægtskab til de ædle gasarter. Kviksølv er – sammen med zink og cadmium, som også tilhører gruppe 12 i det periodiske system – ikke kategoriseret som overgangsmetaller, men i stedet som ”post” overgangsmetaller, fordi d-orbitalerne er fyldte.

Kviksølv er i miljømæssig sammenhæng særlig komplekst, da stoffet kan optræde i mange forskellige former. Figur 2.1 viser et udvalg af disse former, fordelt mellem de tre faser i naturen; jord-, vand- og gasfase.



Figur 2.1 Udvalgte kviksølvformer fordelt efter den fase i naturen, hvor i de oftest forekommer. Forkortelser forklares i teksten.

- I gasfasen kan kviksølv forekomme i de flygtige former som nulvalent kviksølv og dimethyl kviksølv.
- I vandfasen er methylkviksølv-kationen ($MeHg^+$), særligt i fokus, da stoffet bioakkumuleres i fødekæden og bl.a. medfører risiko for toksiske effekter ved indtagelse af kontaminerede fisk. Kviksølv binder sig gerne til opløst organisk stof (DOM), hvormed DOM-Hg kan være afgørende for transport af kviksølv i vandmiljøet. De øvrige former i vandfasen i Figur 2.1 er alle uorganiske og ret opløselige. Fordeling mellem disse stoffer afhænger af vandets redox- og syre/base-forhold, se afsnit 2.5.1.

- I jordfasen findes kviksølv ofte som det uopløselige mineral cinnober, HgS, adsorberet til organisk stof m.m. i jorden eller som perler af fri fase Hg⁰, nemlig den velkendt flydende metalform.

Kemisk set kan disse former kategoriseres som organisk og uorganisk, men denne todeling er ikke særlig anvendelig da egenskaberne af de enkelte specier i hver kategori varierer kraftigt. Alternativt kan kviksølvformer videreinddeles efter hvilket oxidationstrin kviksølvatomet befinder sig i. Generelt vil kviksølv på en forurennet grund være i oxidationstrin 0 eller +II, mens forekomsten af +I som følge af manglende stabilitet er mindre væsentlig /13/. Der er indikationer af, at kviksølv i oxidationstrin +IV kan eksistere, men det vil næppe forekomme i forurennet jord.

I dette kapitel gives en introduktion til udvalgte kviksølvforbindelser.

2.1 Metallisk kviksølv og amalgam

Den velkendte sølvfarvede væske, der tidligere var meget udbredt i termometre, omtales i denne rapport som metallisk kviksølv. Såvel navnet kviksølv som det kemiske symbol Hg (hvilket er latinsk for hydragyrum: hydr=vand & agyrum=sølv) hentyder til denne form af grundstoffet. Metallisk kviksølv forekommer i oxidationstrin 0, nemlig Hg⁰. De fleste andre metaller holdes sammen af såkaldte metalbindinger, hvor elektroner er frie til at vandre mellem et gitter af metalliske kationer. Denne delokalisering af elektroner medfører stærke bindinger mellem atomerne og et højt smeltepunkt for disse metaller. Bindingsformen for kviksølv er anderledes. Her holder hvert atom på sin fyldte s-elektronorbital, hvormed binding mellem atomerne er meget svagere. Det bevirker, at kviksølv er det eneste metal, der har så lavt et smeltepunkt (-39°C), at det er flydende ved stuetemperatur. Det bemærkes, at den stabile elektronkonfiguration gør, at kviksølv er det eneste metal, der er monoatomisk i gasform (som fx de ædle gasser).

Metallisk kviksølv kan fordampe til gasform – damptrykket er på ca. 0,27 Pa ved 25 °C. I toksikologisk henseende er dette en vigtig egenskab, da arbejde med stoffet – fx i forbindelse med bortgravning af kviksølvforurennet jord - er forbundet med risiko for eksponering via indånding. Damptrykket gør det muligt at anvende poreluftsundersøgelser i forbindelse med kortlægning af grunde forurennet med metallisk kviksølv. Transportabelt udstyr er udviklet til måling af kviksølvkoncentrationer i luften, hvilket benyttes fx i fysiklokaler i skoler, hvor spildt kviksølv kan ligge i sprækker i borde og gulve. Udstyret kan evt. tilpasses til brug ved poreluftmålinger.

Ud over det lave smeltepunkt og det høje damptryk (i forhold til andre metaller) har metallisk kviksølv en høj densitet. De velkendte forureningskomponenter trichlorethylen og tetrachlorethylen, der ofte omtales som "dense, non-aqueous phase liquids" (forkortet DNAPL), har densiteter på hhv. 1,5 og 1,6 kg/l. Til sammenligning har metallisk kviksølv en densitet på 13,5 kg/l, dvs. mere end otte gange tungere. Metallisk kviksølv kan altså opfattes som en ekstrem DNAPL. Dette kan være vigtigt i forbindelse med udførelse af en forureningsundersøgelse. Fx kan transport af metallisk kviksølv i jorden være lodret og kun svagt påvirket af geologien og grundvandets strømningsretning sammenlignet med andre DNAPLs.

Amalgam er en legering mellem metallisk kviksølv og et eller flere andre metaller. Afhængig af sammensætningen, kan amalgam blive anvendt til forskellige formål. En vigtig anvendelse er det fyldningsmateriale tandlæger bruger til fyldning af huller i tænder. I dag er anvendelsen af amalgam som fyldning i Danmark begrænset til særlig vanskelige huller, hvor plastplomber er mindre egnet. Risikoen for eksponering af tandklinikkers personale til kviksølvdampe har givet anledning til 971 anmeldelser til Arbejdsskadestyrelsen. Ved udgangen af 2011 var alle sagerne afsluttet og ingen blev anerkendt som arbejdsskader /69/.

2.2 Uorganisk kviksølv

Der forekommer mange uorganiske kviksølvforbindelser. Denne kategori omfatter kviksølv i oxidationstrin +I og +II.

Kviksølv i oxidationstrin +I danner oftest en di-atomisk kation, nemlig Hg_2^{2+} . Dette sker ved at der dannes en covalent binding mellem atomerne, hvor to 6s elektroner deles. Hermed er der ingen uparede elektroner. Kviksølv i oxidationstrin +I kendes fx fra calomel, Hg_2Cl_2 , der anvendes i pH-elektroder. I naturen vil +I-formen ofte være ustabil og omdannet til andre former, se afsnit 3.4.

I naturen, under normale redox- og pH-forhold, er kviksølvforbindelser i oxidationstrin +II vigtigere end +I-forbindelser. Hovedkilden for udvinding af kviksølv i miner er det røde mineral cinnober, HgS . Der findes også en sort variant af HgS , der hedder metacinnabar. Begge er stort set uopløselige i vand. Andre uorganiske kviksølvforbindelser inkluderer hydroxid og chlorid (hhv. $\text{Hg}(\text{OH})_2$ og HgCl_2). Disse er stabile under oxiderende forhold, og er ret opløselige i vand.

2.3 Organisk kviksølv

Der findes en række forskellige organiske kviksølvforbindelser, herunder methylkviksølv, dimethylkviksølv, ethylkviksølv og phenylkviksølv. I organiske forbindelser er kviksølv i oxidationstrin +II og bundet til kulstofatomet med en covalent binding.

Den mest omtalte organiske forbindelse er methylkviksølv. Dette stof er en organometallisk kation, CH_3Hg^+ . Anionen kan variere, men er i naturen ofte chlorid, hvormed der er tale om ionparret $\text{CH}_3\text{Hg}^+\text{Cl}^-$. Methylkviksølv bioakkumuleres igennem fødekæden, og er sundhedsskadelig for især pattedyr, der spiser kontaminerede fisk.

Ethylkviksølv bioakkumuleres ikke i fisk i samme grad som methylkviksølv /14/.

Dimethylkviksølv, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, er en væske ved stuetemperatur, og er vigtigt både på grund af dets høje toksicitet, og fordi det er meget flygtigt. Stoffet kan reagere med HgCl_2 og danne methylkviksølvchlorid. Dimethylkviksølv er ret upolær, hvilket ses på dets højere K_{ow} , se afsnit 2.6. Dimethylkviksølv nedbrydes hurtigt fotolytisk i atmosfæren /17/.

Organiske kviksølvforbindelser er blevet anvendt til bejdsning af såsæd på grund af deres svampedræbende egenskaber. Disse stoffer inkluderer methylkviksølv, ethylkviksølv og phenylkviksølv.

2.4 Binding af kviksølv til naturligt organisk stof

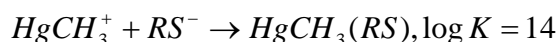
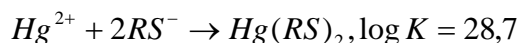
Mange kviksølvforbindelser binder sig til naturligt organisk stof. Her tænkes både på organisk stof i fastfase i aflejringer og opløst i vandfasen. Det bemærkes, at opløst organisk stof ofte forkortes som DOM for "Dissolved Organic Matter". Kviksølvs binding til organisk stof har stor indflydelse på mobiliteten, tilgængelighed og toksiciteten af stoffet, og kan derfor være helt afgørende i det naturlige miljø. Teoretisk set kan denne binding være en fordel for miljøet, idet uorganisk kviksølv kan bindes til organisk stof og derved eventuelt blive mindre tilgængelig for bakterier til omdannelse til det giftige methylkviksølv, og idet methylkviksølv kan bindes til organisk stof og eventuelt blive mindre tilgængelig for bioakkumulering. Organisk binding kan også være en ulempe, idet muligheden for udfældning af den lavtopløselige og mindre farlige forbindelse HgS mindskes, samt at kviksølv mobiliseres ved at binde sig til mobilt DOM.

I modsætning til andre metaller, der kun adsorberer til organisk stof kan kviksølv binde til organisk stof ved stærke kovalente bindinger. Hermed er kapaciteten af organisk stof til at binde kviksølv

også større end for andre metaller. Kviksølvs binding foregår hovedsagelig til reduceret svovl, såsom thiolgrupper i naturligt organisk stof /18/. Ved lave Hg^{2+}/S_{red} -forhold ses at hvert kviksølvatom bindes til to reducerede svovl sites, dvs. et 1:2-kompleks. Ved højere Hg^{2+}/S_{red} -forhold kan det ene svovl erstattes af ilt eller kvælstof på det organiske stof, da thiolerne vil være mættede /18/. Methylkviksølv danner tilsyneladende 1:1-komplekser.

Et review af interaktionen mellem kviksølv og DOM findes i /19/. DOM består vægtmæssigt af ca. 50 % organisk carbon og <2 % svovl. Omkring halvdelen af dette svovl er på reduceret form. Endelig er kun en lille del af det reducerede svovl aktiv i forbindelse med kviksølv. Hermed kan man estimere bindingskapaciteten af organisk stof /18/. Generelt er bindingskapaciteten af organisk stof over for kviksølv stor.

Kvantificering af ligevægten mellem DOM-bundet og DOM-ubundet kviksølv er forsøgt i litteraturen med vidt forskellige resultater, hvor $\log K$ værdier varierer fra 5-47 /19/. Værdierne for uorganisk $Hg(II)$ er generelt meget højere end værdierne for methylkviksølv, dvs. uorganisk $Hg(II)$ binder stærkere til DOM. Til geokemisk modellering af kviksølv i en forurennet bæk blev følgende konstanter anvendt /18/:



I dette tilfælde viste beregninger, at så godt som 100 % af kviksølvet (som forekom som Hg^{2+} eller $HgCH_3^{+}$) vil bindes til organisk stof, selv om DOM koncentrationen blot var 3 mg/l. Dette viser vigtigheden af DOM for kviksølvs opførsel i overfladevandssystemer. Det er dog vigtigt at understrege, at der her var tale om et aerobt system (vand i en bæk), hvorfor man så bort fra evt. indhold af sulfid i vandet. Under stærkt-reducerende forhold, vil sulfid og DOM konkurrere om at binde kviksølv, og den dominerende forbindelse vil bl.a. afhænge af de aktuelle koncentrationer.

Generelt ligner kviksølvs binding til fast organisk stof i jorden og kviksølvs binding til opløst DOM i vandet hinanden, dvs. at sorption til jordens organiske stof i høj grad er styret af reduceret svovl. Denne sorption kan dog mindskes (dvs. kviksølv mobiliseres), såfremt vandfasen indeholder høje koncentrationer af chlorid og/eller DOM /10/.

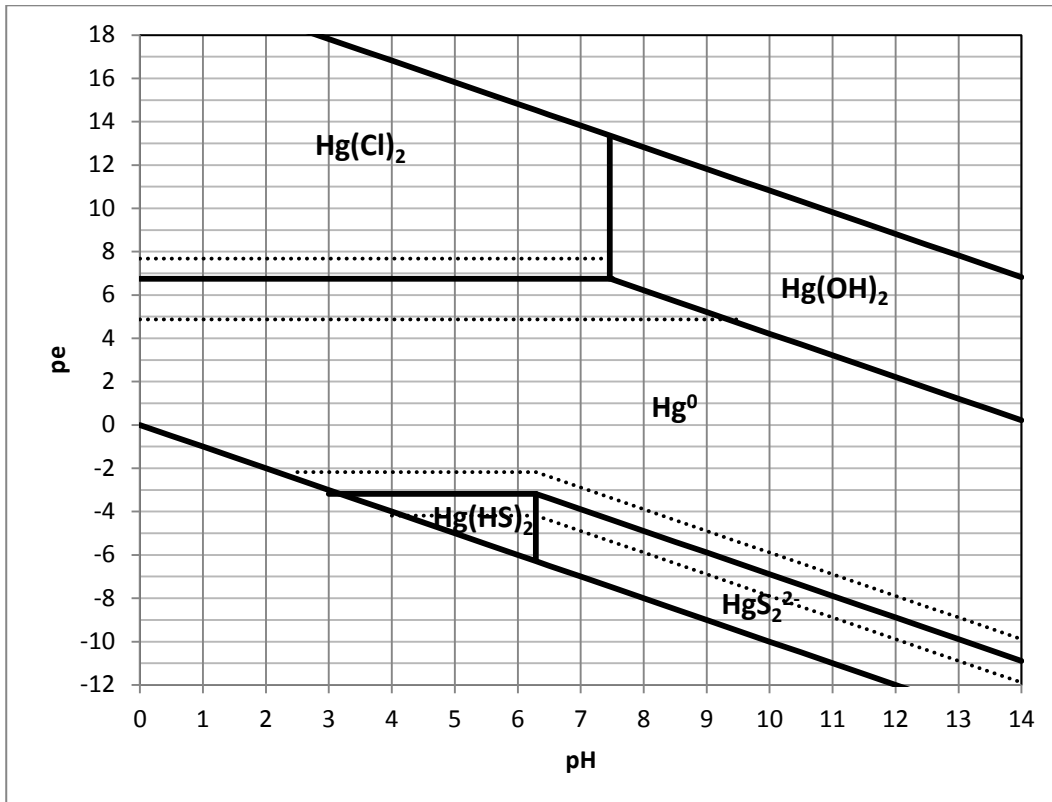
Det konkluderes, at organisk stof er afgørende for kviksølvs reaktioner under aerobe forhold, og kan være afgørende under anaerobe forhold. Det formodes, at binding til naturligt organisk stof normalt formindsker tilgængelighed for methylering af $Hg(II)$ og bioakkumulering af methylkviksølv /18/. Hermed kan det ikke udelukkes, at forurening i jord med et højt indhold af organisk stof medfører mindre risiko for omgivelserne end en tilsvarende forurening i jord uden organisk stof.

2.5 Speciering af kviksølv

Afsnit 2.1 - 2.4 har fokuseret på kviksølvs forskellige tilstandsformer. I de følgende afsnit angives under hvilke syre/base og redox forhold, de forskellige former er stabile.

2.5.1 Tilstandsdiagram for kviksølv

Den dominerende stabile form af et stof under forskellige ligevægtsforhold vises ofte på tilstandsdiagrammer (også kaldet Pourbaix- eller pe/pH-diagrammer). Det bemærkes, at skalaen på Y-aksen er $pe = -\log\{e^{-}\}$ (som udtrykker redoxforhold), mens skalaen på X-aksen er $pH = -\log\{H^{+}\}$ (som udtrykker syre/base-forhold). Ofte vises både faste og opløste stoffer på samme graf. Nedenfor angives et tilstandsdiagram, der udelukkende viser opløste kviksølvforbindelser. Figuren er tegnet ud fra ligevægtskonstanter fra Minteq databasen som angivet i programmet PHREEQC /20/.



Figur 2.2 Forenklet tilstandsdiagram for opløst kviksølv. Ligevægtskonstanter taget fra Minteq databasen. Former for Hg(+I) er udeladt.

Metadata: De tre linjer mellem Hg^0 og $\text{Hg}(\text{Cl})_2$ kommer fra chloridkoncentrationer på hhv. 35 mg/l (normalt grundvand), 250 mg/l (drikkevandskriteriet) og 19.450 mg/l (havvand); de tre linjer mellem Hg^0 og HgS_2^{2-} kommer fra sulfidkoncentrationer på hhv. 0,1, 1 og 10 mg/l; vandets stabilitet afgrænses af $p\text{O}_2=0,21$ atm (den øverste linje) og $p\text{H}_2=1$ atm (den nederste linje); temperatur på 25°C.

Som det ses af figuren, er vandopløst Hg^0 stabil i en bred variation af syre/base- og redoxforhold. Under oxiderende forhold dannes $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ved høj pH og HgCl_2 ved lav pH. Under stærkt reducerende forhold, dannes forskellige svovlforbindelser. Her skal man huske, at figuren udelukkende viser stabile tilstande i opløst form, men den viser ikke, om formen har en stor eller lille opløselighed.

2.5.2 Kviksølvspeciering i udvalgte grundvandsprøver

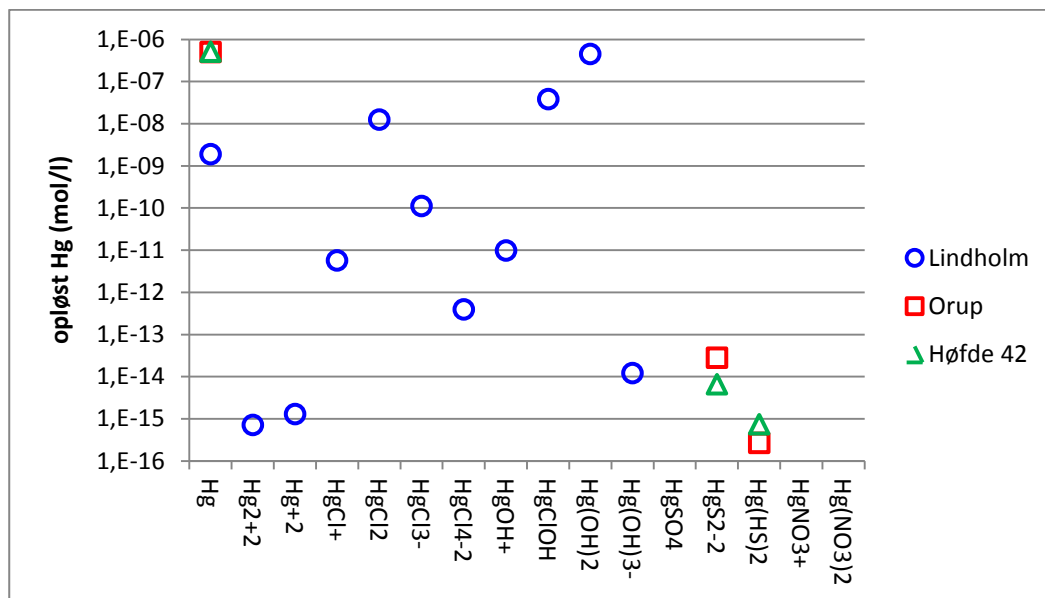
Det geokemiske program PHREEQC er et programværktøj, der gør det muligt at simulere, og dermed bedre forstå, geokemiske reaktioner i forurenede og uforurenede vand og jord. Programmet anvender en database til udregningerne, og er derfor begrænset af databasens indhold. Det vil derfor ikke kunne modellere en ikke på forhånd defineret forbindelse. Minteq databasen i PHREEQC er anvendt til simuleringerne i denne rapport, da denne indeholder flest kviksølvforbindelser /20/. Dette inkluderer uorganiske forbindelser og dimethylkviksølv, men ikke monomethylkviksølv. Der er i databasen ingen oplysninger om Hg-kompleksring med organisk stof. En oversigt over oplysninger om kviksølvforbindelser i Minteq databasen ses i Bilag 1.

For at illustrere PHREEQC-beregnete specieringer af kviksølv er der anvendt tre meget forskellige vandanalyser, se Tabel 2-1, hvortil der er tilsat 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ kviksølv (svarende til ca. 5×10^{-7} mol/l). Hele inputfiler til Phreeqc kan ses i Bilag 2.

| Lokalitet | pe | pH | Chlorid (mg/l) | Svovlbrinte (mg/l) |
|-------------------------------|----|-----|----------------|--------------------|
| Lindholm grundvand | 8 | 7,4 | 40 | 0 |
| Orup grundvand | -8 | 7,2 | 89 | 2,6 |
| Høfde 42 forurennet grundvand | -8 | 6,5 | 4300 | 10 |

Tabel 2-1 Sammensætning af vandprøverne anvendt til PHREEQC-beregning af kviksølvspeciering.

Resultaterne fra beregningerne er vist i Figur 2.3 .



Figur 2.3 Kviksølvspecier baseret på PHREEQC-beregninger for tre vandtyper (flere resultater ses ikke på grafen da koncentrationerne var mindre end 10^{-16} mol/l).

Som det ses af figuren er metallisk kviksølv altdominerende for de to reducerede vandprøver fra Orup og Høfde 42. For den oxiderede vandprøve fra Lindholm er det til gængæld $\text{Hg}(\text{OH})_2$ der dominerer. Hvis prøven var knap så stærkt oxideret, vil metallisk kviksølv også dominere her. Disse resultater passer sammen med det forenkledte tilstandsdiagram i Figur 2.2. Det skal understreges, at denne speciering ser bort fra kviksølv binding til DOM, som ellers vil forventes at dominere i forurennet grundvand.

2.6 Oversigt over kviksølvforbindelsers egenskaber

I det følgende omtales udvalgte egenskaber for en række kviksølvforbindelser.

Generelt

For at skabe overblik angives en række generelle oplysninger om stoffernes fysiske egenskaber i Tabel 2-2 nedenfor:

| Formel | Navn [CAS nr.] | Tilstand (25°C) | Oxidations-trin | Molvægt (g/mol) |
|---|-------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Hg ⁰ | Metallisk kviksølv [7439-97-6] | Væske | 0 | 200,6 |
| Hg ₂ Cl ₂ | Calomel [10112-91-1] | Fast | I | 472,1 |
| HgS | Cinnober [1344-48-5] | Fast | II | 232,7 |
| Hg(OH) ₂ | Kviksølv(II)-hydroxid [ikke fundet] | Fast | II | 234,6 |
| HgCl ₂ | Kviksølv(II)-chlorid [7487-94-7] | Fast | II | 271,5 |
| CH ₃ Hg ⁺ Cl ⁻ | Methylkviksølv chlorid [115-09-3] | Fast | II | 251,1 |
| (CH ₃) ₂ Hg | Dimethylkviksølv [593-74-8] | Væske | II | 230,7 |
| C ₈ H ₈ HgO ₂ | Phenylkviksølv acetat [62-38-4] | Fast | II | 336,7 |

Tabel 2-2 Generelle oplysninger om kviksølvforbindelsers fysiske egenskaber.

Damptryk

Den mest flygtige kviksølvforbindelse er dimethylkviksølv. Metallisk kviksølv og methylkviksølvchlorid har et lavere damptryk (Tabel 2-3), som dog er stor nok til at være vigtig i toksikologisk sammenhæng i forbindelse med eksponering via luften. Damptrykket for udvalgte kviksølvforbindelser vises her sammen med andre forbindelser til sammenligning.

| Forbindelse | Damptryk (Pa) | Damptryk (mm Hg) | Reference |
|-----------------------|---------------|------------------|-----------|
| Dimethylkviksølv | 6.700 | 50 | /21/ |
| Methylkviksølvchlorid | 1,13 | 0,0085 | /22/ |
| Metallisk kviksølv | 0,27 | 0,002 | /21/ |
| Phenylkviksølvacetat | 0,0008 | 0,000006 | /21/ |
| Water | 2.300 | 17,3 | Wikipedia |
| Tetrachlorethylen | 2.400 | 18 | /23/ |
| Trichlorethylen | 9.900 | 74 | /23/ |
| Benzen | 12.700 | 95 | /23/ |

Tabel 2-3 Damptryk for udvalgte kviksølvforbindelser og andre forbindelser ved 20-25 °C.

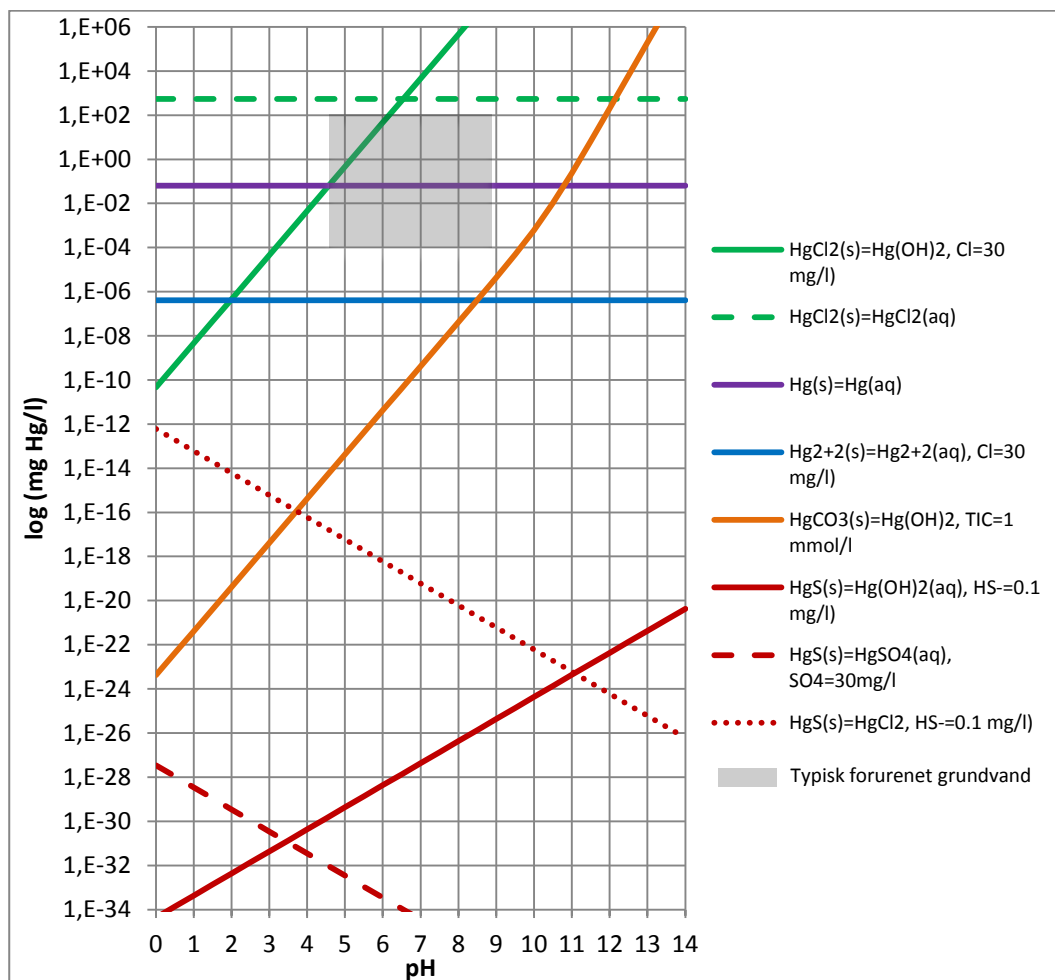
Densitet

Densitet er mest relevant for væskerne, Hg⁰ og (CH₃)₂Hg. Begge er tungere end vand, hvormed man kan tale om en DNAPL. Densiteterne er hhv. 13,5 og 3,0 kg/l.

Opløselighed

Koncentrationen af kviksølv i grundvandet på en forurenede grund bestemmes af en række faktorer, herunder sorption til jorden og opløselighed af den aktuelle tilstandsform. Det vil være nærliggende at angive en tabel med opløselighed af de forskellige kviksølvformer. Ved nærmere undersøgelse giver det dog ikke mening at oplyse et enkelt tal for opløselighed. Det skyldes, at opløselighed kan afhænge af pH samt koncentrationen af andre stoffer i vandet og andre faktorer. Desuden omdannes nogle kviksølvformer til andre former ved opløsning, hvormed opløselighed afhænger af hvilken form, der dannes.

Figur 2.4 viser opløselighed af udvalgte kviksølvformer som funktion af pH. Bemærk, at nøglen angiver hvilket stof, der opløses, samt hvilket stof, der dannes i vandet. Desuden angiver nøglen den antagne koncentration af andre stoffer, såfremt denne er afgørende. Ellers er opløselighed beregnet ved 25 °C og i vand uden indhold af andre forstyrrende stoffer.



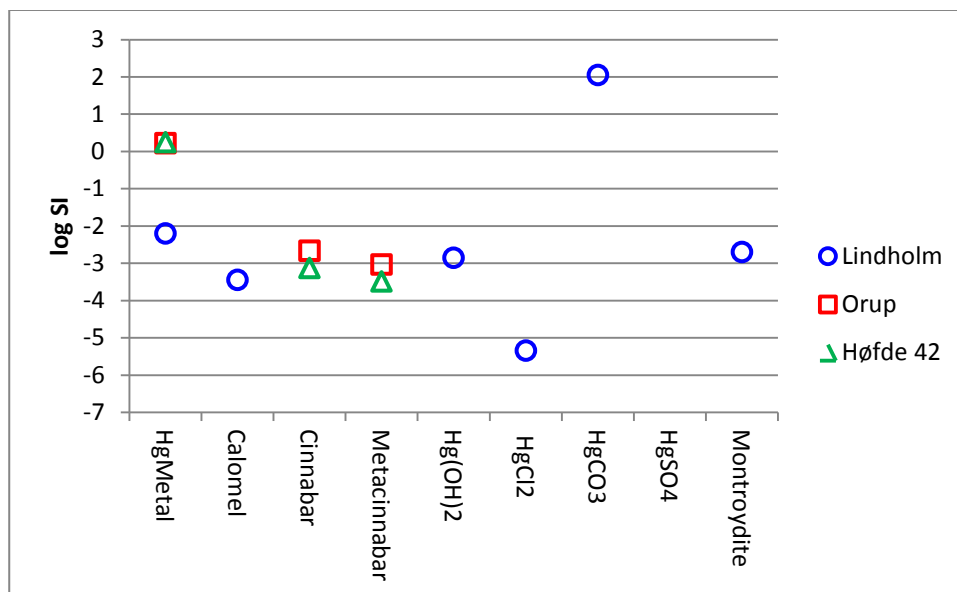
Figur 2.4 Opløselighed af relevante kviksølvforbindelser.

Som det ses af figuren er de tre (røde) streger for opløsning af $\text{HgS}(\text{s})$ alle så lave, at stoffet i praksis er uopløseligt i vand. Calomel, Hg_2Cl_2 (blå streg), er også svagt opløselig (under 1 nanogram/l). Kviksølv(II)carbonat, $\text{HgCO}_3(\text{s})$, er kun opløselig under meget basiske forhold, hvor hydrogencarbonat omdannes til carbonat. De eneste opløselige ved normale forhold af de viste stoffer er metallisk kviksølv og HgCl_2 . Opløseligheden af metallisk kviksølv er uafhængig af pH og ligger omkring 60 $\mu\text{g/l}$. Opløseligheden af $\text{HgCl}_2(\text{s})$ er meget stor og afhænger af vandets indhold af chloridion og hydroxidion.

Det gråskraverede område i figuren viser typiske pH-værdier for grundvand og typiske kviksølvkoncentrationer, der findes i grundvand, der er forurenet med kviksølv. Opløseligheden af $\text{HgCl}_2(\text{s})$ vil derfor normalt ikke sætte en grænse for, hvor meget kviksølv, der kan opløses på en kviksølvforurenet grund, og $\text{HgCl}_2(\text{s})$ vil derfor normalt ikke kunne forekomme som fast stof i jorden.

Det gentages, at opløseligheden af kviksølv kan stige ved binding til DOM.

For at undersøge konkrete eksempler ved hjælp af PHREEQC-beregning er der nedenfor anvendt de samme tre vandprøver, der blev anvendt i afsnit 2.5.2. Grafen nedenfor viser mætningsindekset for disse vandprøver.



Figur 2.5 Mætningsindekser (SI) beregnet med PHREEQC for tre udvalgte vandprøver. SI=0 betyder at vandet er mættet med stoffet (ligevægt), mens positive SI indikerer overmætning og negative SI indikerer undermætning.

Som det ses på grafen er metallisk kviksølv tæt på ligevægt for de to reducerede vandprøver.

Octanol/vand-forholdet, K_{ow}

Octanol/vand-forholdet, K_{ow} , er et mål for hvor hydrofob et opløst stof er og opgives ofte i logaritmsk form (titals-logaritme). Høje værdier af $\log K_{ow}$ (fx større end ca. 3) betyder, at forbindelsen er fedopløselig, og kan ophobes i levende organismer samt binde sig til jordens organiske materiale. Lave værdier betyder at forbindelsen er vandopløselig. Det bør holdes for øje, at der ofte er væsentlig usikkerhed forbundet med bestemmelse af K_{ow} .

Tabellen nedenfor angiver estimater for $\log K_{ow}$ for udvalgte kviksølvforbindelser. Som det ses, er der meget store forskelle mellem de logaritmiske værdier for uorganiske forbindelser som kviksølvchlorid og organisk kviksølv som dimethylkviksølv.

| Specie | Formel | Log K_{ow} |
|------------------------|--------------|--------------|
| Kviksølvchlorid | $HgCl_2$ | -0,3 |
| Metallisk kviksølv | Hg^0 | 0,6 |
| Methylkviksølv chlorid | CH_3HgCl | 0,5 |
| Kviksølv sulfid | HgS | -0,3-1,4* |
| Phenylkviksølv chlorid | C_6H_5HgCl | 1,9 |
| Dimethylkviksølv | $(CH_3)_2Hg$ | 2,4 |

Tabel 2-4 Oversigt over $\log K_{ow}$ værdier for udvalgte kviksølvforbindelser /24/.

* Resultater fra /25/: lavt sulfidindhold giver høj Log K_{ow} og omvendt.

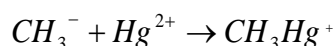
K_{ow} fortæller ikke hele historien omkring kviksølvs affinitet til organisk stof, da K_{ow} ikke tager hensyn til kviksølvs direkte binding til reduceret svovl.

3. Kviksølv reaktioner

Kviksølv kan indgå i mange reaktioner, hvor den skifter fra én form til en anden.

3.1 Methylering/demethylering

Methylering af kviksølv (se reaktionen nedenfor) danner ionen CH_3Hg^+ , som er ekstrem giftig og den eneste kviksølvforbindelse, der bioakkumulerer gennem fødekæden, se afsnit 4.3. Den miljømæssige fokus på kviksølv skyldes i høj grad effekten på mennesker som følge af indtagelse af methylkviksølv. Derfor er det vigtigt at forstå nedenstående reaktion, der danner methylkviksølv:



Det bemærkes, at reaktionen er forskudt mod højre, således at methylgruppen og kviksølviionen er bundet i et molekyle frem for at optræde hver for sig i vandfasen.

Methyleringsreaktionen er reversibel, sådan at forstå at der også kan ske en demethylering. Nettomethylering er et udtryk for summen af den fremadrettede og den bagudrettede reaktion. Ved ligevægt udgør den methylerede del oftest kun omkring 1 % af det totale indhold af kviksølv /24/. Men på grund af bioakkumulering, kan selv små koncentrationer af methylkviksølv være væsentlige.

Methyleringsreaktionen kan foregå ved hjælp af mikroorganismer (biotisk) eller ren kemisk (abiotisk). Den biotiske methylering regnes for at være den mest betydelige /27/.

Den biologiske methyleringsreaktion blev observeret allerede i 1960'erne /28/ og man har forsket i detaljer omkring kviksølvmethylering i mere end 30 år. Derfor findes der meget litteratur om emnet. Et internationalt review af methyleringsreaktionen i akvatiske miljøer findes i /26/. Omtale af methylering og andre reaktioner i jord, der fører til fordampning af kviksølv til atmosfæren findes i /17/. Risikoen for dannelse af methylkviksølv i Banegravsdepotet ved Grindsted er belyst for nyligt i et kortfattet litteraturstudie /7/.

De organismer, der kan udføre biotisk methylering omfatter både anaerobe, fakultative anaerobe og aerobe bakterier. Tidligere har man ment af methanogene bakterier var vigtigst for denne reaktion /24/. Senere har man set at nogle – men ikke alle - jernreducerende og sulfatreducerende bakterier er i stand til at methylere kviksølv. I litteraturen er der mest fokus på sulfatreducerende bakterier såsom *Desulfovibrio* og *Desulfobacteriaceae* (herunder *Desulfobacter*) /26/ & /33/. En korrelation mellem sulfatreduktionshastighed og methyleringsaktivitet er også blevet observeret /26/. Indtil videre er der ikke fundet et gen eller metabolisk reaktionskæde i bakterier, der kun er til stede i bakterier, der er i stand til at foretage denne methyleringsproces. Den biokemiske mekanisme for methylering er således stadig uklar /31/.

Det ser ud til at kviksølv skal optages i bakterien for at blive methyleret samt at ekstracellulære enzymer ikke er i stand til at methylere kviksølv/26/. Hermed er kviksølvs biotilgængelighed i forbindelse med optagelse gennem cellemembranen vigtig for methyleringshastigheden. Det er nærliggende, at biologiske membraner er mindre permeable overfor ladede specier, såsom fri Hg^{2+} .

Hermed kan uladede specier som $\text{HgCl}_{2(\text{aq})}$ og $\text{HgS}^0_{(\text{aq})}$ være vigtige i forbindelse med diffusion gennem biologiske membraner /26/.

Der er indikationer på, at tilstedeværelse af selen kan reducere methyleringshastigheden /34/. Selen kan også være væsentlig for reduktion af kviksølvs toksiske effekter, se afsnit 4.3.

En anden interessant detalje er, at bakterier varierer meget i deres følsomhed overfor kviksølvs toksiske egenskaber – nogle er resistente, mens andre er meget følsomme. Man kunne forestille sig at evnen til at methylere blev udviklet i bakteriernes evolution for at beskytte celler fra en toksisk effekt. Det synes dog ikke at være tilfældet, da en bakteries evne til at methylere ikke altid hænger sammen med dennes kviksølvresistens. Derfor kan evnen til at methylere skyldes en metabolisk tilfældighed /31/.

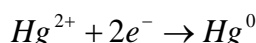
Forskningsmæssigt har der været fokus på dannelse af methylkviksølv i bundsedimenter i ferskvand og saltvand, samt i vandfasen over sedimenterne. Det skyldes formentlig, at der i ferskvandsressourcer, er risiko for bioakkumulering i fisk – og at indhold af methylkviksølv i fisk medfører en sundhedsrisiko for mennesker. Der er dog andre steder, hvor methylering eventuelt kan foregå. For eksempel har man tidligere observeret methylering i lossepladser samt i landbrugsjord, hvor spildevandsslam er udspredd /33/.

Kemisk (abiotisk) methylering uden medvirken af mikroorganismer kan også finde sted /14/. Dog regnes abiotiske methylering at være mindre væsentlig end biotisk methylering. Abiotisk methylering kan finde sted, hvor der findes en passende methyl donor. Blandt disse er methylcobalamin, methyltin, methylodid, dimethylsulfid, samt fulvus- og humussyrer. På et tidligt tidspunkt fandt man, at methylcobalamin kan indgå i den biotiske methylering, og undersøgelser viste, at $\text{Hg}(+\text{II})$ også kan methyleres af methylcobalamin abiotisk. Tilstedeværelse af methylcobalamin i miljøet er dog formentlig begrænset, hvorfor methylcobalamin ikke formodes at spille en væsentlig rolle i naturen. Methyltin findes overalt i vandmiljøet, både fra forurening men også fra naturlige methyleringsreaktioner. Forsøg viser, at methyltin kan methylere $\text{Hg}(+\text{II})$, se også 6.1.2. Methylodid dannes naturligt af marine organismer såsom tang, og er derfor udbredt i havet, især i kystnære områder, hvor der findes meget biomasse. Methylodid kan methylere metallisk kviksølv, men formentlig ikke $\text{Hg}(+\text{II})$.

Demethylering kan ske såvel abiotisk som biotisk /14/. I modsætning til methylering, regner man med at demethylering hovedsagelig udføres af aerobe bakterier /24/. To forskellige demethyleringsmekanismer er blevet foreslået, en reduktiv (hvor kulstof-kviksølv bindingen brydes således at methan og Hg^{2+} dannes, hvorefter Hg^{2+} reduceres til Hg^0) og en oxidativ, hvor der dannes kuldioxid og Hg^{2+} . I nogle systemer i overfladevand og atmosfæren, kan abiotisk demethylering via fotolytisk nedbrydning være vigtigere end den biotiske demethylering /24/.

3.2 Reduktion

Kviksølv i forurenede jord findes hovedsagelig i oxidationstrin 0 eller +II. $\text{Hg}(+\text{II})$ kan blive reduceret til metallisk kviksølv, $\text{Hg}(0)$, se halvreaktionen nedenfor.



Undersøgelser tyder på, at reduktionen er biotisk og at både Fe^{2+} og organisk stof kan optræde som elektrondonorer /17/. Biotisk reduktion til metallisk kviksølv kan muligvis opfattes som mikroorganismers forsøg på at afgifte deres nærmiljø da produktet – metallisk kviksølv – fjernes ved fordampning. Nogle af de mikroorganismer, der er i stand til at gennemføre reduktionen, har en vis kviksølvresistens. Reduktionen foretages af enzymet kviksølvreduktase, som kodes af *merA* genet.

Undersøgelser tyder på, at der skal et vist kviksølv niveau i en sandjord (få til flere hundrede mg/kg) for at bakterierne danner de nødvendige enzymer og reduktionsreaktionen går i gang /17/. Abiotisk reduktion i jord med meget organisk stof kan også spille en rolle.

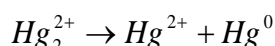
3.3 Oxidation

Metallisk kviksølv kan oxideres til oxidationstrin +II. Denne omdannelse menes at være en forudsætning for udfældning af kviksølvulfid, HgS.



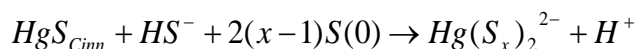
3.4 Disproportionering

Hg(+I) kan omdannes til mere stabile kviksølvformer efter følgende ligning. Derfor er Hg(+I) som regel uvæsentlig på forurenede grunde. Reaktionen hedder disproportionering, da kviksølv både oxideres og reduceres på samme tid.



3.5 Dannelse af kviksølv-polysulfid

Opløseligheden af mineralet cinnober (HgS) er meget lav. Dette er en fordel for miljøet, da den uønskede methylering først kan forekomme, når mineralet opløses. Forsøg viser dog, at opløseligheden kan stige voldsomt ved tilstedeværelse af elementært svovl (S^0) og sulfid /35/. Dette er vigtigt, da dannelse af den giftige methylkviksølv kan ske (se afsnit 3.1) ved hjælp af sulfatreducerende bakterier under anaerobe forhold. Selvom der ikke er direkte bevis for dannelse af kviksølv-polysulfid, blev det postuleret, ud fra opløselighedsdata, at en sådan forbindelse dannes /36/, se reaktionen nedenfor. Der er tale om en ligevægtskonstant på $\log K = -11,7$.



Ved høj pH, viste forsøg, at opløseligheden af cinnober steg særlig meget (i størrelsesordenen en faktor 100 /36/). Dette er særlig relevant for den forurenede danske grund Høfde 42. Det skyldes dels, at der på denne grund blev deponeret store mængder elementært svovl sammen med kviksølvholdigt affald, og dels at den nuværende demonstration af afværgeforanstaltning på grunden er baseret på basisk hydrolyse, hvor pH i grundvandet hæves til over pH=12.

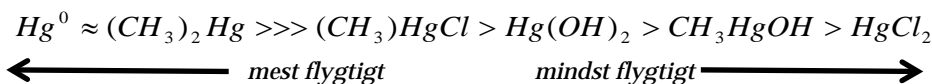
Ved senere forsøg er det dog ikke lykket at påvise kviksølv polysulfider ved hjælp af spektroskopiske målinger med EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) /37/, /38/.

3.6 Fordampning fra jord

En af transportmekanismerne i det globale kviksølvkredsløb er fordampning af kviksølv fra jorden /17/. Betydningen af denne mekanisme på global skala er dog usikker. Kilder til kviksølv i jorden, der kan fordampe inkluderer:

- Atmosfærisk kviksølv på Hg(II) og Hg(0) form, der fornylig er faldet til jorden via tør- eller våddeposition
- Geogent kviksølv på Hg(II), Hg(I) eller Hg(0) form, der fornylig er frigivet via oxidation og forvitring fra sedimenter og klipper
- Kviksølv fra menneskeskabte kilder, fx på forurenede grunde
- Kviksølv, der stammer fra ovenstående kilder, men som nu er indarbejdet i jorden, fx absorberet til organisk stof.

Som vist i kapitel 2 er der store forskelle i fordampningsevnen for forskellige kviksølvforbindelser. Langt de mest flygtige er metallisk kviksølv og dimethylkviksølv. En række, der viser hvor let de forskellige kviksølvformer fordamper relativt til hinanden angives nedenfor /17/:



Fordampningsrate afhænger af en række parametre, som biotisk dannelse af dimethylkviksølv (hvor der er meget biologisk aktivitet og meget Hg^{2+} tilgængelig) eller biologisk reduktion af Hg^{2+} til Hg^0 (i jord med højt indhold af organisk stof), sorption til jorden, diffusion og konvektion af dampe i porerummet, vindhastighed, m.m. Fordampningsraten for baggrundsjord er normalt $<0,2 \mu g/(m^2 \cdot t) / 17/$.

3.7 Et kviksølvforskningsprojekt

I 2008 blev Oak Ridge National Laboratory (ORNL) tildelt et stort kviksølvforskningsprojekt med navn "Geochemical and molecular mechanisms controlling mercury transformation in the environment" /27/. Projektet er finansieret som et "Science Focus Area" af U.S. Department of Energy (DOE) med ca. 3 mio. USD om året. Snesevis af ORNL forskere er involveret i projektet i samarbejde med forskere fra ni andre institutioner/universiteter. Projektet ledes af Liyuan Liang. Den første 3-årige fase af projektet blev afsluttet i 2012 og en ny 3-årige fase er indledt.

De enkelte opgaver indenfor projektet er:

1. Site Biogeochemical Processes and Microcosm Studies
2. Fundamental Mechanisms and Transformations
3. Microbial Transformations and Genetics
4. Biomolecular Structure, Dynamics, and Simulation.

3.7.1 Formål

Hovedformålet med ORNL projektet er at opnå en fundamental forståelse af de mekanismer, der bestemmer omdannelse og transport af kviksølv i miljøet med henblik på at forudse og afværge uønskede virkninger. En del af projektet er rettet mod grundforskning og er mindre relevant for praktisk anvendelse, mens andre dele er direkte anvendelige for myndigheder, rådgivere og entreprenører, der arbejder med kviksølvforurenedede grunde.

Relevante delformål omfatter:

- Belysning af rater, mekanismer og kontrol af abiotiske og biotiske processer, der har indflydelse på speciering og omdannelse.
- Forståelse af de fundamentale mekanismer af kviksølv methylering og demethylering på subcelle niveau.

Projektet søger bl.a. svar på spørgsmål som:

- Hvordan sænker man produktion af methylkviksølv?
- Hvilke naturlige mekanismer medfører nedbrydning af methylkviksølv?
- Hvilken form for kviksølv bliver faktisk methyleret – partikelbundet eller opløst?

3.7.2 Værkstedssområde

En kraftig kviksølvforurening tæt ved ORNL anvendes som værkstedssområde for mange af delprojekterne. I dette afsnit beskrives kilden til denne forurening og forureningens udbredelse /30/.

I 1942 under 2. verdenskrig, blev en række våbenfabrikker bygget i Oak Ridge, Tennessee, som en del af Manhattan Projektet. Fabrikken Y-12 blev oprindeligt bygget til at berige uran til brug i Hiroshimabomben "Little Boy" ved en elektromagnetisk adskilleelsesproces. Efter krigen fik fabrikken en række nye aktiviteter, herunder litiumberigelse til brug i brintbomber (omtalt som det andet Manhattan projekt). En af berigelsesprocesserne, COLEX (COLumn EXchange), blev gennemført i bygningerne Alpha-4 og Alpha-5 i perioden 1955-1963. Processen gør brug af metallisk

kviksølv, der opløser ^6Li lidt bedre end ^7Li , hvormed adskillelse af isotoperne kan opnås. Det er denne proces, der var skyld i hovedparten af kviksølvsudslippet på Y-12 fabrikken. Mens COLEX var i drift, var en stor del af verdens kviksølvbeholdning i anvendelse i Oak Ridge. Omkring 11 mio. kg kviksølv blev modtaget af Y-12 og driften af COLEX krævede at hundredevis af millioner kg kviksølv skulle pumpes hver dag.

Udslip af kviksølv til miljøet i driftsperioden er blevet estimeret til 350.000 kg, eller ca. 3 % af den anvendte mængde. Selv om denne mængde er meget stor, er udslipsprocenten mindre end ved chlor-alkali industrien, hvor der kan ske op til 50 % udslip. Udslip ved Y-12 skete til luft (fx via skorstene, ovn til genindvinding af kviksølv samt ventilation af bygninger), jord (især i forbindelse med otte dokumenterede større spild), samt vand (især til bækken East Fork Poplar Creek). Selv om bækken er forurenet med metallisk kviksølv, blandt andet fra spild på jorden, er der også meget kviksølvforurening i oxidationstrin +II. Dette skyldes at kviksølvet blev vasket med salpetersyre, som efterfølgende blev neutraliseret og udledt direkte til bækken. Desuden anvendte Y-12 store mængder chlorholdigt vand til køleprocesser som udledtes til bækken via et drænsystem. Residual chlor fra kølevandsudledningen har sikret, at kviksølvet befandt sig i den reaktive, oxiderede form. Methylering finder sted både i East Fork Poplar Creek samt i Lake Reality, et kunstigt bundfældningsbassin, som tidligere indgik i åsystemet.

3.7.3 Resultater

Forskningsprojektet har nu produceret mange resultater. Blandt disse kan nævnes følgende:

Genomet for en sulfat-reducerende bakterie *Desulfovibrio desulfuricans*, stamme ND132, er blevet kortlagt /31/. Denne bakterie methylerer kviksølv ved særlig høje rate, og anbefales derfor som modelstamme til methyleringsstudier.

Niveauet af methylkviksølv i fisk er ikke faldet i East Fork Poplar Creek, til trods for at niveauet af total opløst kviksølv i bækken er faldet. For at skabe mere klarhed omkring omdannelse og bioakkumulering af methylkviksølv har man derfor via målinger og geokemisk modellering undersøgt indflydelsen af opløst organisk stof (DOM) /18//32/. Man fandt at selv lave koncentrationer af DOM på 3 mg/l medfører kompleksdannelse af kviksølv og methylkviksølv til DOM gennem svovlatomer i DOM. Det er ikke blot en binding, men også en redox reaktion. Det postuleres, at DOM har en dominerende rolle i bakteriernes optagelse og dermed methylering af kviksølv.

4. Toksicitet

Der findes en række standard beskrivelser om kviksølvs toksikologi for dyr og mennesker. Disse inkluderer en toksikologisk profil fra ASTDR /39/ & /40/, toksikologiske reviews for metallisk kviksølv og methylkviksølv fra IRIS /41/ samt baggrundsoplysninger fra WHO i forbindelse med fastsættelse af drikkevandskriterier /42/. Da disse dokumenter er af lidt ældre dato er der i forbindelse med dette afsnit også anvendt nyere oplysninger, se fx /43/ & /44/. Der er ikke enighed mellem forfattere på alle punkter, hvilket ses af /45/, hvor der fx ses med større alvor på risikoen forbundet med sølvplomber i munden end /44/.

4.1 Eksponeringer

Under normale omstændigheder, hvor der er tale om kviksølv tæt på baggrundsværdier er eksponering via luften og via drikkevand ikke signifikant. Kontakt til kviksølv via diverse produkter er også faldet kraftig i de senere årtier, da mange anvendelser er ophørt. I en artikel fra 2002 /46/ fokuseres på tre "moderne" eksponeringer, nemlig via indtag af fisk, via fyldninger i tænder samt via kviksølvholdige vacciner.

Uorganisk kviksølv omdannes af mikroorganismer i akvatiske bundsedimenter i et vist omfang til methylkviksølv, som bioakkumuleres i den akvatiske fødekæde. Hermed eksponeres mennesker til methylkviksølv ved at spise fisk. Tydelige sundhedsmæssige effekter fra denne eksponeringsvej er veldokumenteret.

Sølvplomber i tandfyldninger består af et amalgam af kviksølv, sølv og andre metaller. En del af kviksølvet i disse fyldninger fordamper til mundhulen, hvor det kan opløses i spytet eller inhaleres i form af metallisk kviksølv. Desuden kan tyggebevægelsen frigive ekstra kviksølv. Kviksølv indholdet i urinen stiger med stigende indhold af sølvplomber. I Danmark er brug af kviksølvamalgam til mælketænder forbudt /47/, og Sundhedsstyrelsen anbefaler kun brug i fire specifikke tilfælde for andre tænder, da der for resten af anvendelserne findes fuldgode alternativer /48/. Den sundhedsmæssige effekt af eksponering via sølvplomber er meget omdiskuteret.

Thiomersal (USA: thimerosal), et organisk stof, der indeholder en ethylkviksølvgruppe anvendes ved produktion af visse vacciner, hvor det tilsættes som konserveringsmiddel. Det antages, at ethylkviksølv kan frigives fra thiomersal og studier viser, at stoffet på nogle områder ligner methylkviksølv. Vacciner konserveret ved hjælp af kviksølv bruges kun undtagelsesvist i EU og Danmark /49/. Såvel kviksølvindholdet i vacciner samt hyppigheden for at modtage en vaccine er begrænset, hvormed der er usikkerhed om betydningen af denne eksponeringsvej.

Lokalt kan forurenede jord også medføre eksponering til kviksølv. I denne rapport peges der på to eksponeringsveje. Den ene eksponeringsvej er optagelse gennem huden, hvormed eksponering kan fx ske i forbindelse med håndtering af forurenede jord. Den anden eksponeringsvej er indånding af flygtige kviksølv forbindelser som metallisk kviksølv og methylkviksølv.

Det er ikke utænkeligt, at eksponering kunne ske gennem en tredje eksponeringsvej, nemlig drikkevand, der indvindes i nærheden af en forurenede grund. Dog må man forvente at sorptions-, udfældnings- og fordampningsprocesser vil begrænse udbredelsen af en grundvandsforurening.

Under danske forhold vil kendskab til forurenede grundens og indvindingsboringers placeringer, kendskab til grundvandets strømningssretning samt tilsyn i form af kemiske analyser formindske risikoen for, at grundvandsforurening medfører eksponering til kviksølv. Det bemærkes, at tilsynsbekendtgørelsen /59/ kræver, at det færdigt behandlede drikkevand skal analyseres for kviksølv (hvor prøvetagningshyppigheden varierer fra hvert andet år til to gange om året, afhængig af den producerede vandmængde). Til gengæld er der ikke noget krav om måling af kviksølv i grundvandet, da stoffet ikke er en del af boringskontrollpakken. Vandkvalitetskravet for kviksølv i drikkevand er 1 µg/l, men at tilsynsbekendtgørelsen /59/ skriver, at der "bør tilstræbes at levere vand med så lavt et indhold af kviksølv som muligt og bedst under 0,1 µg/l".

4.2 Toksikokinetik

Optagelse af kviksølv i den menneskelige organisme efter oral indtagelse varierer flere størrelsesordener, afhængig af kviksølvformen. Metallisk kviksølv optages meget dårligt (0,01 %), uorganisk kviksølv optages delvis (ca. 10 %) mens organisk kviksølv optages let (95 %) /39/. Samme rangorden findes for optagelse ved hudkontakt. Optagelse ved indånding er høj både for metallisk kviksølv dampe og for organisk kviksølv.

Efter optagelse i organismen kan kviksølv i en vis grad skifte form. Her tænkes specielt på redoxreaktioner (hvor metallisk kviksølv og uorganisk kviksølv kan omdannes til hinanden) samt omdannelse af organisk kviksølv (såsom methylkviksølv) til uorganisk kviksølv.

Kviksølv fordeles til forskellige organer med særlig opkoncentrering i nyrerne, hvorfor disse er særlig udsatte for skaderisiko. Metallisk kviksølv og organisk kviksølv er kendt for at passere blod-hjerne-barrieren, hvormed centralnervesystemet udsættes for skaderisiko og opkoncentrering i hjernevæv kan finde sted. Fostre kan også skades, hvis moderen er eksponeret. /50/

Kviksølv udskilles fra kroppen via urin og fæces. Flygtige forbindelser udskilles i mindre grad ved udåndingsluften. Den gennemsnitlige halveringstid i mennesker er 1-2 måneder efter optagelse /40/.

Eksponering kan følges på forskellige vis. Måling af kviksølv i urinen anvendes til at belyse eksponering med metallisk og uorganisk kviksølv. Blod anvendes til eksponering med organisk kviksølv. Begge disse metoder afspejler bedst en ny eksponering (få dage). Måling af kviksølv i håret er blevet anvendt til at belyse eksponering med methylkviksølv indenfor måneder (afhængig af hårlængde).

4.3 Effekter

Typen og alvoren af de sundhedsmæssige effekter afhænger i høj grad af hvilken form kviksølv befinder sig på i eksponeringsøjeblikket. Generelt er organisk kviksølv farligere end uorganisk kviksølv.

Ved akutforgiftning via inhalation kan der ske irritation af mundhulen og luftvejen, der medfører hosten og livstruende ødemer. Ved hudkontakt kan der ske hududslet. Efter optagelse kan der ske nyresvigt og effekter på centralnervesystemet.

En relevant detalje omkring effekter fra organisk kviksølv er perioden mellem start af eksponering og start af symptomerne. Denne såkaldte latenstid kan vare uger, måneder eller måske år /51/. Denne effekt gør det vanskeligt at afbryde en akut eksponering i tide. For eksempel kunne man risikere kraftig eksponering i forbindelse med en intensiv håndtering af forurenede jord ved en bortgravningskampagne uden at være opmærksom på det før projektet er afsluttet.

Ved kronisk eksponering kan methylkviksølv – og i mindre grad metallisk kviksølv - medføre effekter i centralnervesystemet (hjernen) samt nyrerne og andre organer. Generelt er nervesystemet

mere følsomt overfor methylkviksølv end andre organer. Blandt symptomerne af kronisk kviksølvforgiftning er personlighedsændringer, rystelser, indsnævring af synsfeltet, døvhed, dårlig muskelkoordinering, manglende følesans samt hukommelsesbesvær /39/. Nyreskader kan til en vis grad forsvinde igen såfremt eksponeringen falder.

Uorganisk kviksølv kan ikke passere blod/hjerne-barrieren så let, hvormed påvirkningen af hjernen er meget mindre end ved eksponering til organisk kviksølv. Der er begrænset viden om effekter på mennesker ved langtidseksponering af uorganisk kviksølv på lavt niveau, men dyreforsøg viser effekter på nyrer, mave og blodtryk /39/.

Med hensyn til en eventuel kræftfremkaldende effekt har International Agency for Research on Cancer (IARC) klassificeret kviksølv på følgende måde /52/:

- methylkviksølv: Gruppe 2B (muligvis carcinogen overfor mennesker)
- metallisk kviksølv og uorganisk kviksølv: Gruppe 3 (ikke klassificerbar med hensyn til carcinogenitet overfor mennesker)

Selen er et essentielt sporstof, som menes at have væsentlig indflydelse på kviksølvs toksicitet /10/. Rottforsøg fra 1960'erne viste, at samtidig dosering af Se(IV) og HgCl₂ forbedrede overlevelsen med 94 % i forhold til dosering med HgCl₂ alene. Det viste sig, at der foregår en afgiftningsreaktion, hvor selen bindes til kviksølv, og begge indgår i et større protein. Toksiske effekter optræder muligvis først, hvis denne afgiftning overvældes af en høj kviksølvseksponering. Denne binding betyder desuden, at mindre selen er tilgængelig til andre formål, hvilket er uheldigt, da selen er essentielt. Selenmangel er forbundet med kræftisiko.

4.4 Grænseværdier

Tablet 4-1 angiver en række grænseværdier for kviksølv, der anvendes i forskellige situationer. Værdierne er opdelt efter matricerne jord, vand og luft. Den mest centrale grænseværdi for forurenede jord er jordkvalitetskriteriet på 1 mg Hg/kg tørvægt. I modsætning til visse andre lande (fx den amerikanske Soil Remediation Goal og Soil Guideline Value samt den hollandske Soil Remediation Intervention Values) findes der ikke et separat dansk jordkvalitetskriterium for organisk-/methylkviksølv.

| Navn | Niveau | Hg-form | Bemærkning | Reference |
|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-----------|
| JORD (alle værdier i tør jord) | | | | |
| Jordkvalitetskriterium | 1 mg/kg | metallisk og uorganisk | | /53/ |
| Afskæringskriterium | 3 mg/kg | metallisk og uorganisk | | /53/ |
| Jordkvalitetskriterium | 0,1 mg/kg | metallisk og uorganisk | økotoksikologisk baseret | /54/ |
| Kategori 1 | <= 1 mg/kg | | jordflytning | /55/ |
| Kategori 2 | <= 3 mg/kg | | jordflytning | /55/ |
| Klasse 0 | 0,1 mg/kg | ikke angivet | Sjælland | /56/ |
| Klasse 1 & 2 | 1 mg/kg | ikke angivet | Sjælland | /56/ |
| Klasse 3 & 4 | 5 mg/kg | afhænger af Hg's tilstandsform | Sjælland | /56/ |
| Spildevandsslam | 0,5 mg/kg | total | udbringning på landbrugsjord | /57/ |
| Restprodukter, kategori 1 | 0-0,1 mg/kg | | anvendelse af restprodukter | /58/ |
| Restprodukter, kategori 2 | 0-0,1 mg/kg | | anvendelse af restprodukter | /58/ |
| Restprodukter, kategori 3 | 0,1-1 mg/kg | | anvendelse af restprodukter | /58/ |
| VAND | | | | |
| Drikkevandskvalitetskrav | 1 µg/l | | tilstræbes så lavt som muligt | /59/ |
| Grundvandskvalitetskriterium | 0,1 µg/l | metallisk og uorganisk | | /53/ |
| LUFT | | | | |
| B-værdi | 0,0001 mg/m ³ | ifm. uorganisk støv | | /60/ |
| | 0,02 mg/m ³ | metallisk og uorganisk | 8 timers gennemsnit i arbejdsmiljøet | /61/ |
| | 0,01 mg/m ³ | Alkyl | 8 timers gennemsnit i arbejdsmiljøet | /61/ |
| | 0,05 mg/m ³ | organisk undtagen alkyl | 8 timers gennemsnit i arbejdsmiljøet | /61/ |

Tabel 4-1 Oversigt over danske grænseværdier for kviksølv. Bemærk forskellen mellem den økotoksikologisk baseret jordkvalitetskriterium og spildevandsslam kravet i forbindelse med udbringning på landbrugsjord, samt mellem grundvands- og drikkevandskvalitetskriterierne.

4.5 Baggrundsværdier

Med henblik på undersøgelse af indholdet af kvælstofgødning i jorden har Statens Planteavlsvforsøg udlagt et landsdækkende kvadratnet (undtagen på Bornholm). Kvadratnettet har 820 målepunkter. Hver prøve består af 17 jævnt fordelte nedstik i muldlaget fra et 50 x 50 m prøvefelt. Medianværdien for kviksølv i de 393 målepunkter, der blev målt i 1992/93 var 0,04 mg/kg, lidt højere i lerjorder end i sandjorder /62/. Det skal understreges, at denne undersøgelse belyser kviksølvindholdet i muldlaget. Indholdet i dybere lag må generelt forventes at være lavere, da der er mindre organisk stof til at binde kviksølv, og da dybere lag er beskyttet fra atmosfærisk nedfald. Det bemærkes, at kviksølv ikke var medtaget i en tidligere undersøgelse fra 1978 /63/.

Baggrundsværdien for kviksølv i grundvand og havvand er < 0,1 µg/l /143/.

4.6 Udvalgte forgiftningssager

4.6.1 Arbejdsmiljø

Risikoen for kviksølvforgiftning i forbindelse med arbejde har formentlig været kendt i flere tusinde år fra Qin-dynastiet i Kina og Romerriget i Europa til tandlægeklinikker i nutiden. I 1700-tallet beskrev Ramazzini, som regnes for arbejdsmedicinens fader, risici forbundet med arbejde i kviksølvminer og arbejde med forgyldning /144/. Hattemagere var tidligere udsat for kviksølvforgiftning i forbindelse med behandling af pelse til filtproduktion. Psykiatriske lidelser fra hattemagerens kviksølvforgiftning er formentlig baggrunden for den gale hattemager figur fra Lewis Carrolls fantasibog Alice i Eventyrland fra 1865. Nedenfor angives udvalgte eksempler af arbejdsmiljøproblemer, fortrinsvis fra Danmark.

Cheminova: I et interview, fortalte tidligere medarbejdere om arbejdsmiljøet på Cheminova efter at man begyndte at producere kviksølvholdige bejdsemidler i 1950'erne /65/. Da man var vant til at håndtere den akutgiftige parathion på fabrikken, mente man, at man ville kunne håndtere kviksølv. Der viste sig dog problemer bl.a. fordi man blev omgående syg ved kontakt til parathion, mens effekter fra kviksølveksponering først kom efter noget forsinkelse. Kviksølvafdelingen har ” mennesker til at ligge på næsten alle Danmarks hospitaler”. En medarbejder fortalte, at han læste avis på gulvet og derefter ikke kunne rejse sig, og blev indlagt – og at historien gentog sig efter han genoptog arbejde. En undersøgelse af dødelighed og kræftforekomst blandt ansatte viste ingen sikre forskelle i forhold til det forventede /65/.

Urinprøver på danske virksomheder: I 2008 bad beskæftigelsesministeren Arbejdstilsynet om en grundig redegørelse /67/ i forbindelse med en sag omkring medarbejdere på Grindstedværkets B2 afdeling som fagorganisationen 3F havde rejst. Målinger foretaget i perioden 1949-1983 viste at bl.a. større virksomheder som DK Sojakagefabrik, Esbjerg kemi, Grindstedværket og Kamstrup hyppigt overskred den biologiske grænseværdi på 100 µg Hg/l urin, der blev anvendt dengang (fx på Grindstedværket overskred 439 af 715 prøver). Redegørelsen kritiserede såvel virksomhedens tilsidesættelse af arbejdsgiverens ansvar såvel som Arbejdstilsynets manglende konsekvens (ingen påbud blev givet). Evt. erstatningsansvar diskuteres stadig.

Tandlægeklinikker: For at belyse om klinikassistenter og tandlæger og børn af de kvindelige ansatte har en øget forekomst af en række lidelser sammenlignet med relevante kontrolgrupper, blev der i 2007-2008 udført en undersøgelse i Danmark /68/. Undersøgelsen var baseret på registerdata fra midten af 1960'erne og fremefter. De undersøgte lidelser inkluderede dødsfald, indlæggelser, multipel sklerose, fertilitet og aborter samt fødselsudfald. I ingen af kategorierne blev der fundet belæg for, at udsættelse for kviksølv i tandlægepraksis udgør en helbredsrisiko. Dog understreges det, at flere af de sygdomme og symptomer, der har været nævnt blandt specielt klinikassistenter ikke kunne undersøges, da de ikke var registreret i den anvendte database.

Laboratorieudheld, USA: Karen Wetterhahn var kemilærer på Dartmouth College, New Hampshire, USA med speciale i toksiske metaller /70/. I august 1996 spildte hun nogle dråber af NMR-kalibreringsstandard dimethylkviksølv på sin latexhandske. Spildet blev tørret op og handsken skiftet. Først efter fem måneder begyndte hun at udvise symptomer, men på dette tidspunkt var forgiftningen irreversibel, til trods for aggressiv kelateringsterapi. Tre uger efter symptomerne opstod, blev hun bevidstløs og døde nogle måneder senere. Senere forsøg viste, at dimethylkviksølv kan gennemtrænge handsker og optages gennem huden indenfor ca. 15 sekunder. Dette uheld har medført at brug af dimethylkviksølv frarådes samt at krav til handsketyper er ændret.

4.6.2 Miljøkatastrofer

Gennem historien har udslip af forskellige toksiske stoffer været årsag til en række miljøkatastrofer med store menneskelige og miljømæssige omkostninger. Eksempler inkluderer dioxin i Seveso, Italien (1976), methylisocyanat gas i Bhopal, Indien (1984), radioaktivitet fra Tjernobylulykken (1986) og olie fra Deepwater Horizon boreplatform i den mexicanske golf (2010).

Miljøkatastroferne medfører ofte en forøget fokus på miljøproblemer samt en viden om helbredseffekter ved kraftig eksponering. Kviksølv har været årsagen til flere af de mest kendte miljøkatastrofer. Nedenfor omtales disse katastrofer.

Minamata, Japan: Minamata ligger i det sydlige Japan og er lokaliteten for en menneskeskabt miljøkatastrofe. I 1950'erne blev en epidemi med dødelig hjernebetændelse erkendt, men uden at man kendte årsagen. Det viste sig at problemet stammede fra industrielle spildevandsudledninger, der forurenede Minamata Bugten og Yatsushiro (Shiranui) havet /71/. Spildevandet blev udledt af Chisso Corporation, en fabrik, der bl.a. producerede acetaldehyd, et mellemprodukt i en voksende plastproduktion. Spildevandet indeholdt methylkviksølv, et biprodukt, som blev dannet ud fra metallisk kviksølv. Dette methylkviksølv bioakkumulerede gennem fødekæden og endte i fisk og skaldyr, som udgjorde en vigtig del af lokalbefolkningens kost. Eksponeringen fortsatte i næsten 20 år indtil produktionen blev indstillet i 1968. I dag er godt 2.000 af de 17.000 mennesker, der har ansøgt, blevet officielt anerkendt som ofre og kompenseret. Det formodes, at op mod 200.000 mennesker (befolkningstallet langs kystområdet) kan have været påvirket af katastrofen.

Symptomer fra akutforgiftning blev kun fundet i 1950'erne inden et fiskeforbud i Minamata Bugten blev indført. Disse symptomer inkluderer hjernebetændelse, sløret syn, nedsat hørelse, forstyrrelser af lugtesans og følesans, klodsede hænder og gang, taleforstyrrelser, psykiatriske lidelser samt hjerneskader hos børn, hvis mødre var blevet eksponeret under graviditet. Kroniske symptomer er først blevet anerkendt omkring 1995 og fortsætter i dag, 30 år efter ophør af eksponering. Disse symptomer inkluderer prikkende fornemmelser i ekstremiteter og læber samt andre sensoriske forstyrrelser /72/.

Bejdsset korn, Irak: I efteråret 1971 blev ca. 100.000 t hvede og byg sendt fra Mexico og USA til Irak. Kornet var beregnet til såning og var behandlet med kviksølvholdige svampemidler og farvet lyserødt. Som følge af en række faktorer såsom for sen distribution til såning, etiketter kun i fremmedsprog, og utilstrækkelige advarsler ved distribution blev en del af kornet spist og givet til får som foder /73/.

Hveden var behandlet med methylkviksølv, mens byggen var behandlet med methoxypropylkviksølv og phenylkviksølv. I perioden december 1971-marts 1972 blev 6148 patienter indlagt, og der var 452, der døde. Disse tal er formentlig underestimeret. Symptomer omfattede sensoriske forstyrrelser (følelseløse ekstremiteter, læber og tunge), balanceforstyrrelser og formindskelse af synsfeltet. Nogle børn født af eksponerede mødre var underudviklede, både mentalt og fysisk, herunder blindhed, døvhed og kraftigt nedsatte motoriske evner.

Guldudvinding, Philippinerne: Kviksølv anvendes i mange lande i Asien, Afrika og Sydamerika til udvinding af guld og udgør en nuværende miljøkatastrofe /74/. Meget af udvindingen udføres af fattige ved "artisan and small-scale gold mining" eller ASGM. Malm med indhold af guld knuses sammen med tilsat metallisk kviksølv som opløser guldet. Bagefter drænes kviksølvet fra det brugte malm (tailings) ved hjælp af dets store densitet, og kviksølvet opvarmes. Kviksølvet fordamper og guldet ligger tilbage. Processen medfører enormt kviksølv tab dels som en rest i de dræned tailings og dels som tab til atmosfæren under opvarmningsprocessen. Ifølge /75/ udgør ASGM den største tilsigtede

anvendelse af kviksølv på globalskala, i størrelsesorden 650-1.000 t om året. Op mod 100 millioner mennesker i 55 lande er direkte eller indirekte afhængig af ASGM, som udvinder 20-30 % af verdens guld. Omfanget af aktiviteten følger guldpriserne, som er steget kraftig siden 2005.

Aktiviteten søges bremsed ved bl.a. udvikling af nye kviksølvfrie ekstraktionsmetoder samt restriktioner af international salg af metallisk kviksølv ASGM udgør også en væsentlig del af den nye kviksølvkonvention (Minamata-konventionen).

5. Kviksølvforurenede grunde

Den seneste samlede gennemgang af kviksølvforurenede grunde i Danmark blev foretaget i 1986 af Miljøstyrelsen /2/. Her blev der nævnt såvel specifikke grunde (Nordvest Amager, Grindsted by, Harboøre Tange) som generelle typer af grunde (bejdsningsanlæg, fjernvarmeværker, gasværker, skrotpladser, slambrug, kirkegårde, slagter). Siden denne opgørelse er der udført en del individuelle projektundersøgelser på særligt belastede lokaliteter.

Dette kapitel omfatter en ny opgørelse over kviksølvforurenede grunde i Danmark. Opgørelsen er baseret på et udtræk modtaget fra Miljøstyrelsens database DKJord og separate udtræk modtaget fra de enkelte Regioners databaser. Kapitlet omtaler såvel resultatet af disse udtræk som en beskrivelse af udvalgte grunde, hvor kviksølv anses som en kritisk forureningskomponent.

5.1 Kviksølvforurenede grunde i Danmark

Opgørelsen har identificeret 301 forurenede grunde i Danmark. Hovedparten af disse grunde er V2 kortlagte, men der er både tale om V1- og V2-kortlagte grunde samt enkelte grunde, der er udgået af kortlægningen som følge af oprensning. Det bemærkes, at Miljøstyrelsens og regionernes udtræk blev sammenkørt og alle grunde i Miljøstyrelsens udtræk også var noteret af regionernes lister.

I opgørelsen blev en grund taget med, hvis der blev målt kviksølv eller hvis der var mistanke om, at kviksølv kunne være en forureningskomponent. Det bemærkes, at dataudtrækkene ikke indeholdt oplysninger om kviksølvforureningens koncentrationsniveau eller udbredelse, hvormed alvoren af kviksølvforureningen ikke kunne afgøres. En nøjere opgørelse vil kræve en gennemgang af dokumentationen for de enkelte grunde. Det formodes dog, at kviksølv kun er én blandt mange forureningskomponenter på de fleste grunde, og at hovedårsagen til grundens registrering ikke er kviksølv.

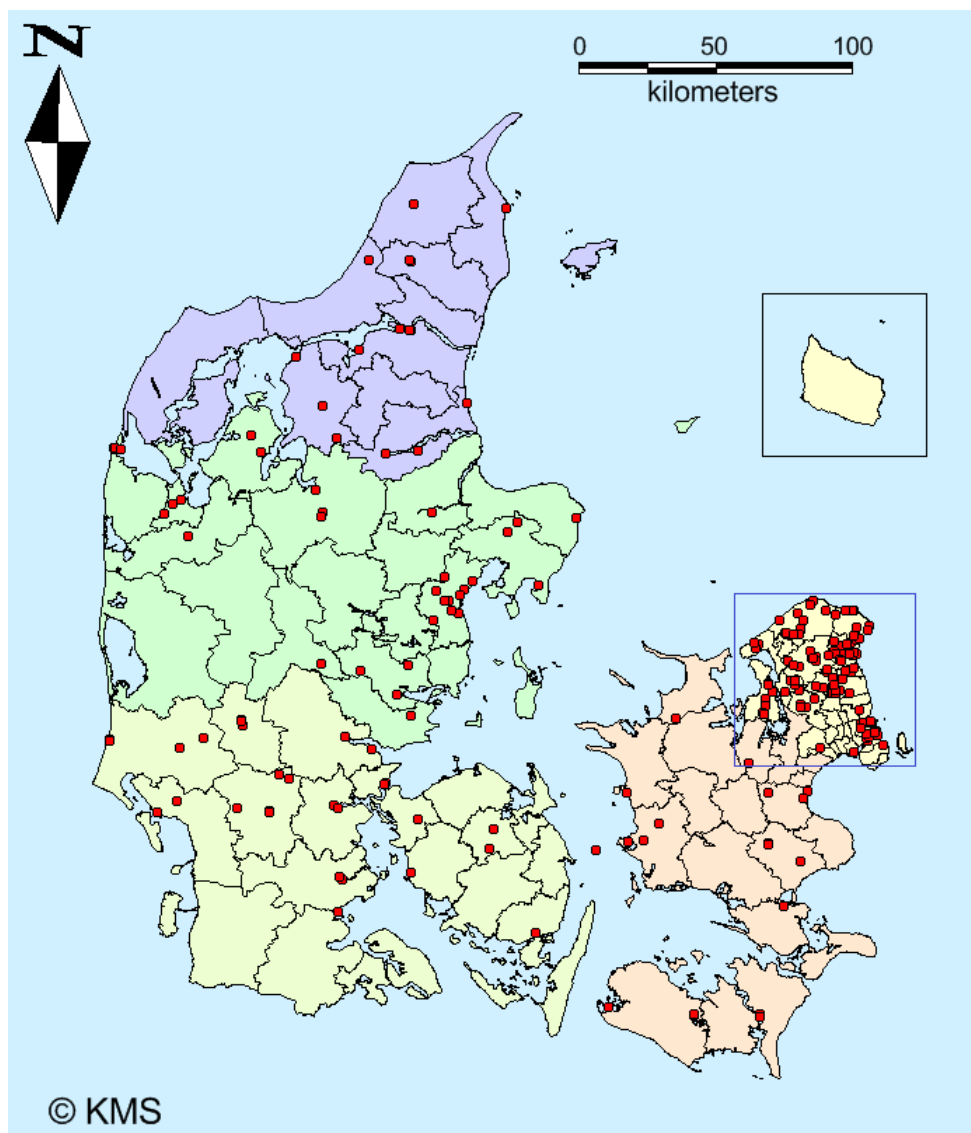
Grundenes placering fremgår af kortet i Figur 5.1.

Som det ses af kortet er der forholdsvis mange grunde i hele Region Hovedstaden (og ikke kun i byområder). Dette forklares delvis ved, at Region Hovedstaden har noteret 75 grunde med "slagge fra affaldsforbrænding, tilført/udlagt", mens de øvrige regioner tilsammen kun har noteret sig en enkelt grund i denne kategori. Hermed ses, at datagrundlaget varierer fra region til region.

Fra omkring 1950'erne har fjernvarmeværker i Danmark mange steder anvendt en modtryksanordning med et kviksølvstandrør (disse blev forbudt i nye anlæg i 1974, men ikke i eksisterende anlæg). Ved overtryk var der risiko for udblæsning af standrøret, hvor op mod 100 kg metallisk kviksølv kunne løbe ud på gulvet og kloakken ved et enkelt uheld. Antallet af varmeværker i 1970 er anslået til over 460 i /4/. Kun 20 af disse varmeværker er medtaget som en lokalitet med kviksølvforurening i opgørelsen, herunder kun én i Region Hovedstaden. Det formodes, at der ved udførelse af grundige undersøgelser for kviksølv vil kunne findes kviksølv på flere af disse grunde.

Andre potentielt forurenede grunde inkluderer laboratorier og hospitaler, hvor spildevandsudledningerne har været utætte. Disse er ikke repræsenteret på listerne over grunde med kviksølvforurening og der er ikke kendskab til konkrete sager. Risikoen for forurening er størst

på grunde med aktiviteter i perioden inden 1990'erne, hvor mange kviksølvs anvendelser er blevet udfaset.



Figur 5.1 Kort over lokaliteter, hvor kviksølv er en af kontamineringsparametrene. Kortet er fremstillet ved hjælp af databaseudtræk fra de fem regioner, Region Nord, Region Midt, Region Syddanmark, Region Sjælland og Region Hovedstaden.

Kviksølvs tilstandsform er et centralt tema i forbindelse med kviksølvforurenede grunde. Når kviksølv forurener en grund sker det typisk med kviksølv i oxidationstrin 0 eller +II, da disse former er mere udbredt i industrien end andre former. I nogle tilfælde, kan andre former dog forekomme, fx organisk kviksølv i forbindelse med bejdseanlæg. Efter kviksølv er udledt kan der ske en række omdannelser som angivet i kapitel 3. Disse inkluderer omdannelse af kviksølv i oxidationstrin +II til metallisk kviksølv eller til methyl- eller dimethylkviksølv /17/.

Der er mange potentielle eksponeringsveje i forbindelse med kviksølvforurenede grunde. Særlig og dimethylkviksølv har et højt damptryk (og til dels også methylkviksølv og metallisk kviksølv, se Tabel 2-3), hvormed stofferne kan fordampe fra forurenede jord. Dette kan give anledning til indeklimaproblemer, risiko ved ophold på arealet eller belastning af miljøet generelt via det globale kviksølvkredsløb. Kviksølv kan transporteres til overfladerecipienter via erosion af forurenede jord,

fx i forbindelse med kraftig nedbør. På kviksvølvforurenede grunde er koncentrationen af methylkviksvølv ofte <2 % af den totale kviksvølvkoncentration /17/. Alligevel kan dette kviksvølv være væsentlig for totalmængden af methylkviksvølv i overfladevand /10/. Afhængig af tilstandsform kan kviksvølv også transporteres med grundvandet. Normalt vil udbredelsen af en grundvandsfane dog være begrænset på grund af begrænset vandopløselighed og sorption til jordens indhold af organisk stof. Endelig kan kviksvølv medføre risiko ved arealanvendelse, fx ved direkte kontakt eller indtagelse af forurenede jord.

5.2 Høfde 42

5.2.1 Beskrivelse af grunden

Cheminova etablerede en fabrik i 1953 på Harboøre Tange, på det, der i dag kaldes "den gamle fabriksgrund". I perioden 1956-1961 blev produktionen gradvis flyttet få hundrede meter til nye produktionsanlæg på halvøen Rønland. Produktion af kviksvølvholdige produkter varede fra 1956-1962 /77/. Hermed er der sket produktion af kviksvølvholdige produkter både på den gamle fabriksgrund og på Rønland.

Deponering af kemikalieaffald i klitgrydedepotet ved Høfde 42 foregik i perioden 1953-1962 /77/. Her blev der udledt spildevand (transporteret via tankbiler og senere via en rørledning) samt faste stoffer (efter en tilladelse til dette blev givet i 1957). Kemikalieaffaldet stammede hovedsageligt fra Cheminovas fabrikker, men også fra en indsamling af ca. 40 tons kemikalieaffald udført af redningskorpserne Falck og Zonen for Staten i hele landet. Depotet indeholder over 100 forskellige miljøfremmede stoffer.

Geologisk set er depotområdet ved Høfde 42 en del af et regressivt barrieresystem, og er under naturlige forhold udsat for kraftig erosion, således har kystlinjen flyttet sig 1500 m tilbage over de sidste 200 år /78/. Tilbagetrækningen er i dag bremset af kystfodring og tilstedeværelsen af høfder. Sedimenterne er groft sand for det marine barrieresystem og mellem- og finsand i klitterne. Under de marine barriere- og flyvsandsaflejringer findes et gennemgående, lavpermeabelt siltlag på <1 m i tykkelse i kote ca. -3 /79/. Herefter følger vekslende ler- og siltlag, med lokale sandindslag på op til 2 m i tykkelse. Under dette ligger et tykt lavmarint lerlag (fjordler), som antages at være impermeabelt.

5.2.2 Grundens forhistorie

En del af forureningen ved Høfde 42 blev fjernet ved bortgravning i 1971 i forbindelse med kystsikringsarbejde (1.250 m³ sandblandet kemikalieaffald blev flyttet til svovlgruberne på Rønland og depotet blev dækket af en beton-/asfalkappe) og igen 1981 i forbindelse med en egentlig oprydning (5.600 ton kemikalier og sand blev transporteret via tog til deponering i saltminer i Hessen, Tyskland) /81/.

I 2006 blev de to hektar resterende depot omgivet af en 14 m dyb spunsvæg for at begrænse udsivning til Vesterhavet mens en permanent oprensningmetode bliver undersøgt. For at afskærme depotet fra nedsivning af regnvand er toppen forsejlet med en plastmembran, der hælder mod havet. Grundvandsspejlet holdes lavere indenfor spunsvæggene, hvilket giver en hydraulisk gradient ind mod indkapslingen. Hermed vil vandet udefra, ved eventuelle utætheder, søge ind i indkapslingen /82/.

5.2.3 Kviksvølvspecier

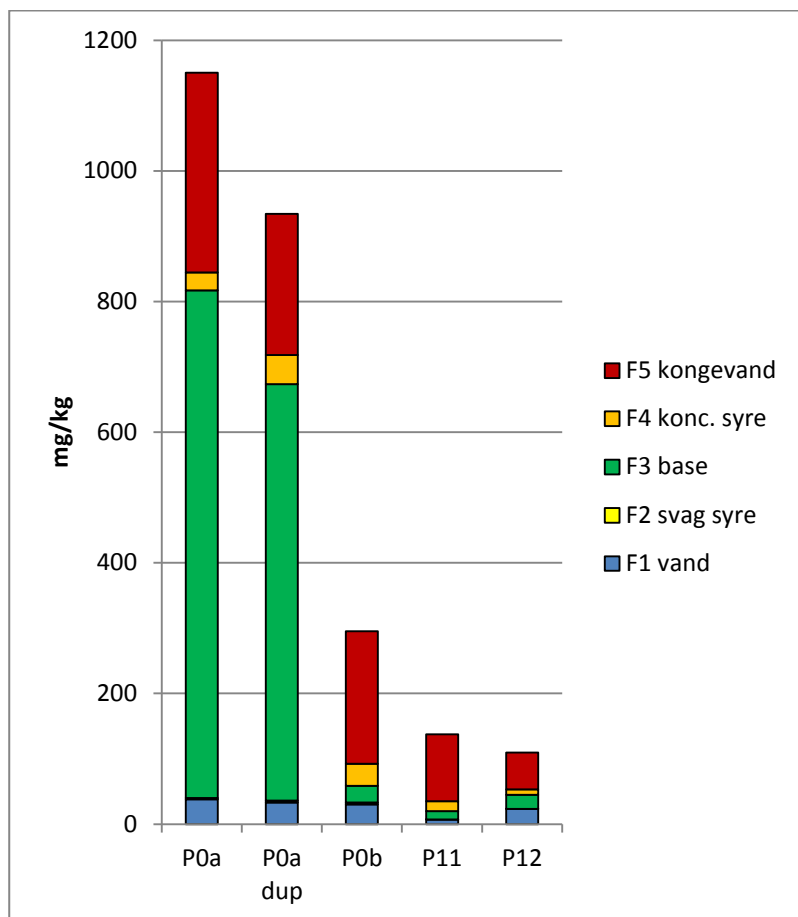
Cheminova har produceret de kviksvølvholdige bejdsemidler phenylkviksvølv(II)acetat (PMA) og ethylkviksvølv(II)klorid (EMC) /50/. I forbindelse med produktion af disse, er der dannet flere kviksvølvspecier. Udgangspunktet for produktionen af begge produkter var metallisk kviksvølv.

Til fremstilling af PMA blev der indledningsvis dannet HgCl_2 og HgNO_3 ud fra metallisk kviksølv. HgO blev derefter dannet ved fældning af produkterne fra første trin med NaOH . Kviksølvacetat blev dannet ved en reaktion mellem HgO og eddikesyre. Endelig blev PMA dannet ved reaktion mellem kviksølvacetat og benzen under tryk og opvarmning /50/.

Ved fremstilling af EMC reagerer HgCl_2 med ethylmagnesiumbromid til at danne EMC og magnesiumbromid /50/.

Det må forventes, at der er deponeret kviksølv fra denne produktion både i råstof, mellemprodukt og slutprodukt form, dvs. metallisk kviksølv, HgCl_2 , HgNO_3 , HgO , EMC og PMA .

Figur 5.2 viser resultater fra kviksølvanalyser gennemført ved hjælp af en successiv ekstraktionsprocedure (se afsnit 6.2.3) på sedimentprøver fra Høfde 42. Som det ses blev kun en mindre del af kviksølvet ekstraheret med vand (F1) eller svag syre (F2). Den største mængde kviksølv blev først ekstraheret i det sidste trin, hvor der anvendes kongevand (F5). Dette indikerer, at meget kviksølv kan være bundet på sulfid-form. Undtaget herfra er prøven P0(a) og et duplikat heraf, hvor store mængder blev fundet i fraktionen ekstraheret med 1 M KOH (F3). Dette kunne indikere organisk-bundet kviksølv. Dog var summen af kviksølv i de fem fraktioner meget mere end dobbelt så højt som en totalanalyse af kviksølv (dvs. uden successiv ekstraktion). Derfor skal resultaterne tolkes forsigtigt.



Figur 5.2 Kviksølv i lufttørrede sedimentprøver fra Høfde 42 /80/, boring TC3-5, dybde fra kote 0 til -2. P11 og P12 er behandlet med hhv. 0,001 og 0,01 M NaOH i 26 uger og herefter dekanteret og lufttørret /112/. Analyseret ved Bloom's sekventiel ekstraktionsmetode, se afsnit 6.2.3.

5.2.4 Kviksølv mængde

På et tidspunkt, skønnede Cheminova, at der blev deponeret ca. 25 tons kviksølv i Høfde 42 depotet i den periode, hvor produktionen foregik på Rønland /50/. Hertil kommer en ukendt mængde fra perioden, hvor produktionen foregik på den gamle fabriksgrund. Hverken hvordan denne mængde blev skønnet eller hvilken usikkerhed er forbundet med skønnet er angivet i referencen.

En del kviksølv er siden fjernet ved udstrømning af grundvand fra depotet til havet /81/. Udsivning til havet kan have været i størrelsesorden 23 kg/år før etablering af spunsen /84/. Ved bortgravningen i 1981 blev der fjernet ca. 3,7 tons kviksølv/84/. Den resterende kviksølvforurening i depotområdet blev antaget til 0,7 t /84/. Efter en nøjere kortlægning i perioden 2001-2006 blev den resterende mængde vurderet til 1,7 t /85/. Der er tydeligvis stor usikkerhed forbundet med estimering af kviksølv mængder.

5.2.5 Nuværende og fremtidige aktiviteter

I perioden 2007-2010 blev der gennemført et pilotprojekt med basisk hydrolyse. Her blev pH i grundvandet i depotet hævet til >12 for at hydrolysere og dermed mobilisere den primære forurening med insekticider af organofosfat typen, især parathion, så lokaliteten kunne oprensnes via pump-and-treat metoden /86/. I 2010-2013 gennemføres demonstrationsprojektet NorthPestClean, til nærmere at belyse effektiviteten af basisk hydrolyse /87/. Ved disse projekter, er en øget mængde kviksølv observeret i det oppumpede vand. Processen bag den øgede mobilitet af kviksølv ved høje pH værdier er endnu ikke afdækket /86/.

5.2.6 Beslægtede forureninger

Cheminovas tidligere aktiviteter har medført forureninger med kviksølv andre steder end Høfde 42. Disse nævnes kort nedenfor.

- *Den gamle fabriksgrund.* Ved flytning af produktionen, jævnes de gamle fabriksbygninger med jorden. En del forurening er blevet tilbage på grunden, der blev planeret og pålagt dækjord. I 1981 blev omfanget af forureningen på den gl. fabriksgrund undersøgt. Det førte til afværgeanlæg med oppumpning af forurenede grundvand fra 20 boringer og bortgravning af 3 "hotspots". Der afværger stadig på grunden, nu med 26 boringer /88/.
- *Cheminovahullet.* Et område bag høfde depotet, kaldet "Cheminovahullet", er også kviksølvforurenede, og jordoverfladen tørholdes i dag via oppumpning, for at undgå, at det bliver værested for fugle. Der er ikke fuld sikkerhed om, hvorvidt forureningen stammer fra udsivning fra depotet eller utætheder i de gamle rørledninger /87/.
- *Rønland.* En stor del af det midlertidige depot "svovlgruberne" er blevet bortgravet. Et afværge system bestående af pumpe og dræn leder forurenede grundvand fra området omkring svovlgruberne til Cheminovas renseanlæg /88/. I øjeblikket er der aktiviteter i gang, der sigter mod at opgrave forurening ved de såkaldte "sarkofager" og deponere det i udlandet.

5.3 Banegravsdepotet

5.3.1 Beskrivelse af grunden

Siden 1914 har der været kemisk produktion på det område i den nordlige del af Grindsted by, hvor DuPont i dag er beliggende /89/. Virksomheden har skiftet ejer flere gange, og har derfor været kendt under navne som Dansk Svovlsyre og Superfosfat fabrik, Grindstedværket, Grindsted Products, Danisco og nu DuPont. Siden 1924 og frem til i dag har virksomheden produceret medicinalvarer og hjælpestoffer til næringsmiddelindustrien. Der er gennem tiden håndteret og anvendt store mængder kemikalier, ligesom der i forbindelse med selve produktionen er dannet en lang række mellem- og restprodukter, foruden forsøgs- og fejlproduktioner.

Banegravsdepotet ligger umiddelbart nord for produktionsgrunden og øst for den nu nedlagte Troldhedebane. Deponeringen af restprodukter fra Grindstedværkets produktion foregik i en lavning i terrænet, dannet ved udgravning i forbindelse med etablering af en jernbanedæmning. Depotet er ca. 410 m langt og ca. 20 m bredt. Depotfyldet er 1-2 m i tykkelse, og det estimeres, at fyldvolumenet er på ca. 10.000 m³. Depotet ligger på et intakt jordlag bestående af smeltevandssand, hvortil der er udvasket en del af forureningen. Der er en 3-4 m umættet zone mellem affald og grundvandspejlet. Efter opfyldning, blev depotet dækket af et lag dækjord (0-0,6 m tykt), i alt ca. 4.200 m³ /90/.

5.3.2 Grundens forhistorie

Deponering fandt sted i Banegravsdepotet i perioden fra 1934 – 1962 efter aftale med grundejeren Det danske Hedeselskab /89/.

Banegravsdepotet blev undersøgt i perioden 2009 – 2011 /90/.

Der blev i efteråret 2012 gennemført afværge på Banegravsdepotet. Afværgeren omfattede rydning af den eksisterende beplantning, udlægning af 0,5 m ren jord og beplantning af hele området med tornede buske /89/.

5.3.3 Kviksølvspecier

Fabrikken har haft to processer, hvori kviksølv har indgået /92/:

- Produktion af nicotinamid (B-vitamin gruppe): Her blev der anvendt Hg₂Cl₂ som katalysator i en del af processen. Stoffet disproportionerer (se afsnit 3.4) og danner HgCl₂ samt metallisk kviksølv. I et oprensningsled, blev kviksølv fældet med CaSO₄·2H₂O (gips) og renses med aktiv kul. Gips og kul blev deponeret på Banegravsdepotet samt Kærgård Klitplantage (se afsnit 5.4). I en redegørelse over anvendte kemikalier på Grindstedværket /94/ nævnes kviksølvulfid, HgS, og metallisk kviksølv, Hg⁰, i forbindelse med deponeringer på banegravsdepotet.
- Produktion af Vitamin B2: Se afsnit 5.4. Der blev ikke udledt spildevand fra dette anlæg til Banegravsdepotet.

Affaldsprodukterne var på fast form. Der nævnes bl.a. aktivt kul med stort indhold af kemikalier, gipsaffald med kviksølv samt bundfældede stoffer fra firmaets spildevandsanlæg /90/.

5.3.4 Kviksølvsmængde

Der er deponeret gipsaffald i banegravsdepotet. Kviksølvsmængden i dette affald er tidligere blevet estimeret til ca. 6,5 tons på basis af et maksimal-estimat af deponerede mængder foretaget af Grindstedværket tilbage i 1981/89/. Kviksølvsmængden i Banegravsdepotet blev vurderet i 2010 til ca. 2,3 tons på basis af jordprøveanalyser /90/. Denne reference vurderer, at de 2,3 tons er et mere retvisende tal, men at forurening i depotet er fordelt særdeles inhomogent. Omkring 83 % stammer fra selve fyldet, mens der er 15 % i dæklaget og 2 % i det underliggende intakte lag.

En kolonnetest af bl.a. en fyldprøve med ca. 700 mg/kg kviksølv blev udført for at belyse udvaskningspotentialt /95/. Udvasningsvandet havde en pH på omkring 5. Resultaterne viste generelt en udvaskning på 10-15 µg/l uanset hvilket væske/jord-forhold, der blev anvendt, svarende til en faktor 100 over grundvandskvalitetskriteriet på 0,1 µg/l.

5.3.5 Nuværende/ Fremtidige aktiviteter

Der er ikke umiddelbart planlagte videre tiltag på Banegravsdepotet.

5.3.6 Beslægtede forureninger

Grindstedværket har medført en omfattende og kompleks jord- og grundvandforurening med bl.a. kviksølv af flere grunde. Der er både tale om selve produktionsgrunden samt grunde, der har været anvendt til bortskaffelse af fast affald, spildevand og slam fra fabrikken.

- *Fabriksgrunden.* Den kemiske produktion på Grindstedværket har medført jord- og grundvandforurening under fabriksgrunden og i grundvandsmagasinet nedstrøms i forbindelse med fx spild. Omfanget af forureningen er ukendt.
- *Afløbsgrøften og Grindsted Å.* I perioden 1924-1960 blev der ledt spildevand gennem Afløbsgrøften til Grindsted Å. Spildevandet blev indtil 1951 ikke rensset før udledning til åen.
- *Den gamle losseplads.* På den gamle losseplads blev der fra 1962-1970 deponeret en ukendt mængde fast affald og slam fra Grindstedværket, sammen med almindelig dagrenovation /90/.
- *Grindsted Engso.* I 1971-1972 blev Grindsted Engso anlagt som en rensningsforanstaltning for spildevandet fra Grindstedværket. Søen har modtaget spildevand fra 1972-1997, hvilket har resulteret i aflejringer af kviksølv i søsedimentet.
- *Kærgård Klitplantage.* Se afsnit 5.4.

5.4 Kærgård Klitplantage

5.4.1 Beskrivelse af grunden

Kærgård Plantage ligger mellem Henne Strand og Vejers Strand på den jyske vestkyst. Området er præget af flyvsandsklitter. Under flyvsandet ligger et barrierekompleks, bestående af sand, groft sand, grus og sten. Bag barrieren har der været en lagune, hvor der er aflejret finsand, silt og ler med et højt indhold af organisk materiale. Barrierekomplekset har været skåret igennem af tidevandsstrømme, men disse dybe render er nu dækket af flyvesand /97/.

5.4.2 Grundens forhistorie

Der er gennem tiden blevet deponeret kemisk affald i klitplantagen. Det daværende Grindstedværket deponerede i perioden 1956- 1973 stærkt forurenede spildevand i klitterne i plantagen. I alt er der deponeret omkring 280.000 m³ kemikalieholdigt spildevand i klitterne. Udledningen er fordelt i 6 gruber, (Grube 1-6). Der har siden 1964 været badeforbud ud for gruberne, grundet udsivning til Vesterhavet /91/.

Hovedparten af kviksølvforureningen er knyttet til et slamlag beliggende i bunden af de gamle gruber, der er dækket af 1,5 m ren jord. Omkring 4000 ton forurenede slam, ned til ½ m under grundvandsspejlet, blev gravet væk i 2008-2009 fra Grube 1 og 2 og transporteret via skib til jordrensning. Hermed blev også den største mængde kviksølvforurening fra disse gruber fjernet, selvom der findes en mindre mængde kviksølv i det underliggende sandlag. En stor del af kviksølvforureningen i Grube 3-6 ligger også i spildevandsslammet 1,5-3,6 m u.t., men er endnu ikke oprenset.

5.4.3 Kviksølvspecier

Fabrikken har haft to processer, hvori kviksølv har indgået /92/:

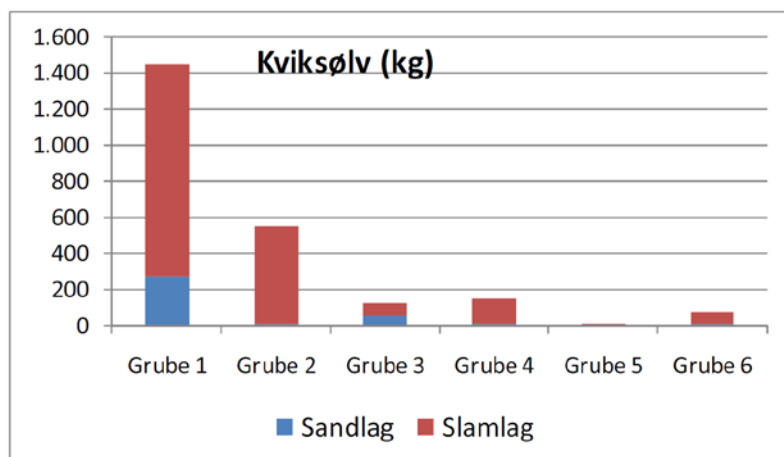
- Produktion af nicotinamid (B-vitamin gruppe): Se afsnit 5.3.3.
- Produktion af Vitamin B2: Her blev sukkerstoffet ribose reduceret ved hjælp af et natrium-amalgam. Spildevand fra denne proces blev ledt til Grindsted Åsystem samt kørt til Kærgård Klitplantage. Det formodes, at det udledte spildevand indeholdt natrium-amalgam, metallisk kviksølv, og uorganisk Hg(II).

Det tilbageværende kviksølv på grunden antages at være immobiliseret i jorden som kviksølvssulfider (HgS eller HgS₂), grundet de stærkt reducerende forhold især under Grube 1

/93/. Der er under laboratorieforsøg med kemisk oxidation ikke set nogen tendens til mobilisering af kviksølv /95/.

5.4.4 Kviksølvsmængde

Figur 5.3 viser estimerede kviksølv mængder ved Kærgård Klitplantage. Her skal det huskes, at slamlaget ved Grube 1 og 2 er bortgravet. Det er estimeret, at der har været ca. 2,3 t oprindeligt, samt at der er ca. 0,3 t kviksølv tilbage /96/.



Figur 5.3 Oversigt over estimerede kviksølv mængder ved Kærgård Klitplantage /96/.

5.4.5 Nuværende/ Fremtidige aktiviteter

Det fremtidige arbejde i Kærgård Plantage vil bestå i at gennemføre en afgravning af grube 3 og 4, til ½ meter under grundvandsspejlet. Denne indsats, samt indsatsen i grube 1 og 2, vil fjerne den væsentligste forureningen over grundvandsspejlet. Dette skyldes bl.a. at forureningen i grube 5 og 6 er meget begrænset, og betydeligt mindre end i grube 1 - 4.

5.5 Sojakagefabrikken

5.5.1 Beskrivelse af grunden

Dansk Sojakagefabrik eller "Sojakagen" var en fabrik på Amager, der forædlede sojabønner til foder og madolie samt producerede chlor, natronlud og kemiske halvfabrikata. Fabrikken blev grundlagt i 1909 og fortsatte produktionen indtil 1991. I dag er grunden en del af boligområdet, Havnestaden.

5.5.2 Grundens forhistorie

I 1935 startede produktionen af chlor og natronlud ved den såkaldt chlor-alkalimetode. Denne metode anvender en strøm af metallisk kviksølv som katode i en elektrolysecelle, der fødes med en saltopløsning. Natrium metal dannes ved elektrolysen og amalgameres i kviksølvet. I den følgende produktionsperiode blev kviksølv udledt på selve grunden samt udledt via spildevand til havnen. I 1980 skete der en eksplosion på et ekstraktionsanlæg, der medførte, at 23 personer kom til skade og der var ødelæggelser for 200 millioner kroner. Eksplosionen var direkte årsag til fabrikkens lukning i 1991. DS Industries A/S blev pålagt af Københavns kommune at oprense grunden, hvilket blev finansieret af grundsalg. Fabriksarealet var på 17,7 ha, hvoraf den værste forurening var koncentreret til 1 ha syd for Axel Heides Gade.

5.5.3 Kviksølvspecier

Det formodes, at hovedparten af kviksølvforureningen var som metallisk kviksølv.

5.5.4 Kviksølvsmængde

Der er blevet opsamlet 50 l Hg i efteråret 2000. Et år senere (juni 2001) blev lokaliteten afmeldt som affaldsdepot /99/.

5.5.5 Nuværende og fremtidige aktiviteter

Selve Sojakagefabrikkens grund er nu fuldt oprenset.

5.5.6 Beslægtede forureninger

Tidligere ukontrollerede udledninger af spildevand til Københavns Havn fra Sojakagefabrikken og andre industrier i København, har medført forhøjede koncentrationer af kviksølv i havneslammet /2/. Dette kan give risiko for frigivelse af kviksølv fra sediment til havvandet samt transport af forurenede sediment til Øresund og Køge bugt. I 1986 blev den samlede mængde kviksølv i dansk havneslam estimeret til 4-20 t, hvoraf Københavns Havn alene står for 4- 14 t /100/.

5.6 Middelgrunden

5.6.1 Beskrivelse af grunden

Middelgrunden er beliggende i Øresund mellem det nordlige Amager og det nordlige Saltholm, nærmere betegnet mellem Trekroner og Flakfortet. Grunden er et naturligt langstrakt rev, hvor størstedelen er under 6m dybt, omkranset af Konge- og Hollænderdybet. Revet er geologisk set opbygget af moræneler, sand og kalkmoræne, overlejeret – hvor bunden er uberørt - af et tyndt lag sand, op til 30 cm tykt /101/.

Middelgrundens Vindmøllepark består af 20 vindmøller, ejet af DONG Energy og Middelgrundens Vindmøllelaug. Parken blev indviet i 2001.

5.6.2 Grundens forhistorie

Middelgrunden er siden 1905 blevet anvendt som havnelosseplads, hvor der indtil 1990erne er tilført omkring 1,6 mio. m³ sand, ler og slam fra Københavns havnebassin ved klapning. Disse sedimentter har været forurenede med bl.a. tungmetaller og især kviksølv, som primært stammer fra spildevand fra Sojakagefabrikkens produktion /101/. Da Middelgrunden er under konstant erosion, er både forurenede og uforurenede sediment blev omlejret af bølger og strøm så ukendte mængder af kviksølv kan være spredt til andre dele af Øresund /101/. I forbindelse med anlægningen af Vindmølleparken, blev der påvist en massiv kviksølvforurening i sedimentet i den vestlige side af Middelgrunden /101/.

5.6.3 Kviksølvspecier

Der er ikke nogen opgørelse af hvilke specier, der er tilført Middelgrunden.

5.6.4 Kviksølvsmængde

Det blev i 1999 skønnet, at der ved klapning var deponeret mellem 3-8 tons kviksølv på Middelgrunden /101/.

5.6.5 Nuværende og fremtidige aktiviteter

Ved gravning og forstyrrelse af det forurenede bundsediment, vil forureningen blive hvirvlet op og dermed spredt til et større område. Der er derfor ikke lavet oprensningstiltag, da dette kan virke mere forurenende end ved at lade forureningen ligge. Der vil stadig ske erosion og afgivelse af kviksølv til vandsøjlen, men det er vurderet til at være den bedste løsning /101/.

5.6.6 Beslægtede forureninger

Der er som beskrevet ovenfor mulighed for at kviksølv også er blevet spredt til andre områder ved erosion af Middelgrunden.

5.7 Samlet oversigt over udvalgte lokaliteter

| Lokalitet | Oprindelig beregnet mængde [tons Hg] | Oprensning foretaget | Tilbageværende estimeret mængde [tons Hg] | Miljøproblematik i dag |
|----------------------|--------------------------------------|--|---|--|
| Høfde 42 | 25 /81/ | Delvis bortgravning af forurenede jord. 3,7 tons /81/ | 1,8 /81/ | Langt størstedelen af forureningen er indkapslet af spunsvæg |
| Banegravsdepotet | 2,3 /89/ | Afskærmning (udlægning af ½ m ren jord på hele depotets areal og tilplantning med tornede buske)/89/ | 2,3 /89/ | Udvaskning til vandmiljø /92/ |
| Kærgård klitplantage | 2,35 /96/ | Bortgravning af slamlag og hovedparten af kvikløvet /96/ | 0,3 /96/ | Udsivning til Vesterhavet. Ophold på stranden og i klitterne |
| Sojakage fabrikken | <i>Ukendt</i> | 0,66 tons bortgravet | Forurening i nærliggende havnebassin | Selve grunden er nu oprenset |
| Middelgrunden | 3-8 /101/ | Ingen oprensning /101/ | ukendt /101/ | Spredning til havmiljøet ved erosion eller evt. oprensning /101/ |

Tabel 5-1 Oversigt over udvalgte kvikløvforurenede grunde.

6. Analyseteknikker

Som beskrevet i tidligere kapitler forekommer kviksølv på forurenede grunde i mange forskellige former med hver deres vandopløselighed, sorptionsevne, fordampningsevne, biotilgængelighed og toksicitet. Det kan ske, at den form, der besidder kritiske egenskaber (fx en høj fordampningsevne koblet med en høj toksicitet) forekommer i en meget begrænset mængde i forhold til den totale mængde kviksølv. Derfor er der behov for analysemetoder, der kan mere end blot bestemme totalkviksølv i prøver. En nyere gennemgang af analysemetoder for kviksølv i overfladevandsrecipienter findes i /102/.

Der findes ikke nogen universalmetode, der fastlægger hvordan en inddeling af den totale mængde kviksølv skal foretages. Men generelt kan forskellige analysemetoder opdeles i metoder til speciering og metoder til fraktionering /103/. Ved speciering menes bestemmelse af en del af den totale kviksølv mængde, hvor delen repræsenterer en bestemt kemisk specie i prøven, fx metylkviksølv (vigtigt for fastlæggelse af toksicitet) eller kviksølv sulfid (vigtigt for fastlæggelse af den ikke-tilgængelige del af en forurening). Ved fraktionering menes her bestemmelse af en del af den totale kviksølv mængde, hvor delen eller fraktionen godt kan indeholde hele eller dele af flere kemiske specier og hvor delen er defineret udelukkende af den analyseoperation, som prøven underkastes. Det tilstræbes at anvende fraktioner, der groft kan relateres til en bestemt egenskab. Her tænkes fx på den fraktion, der er opløselig i vand eller svag syre (groft relateret til den fraktion, der kan udvaskes af jorden) eller den fraktion, der er opløselig i base (groft relateret til den fraktion, der er bundet til organisk stof). Med denne baggrund i tankerne, hører kviksølvanalyser generelt til en af følgende kategorier:

1. Totalkviksølv
2. Speciering (defineret af en bestemt kemisk specie)
3. Fraktionering (defineret af en bestemt analyseoperation)

Ved kategori 2. og 3. er der behov for at adskille forskellige former for kviksølv fra hinanden. Metoderne hvorved denne adskillelse finder sted viser nogle generelle træk. Ved fraktionering sker adskillelsen typisk i forbindelse med oplukningstrinnet. For eksempel, ekstraktion af en jordprøve med svag syre adskiller den fraktion, der kan udvaskes af regnvand fra jorden (den mobile fraktion) fra den fraktion, der forbliver bundet til jorden (den immobile fraktion). Efter adskillelsen, kan analysearbejdet fortsætte med detektion af totalkviksølv i den adskilte fraktion. Her giver resultatet summen af alle kviksølvspecier, der blev frigivet i forbindelse med oplukningen. Ved speciering sker adskillelse typisk først i forbindelse med detektionstrinnet (dvs. ved selve målingen). Ofte anvendes kromatografiske metoder til adskillelsen. Generelt er fraktionering kendetegnet med fokus på oplukningstrinnet mens speciering er kendetegnet ved brug af kromatografiske metoder.

Der findes mange metoder til måling af kviksølv, se fx en gennemgang i /104/. Generelt kan måleprocessen ofte inddeles i følgende trin:

1. Prøveforberedelse
2. Oplukning/ekstraktion
3. Evt. derivatisering
4. Evt. adskillelse
5. Detektion.

- Ad 1) Prøveforberedelse inkluderer processer såsom homogenisering og neddeling (jordprøver) og filtrering (vandprøver).
- Ad 2) Oplukning/ekstraktion involverer frigivelse af den ønskede kviksølvfraktion eller -specie fra den forbindelse eller matrix, den befinder sig i.
- Ad 3) Derivatisering af kviksølvforbindelser kan være nødvendig for målingen afhængig af adskillelses- og detektionsmetoden. Kviksølv kan fx omdannes til en flygtig forbindelse, drives ud af vandfasen og føres til en detektor ved hjælp af en gasstrøm.
- Ad 4) Adskillelse af forskellige kviksølvspecier kan ske ved hjælp af kromatografiske metoder, kuldefælder eller adsorption på forskellige medier.
- Ad 5) Detektion er selve måleprocessen, og dermed refererer til det analysetrin, hvor den ønskede parameter kvantificeres på et måleapparat.

I de følgende metodebeskrivelser er der fokus på de vigtige trin i analyseprocessen. Beskrivelserne er inddelt efter matrix: Vand, jord og luft.

6.1 Metodebeskrivelser, vand

Vandprøver kan inddeles i saltvand og ferskvand samt i grundvand og overfladevand. I forbindelse med forurenede grunde er den relevante vandprøvetype oftest fersk grundvand, men der er flere større kviksølvforurenede grunde i Danmark, hvor der er tale om salt grundvand. Da chlorid kan indgå i en kovalent binding med kviksølv, er dette salt ikke uden betydning. De følgende metodebeskrivelser er rettet mod fersk grundvand med mindre andet er anført.

I forbindelse med prøveforberedelse af en vandprøve, skal det altid besluttes, om prøven skal filtreres i felten eller ikke /105/. Denne beslutning beror på formålet med undersøgelsen. I forbindelse med grundvandsprøver til forureningsundersøgelser er formålet ofte at kvantificere den del af en forurening, der transporteres med grundvandet og dermed spredes nedstrøms fra kildeområdet. Da tungmetaller binder sig i et eller andet omfang til jordpartikler og da jordpartikler generelt ikke transporteres med grundvandet, er det normal praksis at filtrere grundvandsprøver for at undgå jordpartikler i grundvandsprøven. Ved forureningsundersøgelser filtreres vandprøven ofte med 0,45 µm in-line filtre. Hvis det oppumpede grundvand er partikelfrit er filtrering naturligvis mindre væsentlig. Men ofte vil renpumpning af forureningsboringer være utilstrækkelig til at opnå partikelfrit vand, hvorfor det altid er god praksis at filtrere grundvandsprøver fra forurenede grunde, når der skal måles for tungmetaller. Hvis der anvendes et filter, skal det sikres, at selve filtret hverken bidrager til prøvens kviksølvindhold ved afsmitning eller tilbageholder opløst kviksølv fra prøven ved sorption.

6.1.1 Totalkviksølv

Måling af totalkviksølv (såvel i jordprøver som i vandprøver) indledes ofte med oplukning efter modificeret DS 259 metode /106/. Denne metode for vandprøver er baseret på kogning af 40 ml vandprøve med 10 ml koncentreret salpetersyre (65 %) med opvarmning til 120 °C i en halv time. Metoden er en mindre aggressiv oplukning end fx oplukning med kongevand eller flussyre som sigter mod oplukning af jordens mineralstruktur, og man må forvente, at ikke al HgS opløses ved brug af DS 259. Det bemærkes, at kviksølv normalt ikke er bundet i silikater, hvorfor anvendelse af flussyre ikke er relevant. I sagens natur frigiver metoden kun syreopløselige kviksølvforbindelser til vandfasen. Da salpetersyre er en oxidant, vil metallisk kviksølv oxideres til Hg(II) og organisk stof vil oxideres, hvormed organisk bundet kviksølv medtages i analysen.

En anden oplukningsmetode findes i US-EPA metode 1630 /107/. Denne metode er baseret på tilsætning af bromklorid (bromid-bromat blanding i koncentreret saltsyre) ved stuetemperatur i 30 minutter, efterfulgt af neutralisering af overskydende brom med hydroxylamin. Bromklorid er en meget stærkt oxidant og vil oxidere metallisk kviksølv til Hg(II) samt oxidere organisk stof uden at høje temperaturer er nødvendige.

Den efterfølgende analyse foretages enten med anvendelse af tin(II)chlorid, SnCl₂ (typisk for sedimenter eller vandige opløsninger) eller natriumborhydrid, NaBH₄ (typisk anvendt ved biologisk materiale). Begge stoffer reducerer Hg(II) til metallisk kviksølv. Dette kviksølv uddrives fra vandprøven med en argon gasstrøm.

For prøver med et kviksølvindhold på >0,1 µg/l kan Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry (CV-AAS) anvendes. Et eksempel på udstyr, hvor tilsætning af reduktionsmiddel, uddrivning med argon og måling med atomabsorption er samlet i én enhed er PerkinElmer Flow Injection Mercury System (FIMS). Der kan eventuel anvendes en guldfælde for at gøre bestemmelsen endnu sikrere. En guldfælde tilbageholder kviksølv ved at danne amalgam. Kviksølvet frigives igen fra guldfælden ved termisk desorption (fx 400-500 °C). Denne opkoncentrering har yderligere den fordel, at eventuelle interfererende stoffer skilles fra.

For vandprøver med et kviksølvindhold på lavere niveau anvendes ofte atomfluorescens, også med mulighed for anvendelse af en guldfælde. Atomabsorption og fluorescens er begge meget specifikke detektorer. Fluorescens detektoren er dog mere følsom (10 til 100 gange) og giver en ekstra sikkerhed, da prøven kan fortyndes, hvormed problemer med interferens formindskes. For vandprøver fra forurenede grunde er der dog typisk tale om så høje koncentrationer, at prøver til begge detektorer skal fortyndes væsentligt, så der forventes ikke at være problemer med detektionsgrænser.

6.1.2 Organisk kviksølv

Efter anvendelse af passende prøveforberedelsestrin, kan organiske kviksølvforbindelser adskilles med kromatografi (enten højtryksvæskekromatografi: HPLC eller gaskromatografi: GC) og detekteres med induktiv-koblet plasma massespektroskopi (ICP-MS) eller atomfluorescens (AF). HPLC-metoden er mindre følsom, hvorimod GC-metoden kan inkludere et opkoncentreringstrin. For GC-metoden skal kviksølvforbindelserne gøres flygtige, ved omdannelse (ethylering) med tetraethylborat. Forsøg i forbindelse prøver udtaget fra Kærgård Plantage har vist /108/, at direkte ethylering, som normalt anvendes for vandprøver ikke var muligt (intern standard kunne ikke genfindes). For at fjerne interferenser og især stoffer, der forbruger ethyleringsmidlet kan prøver vanddampsdestilleres (US EPA metode 1630) før ethylering. Destillations metoden giver bedre genfinding for vandprøver med fx højt sulfid eller organisk indhold /109/, og er en EPA standard metode (1630) for alle vandtyper (havvand, ferskvand og spildevand). Det er dog også påvist, at der kan dannes metylkviksølv under destillationsprocessen ved reaktion med naturligt forekommende humusstoffer /110/.

6.1.3 Passive sampler for kviksølv

Passive samplers i form af Diffusive Gradients in Thin films (DGT) er også udviklet for kviksølv og begynder at blive kommercielt tilgængelige /111/ (bemærk at dette er en prøvetagningsmetode og ikke en analyseteknik). Princippet er, at Hg(II) diffunderer igennem et porefilter og ind igennem en diffusionskontrollerende gel til en svovlholdig fase, der fastholder kviksølv. Optagsraten er principielt kun påvirket af temperaturen og tykkelsen af gel-laget. Kviksølv måles herefter i den svovlholdige fase. DGT'en optager opløst kviksølv i vandfasen som en tidsintegreret middelværdi over det tidsrum den er udlagt. DGT'erne kan også anvendes i grundvand eller for porevand.

6.2 Metodebeskrivelser, jord

Når der er tale om jordprøver skal det første analysetrin sørge for at kviksølvet frigøres fra jordfasen (oplukning) og overføres til en anden fase (fx vand, et organisk opløsningsmiddel, eller gas). I det følgende beskrives metoder til bestemmelse af totalkviksølv, samt metoder til speciering og fraktionering.

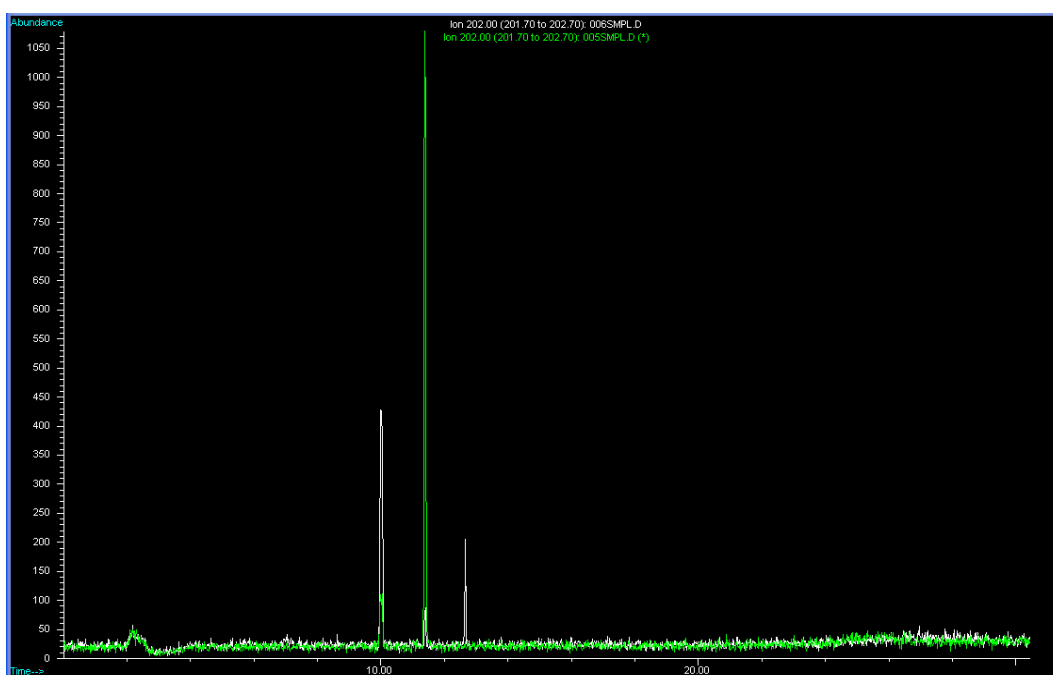
6.2.1 Metoder til totalkviksølv

Jordprøver kan måles med en metode, der ligner bestemmelse af totalkviksølv i vandprøver (se afsnit 6.1.1). Jordprøver oplukkes efter DS 259 metode (modificeret med mikrobølgeovn frem for autoklave), og kviksølv detekteres med Flow Injektion – Kolddamps Atomabsorptions Spektrofotometri (FI-CV-AAS). Til oplukning anvendes 0,4 g prøve jordprøve+ 20 ml halvkonzentreret salpetersyre (32 %) og opvarmning i mikrobølgeovn. Det er vigtigt at anvende gastætte beholdere til oplukning for at undgå tab af kviksølv. Denne oplukning er ikke så skrap som oplukning med fx kongevand, hvormed der ikke er sikkerhed for at al HgS medtages.

En alternativ metode er afbrænding af jordprøven i iltatmosfære ved >900 °C, hvilket afbrænder organisk stof og omdanner Hg(II) specier til Hg(0). Den genererede Hg(0) opsamles på en guldfælde. Denne metode har ikke været anvendt til forurenede grunde, og den største ulempe med metoden er, at der kun kan anvendes en meget lille prøvemængde af jord (typisk mg størrelsen) i analyseudstyret, hvilket stiller store krav til korrekt udtagning af en repræsentativ delprøve.

6.2.2 Metoder til speciering

Organiske kviksølvforbindelser kan måles med GC-ICP-MS, efter ethylering med tetraethylborat. Ligesom for vand har det viste sig, at direkte ethylering af opslemmet jord ikke er muligt (målinger viser, at der ikke fås nogen respons for den tilsatte interne standard). Derfor bør jordprøver også analyseres efter vanddampsdestillation af opslemmet jord (US EPA metode 1630). Som intern standard anvendes propyl-kviksølv, der efter ethylering måles som propyl-ethyl-kviksølv. Kromatogrammet for jordprøver udtaget fra Kærgård Plantage viste to kviksølvforbindelser foruden den interne standard (Figur 6.1).



Figur 6.1 Kromatogram for blind (grøn) og en forurenede jordprøve fra Kærgård Plantage (hvid). Intern standard (propyl-ethyl kviksølv) ses ved 11.6 minutter, og herudover ses Hg(0) ved 2 minutter (solvent toppen), methyl-ethyl kviksølv på 10 minutter og Hg(II) der blev ethyleret til di-ethyl kviksølv ved 12.7 minutter. /108/

I forbindelse med et speciale udført på Institut for Geoscience, Aarhus Universitet /112/ blev der udført kemiske analyser på DMU i Roskilde på jordprøver udtaget ved Høfde 42 depotet. Her blev to analysemetoder testet. Den ene metode (Liang /113/) anbefaler en kobbersulfat/salpetersyre ekstraktion i stedet for destillationsmetoden. Metoden blev testet med to isotopmærkede standarder, en $^{198}\text{Hg}(0)$ og methyl ^{202}Hg , men det var ikke muligt at få en tilstrækkelig genfindning.

Derfor blev destillationsmetoden (modificeret efter Hintelman, /114/) anvendt til den endelige analyse. Det blev vurderet, at interferens fra andre organiske stoffer i jordprøven hindrede ethyleringen ved Liang-metoden, og mere generelt, at metoder, der er udviklet til almindelig "ren" jord ikke nødvendigvis kan overføres til meget forurenede grunde.

En alternativ metode er HPLC-ICP-MS (adskillelse med højtryks væskekromatografi og detektion med induktiv-koblet plasma/massespektrometri). Denne metode kræver mindre prøveforberedelse og ingen ethylering for at virke. Følsomheden er meget lavere, og indflydelsen af andre organiske forureninger i stort overskud kan gøre det svært at kvantificere specifikke kviksølvforbindelser pga. interferens. Som for GC-ICP-MS bør der anvendes isotop-mærkede methylkviksølv og Hg(0) standarder som intern standard. Dette er kun muligt for ICP-MS detektion, ikke for HPLC-AAS eller HPLC-Hg-AFS.

6.2.3 Metoder til fraktionering

Der findes flere metoder til fraktionering, hvor de målte kviksølvfraktioner afhænger af de analyseoperationer, som prøven udsættes for. Her kan der være tale om en enkelt ekstraktion eller en serie af ekstraktioner, hvor samme jordprøve ekstraheres flere gange med forskellige reagenser. Sidst nævnte kaldes for en sekventiel ekstraktion procedure (SEP) og har længe været anvendt til analyse af tungmetaller, se fx /121/.

Enkeltekstraktion: Denne metode er blevet anvendt til jordprøver fra Kærgård Plantage /115/. Nedenfor beskrives de anvendte metoder:

- Vandopløseligt kviksølv: 0,2 til 2 gram blev omrørt med 100 gram destilleret vand i en time (uden salpetersyreoplukning). Derefter blev vandfasen analyseret på FIMS, hvor natriumborhydrid-tilsætning reducerede Hg(II) til Hg(0), som målt sammen med kviksølv, som oprindeligt fandtes som Hg(0). Denne ekstraktion simulerer regnvandskontakt med forurenede jord.
- Metallisk kviksølv: Vandfasen ovenfor analyseres, men uden brug af natriumborhydrid. Dette betyder at kun kviksølv, der oprindeligt fandtes som metallisk kviksølv og ikke som Hg(II) uddrives med en argon gasstrøm.
- Mobilt kviksølv /116/: Oplukning sker med 2 % HCl og 10 % ethanol i ultralydsbad i 30 minutter ved 60 °C.
- Summen af mobilt og semi-mobilt kviksølv/116/: Oplukning sker i halvkoncentreret salpetersyre (1:1 salpetersyre:vand) ved 95 °C i 40 minutter.

Sekventiel ekstraktionsprocedure (SEP): Denne metode ekstraherer samme jordprøve flere gang i serie med forskellige reagenser. Kviksølvindholdet i hvert ekstrakt detekteres hver for sig. Nedenfor beskrives udvalgte SEP-metoder fra litteraturen:

- EPA-metode 3200 /116/: Prøven forberedes med et indledende trin bestående af en ekstraktion, der inddeler prøvens kviksølvindhold i et ekstrakt og et faststof. Ekstraktionen sker ved forhøjet temperatur ved hjælp af mikrobølger eller ultralyd. Ekstraktet videreinddeles i en organisk og en uorganisk fraktion (ved hjælp af Solid Phase Extraction), mens faststoffet videreinddeles i en semi-mobil og ikke-mobil fraktion. Metoden inkluderer et antal muligheder for videre speciering, bl.a. med HPLC for at måle specifikke specier (såsom methylkviksølv og ethylkviksølv).
- Bloom's 5-trins sekventiel ekstraktion /117/: Prøven gennemgår en sekventiel ekstraktion bestående af F1) vand, F2) svag syre, F3) base, F4) stærk syre (salpeter) og F5) kongevand. Ekstraktet fra hver fraktion analyseres efter reduktion med tin(II)chlorid til Hg(0), uddrivning til en guldfælde, termisk desorption fra fælden og detektion på en cold vapor atomfluorescens spektroskopi (CV-AFS).

- BCR-metode /118/: Denne metode (BCR eller Community Bureau of Reference er blevet erstattet af SMT eller Standards, Measurement and Testing Programme) er "de fakto" standard i Europa for en række tungmetaller, men kun i få tilfælde brugt til kviksølv /119/. Ekstraktionen inddeles i tre trin: 1) eddikesyre (udbyttelige metaller), 2) hydroxylammoniumchlorid (reducerbare metaller) og 3) hydrogenperoxid efterfulgt af ammoniumacetat (oxiderbare metaller). Til sidst udføres totaloplukning med kongevand.

Nedenfor ses en sammenligning af EPA's og Bloom's metoder. Som det ses af figuren er der tale om lidt forskellige fraktionering.

| EPA 3200 Fractions | | <i>mercury species</i> | SSE Fractions |
|-----------------------|-------------|--------------------------------------|------------------------|
| Extractable | Inorganic | HgCl ₂ | F1 – water soluble |
| | | HgSO ₄ | |
| | | HgO | |
| | Organic | Hg(OH) ₂ | F2 – weak acid soluble |
| | | Hg(NO ₃) ₂ | |
| | | Hg-humics | |
| Non-extractable | Semi-mobile | CH ₃ HgCl | F3 – organo complexed |
| | | CH ₃ CH ₂ HgCl | |
| | | Hg ₂ Cl ₂ | |
| Non-extractable | Non-mobile | Hg ⁰ | F4 – strong complexed |
| | | Hg ²⁺ complexes | |
| | | HgS | |
| | | HgSe | F5 – mineral bound |
| | | HgAu | |

Figur 6.2 Sammenligning af to SEP-metoder (EPA til venstre og Bloom til højre) til bestemmelse af kviksølvfraktioner /120/.

Tabel 6-1 viser referencematerialer, der kan anvendes i forbindelse med kvalitetssikring af den anvendte analysemetode. Disse materialer bør anvendes og rapporteres i forbindelse med SEP-metoder, som dokumentation for at metoden er blevet fulgt og at laboratoriet har været i stand til at opnå forventede resultater på referencemateriale.

| metode | Navn | Matrix | Producent |
|------------|-----------|------------------|---------------|
| BCR-metode | CRM 601 | Søsediment | IRMM, Belgien |
| BCR-metode | CRM 701* | Søsediment | IRMM, Belgien |
| USEPA 3200 | SRM 1941a | Marint sediment | NIST, USA |
| USEPA 3200 | SRM 2704 | Flod sediment | NIST, USA |
| USEPA 3200 | SRM 2709 | San Joaquin jord | NIST, USA |
| USEPA 3050 | SRM 2710 | Montana soil | NIST, USA |
| USEPA 3200 | BCR 580# | Marint sediment | IRMM, Belgien |

* Ikke for kviksølv.

#BCR har ændret navn, nye navn på ref. materialet er CRM-CC 580.

Tabel 6-1 Eksempler på reference materialer til test af sekventielle ekstraktionsmetoder.

Termisk desorption: Denne metode er beskrevet bl.a. i /122/ og går ud på trinvis at varme en lille jordprøve (< 1 g) op i iltatmosfære. Ved hvert temperaturtrin frigives forskellige kviksølvfraktioner ved fordampning. Det fordampede kviksølv opsamles på en guldfælde, hvorefter det desorberes ved 900 °C og detekteres med atomabsorptionsspektroskopi (AAS). Metoden er

hurtig og billig og undgår mange af problemerne med SEP, såsom mangelfuld ekstraktion, re-adsorption, tab af flygtige kviksølvforbindelser, m.m.. Erfaring viser, at følgende forbindelser desorberer ved følgende temperaturer: HgCl_2 (125-225 °C), kviksølv bundet til humussyrer (100-250 °C) og kviksølv(II)sulfid (225-325 °C). Teoretisk set bør metallisk kviksølv fordampe i intervallet 70-120 °C og dimethylkviksølv ved endnu lavere temperaturer. I de aktuelle jordprøver i/122/ blev der ikke observeret nogen top ved lavere temperatur end 120 °C, muligvis på grund af oxidation til Hg(II) . Ved en temperatur på 750 °C er man sikker på, at alle kviksølvforbindelser er medtagne. Man kan forestille sig, at en forenklet termisk desorption, hvor man opvarmer i to trin til hhv. 225 °C og 325 °C vil kunne anvendes til at skelne mellem Trin 1) totalkviksølv minus sulfidbundet og Trin 2) sulfidbundet kviksølv.

Udfordringer ved fraktioneringsmetoder: I mange situationer kan fraktioneringsmetoder være meget værdifulde. Forsigtighed ved anvendelse og fortolkning af fraktioneringsmetoder – specielt SEP – påkræves dog, da de indebærer visse faldgruber /123/:

- *Ikke specifikke:* Ofte tildeles en vis fraktion en funktionel betydning. Fx, omtales fraktion F3 i Bloom's SEP som værende den organisk-bundne andel af en kviksølvforurening. Ekstraktioner er sjældent helt specifikke i deres angreb, hvorfor dele af andre kviksølvfraktioner – herunder en mindre del af kviksølv, der er stærkere bundet, og ellers først burde ekstraheres i F4 – kan udgøre en del af F3 /124/.
- *Ikke udtømmende:* En problematik ved at bruge sekventielle ekstraktionsprocedurer er, at ekstraktion af de første fraktioner typisk ikke er udtømmende. Det betyder, at hvis ekstraktionen blev gentaget på samme prøvemateriale, vil der stadig kunne ekstraheres noget, selv efter flere gentagelser. Et lavt kviksølvindhold i fx F1 fraktion (se Figur 6.2) betyder ikke nødvendigvis at det kun er denne mængde, der vil frigives i et depot. Den manglende ekstraktionseffektivitet kan medføre, at en del af kviksølvindholdet fejlagtigt henføres til en senere fraktion, således at tidligere fraktioner er underestimeret og senere fraktioner er overestimeret.
- *Gen-sorption:* Efter ekstraktion kan frigivne tungmetaller bindes igen, inden man kan nå at analysere dem.
- *Repartitioning:* De fraktioner, som kviksølv er fordelt imellem er ikke altid konstante. Derfor er der risiko for, at den ene fraktion omfordes til en anden fraktion, fx efter den ene fraktion er blevet fjernet under ekstraktionsproceduren. Dette kan også foregå i naturen. Hermed kan bundet kviksølv, som fraktioneringsmetoden korrekt har dømt som immobilt, med tiden frigives til en anden og mere mobil fraktion.
- *Ikke robuste:* Fraktioneringsmetoder er operationelt defineret. Derfor skal metoden følges slavisk, hvis resultater af forskellige prøver skal kunne sammenlignes. Små ændringer i metoden kan medføre meget forskellige resultater, hvorfor disse metoder er ikke særlig robuste.

6.3 Metodebeskrivelser, poreluft

Ved analyser for kviksølv i poreluft opsamles kviksølv fra luften på forskellige medier. Til arbejdsmiljøundersøgelser af dampe fra metallisk kviksølv anvendes ofte en medie bestående af kobber- og manganoxider med navne som Hydrar eller Hopcalite, hvorefter mediet opløses i syre og kviksølv detekteres fx med atom fluorescens. Denne metode er kommercielt tilgængelig. En ældre standard metode består i anvendelse af vaskeflasker, hvor igennem luften bobles. Flasken indeholder en opløsning af kaliumpermanganat og svovlsyre. Denne metode er mere besværlig til feltarbejde, da det kræver transport af kemikalier.

Metallisk kviksølv kan også opsamles på guldfælder ved at suge luften igennem fælden med en kalibreret pumpe. Desorption fra guldfælden sker termisk, hvormed fælden kan genbruges.

Organiske kviksølvforbindelser kan opsamles på aktivt kul eller Tenax rør. Frigivelse af kviksølv fra disse medier kan foregå ved enten termisk desolvation eller ekstraktion af kul/Tenax.

6.4 Konklusioner og anbefalinger

Denne gennemgang af analyseteknikker for kviksølv i miljøprøver giver anledning til en række konklusioner og anbefalinger, se nedenfor:

1. Det anbefales at filtrere alle grundvandsprøver, der udtages på forurenede grunde. Hermed undgås risikoen for at analysen fejlagtigt medtager partikelbundet kviksølv, der ikke repræsenterer grundvandets kviksølvindhold og som skyldes utilstrækkelig renpumpning af borer. Det bemærkes, at filtrering skal ske i felten, enten in-line eller straks efter udtagning af prøven for at undgå fx at opløst kviksølv bindes til jern, der udfælder efter prøvetagning.
2. Fælles for analyseteknikkerne til jordprøver, der omtales i dette kapitel er, at der anvendes en delprøvestørrelse på 2 g eller mindre til selve analysen. Erfaringer fra forurenede grunde viser, at der ofte er tale om en meget inhomogen fordeling af forureningen. Denne inhomogenitet kan både være i makroskala (som følge af forskelle i udledning af forureningen) og på mikroskala (fx som følge af forskelle i sorption til stor/små eller oxideret/reduceret korn). Såvel udtagning af repræsentative jordprøver (ofte i størrelsesordenen ½-2 kg) fra grunden som neddeling af denne prøve på laboratoriet til analysestørrelsen er problematisk. Mange neddelingsmetoder kræver en indledende tørring af jordprøven, hvilket kan medføre tab af flygtige kviksølvforbindelser. Det er derfor anbefalelsesværdigt, at der anvendes frysetørring eller tørring ved en lav temperatur, fx maks. 50 °C. Det anbefales, at der hvor muligt sættes fokus på udtagning af repræsentative prøver i felten, neddeling i laboratoriet samt at der tages væsentlig større delprøver (fx 20 g) i anvendelse, hvor muligt.
3. Jord fra forurenede grunde har ofte andre karakteristika end almindelig jord med hensyn til indhold af organiske forbindelser og redox forhold. Det betyder, at ekstraktioner og derivatiseringer, der virker for uforurennet jord ikke altid virker for forurennet jord. Hvor muligt anbefales anvendelse af isotopmærkede interne standarder for at belyse størrelsen af eventuelle problemer. Under ingen omstændigheder må standard metoder anvendes ukritisk på forurenede grunde.
4. Sekventielle ekstraktions metoder tegner ikke nødvendigvis et reelt billede af kviksølv-tilgængeligheden. Fjernelse af tilgængelige former for kviksølv i naturen kan forårsage at mindre tilgængelige fraktioner langsom omdannes til mere tilgængelige former (fx at fraktion F3 omdannes til F2 og F1). Hermed kan sekventielle ekstraktionsmetoder undervurdere den tilgængelige fraktion. Sekventielle ekstraktionsmetoder bør altid suppleres med en total bestemmelse af kviksølv.
5. Specieringsmetoder har en særlig styrke under følgende forhold.
 - Grunde, hvor det vides at bestemte kviksølvforbindelser er blevet udledt på grunden. Her kan der undersøges for en enkelt specie i den ekstraherede fraktion. For eksempel kan phenylkviksølv(II)acetat (et produkt, der blev produceret af Cheminova) have speciel interesse på Høfde 42.
 - Grunde, hvor en bestemt toksisk virkning ønskes undersøgt. For eksempel kan det være relevant at måle for methyllkviksølv på grunde, hvor der er anoxiske forhold, hvor stoffet eventuel kan være dannet.

Dog skal man være opmærksom på, at der kan forekomme ændringer af specieringen under prøvebehandling (fx nedbrydning som følge af lys, iltning af jern ved anoxiske prøver, hvormed kviksølv efterfølgende binder sig til jernoxiderne).

6. Fraktioneringsmetoder har en særlig styrke hvor speciering er kompliceret for eksempel som følge af stort indhold af organiske forureningskomponenter. Generelt vil en kombination af måling af totalkviksølv, speciering og fraktionering ofte være en god løsning. Kombinationen vil naturligvis afhænge af undersøgelsens formål.
7. For forurenede grunde med anoxiske forhold er der risiko for dannelse af et ikke uvæsentligt bidrag af methyalkviksølv. Ved økotoxikologiske vurderinger vil toksiciteten dog oftest være groft overvurderet, hvis man antager, at alt kviksølv findes som methyalkviksølv. Hvor methyalkviksølv er en kritisk parameter, er den bedste løsning derfor at udføre en speciering for methyalkviksølv.

7. Afværgeteknikker

I modsætning til forureningskomponenter som olie, chlorerede opløsningsmidler og pesticider kan kviksølv ikke nedbrydes til uskadelige stoffer. Derfor er afværgeteknikker til kviksølvforurenede jord generelt begrænset til:

1. at gøre kviksølvet utilgængeligt, og lade det forblive i jorden, eller
2. at adskille og/eller opkoncentrere kviksølv, så det kan fjernes fra lokaliteten og deponeres andetsteds, hvis deponering er muligt

Hvis kviksølv i forurenede jord skal være utilgængeligt eller hvis fjernet kviksølv skal deponeres, skal jorden overholde krav om både lav udvaskning og lav fordampning. I Rådets Beslutning 2003/33/EF findes regler om modtagelse af affald på deponeringsanlæg, herunder eluatgrænseværdier for udvaskningstests. Hvis disse grænser ikke overholdes, skal jorden deponeres underjordisk i udlandet.

Udvaskning og fordampning kan også anvendes som succeskriterium for en oprensning. Det bemærkes, en række instanser har fastlagt forskellige procedurer for udvaskningstests. I Europa, udvaskning af uorganiske parametre fra granulat i opflow kolonnetests beskrives i metode prEN 14405. Udvasning på lavt niveau kan kvantificeres ved en standardiseret udvaskningsprocedure kaldet "Toxicity Characteristic Leaching Procedure - TCLP", der blev introduceret i den amerikanske lovgivning via "Resource Conservation and Recovery Act (RCRA)". Proceduren i ikke-tilpasset form er dog ikke nødvendigvis relevant for alle grunde. En anden og lignende test hedder "Synthetic Precipitation Leachate Procedure – SPLC" /125/.

Der er gennemført et meget stort antal laboratorie- og feltforsøg, der har haft til formål at belyse effekten af diverse afværgeteknikker i forhold til kviksølvforurenede jord og affald. Desuden er der udført en række fuldskala oprensninger på kviksølvforurenede grunde. Flere opgørelser og reviews i litteraturen forsøger at skabe overblik over disse aktiviteter. USEPA har udarbejdet opgørelser i 1997 /126/ og igen i 2007 /127/. Helt nye reviews fra 2012 findes i /128/ og /129/. I de følgende afsnit findes en kort gennemgang af udvalgte afværgeteknikker for kviksølv. Det bemærkes, at et antal teknikker er udeladt, da de vurderes at være dårligt udviklet, ikke dokumenteret eller uvirksomme.

Det skal huskes, at forskellige afværgeteknikker varierer meget mht. parametre såsom udviklingsstatus, om den bedst opfattes som en del af et "treatment train", om der efterlades residualforurening i én eller flere faser, og omkostninger for anlæg og drift.

Valg af afværgeteknik afhænger af den form eller de former, som kviksølv befinder sig på. Derfor er fastlæggelse af den totale kviksølvkoncentration i jorden utilstrækkelig til at fastlægge den mest egnede afværgeteknik. Analytisk bestemmelse af kviksølvforureningens form er omtalt i Kapitel 6.

Det bemærkes, at denne rapport ikke omhandler metoder til rensning af kviksølvforurenede vand eller luft.

7.1 Bortgravning & deponering

Denne teknik er den mest udbredte afværgeteknik i Danmark. Den består ofte af tre dele: 1) opgravning, 2) transport og 3) deponering på en anden lokalitet. Opgravning sker oftest ved hjælp af gravemaskiner. Tæt ved bygninger eller i andre sværttilgængelige områder kan der anvendes opboring af forurenede jord ved hjælp af storformat borer. Forurenede jord transporteres ofte i løs vægt, men der kan også anvendes diverse beholdere som tromler eller big bags. Oftest transporteres jorden via lastbiler, men der findes også danske eksempler, hvor skib (se afsnit 5.4.2 og tog (se afsnit 5.2.2) er anvendt.

Kommunen har pligt til at anvise et deponeringssted. Deponering kan ske på en deponeringsenhed på et deponeringsanlæg i Danmark eller ved at transportere den forurenede jord til deponering i udlandet (fx Langøye i Norge eller til saltminer i Hessen, Tyskland).

Deponeringsanlæg i Danmark reguleres af deponeringsbekendtgørelsen /130/, hvori det fremgår, at det er obligatoriske at udføre en udvaskningstest på inert affald og farligt affald. Deponeringsanlæg må modtage den koncentration, der står i anlæggets miljøgodkendelse. For nogle deponeringsanlæg i Danmark er der tale om op til 500 mg/kg. Højere koncentrationer anses som farligt affald, og anlæggene må ikke modtage dette. Det bemærkes, at olie-, kemikalie- og tungmetalforurenede jord er fritaget for affaldsafgiften /132/, hvormed deponeringsprisen er under 200 kr./t.

Fordele:

- Hurtig løsning uden behov for en driftsfase.
- Teknikken er velafprøvet og har en sikker effekt.

Ulemper:

- Teknikken er mindre egnet, hvis forureningen ligger under bygninger eller grundvandsspejlet.
- Ved opgravning kan der forekomme støvgener og andre arbejdsmiljømæssige udfordringer.
- Der kan på sigt ske udvaskning af kviksølv fra deponeringen, hvormed det fortsat indgår i det globale kviksølvskredsløb.

7.2 Indkapsling

Denne teknik kan anvendes til en bred vifte af forureningskomponenter. Blandt varianterne er anvendelse af lossepladsmembraner (engelsk = capping), når forureningen er i den umættede zone og vertikale barrierer som bentonitvægge eller metalspunsvægge, når forureningen er i den mættede zone. Membranløsningen formindsker infiltration af nedbør og formindsker fordampning af flygtige forureningskomponenter til udeluften. Dette er vigtigt, hvis forureningen indeholder flygtige forbindelser som metallisk kviksølv eller methylkviksølv. Membranløsningen er mest egnet ved flad topografi, da store skrånninger medfører meget vedligehold. Vertikale barrierer er mest effektive, hvis de når ned til en dybde, hvor der naturligt findes et lavpermeabelt lag.

Fordele:

- Kan anvendes på store grunde
- Forholdsvis lav pris
- Velkendt teknologi
- Arealet kan anvendes til visse formål bagefter

Ulemper:

- Forureningen fjernes ikke, hvorfor grundens registrering skal opretholdes
- Løsningens levetid er usikker, hvorfor lang tids monitoring skal iværksættes.

7.3 Solidifikation/Stabilisering

Solidifikation er en teknik, der ændrer jordens permeabilitet /134/. Oftest sker dette ved iblanding af cement. Selve blandingen kan gennemføres in-situ ved fx soil mixing eller i et ex-situ blandingsanlæg. Solidifikation nedsætter det forurenede overfladeareal, der er tilgængeligt overfor udvaskning.

Stabilisering er en teknik, der immobiliserer forureningen. Oftest sker det ved tilsætning af en svovlforbindelse /130/ & /135/, der reagerer med kviksølv og danner et produkt, der har en lavere flygtighed og lavere opløselighed.

I litteraturen er det ikke altid let at skelne, hvornår der er tale om solidifikation, og hvornår der er tale om stabilisering. Begge processer kan ske på samme tid, hvorfor termerne bruges lidt i flæng og teknikken omtales ofte i litteraturen blot som "S/S technology" /133/.

Teknikken er ret udbredt til afværge af kviksølvforurenede jord i udlandet, hvorfor der findes en del erfaringer. Der findes mange alternativer til den gængse anvendelse af cement og svovlforbindelser /136/ & /129/. I stedet for cement, kan solidifikation også udføres med ler eller asfalt. I stedet for svovlforbindelser, kan stabilisering udføres med aktivt kul, flyveaske eller kalk.

Fordele:

- Teknologien er forholdsvis velafprøvet og har ofte en god effekt

Ulemper:

- Det lykkes ikke altid at overholde udvaskningskrav, da der er risiko for, at der dannes en vis andel af mere opløselige kviksølvsalte.
- Jordens stabilitet kan forringes.
- Kravet om blanding af jord kan medføre udfordringer for arbejdsmiljøet i forbindelse med udførelsen.

7.4 Andre teknikker

Der findes en lang række andre teknikker, der potentielt kan anvendes som afværgeforanstaltning overfor kviksølvforurenede jord. Generelt er disse teknikker ikke så gennemprøvede som teknikkerne ovenfor. I mange tilfælde mangler der fuldskala erfaring og/eller grundig dokumentation af effekt.

Amalgamering

Denne teknik anvendes til metallisk kviksølv og består i at blande forureningen med metalpulver af zink eller kobber. Metallisk kviksølv sammen med zink eller kobber danner et amalgam, som ikke længere er en væske. Amalgamering kan altså opfattes som et særligt tilfælde af S/S-metode, se afsnit 0.

Der blev ikke fundet fuldskalaerfaringer med anvendelse af amalgamering som afværgeteknik i litteraturen. Teknikken er dog blevet anvendt på en dansk oprydning i et vist omfang /137/. Her blev zinkpulver drysset på synlige dråber af metallisk kviksølv i jorden for at sikre, at kviksølv ikke løb dybere ned i jorden i forbindelse med bortgravning.

Efter blanding hærdes amalgam på kort tid (op til et par dage) ved almindelige temperaturer. Denne hærkning reducerer risikoen for at perler af metallisk kviksølv ruller væk fra kildeområdet.

Erfaringer viser, at udvaskning og fordampning efter amalgamering ikke nødvendigvis bliver reduceret i forhold til den oprindelige forurening. Det kan skyldes, at det er vanskeligt at sikre en tilstrækkelig blandingproces /136/.

Termisk behandling

Denne teknik anvender stærk varme til at overføre kviksølv til gasfase /127/ & /129/. Derfor indebærer metoden en behandling af gasser, hvormed kviksølvdampe udskilles.

En temperatur på omkring 600-800 °C er påkrævet til at omdanne uorganisk kviksølv i jorden til metallisk kviksølv i gasfase. Hermed er teknikken meget energikrævende og egner sig bedst til kraftig forurening. Det bemærkes, at denne teknik anvendes til udvinding af kviksølv fra kviksølvminer, hvor cinnobermalmen knuses, ristes (hvor sulfid reagerer med ilt under opvarmning til at danne svovldioxid og frigive metallisk kviksølv) og gassen kondenseres /130/.

Metoden kan være mindre egnet, hvis jorden indeholder meget ler (højere omkostninger, partikler i off-gas) eller organisk stof (risiko for eksplosion) /127/.

En variation af denne metode er vitrificering. Her tilsættes natriumcarbonat og calciumcarbonat inden opvarmning således at jorden omdannes til glas, som er meget stabil overfor fremtidig udvaskning og fordampning. Metoden kræver dog stadig behandling af gasserne under opvarmningen.

Jordvask

Jordvask er en ex-situ metode, der adskiller jorden i en fin og en grov fraktion ved hjælp af vand. Mange typer forureninger befinder sig hovedsagelig i den fine fraktion. Hermed kan den fine fraktion viderebehandles eller deponeres, mens den grove fraktion lægges tilbage på grunden. Arbejdet kan udføres on-site med et mobilt anlæg eller off-site på et permanent anlæg.

Det anvendte vaskevand kan eventuelt tilsættes ekstraktionsmidler, surfaktanter eller kelateringsmidler for at forbedre adskillelsen af forureningen /127/.

Metoden har den fordel, at der kan behandles flere forureningstyper (fx både organiske og uorganiske komponenter) på samme tid. Desuden er de økonomiske omkostninger forholdsvis lave. Til gengæld er metoden kun egnet til jordtyper med minimum 50-70 % indhold af sand. Metoden anvendes mere i Europa end i USA /138/.

7.5 Battelle konference 2012

Et opdateret billede af internationale aktiviteter omkring kviksølvforurening præsenteres ved gennemgang af indlæg på konferencen "Eighth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds" afholdt i Monterey, Californien i maj, 2012. Her blev der holdt fire relevante indlæg, som beskrives kort nedenfor:

New York Superfund Site /139/: Her er der tale om en jordforurening, der stammer fra et destillationsanlæg til genbrug af kviksølv fra batterier, hvor kviksølvsalte blev omdannet til metallisk kviksølv ved hjælp af varme. Hovedparten af forureningen var dermed Hg⁰. Formålet med det udførte treatability study var at identificere blandinger, der kan anvendes til in-situ stabilization og/eller solidifikation (S/S) for at opnå en lav udvaskning af kviksølv og en høj bæreevne for den behandlede jord. Der blev anvendt calcium polysulfid (1½-5 %) som "stabilization agent" og Portland cement (1-10 %) som middel til solidifikation. Tilsætning af cement forhøjede pH-værdien fra 9,5-10 op til 12. Den eksoterme reaktion medførte risiko for øget fordampning af kviksølv. Udvasning af kviksølv målt ved Synthetic Precipitation Leachate Procedure (SPLP) var 7-9 µg/l, dvs. én til to størrelsesordener mindre end ubehandlet jord, men stadig højt i forhold til kriteriet på 0,7 µg/l. Prisen blev estimeret til 150 USD/yd³, svarende til ca. 600 DKK/t.

Karakterisering i Oak Ridge, Tennessee /140/: Der var behov for karakterisering af kildeområdet på en grund, hvor adskillelse af litium-isotoper i forbindelse med brintbombeproduktion (Colex-processen) medførte forurening med Hg^0 . Hg^0 optræder som DNAPL med ekstrem densitet, hvorfor stoffet kan mistes ved traditionel udtagning af jordprøver. Der blev anvendt Geoprobe's Membrane Interface Probe (MIP), hvor probeopvarmning (til 120 °C) medfører fordampning af metallisk kviksølv (men ikke andre kviksølvforbindelser) omkring proben. Dampene passerer membranen og overføres til terræn, hvor de kan måles ved forskellige detektorer (fx Brooks & Rand Model III med Hg AFS detektor), der kan forbindes direkte til MIP-udstyret. Afprøvning på to grunde viste en detektionsgrænse lavere end for andre DNAPLs, et tidsforbrug på 2 minutter/prøve, minimal carry-over og at metoden generelt er anvendelig. Man skal være opmærksom på, at membranen dækker et meget lille dybdeinterval i den vertikale profil, hvorfor mange målinger er nødvendige for ikke at overse forurening.

Chlor-alkali fabrik i Kasakhstan /141/: Den aktuelle forureningsfase stammer fra en fabrik, der anvendte Castner-Kellner processen, hvor en kviksølvscelle foretager en elektrolytisk omdannelse af saltvand til natriumhydroxid og biproduktet chlor gas /131/. Grundvandet er forurenet med HgCl_2 med meget begrænsede mængder Hg^0 og methylkviksølv tilstede. Arbejdet gik ud på at undersøge potentialet for at anvende sulfat-reducerende bakterier (SRB), der frigiver hydrogensulfid under vækst. Hydrogensulfid forventes at immobilisere forureningen ved udfældning af kviksølv-sulfider. Der er risiko for at samme bakterier kan medføre en methylering af kviksølv, men SRB isoleret fra det forurenede område viste sig at danne meget lidt methylkviksølv. En anden risiko er dannelse af opløselige Hg-polysulfider.

Reaktiv barriere i Brasilien /142/: Forurening stammer fra endnu en chlor-alkali fabrik, der har medført en forureningsfase af uorganisk kviksølv i jord og grundvand. Der blev udført laboratorieforsøg (batch og kolonne) for at identificere en blanding af sand og reaktivt stof, der medfører en høj sorptionskapacitet overfor kviksølv samtidig med en høje permeabilitet overfor grundvandet. En permeabel reaktiv barriere (PRB) blev derefter opført i 2005 (186m x 7 m dyb). Barrieren bestod af en blanding af sand og almindeligt aktivt kul uden imprægnering af nogen art. Det bemærkes, at laboratorieforsøgene ikke undersøgte andre sorbenter. I dag falder koncentrationer fra omkring 300 $\mu\text{g/l}$ opstrøms til < 5 $\mu\text{g/l}$ nedstrøms efter 7 års drift. Det er noteret at pH-værdien faldt ved passage gennem barrieren. Som ved alle PRB afhænger succes af, om der er styr på de hydrauliske forhold.

7.6 Effekt af afværgeteknikker på kviksølvs mobilitet

Mange afværgeteknikker kan medføre sekundære men væsentlige effekter på kviksølvs mobilitet. Dette gælder både afværgeteknikker, der sigter mod oprensning af kviksølv og afværgeteknikker, der sigter mod oprensning af andre forureningsparametre.

Blandt eksempler på mobilisering af kviksølv som følge af en afværgeteknik, der sigter mod oprensning af kviksølv kan nævnes:

- Tilsætning af sulfatreducerende bakterier (med henblik på at danne hydrogensulfid og fælde kviksølv som HgS) kan eventuel medføre forøget dannelse af methylkviksølv.
- Tilsætning af cement til forurenede jord (med henblik på solidifikation af jorden) kan øge temperaturen og dermed forøge fordampning af kviksølv.

Blandt eksempler på kviksølvmobilisering som følge af en afværgeteknik, der sigter mod oprensning af andre forureningsparametre kan nævnes:

- Infiltration af NaOH til grundvand (med henblik på at hydrolysere organofosfor pesticider) kan øjensynlig opløse organisk stof og dermed forøge opløseligheden af kviksølv bundet hertil.

8. Perspektivering

Anvendelse af kviksølv i Danmark er faldet kraftigt over de sidste 3 årtier. Det formodes, at dette fald har været ledsaget af et faldende udslip til miljøet. I dag eksisterer dog stadig eksponeringsveje, der medfører behov for fortsat fokus på kviksølv især p.g.a. kviksølvs regionale og globale transport. Internationalt er der særlig stor aktivitet i forbindelse med belysning af kviksølvs methylering, globale kredsløb og bioakkumulering.

Vurdering af betydningen af kviksølv på forurenede grunde kompliceres særligt af, at stoffet forekommer på flere former med hver deres egenskab for spredning i miljøet, eksponeringsvej og farlighed overfor levende organismer. Der er ikke meget empirisk viden om kviksølvs form på forurenede grunde i Danmark, da der kun er udført speciering af kviksølv på en håndfuld grunde. Dog vides, at utilgængelige kviksølvsformer langsomt kan omdannes til tilgængelige former, således at den totale kviksølvspulje på en forurenede grund måske er lige så væsentlig som den aktuelle fordeling mellem formerne.

Projektet har identificeret enkelte forurenede grunde, hvor der er tale om en kraftig kviksølvforurening, og hvor afværgeforanstaltninger er under overvejelse. Valg af afværge metode på disse grunde er dog ikke ligetil, da metoderne generelt ikke er velafprøvede. Der ligger en opgave i at afprøve og dokumentere de mest lovende metoder under danske forhold.

Hertil kommer flere hundrede grunde i Danmark, hvor registreringer i databaser viser, at der er målt for kviksølv. Disse grunde inkluderer grunde med slagter fra affaldsforbrænding, grunde med fjernvarmeværker og diverse industrigrunde. Detaljeringsniveauet i de tilgængelige databaser er dog ikke tilstrækkeligt til at vurdere omfanget af kviksølvforurening. Det formodes, at kviksølv er en mindre væsentlig forureningskomponent på en del af grundene. Andre potentielt forurenede grunde såsom gamle laboratorier og hospitaler med utætte spildevandsledninger, er ikke repræsenteret på listerne over grunde med kviksølvforurening, men der er heller ikke kendskab til konkrete sager med en sådan problemstilling.

De kommercielle kemiske analyser, som hidtil er udført på kviksølvforurenede grunde i Danmark, har næsten udelukkende været baseret på måling af total kviksølv. Der findes heller ikke nogen standard for, hvordan en speciering af kviksølv i forurenede jord skulle udføres, ej heller hvordan prøvetagning og prøveforberedelse bedst udføres for at opnå et repræsentativt resultat. Det vurderes, at en fuld speciering af økonomiske grunde ikke vil være gangbar til generel anvendelse på forurenede grunde. Der ligger en opgave i at definere en ny "fit for purpose" metode til prøvetagning/analyse af kviksølvforurenede jord, hvor kviksølvindholdet inddeles i udvalgte fraktioner eller specier som er praktisk og giver mening for en risikovurdering. Derefter kan den nye metode indføres i kommercielle danske laboratorier. Der ligger også en opgave i at skabe et incitament for anvendelse af den nye metode. Dette kan ske ved en aktiv opprioritering fx ved opdatering af udvalgte branchevejledninger og dataark, formidling via bladet Jordforurening.info og ATV-møder, afprøvning på udvalgte test-cases, samt ved at opfordre regionerne til at inkludere metoden i udbud vedrørende udvalgte forureningsundersøgelser.

I modsætning til visse andre lande har Danmark ikke underopdelt jordkvalitetskriteriet efter kviksølvform. Man kan argumentere for, at før der foreligger empiriske data, der viser, om fx organisk kviksølv er til stede på et væsentligt antal forurenede grunde, giver det ikke mening at

fastlægge særskilte jordkvalitetskriterier for forskellige kviksølvsformer. En opgaverækkefølge kunne være: 1) fastlæggelse af et incitament for speciering, 2) definition af analysemetode, 3) udførelse af empiriske målinger på udvalgte grunde og 4) udarbejdelse af særskilte jordkvalitetskriterier, hvis der er behov.

Referencer

- /1/ NIRAS, 2011. TUP Ansøgning: Kviksølvforurening i jord.
- /2/ Miljøstyrelsen, 1986. Kviksølv i jord. Miljøprojekt nr. 77.
- /3/ Miljøstyrelsen, 1987. Kviksølvreddegørelse. Anvendelse – forurening – løsningsforslag. Redegørelse fra Miljøstyrelsen, Nr. 5, 1987.
- /4/ Amternes Depotenhed, 1997. Branchebeskrivelse for varmeværker. Teknik og Administration, Nr. 11, 1997.
- /5/ Amternes Videncenter for Jordforurening, 1999. Bortskaffelse af kviksølvforurenede jord. Teknik og Administration, nr. 4, 1999.
- /6/ Miljøstyrelsen, 2003. Massestrømsanalyse for kviksølv 2001. Miljøprojekt 808, 2003.
- /7/ Kokholm, T., 2011. Vurdering af muligheden for dannelse af metylkviksølv i banegravsdepotet (Litteraturstudium). Notat udarbejdet for Region Syddanmark af Bureau Veritas HSE, Kolding.
- /8/ Frank Jensen, 2013. Miljøstyrelsen, personlig kommunikation.
- /9/ United Nations Environmental Programme, 2012. Oplysninger fra hjemmesiden i juli 2012. <http://www.unep.org/hazardoussubstances/mercury/tabid/434/default.aspx>.
- /10/ Gailer, J., 2007. Arsenic-selenium and mercury-selenium bonds in biology. *Coordination Chemistry Reviews* (251), 234-254.
- /11/ Gabriel, M., & D. Williamson, 2004. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environmental Geochemistry and Health* (26), 421-434.
- /12/ Selin, N., 2009. Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. *Annu. Rev. Environ. Resourc.* (34), 43-63.
- /13/ Schuster, E., 1991. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes – a review of the literature. *Water, Air and Soil Pollution* Vol. 56, s. 667-680.
- /14/ Morel, F., A. Kraepiel & M. Amyot, 1998. The Chemical Cycle and Bioaccumulation of Mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* (29), 543-566.
- /15/ Schlüter, K., 2000. Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. *Environmental Geology* (39), 249-271.
- /16/ Strand, J., Larsen, M., Reichenberg, F., Vorkamp, K., Lassen, P., Elmeros, M., og Dietz, R., 2010. Kviksølvforbindelser, HCB og HCCPD i det danske vandmiljø. Faglig rapport fra DMU nr. 794.
- /17/ Celo, V., D. Lean, & S. Scott, 2006. Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. *Science of the Total Environment* (368), 126-137.
- /18/ Dong, W., L. Liang, S. Brooks, G. Southworth and B. Gu. 2010. Roles of dissolved organic matter in the speciation of mercury and methylmercury in a contaminated ecosystem in Oak Ridge, Tennessee. *Environmental Chemistry* (7), 94-102.
- /19/ Ravichandran, M., 2004. Interactions between mercury and dissolved organic matter – a review. *Chemosphere* (55), 319-331.
- /20/ Parkhurst, D. L. & C. A. J. Appelo, 1999. "User's guide to PhreeqC (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations." Water-Resources Report 99-4259. USGS.
- /21/ New Jersey Department of Health (2012). Hazardous Substances Fact Sheets from <http://web.doh.state.nj.us/rtkhsfs/rtkhsf.aspx>.
- /22/ Cameo Chemicals (2012). Chemical data sheet from <http://cameochemicals.noaa.gov/chemical/20663>.

- /23/ Kjeldsen, P. & T. Christensen, 1996. Kemiske stoffers opførelse i jord og grundvand. Bind 2. Projekt om jord og grundvand, nr. 20. Udarbejdet af DTU for Miljøstyrelsen.
- /24/ Abraham, M., J. Gil-Lostes, W. Acree, J. Cometto-Muniz & W. Cain, 2008. Solvation parameters for mercury and mercury(II) compounds: calculation of properties of environmental interest. *J. Environ. Monit.* (10), 435-442.
- /25/ Benoit, J.M., R.P. Mason & C. C. Gilmour, 1999. Estimation of mercury-sulfide speciation in sediment pore waters using octanol-water partitioning and implications for availability to methylating bacteria. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 18, No. 10, 2138-2141.
- /26/ Ullrich, S., T. Tanton, & S. Abdrashitova, 2001. Mercury in the Aquatic Environment: A Review of Factors Affecting Methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31(3): 241-293.
- /27/ Compeau, G., & R. Bartha, 1985. Sulfate reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediments. *Applied Environmental Microbiology* (53), 261-265.
- /28/ Jensen, S. & A. Jernelöv, 1969. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature* (223) 753.
- /29/ Oak Ridge National Laboratory, 2012. Hjemmesiden besøgt 9. juli 2012. Link: <http://www.esd.ornl.gov/programs/rsfa/index.shtml>.
- /30/ Brooks, S. & G. Southworth, 2011. History of mercury use and environmental contamination at the Oak Ridge Y-12 Plant. *Environmental Pollution* (159), 219-228.
- /31/ Gilmour, C., D. Elias, A. Kucken, S. Brown, A. Palumbo, C. Schadt & J. Wall, 2011. Sulfat-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 as a model for understanding bacterial mercury methylation. *Applied and Environmental Microbiology* (77/12), 3938-3951.
- /32/ Zheng, W., L. Liang & B. Gu, 2012. Mercury reduction and oxidation by reduced natural organic matter in anoxic environments. *Environmental Science & Technology* (46), 292-299.
- /33/ Skyllberg, U., J. Quan, W. Frech, K Xia & W. Bleam, 2003. Distribution of mercury, methyl mercury and organic sulphur species in soil, soil solution and stream of a boreal forest catchment. *Biogeochemistry* (64), 53-76.
- /34/ Jin, L., P. Guo & X. Xu (1997). Effect of selenium on mercury methylation in anaerobic lake sediments. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (59), 994-999.
- /35/ Paquette, K. & G. Helz, 1997. Inorganic speciation of mercury in sulfidic waters: The importance of zero-valent sulfur. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 31(7), s. 2148-2153.
- /36/ Jay, J.A., F. Morel & F. Hemond, 2000. Mercury Speciation in the Presence of Polysulfides. *Environmental Science and Technology* (34), 2196-2200.
- /37/ Lennie, A., J. Charnock, R. Patrick, 2003. Structure of mercury(II)-sulfur complexes by EXAFS spectroscopic measurements. *Chemical Geology*, Vol. 199, s. 199-207.
- /38/ Bell, A., J. Charnock, G. Helz, A. Lennie, F. Livens, J. Mosselmans, R. Patrick, & D. Vaughan, 2007. Evidence for dissolved polymeric mercury(II)-sulfur complexes? *Chemical Geology*, Vol. 243, s. 122-127.
- /39/ Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999. Toxicological Profile for mercury.
- /40/ Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2003. Elemental Mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects. Concise International Chemical Assessment Document (CICAD) 50. Udarbejdet af J. F. Risher.
- /41/ Integrated Risk Information System, uden dato. Oplysning fra hjemmesiden www.epa.gov/iris/ for hhv. "mercury, elemental CASRN 7439-97-6) og "methylmercury MeHg CASRN 22967-92-6. Hjemmesiden blev anvendt i juni 2012.
- /42/ World Health Organization, 2005. Mercury in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.

- /43/ Syversen, T. & P Kaur, 2012. The toxicology of mercury and its compounds. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*.
- /44/ Clarkson, T. & L. Magos, 2006. The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds. *Critical Reviews in Toxicology* (36) 609-662.
- /45/ Mutter, J., J. Naumann & C. Guethlin, 2007. Comments on the Article "The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds" by Clarkson and Magos (2006). *Critical Reviews in Toxicology* (37) 537-549.
- /46/ Clarkson, T., 2002. The three modern faces of mercury. *Environ Health Perspect* (110), 11-23.
- /47/ Miljøministeriet, 2003. Bekendtgørelse om forbud mod import, salg og eksport af kviksølv og kviksølvholdige produkter. BEK nr. 627 af 01/07/2003.
- /48/ Miljøministeriet, 2008. Vejledning om brug af tandfyldningsmateriale. VEJ nr. 9670 af 30/09/2008.
- /49/ European Commission, 2010. Review of the Community Strategy Concerning Mercury. Bio Intelligence Service. 07.0307/2009/549558/ETU/G1.
- /50/ Jacobsen, P. & Bach, E., 1986. Lokale forureninger og helbredseffekter. Miljøprojekt nr. 81, 1986. Udarbejdet af Dansk Institut for Klinisk Epidemiologi. 166 sider.
- /51/ Weiss, B., TW. Clarkson & W. Simon, 2002. Silent Latency Periods in Methylmercury Poisoning and in Neurodegenerative Disease. *Environ Health Perspect* (110), 851-854.
- /52/ International Agency for Research on Cancer (IARC), 1997. Volume 58. Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufacturing industry.
- /53/ Miljøstyrelsen, 2010. Liste over kvalitetskriterier i relation til forurenede jord og kvalitetskriterier for drikkevand. Findes på www.mst.dk.
- /54/ Miljøstyrelsen, 1995. Økotoksikologiske jordkvalitetskriterier. Projekt om jord og grundvand, Nr. 13, 1995.
- /55/ Miljøministeriet, 2007. Bekendtgørelse om anmeldelse og dokumentation i forbindelse med flytning af jord. BEK nr. 1479 af 12/12/2007.
- /56/ Amterne på Sjælland og Lolland/Falster samt Frederiksberg og Københavns kommuner, 2001. Vejledning i håndtering af forurenede jord på Sjælland. Bilag A3 (opdateret 27.9.2010).
- /57/ Miljøministeriet, 2006. Bekendtgørelse om anvendelse af affald til jordbrugsformål. BEK nr. 1650 af 12/12/2006.
- /58/ Miljøministeriet, 2010. Bekendtgørelse om anvendelse af restprodukter og jord til bygge- og anlægsarbejder og om anvendelse af sorteret, uforurenede bygge- og anlægsaffald. BEK nr. 1662 af 21/12/2010.
- /59/ Miljøministeriet, 2011. Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. BEK nr. 1024 af 31. okt. 2011.
- /60/ Miljøstyrelsen, 2002. B-værdi Vejledningen. Oversigt over B-værdier. Vejledning 2, 2002.
- /61/ Arbejdstilsynet, 2011. Bekendtgørelse om ændring af bekendtgørelse om grænseværdier for stoffer og materialer. BEK nr. 1134 af 01/12/2011.
- /62/ Larsen, M., J. Bak & J. Scott-Fordsmann, 1996. Monitoring af tungmetaller i danske dyrknings- og naturjorder. DMU faglig rapport nr. 157.
- /63/ Tjell, J. & M. Hovmand, 1978. Metal concentrations in Danish Arable Soils. *Acta Agriculture Scandinavia* (28), 81-89.
- /64/ Adriano, D. (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments. 2. udg, Springer.
- /65/ Mygind, J., 2004. Morfar og Cheminova. Montage: interview med Aksel Mygind, m.fl. Fra Danmarks Radios Dokumentarzonens programarkiv. <http://www.dr.dk/P1/Dokumentarzonens/Udsendelser/2007/02/000051.htm>
- /66/ Juel, K. & E. Lyng (1995). Dødelighed og kræftforekomst blandt ansatte på Cheminova Agro. Udarbejdet af Dansk Institut for Klinisk Epidemiologi og Kræftens Bekæmpelse.

- /67/ Arbejdstilsynet, 2008. Redegørelse om kviksølv, mv. på Grindstedværket og BASF i Grenå.
- /68/ Juel, K, E. Flachs, K. Hanehøj, L. Thygesen, M. Frederiksen & M. Kjøller, 2009. Kviksølv og helbred - en registerundersøgelse blandt klinikassistenter og tandlæger. Statens Institut for Folkesundhed (SIF), Syddansk Universitet.
- /69/ Arbejdsgruppen om anmeldelse af arbejdsskader, 2012. Rapport fra Arbejdsgruppen om anmeldelse af arbejdsskader (erhvervs sygdomme). J.Nr. 2011-0007278.
- /70/ Nierenberg, D., R. Nordgren, M. Chang, R. Siegler, M. Blayney, F. Hochberg, T. Toribara, E. Cernichiari & T. Clarkson, 1998. Delayed cerebellar disease and death after accidental exposure to dimethylmercury. *The New England Journal of Medicine*, (338/23), 1672-1676.
- /71/ Eto, K., 2000. Minamata disease. *Neuropathology*, suppl S14-9.
- /72/ Ekino, S., M. Susa, T. Ninomiya, K. Imamura & T. Kitamura, 2007. Minamata disease revisited: an update on the acute and chronic manifestations of methyl mercury poisoning. *J Neurol Sci* (262) 131-144.
- /73/ Skerfving, S., & J. Copplestone, 1976. Poisoning caused by the consumption of organomercury-dressed seed in Iraq. *Bull. World Health Organ.* (54), 101-112.
- /74/ Hildebrandt, S., 2010. Gigantisk kviksølvkatastrofe truer Filippinerne. Artikel på www.videnskab.dk fra 6. okt 2010.
- /75/ AMAP/UNEP, 2008. Technical background report to the global atmospheric mercury assessment. Udarbejdet af Artic Monitoring and Assessment Programme/United Nations Environment Programme, Chemicals Branch. 159 sider.
- /76/ Bjørn, C., 1995. Udledning af kviksølv fra fjernvarmeværker/varmecentraler til kloaksystemet. Speciale ved Institut for Biologi og kemi, Roskilde Universitetscenter.
- /77/ Elkjær, L. & F. Petersen, 2004. Historien om Harboøre Tange og Cheminova. Ringkjøbing Amt, AVJ info nr. 5, side 2-6.
- /78/ Elkjær, L. & R. Bærentzen, 2001. Vurdering af Geologi og forurening ved Høfde 42. Teknisk rapport, HOH Vand og Miljø A/S, udarbejdet for Ringkjøbing Amt. 7 sider.
- /79/ Elkjær, L., 2008. Demonstration af basisk hydrolyse & biologisk nedbrydning: Borearbejde.
- /80/ Stilwater, T., 2012. Analyserapport nr. 1234001 fra Brooks Rand Labs, Seattle, Washington, USA, udført for Søren Munch Kristiansen, Institut for GeoScience, Aarhus Universitet. Dateret 30. oktober 2012.
- /81/ NIRAS, 2004. Estimat af udsivning af kviksølv. Udarbejdet for Ringkjøbing Amt. 5 sider.
- /82/ Ramsay, L. & T. Wernberg, 2009. Vurdering af spunsalternativer, Notat. Udarbejdet af ALECTIA. 22 sider.
- /83/ Hvidberg, B., 2007. Renare Mark - ATV møde 29. nov. 2007. Indkapsling af forurening ved Høfde 42. Power Point præsentation. Søg efter Studieresa Danmark 2007.
- /84/ COWI, 1981. Fjernelse af kemikalieaffaldesdepot ved Høfde 42 på Harboøre Tange. Afsluttende undersøgelser. Miljøstyrelsen. 31 sider.
- /85/ NIRAS, 2005. Beregning af forureningsmasse. Høfde 42, Harboøre Tange. Ringkjøbing amt. 25 sider.
- /86/ Ramsay, L., 2010. Forundersøgelser af basisk hydrolyse og biologisk nedbrydning ved Høfde 42. Samlerapport, ALECTIA. 54 sider.
- /87/ Region Midtjylland, 2012. Hjemmeside www.northpestclean.dk Besøgt august 2012.
- /88/ Elkjær, L., 2004. Pesticidforureningen på Harboøre Tange – afværgeforanstaltninger. AVJ info nr. 6, side 2-5.
- /89/ Ribe Amt, Grundvanskontoret, 2005. Historisk overblik over forureningen i Grindsted. Notat. 2 sider.
- /90/ Ejlskov, P., 2011. Indsats over for jordforurening. Miljøteknisk undersøgelse i banegravsdepotet, 7200 Grindsted. Udarbejdet for Region Syddanmark. 90 sider.

- /91/ Miljøstyrelsen og Ribe Amt, 2005. Redegørelse vedrørende: Forureningen i Kærgård Plantage.
- /92/ Wiebe, L., 2012. Personlig kommunikation med Lars Wiebe, Scientific Director of DuPont Nutrition and Health, DuPont Nutrition Biosciences ApS, 20. August 2012.
- /93/ Tjell, J.C., 2007. Vurdering af mobiliteten af kviksølv i undergrunden efter bortgravning af stærkt forurenede jord/sand fra gruberne 1 og 2 i Kærgård Plantage.
- /94/ Rygaard Lenschow, S., 2009. Redegørelse over anvendte kemikalier på Grindstedværket og deres potentielle trussel i forhold til miljøet. Udarbejdet af NIRAS for Region Syddanmark.
- /95/ Oberender, A, J. Hansen & O. Hjelmar, 2011. Banegravsdepotet i Grindsted. Undersøgelse af udvaskningen af tungmetaller og sporelementer fra jord udtaget fra banegravsdepotet i Grindsted. Rapport, version 2.0. 34 sider plus bilag. Udarbejdet af DHI for Region Syddanmark.
- /96/ Region Syddanmark; Cowi & Rambøll, 2011. Kærgård Plantage undersøgelse af grube 3-6. Region-Syddanmark. 16 sider.
- /97/ COWI, 2006. Samlerapport - Undersøgelser 2005/2006.
- /98/ Rambøll, COWI, Geosyntec, Isotec, 2012. Samlerapport. Teknologiuudvikling vedr. in-situ oprensning under Grube 1 og 2.
- /99/ Grundejerforening Havnestad, 2004. Fra Sojakage til Havnestad. Pjece med ide og tekst af Lars Dyrskjøt, Bottomline Communications.
- /100/ Miljøstyrelsen, 1986. Kviksølv i havneslam. Miljøprojekt nr. 71.
- /101/ Sørensen, H. C.; S. Naef & J. H. Larsen, 1999. VVM redegørelse for Vindmøllepark på Middelgrunden -Redegørelse for de miljømæssige konsekvenser., Middelgrundens Vindmøllelaug og Københavns Belysningsvæsen. 58 sider.
- /102/ Quevauviller, P., P. Roose & G. Verreet, 2011. Chemical Marine Monitoring: Policy Framework and Analytical Trends. Nr. 10 i serien Water Quality Measurement Series. John Wiley and Sons.
- /103/ Martin-Doimeadios, R.C.R., J.C. Wasserman, L.F. Garcia Bormejo, D. Amouroux, J.J. Berzas Nevado & O.F.X. Donard, 2000. Chemical availability of mercury in stream sediments from the Almadén area, Spain. *J. Environ. Monit.*, 2000: 2, 260-266.
- /104/ Issaro, N., C. Abi-Ghanem & A. Bermond, 2009. Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction. *Analytica Chimica Acta* 631, 1-12.
- /105/ Amternes Videncenter for Jordforurening, 2003. Håndbog i prøvetagning af jord og grundvand. Teknik og administration, nr. 3, 2003.
- /106/ Dansk Standard, 2004. Metode 259:2003. Vandundersøgelse - Bestemmelse af metaller i vand, jord, slam og sedimenter.
- /107/ US EPA, 1998. Method 1630. Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence spectrometry (http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/metals/mercury/upload/2007_07_10_methods_method_mercury_1630.pdf.)
- /108/ Larsen, M.M., 2012. Personlig kommunikation, oktober 2012.
- /109/ Horvat M, Liang L, Bloom NS. Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methyl mercury-compounds in low-level environmental-samples. Part 2, Water. *Analytica Chimica Acta* 1993; 282: 153-168.
- /110/ Bloom, N.S., J. A. Colman and L. Barber, 1997. Artifact formation of methyl mercury during aqueous distillation and alternative techniques for the extraction of methyl mercury from environmental samples. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. Volume 358, Number 3 (1997), 371-377, DOI: 10.1007/s002160050432.
- /111/ Fernandez-Gómez, C., B. Dimock., H. Hintelmann, S. Diez, 2011. Development of the DGT technique for Hg measurement in water. Comparison of three different types of samplers in laboratory assays. *Chemosphere*, Vol 85(9), sider 1452-1457.

- /112/ Søltøft Hansen, M., 2012. Kviksølv mobilisering og speciering i forurennet jord – med udgangspunkt i forsøg med basisk hydrolyse ved Høfde 42. Speciale på Institut for Geoscience, Aarhus Universitet. Dateret 1. november, 2012.
- /113/ Liang L, M. Horvat, X.B. Feng, L.H. Shang, H. Lil & P. Pang, 2004. Re-evaluation of distillation and comparison with HNO₃ leaching/solvent extraction for isolation of methylmercury compounds from sediment/soil samples. *Applied Organometallic Chemistry* 2004; 18: 264-270.
- /114/ Hintelmann H, R.D. Evans & J.Y. Villeneuve, 1995. Measurement of mercury methylation in sediments by using enriched stable mercury isotopes combined with methylmercury determination by gas-chromatography inductively-coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 1995; 10: 619-624.
- /115/ Asmund, G. & J. Strand., 2007. Notat om kviksølvanalyser af jordprøver fra Kærgård Plantage. Udarbejdet af Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde.
- /116/ USEPA, 2005. Method 3200. Mercury Species Fractionation and Quantification by Microwave Assisted Extraction and/or Solid Phase Extraction. In "Test methods for Evaluation Solid Waste, Physical/Chemical methods" (SW-846).
- /117/ Bloom, N.S., E Preus, J. Katon & M. Hiltner, 2003. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta* (479), 233-248.
- /118/ G. Rauret, J. López-Sánchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidsen, A. Ure & Ph. Quevauviller, 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.*, Vol. 1, s. 57-61.
- /119/ Sahuquillo, A., G. Rauret, M. Bianchi, A. Rehnert & H. Muntau, 2003. Mercury determination in solid phases from application of the modified BCR-sequential extraction procedure: a valuable tool for assessing its mobility in sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Vol. 375, s. 578-583.
- /120/ Carter, A. & M.L. Briscoe, 2012. An Overview of Techniques for Mercury Speciation of Contaminated Sediments. Brooks Rand Labs, Seattle, Washington. Poster på "Eighth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds", maj, 2012.
- /121/ Tessier, A., P.G.C. Campbell & M. Bisson, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, Vol 51, no. 7.
- /122/ Reis, A.T., J.P. Coelho, S.M. Rodrigues, R. Rocha, C.M. Davidsen, A.C. Duarte, & E. Pereira, 2012. Development and validation of a simple thermo-desorption technique for mercury speciation in soils and sediments. *Talanta* 99, side 363-368.
- /123/ Zimmerman, A. & D. Weindorf, 2010. Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: A review of procedures. *International Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 2010.
- /124/ Brooks, S., 2012. Personlig kommunikation, november 2012.
- /125/ U.S.Environmental Protection Agency, 2013. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846).
- /126/ USEPA, 1997. Technology Alternatives for the Remediation of Soils Contaminated with As, Cd, Cr, Hg, and Pb. Office of Research and Development. EPA/540/S-997/500.
- /127/ USEPA, 2007. Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste, and Water. Office of Superfund Remediation and Technology Innovation.
- /128/ Rodríguez, O., I. Padilla, H. Tayibi, A. López-Delgado, 2012. Concerns on liquid mercury and mercury-containing wastes: A review of the treatment technologies for the safe storage. *Journal of Environmental Management* (101), 197-205.
- /129/ Wang, J., X. Feng, C. Anderson, Y. Xing, & L. Shang, 2012. Remediation of mercury contaminated sites – A review. *Journal of hazardous Materials* (221-222), 1-18.

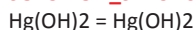
- /130/ Miljøministeriet 2011. Bekendtgørelse om deponeringsanlæg. BEK nr. 719 af 29/06/2011.
- /131/ Kroschwitz, J. & M. Howe-Grant (1993). *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edition. John Wiley and Sons, Inc.
- /132/ Miljøministeriet 2011. Lov om afgift af affald og råstoffer. LBK nr. 311 af 01/04/2011.
- /133/ USEPA, 2009. Technology performance review: Selecting and using solidification/stabilization treatment for site remediation. Office of Research and Development, EPA/600/R-09/148.
- /134/ Lee, T., Y. Eom, C. Lee & K. Song, 2011. Stabilization and Solidification of Elemental Mercury for Safe Disposal and/or Long-Term Storage. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* (61), 1057-1062.
- /135/ Biester, H., & H. Zimmer, 1998. Solubility and Changes of Mercury Binding Forms in Contaminated Soils after Immobilization Treatment. *Environmental Science and Technology* (32), 2755-2762.
- /136/ Hagemann, S. (2009). Technologies for the stabilization of elemental mercury and mercury-containing wastes. Udarbejdet af Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH for the German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU).
- /137/ Kjær Nielsen, K., (2012). Personlig kommunikation med projektchef Kirsten Kjær Nielsen fra NIRAS, Aalborg.
- /138/ Interstate Technology and Regulatory Cooperation (1997). Technical and regulatory guidelines for soil washing.
- /139/ Ostrowski, M. 2012. Treatability Study to support the full-scale application of in situ stabilization/solidification of mercury-contaminated soils at a superfund site in New York. Abstract af indlæg på "Eighth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds", maj, 2012. Monterey, USA
- /140/ Jackson, D., C. Eddy-Dilek & B. Looney, 2012. Direct Push Methods for the Characterization of the Dense NAPL – Elemental Mercury. Abstract af indlæg på "Eighth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds", maj, 2012. Monterey, USA
- /141/ Abdrashitova, S., R. Devereux, L. Yakovleva, S. Jackman & W. Davis-Hoover, 2012. Kazakhstan in situ bio transformation of mercury-contaminated groundwater utilizing native aerobic and anaerobic bacteria. Abstract af indlæg på "Eighth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds", maj, 2012. Monterey, USA
- /142/ Nobre, R., M. Nobre & P. Pereira, 2012. Field performance of a 7-year PRB to remediate a mercury contaminated plume. Abstract af indlæg på "Eighth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds", maj, 2012. Monterey, USA.
- /143/ USEPA, 1997. Mercury study. Report to Congress. Vol. III: Fate and transport of mercury in the environment. EPA-452/R-97-005
- /144/ Swiderski, R., 2008. Quicksilver: a history of the use, lore and effects of mercury. McFarland & Company, Inc., North Carolina, USA.

BILAG 1: Oplysninger om kviksølvspecier i Minteq database

SOLUTION_MASTER_SPECIES

| | | | | |
|-------|---------|---|--------|--------|
| Hg | Hg(OH)2 | 0 | 200.59 | 200.59 |
| Hg(2) | Hg(OH)2 | | 0 | 200.59 |
| Hg(1) | Hg2+2 | 0 | 200.59 | |
| Hg(0) | Hg | 0 | 200.59 | |

SOLUTION_SPECIES



log_k 0

delta_h 0 kcal



log_k 42.987

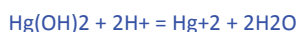
delta_h -63.59 kcal

-gamma 4.0 0.0



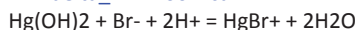
log_k 6.9316

delta_h -16.605 kcal



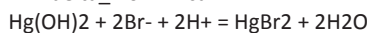
log_k 6.097

delta_h -11.06 kcal



log_k 15.8347

delta_h 0 kcal



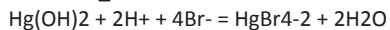
log_k 23.6065

delta_h -30.832 kcal



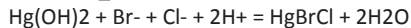
log_k 25.7857

delta_h 0 kcal



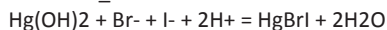
log_k 27.0633

delta_h 0 kcal



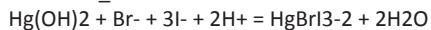
log_k 22.0145

delta_h 0 kcal



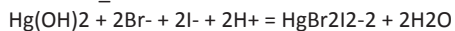
log_k 27.1212

delta_h 0 kcal



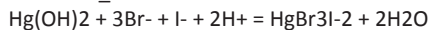
log_k 34.2135

delta_h 0 kcal



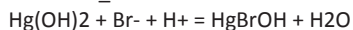
log_k 32.3994

delta_h 0 kcal



log_k 30.1528

delta_h 0 kcal



log_k 11.598

delta_h 0 kcal



log_k 12.85

delta_h 0 kcal



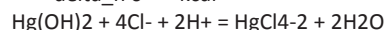
log_k 19.2203

delta_h 0 kcal



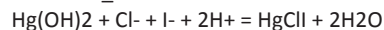
log_k 20.1226

delta_h 0 kcal



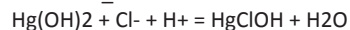
log_k 20.5338

delta_h 0 kcal



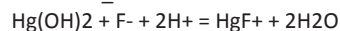
log_k 25.3532

delta_h 0 kcal



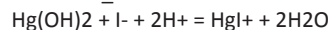
log_k 9.317

delta_h -12.482 kcal



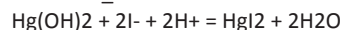
log_k 8.0848

delta_h 0 kcal



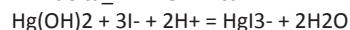
log_k 18.8949

delta_h 0 kcal



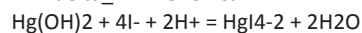
log_k 30.1081

delta_h -44.522 kcal



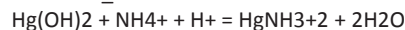
log_k 33.7935

delta_h -47.943 kcal



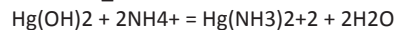
log_k 35.7858

delta_h 0 kcal



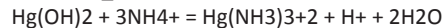
log_k 5.6139

delta_h 0 kcal



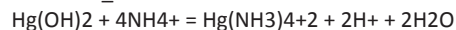
log_k 5.0341

delta_h 0 kcal



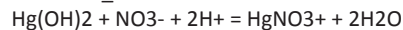
log_k -3.2493

delta_h 0 kcal



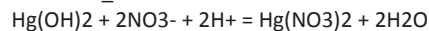
log_k -11.7307

delta_h 0 kcal



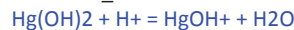
log_k 6.4503

delta_h 0 kcal



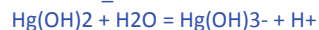
log_k 4.7791

delta_h 0 kcal



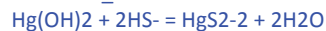
log_k 2.6974

delta_h 0 kcal



log_k -15.0042

delta_h 0 kcal



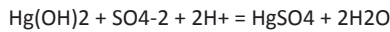
log_k 31.2398

delta_h 0 kcal



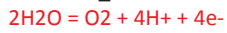
log_k 43.8178

delta_h 0 kcal



log_k 7.4911

delta_h 0 kcal



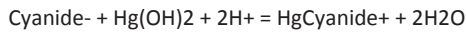
log_k -86.08

delta_h 134.79 kcal



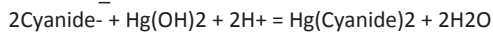
log_k -3.15

delta_h -1.759 kcal



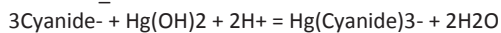
log_k 24.1738

delta_h -33.83 kcal



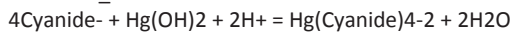
log_k 40.6513

delta_h -57.24 kcal



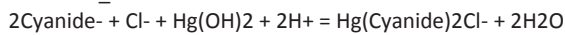
log_k 44.4042

delta_h -64.83 kcal



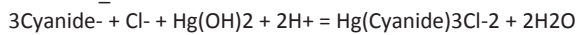
log_k 47.4094

delta_h -69.93 kcal



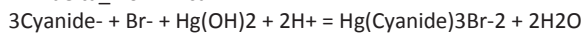
log_k 40.3735

delta_h 0 kcal



log_k 43.8332

delta_h 0 kcal



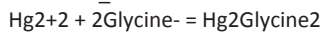
log_k 44.9415

delta_h 0 kcal



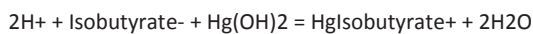
log_k 10.8

delta_h 0 kcal



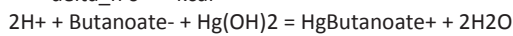
log_k 20

delta_h 0 kcal



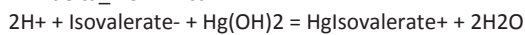
log_k 10.687

delta_h 0 kcal



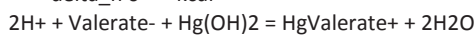
log_k 10.097

delta_h 0 kcal



log_k 10.717

delta_h 0 kcal



log_k 10.727

delta_h 0 kcal



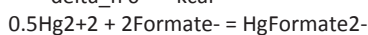
log_k 10.997

delta_h 0 kcal



log_k 2.94

delta_h 0 kcal



log_k 5.45

delta_h 0 kcal



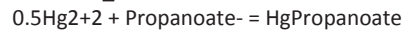
log_k 7.14

delta_h 0 kcal



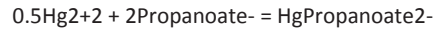
log_k 13.26

delta_h 0 kcal



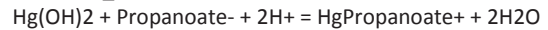
log_k 3.72

delta_h 0 kcal



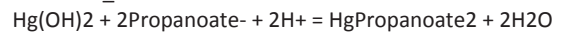
log_k 6.99

delta_h 0 kcal



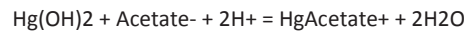
log_k 9.417

delta_h 0 kcal



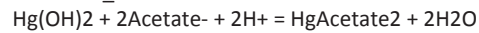
log_k 13.107

delta_h 0 kcal



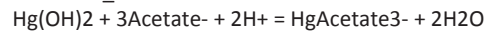
log_k 9.417

delta_h 0 kcal



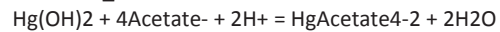
log_k 13.11

delta_h 0 kcal



log_k 19.38

delta_h 0 kcal



log_k 23.16

delta_h 0 kcal

PHASES

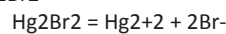
HgMetal



log_k -13.4552

delta_h 19.935 kcal

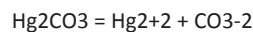
Hg2Br2



log_k -22.2091

delta_h 31.252 kcal

Hg2CO3



log_k -13.9586

delta_h -0 kcal

Calomel



log_k -17.8427

delta_h 23.444 kcal

Hg2F2



log_k -3.0811

delta_h -4.432 kcal

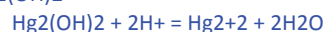
Hg2I2



log_k -28.2782

delta_h -0 kcal

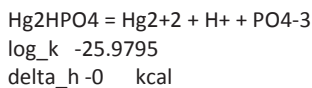
Hg2(OH)2



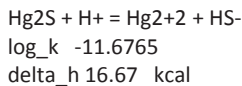
log_k 5.2603

delta_h -0 kcal

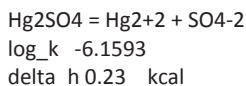
Hg2HPO4



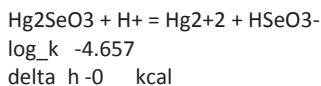
Hg2S



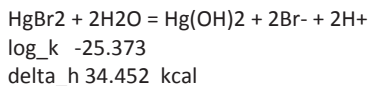
Hg2SO4



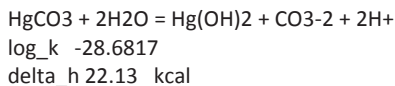
Hg2SeO3



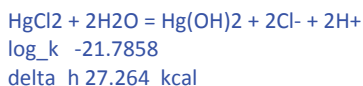
HgBr2



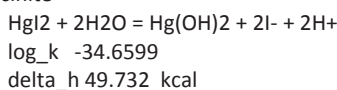
HgCO3



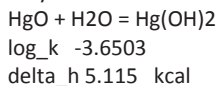
HgCl2



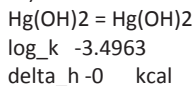
Coccinite



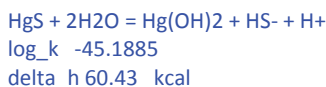
Montroydite



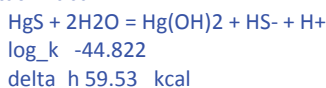
Hg(OH)2



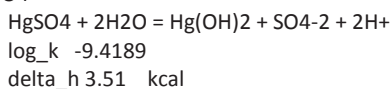
Cinnabar



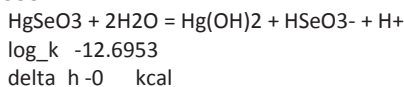
Metacinnabar



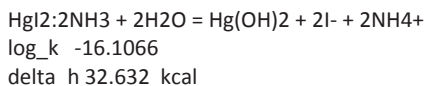
HgSO4



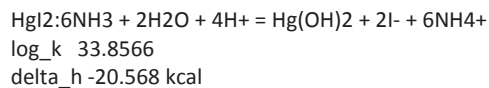
HgSeO3



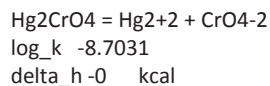
HgI2:2NH3



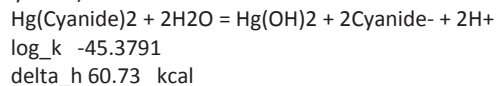
HgI2:6NH3



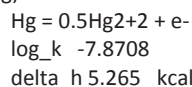
Hg2CrO4



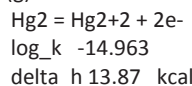
Hg(Cyanide)2



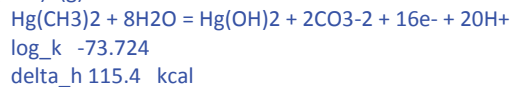
Hg(g)



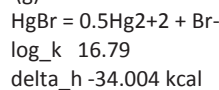
Hg2(g)



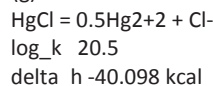
Hg(CH3)2(g)



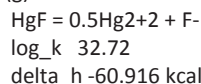
HgBr(g)



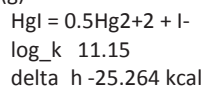
HgCl(g)



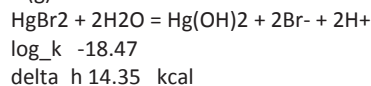
HgF(g)



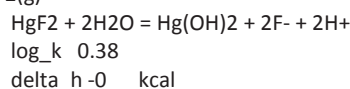
HgI(g)



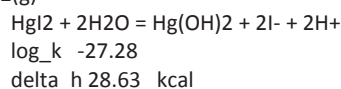
HgBr2(g)



HgF2(g)



HgI2(g)



BILAG 2: PHREEQC Inputfil

DATABASE C:\Program Files (x86)\Phreeqc\databases\minteq.dat

TITLE Kviksølvs speciering og SI

SOLUTION_SPREAD

#Række 1: Boring 26.3703 fra 24/06/2008, Lindholm (oxideret, lav chlorid)

#Række 2: Boring 222.565 fra 20/01/2012, Orup(reduceret, lav salt)

#Række 3: Boring TC3-5, filter 1 fra 27/06/2011, Høfde 42 (reduceret, høj chlorid)

units mg/l

| pe | pH | Ca | Mg | Na | K | Alkalinity | Cl | S(6) | S(-2) | N(+5) | Hg |
|----|-----|-----|-----|------|-----|------------|------|------|-------|-------|-------|
| 8 | 7.4 | 74 | 9.8 | 20 | 1.7 | 192 | 40 | 51 | 0 | 8 | 0.100 |
| -8 | 7.2 | 69 | 36 | 82 | 4.3 | 471 | 89 | 5 | 2.6 | 0 | 0.100 |
| -8 | 6.5 | 392 | 330 | 2800 | 98 | 305 | 4300 | 1900 | 10 | 0.3 | 0.100 |

#svovlbrinteværdi antaget

SELECTED_OUTPUT

-file c:/Users/lmr/Documents/Phreeqc inputfiler/AA Hg speciering og SI.xls #filnavn

-percent_error true

-distance false

-time false

-step false

-pH true

-pe true

-temp true

-alkalinity true

-molalities Hg Hg2+2 Hg+2 HgCl+ HgCl2 HgCl3- HgCl4-2 HgOH+ HgClOH Hg(OH)2 Hg(OH)3- HgSO4 HgS2-2 Hg(HS)2 HgNO3+ Hg(NO3)2

-saturation_indices HgMetal Calomel Cinnabar Metacinnabar Hg(OH)2 HgCl2 HgCO3 HgSO4 Montroydite

END

Kviksølvforurening i jord

Dette projekt beskæftiger sig med kviksølv i forhold til forurenede grunde og forurenede jord. Formålet med rapporten er at skabe en dybere forståelse for de forskellige former for kviksølv og disse formers egenskaber med henblik på bedre at kunne udføre kvalificeret arbejde i forbindelse med 1) jordforureningsundersøgelser, 2) kemiske analyser af forurenede grunde, 3) risikovurderinger af forurenede grunde, og 4) valg af afværget metode i forhold til en forurenede grund.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
DK - 1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

www.mst.dk