

Undersøgelse af piletræers evne til at vokse i saltholdigt havneslam, samt optagelse og nedsivning af udvalgte stoffer

Jesper Højenvang, Niels Peter Arildskov, Jette Gjerke
Hemmingsen, Rikke Tjørnhøj og Arne Villumsen
Center for Arktisk Teknologi, BYGDTU og FLID

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.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	10
1 INTRODUKTION	14
2 BAGGRUND FOR EKSPERIMENTELT ARBEJDE	16
2.1 ANTIBEGRONINGSMIDLER	16
2.1.1 <i>TBT</i>	16
2.1.2 <i>Irgarol</i>	18
2.1.3 <i>Diuron</i>	18
2.1.4 <i>Zinkpyrithion</i>	18
2.1.5 <i>Sea-Nine</i>	19
2.1.6 <i>Alternative bundmalinger</i>	19
2.2 TUNGMETALLER I HAVVAND OG BUNDSSEDIMENT	20
2.2.1 <i>Nikkel</i>	20
2.2.2 <i>Cadmium</i>	21
2.2.3 <i>Zink</i>	21
2.2.4 <i>Kobber</i>	22
2.2.5 <i>Andre udbredte tungmetaller</i>	22
2.3 PHYTOEKSTRAKTION	23
2.3.1 <i>Rodoptag</i>	23
2.3.2 <i>Hyperakkumulerende planter</i>	24
2.4 PILETRÆERS EGNETHED TIL PHYTOEKSTRAKTION	24
2.4.1 <i>Baggrundskoncentrationer af tungmetaller i piletræer</i>	25
2.4.2 <i>Distribution af tungmetaller i piletræer</i>	25
2.4.3 <i>Piletræer som akkumulatorer for tungmetaller</i>	25
2.4.4 <i>Sammenfatning</i>	26
3 BESKRIVELSE AF TESTLOKALITET OG BUNDSSEDIMENT	28
3.1 KALVEHAVE HAVN	28
3.2 PRØVETAGNINGSLOKALITETER	29
3.3 SALTHOLDIGHED OG LEDNINGSEVNE	29
3.4 KARAKTERISERING AF HAVNESEDIMENT	30
3.4.1 <i>Sedimentationsforsøg</i>	30
3.4.2 <i>Vandindhold og glødetab</i>	32
3.4.3 <i>Kornstørrelsesfordeling</i>	33
3.4.4 <i>Indhold af svovl og kulstof</i>	34
3.4.5 <i>Indhold af tungmetaller</i>	35
4 FORSØG OG RESULTATER	37
4.1 FORSØGSOPSÆTNING	37
4.2 STARTBETINGELSER	38
4.2.1 <i>Analysemetoder</i>	38
4.3 TILFØRT SEDIMENTMÆNGDE	38
4.4 VANDING	39
4.5 OPTAG AF TBT OG NEDBRYDNINGSPRODUKTER I PILETRÆER	40
4.6 OPTAG AF TUNGMETALLERNE CU, ZN, NI OG CD I PILETRÆER	40
4.6.1 <i>Kobber</i>	40

4.6.2 Cadmium	40
4.6.3 Zink	42
4.6.4 Nikkel	42
4.7 SEDIMENTETS INDHOLD AF CU, ZN, LI, TBT, DBT OG MBT	42
4.8 AFLØBSVANDETS KVALITET	43
4.9 PAH'ER I VAND OG SEDIMENT	46
4.10 PILETRÆERS TRIVSEL I ET SALTHOLDIGT MEDIE.	47
4.10.1 Tegn på dårlig trivsel hos piletræer	47
4.10.2 Planterers reaktion på et salt vækstmedie	48
4.10.3 De 3 kloners trivsel i forsøgsperioden	49
4.10.4 Forsøg med havvand med højere saltholdighed	50
4.10.5 Opsummering	50
5 ANVENDELSESPOTENTIALE	51
5.1 EKSTRAKTIONSPOTENTIALE	51
5.2 MULIGHEDER FOR OPTIMERING OG KONSEKVENSBeregninger	52
5.3 MILJØMÆSSIGE KONSEKVENSER	54
6 REFERENCER	55

Forord

Miljøstyrelsen har igangsat en række projekter med det formål at skabe overblik over forureningens karakter i havnesedimenter samt at vurdere konkrete løsningsmuligheder for håndtering, deponering og genanvendelse af sedimenterne.

Projekterne skal danne baggrund for en handlingsplan vedrørende fremtidig håndtering af forurenede havnesedimenter.

Følgende projekter er igangsat i anden halvdel af 2001:

- Prøvetagning og analyser
- Fællesdeponerings-/behandlingsanlæg
- Mobilt renseanlæg
- Mindre havne – løsningsforslag
- Omfang og konsekvenser
- Piletræers vækst i saltholdigt havnesediment
- Effekter af klapning
- Eksponering fra klapning og depoter
- Analysering af TBT

Nærværende rapport beskriver projektet Piletræers vækst i saltholdigt havnesediment.

Formålet med projektet er at undersøge piletræers egnethed til phytooprensning af havnesedimenter forurenede med tungmetallerne kobber, zink, cadmium og nikkel samt biocidet TBT og nedbrydningsprodukter heraf. Herunder skal saltholdighedens indflydelse på piletræernes vækst klarlægges. Endelig skal det undersøges i hvilket omfang de fire nævnte tungmetaller, TBT og PAH'er infiltreres til underliggende lag.

Miljøkonsulent Jesper Højenvang, Dansk Sejlunion har været koordinator på projektet. Den praktiske del af projektet er udført af DTU med professor Arne Villumsen, Center for Arktisk Teknologi, BYG•DTU som faglig ansvarlig. Følgende har deltaget ved udfærdigelsen af rapporten:

Niels Peter Arildskov
Jette Gjerke Hemmingsen
Rikke Tjørnhøj
Arne Villumsen

I forbindelse hermed takkes Martin M. Larsen (Danmarks Miljøundersøgelser) for analyser af organotinforbindelser og PAH'er samt nyttige kommentarer undervejs. Desuden tak til skovfoged O.A.K. Nielsen (Tisvilde Statsskovdistrikt) for at have fulgt piletræernes trivsel samt for at delagtiggøre os i sin store viden om piletræer.

Sammenfatning og konklusioner

Der blev udtaget prøver af bundsediment fra 9 forskellige lokaliteter og havvand fra 5 forskellige lokaliteter i og omkring Kalvehave Havn. Havvandet havde en saltholdighed på 9-10 ‰ og en ledningsevne på omkring 17 mS/cm. Sedimentet havde højere vandindhold og indhold af organisk stof (estimeret som glødetab efter opvarmning til 550°C i 20 timer) i selve havnen (typisk hhv. 30-70% og 10-20%) end udenfor (hhv. 25-35% og 0-5%), hvilket tilskrives den større opblanding og dermed fjernelse af finkornet materiale på åbent hav.

Der blev fundet en tilnærmelsesvis lineær sammenhæng mellem vandindhold og indhold af organisk stof for indhold af organisk stof op til 10%. Med enkelte undtagelser udgjorde ler- og siltfraktionen mindre end 10% af den uorganiske del. Der var en positiv korrelation mellem ler- og siltfraktion, og glødetab, der også omfatter vand bundet i lerminerale. Indholdet af total-kulstof fulgte tendensen for organisk stof med indhold fra 2 til 15% i selve havnen. Indhold af total-svovl varierede tilsvarende mellem 0,13 og 3,22%, hvilket tyder stærkt på sulfatreduktion og dermed iltfrie forhold samt sandsynligvis mangel på jern- og mangan(hydr)oxider i bundsedimentet. Der var en svag positiv korrelation mellem total-kulstof og total-svovl samt mellem total-kulstof og glødetab. Generelt synes sedimentet med højt indhold af organisk stof således mere mikrobielt aktivt og mere reduceret.

Indholdet af zink i bundsedimentet lå generelt mellem 500 og 1000 mg/kg tørstof (TS), mens indholdet af kobber typisk varierede mellem 50 og 150 mg/kg TS. Disse værdier gør ifølge udkast til grænseværdier udstukket af Miljøstyrelsen i 1992 på 207 mg Zn/kg TS og 34 mg Cu/kg TS sedimentet potentielt skadeligt for havmiljøet. Udenfor havnebassinet var koncentrationerne af begge tungmetaller i bundsedimentet langt lavere og udgør ifølge ovenstående ikke noget miljøproblem. Der var en tydelig tendens til at koncentrationerne af Zn og Cu steg med indholdet af total-kulstof, hvilket indikerer, at tungmetallerne primært er bundet til bundsedimentets organiske fase. Dette måtte forventes på baggrund af det lave indhold af ler og silt. Den stærke binding til den faste fase manifesteres ved, at koncentrationerne af Zn og Cu i vandfasen var meget lave og langt under drikkevandskriterierne.

Fra 2 prøvetagningslokaliteter i det gamle del af havnen blev der optaget større mængder bundsediment, der blev blandet i opbevaringstanke og siden anvendt i phytoekstraktionsforsøgene på DTU. Der blev foretaget bundfældningsforsøg med "tyndt" sediment fra toppen og "tykt" sediment fra bunden af tanken. Som forventet bundfældte det tynde sediment hurtigst med 90% relativ synkning opnået efter 24 timer. I samme tidsrum sank det tykke sediment 76%. Total bundfældning var opnået efter ca. 3 dage. Bundfældning under tryk (1-3 bar) foregik ikke væsentligt hurtigere. Det kan således næppe i praksis være nødvendigt at bundfælde havnesediment i mere end ca. 24 timer.

Det anvendte sediment indeholdt 140-157 mg Cu/ kg TS, 358-526 mg Zn/kg TS, 40,5-43,2 mg Ni/kg TS, 2,7-2,9 mg Cd/kg TS, og ca. 25 mg Li/kg TS, 18,4% tørstof, 6,2% total-kulstof, 2,2% carbonat-kulstof, 9400 mg total-kvælstof/kg TS, 1142 mg total-fosfor/kg TS, 654,5 µg TBT-Sn/kg TS, 206,5 µg DBT-Sn/kg TS og 129,3 µg MBT-Sn/kg TS.

I phytoekstraktionseksperimenterne anvendtes de 3 pilekloner "Orm" ($\times$ *Salix viminalis*), "Aage" ($\times$ *Salix schwerinii*) og "Bjørn" (*Salix schwerinii* $\times$ *Salix viminalis*). Piletræerne blev plantet i 1,25 $\times$ 2,40 m trækasser i ca. 30 cm stabilgrus et år før eksperimenterne begyndte. Der blev ikke tilført gødning i denne periode. Ved eksperimenternes start i juni 2001 havde piletræerne i kasse 1 ("Bjørn") nået en højde på ca. 105 cm. "Aage" i kasse 2 var ca. 165 cm, mens "Orm" i kasse 3 var ca. 95 cm. Kun klonen "Aage" syntes at trives godt inden den første dosering af havnesediment den 20. juni. I løbet af de følgende 3 måneder blev 2355-2420 l sediment med et gennemsnitligt tørstofindhold på 5% løbende tilført hver kasse. Kasse 1 blev grundigt gennemvandet adskillige gange i løbet af sommeren, mens kasse 2 modtog ca. 2900 l vand (inklusive regnvand), og kasse 3 kun modtog regnvand (ca. 770 l) i løbet af de 3 måneder. De tre forsøgs-kasser havde således forskellige betingelser (tilgang af lys og vandmængde) gennem forsøgsperioden. Hertil kommer, at pilene var tre forskellige arter, der havde opnået forskellig størrelse ved forsøgsstart, hvilket komplicerer en direkte sammenligning af forsøgsresultater.

Fem uger efter den første dosering af sediment den 20. juni 2001 blev en pil fra kasse 3 analyseret for TBT og nedbrydningsprodukter, men koncentrationerne var under detektionsgrænsen (0,5-5 µg TBT-Sn/kg TS). Kviste (med blade) fra de 3 pilekloner blev med jævne mellemrum analyseret for tungmetallerne Cu, Cd, Zn og Ni. Cu-koncentrationerne oversteg aldrig baggrundsniveauet (12-16 mg/kg TS). Derimod steg Cd-koncentrationerne på 20 dage med en faktor 2 fra et niveau på omkring 1 mg/kg TS. Tilsvarende steg Zn-koncentrationerne fra 50-70 mg/kg TS til 300-350 mg/kg TS i løbet af omkring 2 måneder. Ni-koncentrationer steg ligeledes på 30-40 dage fra 1-2 til 5-8 mg/kg TS. Optagelsen af cadmium foregår således hurtigst, mens oprensningspotentialet følger sekvensen Zn > Cd > Ni > Cu.

Den 23. juli blev der fra kasse 3 udtaget prøver fra den øverste del af sedimentet (skorpen 1-2 cm), længere nede i sedimentlaget samt fra det underliggende stabilgruslag. Tørstofindholdet var steget væsentligt, specielt i skorpen, hvilket viser en effektiv dræning af sedimentlaget. Alt i alt faldt sedimentvolumenet med en faktor 10 efter udbringning. Koncentrationen af TBT var faldet med en faktor 2, hvorimod koncentrationerne af DBT og specielt MBT kun var lidt lavere end startværdierne. Alle 3 stoffer var under detektionsgrænsen (<0,5 µg -Sn/kg TS) i stabilgruslaget. Organotinforbindelserne var ligeledes under detektionsgrænsen i afløbsvandet. Derfor er mikrobiel eller fotolytisk nedbrydning af TBT den sandsynlige forklaring på den faldende koncentration. Ved en senere prøvetagning den 2. november 2001 var både indholdet af TBT og DBT faldet yderligere, mens MBT var konstant. TBT synes at blive nedbrudt efter 1.-ordens kinetik med en ratekonstant på 0,017 d⁻¹ og en halveringstid på 41 dage. TBT nedbrydes således relativt hurtigt efter udspreddning. Det er muligt, at nedbrydning vil forekomme selv uden beplantning med pil, men det er på den anden side sandsynligt, at beplantningen fremmer nedbrydningen ved at skabe bedre betingelser for mikroorganismerne i overjorden.

Både Cu- og Zn-koncentrationerne i sedimentet var faldet efter udbringning, men Cu/Li-ratioen var stort set uændret, hvilket indikerer, at Cu primært blev vasket ud, hvorimod Zn/Li-ratioen var faldet efter udbringning, hvilket tyder på en signifikant optagelse af Zn i piletræerne. Afløbsvand fra alle 3 kasser blev analyseret for Cu, Cd, Zn og Ni med jævne mellemrum i løbet af eksperimentet, men kun zink oversteg grænseværdierne for drikkevand en smule, hvilket viser en meget god kvalitet af afløbsvandet, hvad angår de 4 tungmetaller. Derimod var der salt i afløbsvandet i koncentrationer, der kun lå lidt under havvandet.

Polycykliske aromatiske hydrocarboner (PAH'er) blev analyseret i opbevaringstanken (sediment og vandfase) samt i afløbsvandet. Alle de 29 PAH'er, som der blev analyseret for, blev detekteret i sedimentet, der må karakteriseres som let forurenet med en total PAH-koncentration på 9,3 mg/kg TS. Der blev desuden detekteret 2 phtalater, men i koncentrationer langt under afskæringsværdien for spildevandsslam. I afløbsvandet fandtes 5 PAH'er i koncentrationer på 0,01 µg/l, mens de øvrige 24 PAH'er enten ikke kunne kvantificeres eller detekteres. Den meget lave grænseværdi for udledning af overfladevand på 0,001 µg PAH/l (jf. Miljøstyrelsens Bekendtgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996) kan således ikke overholdes.

Alle 3 pilekloner blev påvirkede af havsaltet, og væksten stoppede efter udbringning af havnesedimentet. Kun klonen "Aage" (× *Salix Schwerinii*) så ud til at trives nogenlunde efter eksperimenterne. Det gennemsnitlige udbytte var omkring 3 tons TS/ha, hvilket er 3-4 gange mindre end det normale udbytte per år for piletræer. Mangel på vand og gødning er sikkert en del af forklaringen. Imidlertid har alle pilene på trods af saltet optaget Zn, Cd og i mindre grad Ni over en periode på ca. 3 måneder. Kobber blev ikke opkoncentreret i pilene. Under de eksperimentelle forhold svarer pilenes fjernelse af tungmetaller til 15-30 g Ni/ha, 4-5 g Cd/ha og 650-850 g Zn/ha. Ekstraktionstiden bør være mindst 1-2 måneder, og pilene bør høstes inden oktober. Klonen "Aage" syntes at være den mest egnede til phytoekstraktion af forurenet havnesediment, men dette kan dog også skyldes en bedre vækst fra starten samt vanding i sommerperioden. Effektiviteten kunne formodentlig forbedres ved at vaske sedimentet med ferskvand inden udbringning, men for en tilfredsstillende ekstraktion af tungmetaller må der anvendes meget mindre doser slam per overfladeareal (nogle få tons tørstof per ha). Ekstraktionspotentialet kan sandsynligvis forbedres flere gange, hvis pilene gives optimale vækstbetingelser. Det er vigtigt at tilføre passende mængder vand og gødning i den første vækstsæson samt at plante pilene på et solrigt sted.

Effekten af højere saltindhold blev undersøgt ved at dosere vand fra Gilleleje Havn (ca. 20‰ S) på mindre forsøgsbaljer beplantet med pil. En uge efter sidste dosering havde pilene tabt alle blade, og efter en måned virkede planterne døde. Pilene begyndte dog igen at sætte skud efter den regnfulde september, men deres vækst syntes sat i stå for resten af vækstsæsonen, hvilket sandsynligvis betyder alvorlige rotskader. Pilene kan altså overleve selv en total mætning med 20‰ saltvand i en kort periode, men ved så høje saliniteter må fortynding anbefales for at undgå langtidseffekter.

Summary and conclusions

Samples of bottom sediment were collected from 9 different sampling sites and samples of sea water from 5 different sampling sites inside and outside Kalvehave Harbour. The sea water contained 9-10‰ salt and had a conductivity of about 17 mS/cm. The water content and the content of organic matter (estimated as loss on ignition after heating to 550°C for 20 hours) were higher in the harbour (about 30-70% and 10-20%, respectively) than outside (25-35% and 0-5%, respectively), which was attributed to the higher degree of mixing and thereby removal of fine grained material at the open sea.

An approximately linear correlation was found between water content and the content of organic matter for organic matter contents up to 10%. With a few exceptions, the clay and silt fraction amounted to less than 10% of the inorganic part. There was a positive correlation between clay- and silt fraction, and loss on ignition which also includes water bound in clay minerals. The total carbon content followed the trend for organic matter with values ranging from 2 to 15% in the harbour. Accordingly, the total sulfur content varied between 0.13 and 3.22%, which is a strong indication of sulfate reduction and thereby anaerobic conditions and likely also a lack of iron- and manganese(hydr)oxides in the bottom sediment. There was a weak positive correlation between total carbon and total sulfur as well as between total carbon and loss on ignition. In general, the sediment with a high organic matter content appears more microbially active and more reduced.

In general, the content of zinc in the bottom sediment was between 500 and 1000 mg/kg dry matter (DM), while the content of copper typically varied between 50 and 150 mg/kg DM. According to guideline values brought about by the Danish Environmental Protection Agency in 1992, these values make the bottom sediment potentially harmful for the sea environment. Outside the harbour, the concentrations of both heavy metals were much lower and do according to the guideline not represent an environmental problem. There was a clear tendency towards increasing concentrations of Zn and Cu with increasing total carbon content, indicating that the heavy metals are primarily bound to the organic part of the bottom sediment. This could be expected because of the low clay and silt content. The strong binding to the solid phase is manifested by much lower concentrations of Zn and Cu in the water phase, which were far below the drinking water guideline.

Larger amounts of bottom sediment were collected from 2 sampling sites in the old part of the harbour. The sediment was mixed in storage tanks and subsequently used in the phytoextraction experiments at the Technical University of Denmark. Precipitation experiments were conducted with “thin” sediment from the top and “thick” sediment from the bottom of the storage tank. As expected, the thin sediment precipitated faster with 90% relative sinking after 24 hours. During the same period, the thick sediment sank 76%. Total precipitation was attained after 3 days. Precipitation under pressure (1-3 bar) did not proceed much faster. Accordingly, in practice it is hardly necessary to precipitate harbour sediment for more than 24 hours.

The sediment used in the experiments contained 140-157 mg Cu/kg DM, 358-526 mg Zn/kg DM, 40.5-43.2 mg Ni/kg DM, 2.7-2.9 mg Cd/kg DM, and approximately 25 mg Li/kg DM, 18.4% dry matter, 6.2% total-carbon, 2.2% carbonate-carbon, 9400 mg total-nitrogen/kg DM, 1142 mg total-phosphorus/kg DM, 654.5 µg TBT-Sn/kg DM, 206.5 µg DBT-Sn/kg DM, and 129.3 µg MBT-Sn/kg DM.

In the phytoextraction experiments the 3 willow clones "Orm" (× *Salix viminalis*), "Aage" (× *Salix schwerinii*), and "Bjørn" (*Salix schwerinii* × *Salix viminalis*) were used. The willow trees were planted in c. 30 cm sand/gravel in wooden boxes 1.25×2.4 m a year prior to the experiments. During this period no fertilizers were applied. At the beginning of the experiments in June 2001, the willow trees in box 1 ("Bjørn") had reached a height of c. 105 cm. "Aage" in box 2 was c. 165 cm, while "Orm" in box 3 was c. 95 cm. Only the clone "Aage" appeared to be in good condition at the first application of harbour sediment on June 20th. During the following 3 months, 2355-2420 L sediment with an average dry matter content of 5% was applied in each box. Box 1 was thoroughly watered several times during the summer, while box 2 received c. 2900 L water (rain water included), and box 3 received rain water only (approximately 770 L) during the 3 months. Accordingly the three boxes had different experimental conditions during the period. In addition, the willows were three different species in different conditions at the beginning of the experiments. This complicates a direct comparison of experimental results.

Five weeks after the first application of sediment on June 20th 2001, a willow from box 3 was analysed for TBT and degradation products, but the concentrations were below detection (0.5-5 µg -Sn/kg DM). Twigs (with leaves) from the 3 willow clones were analysed for the heavy metals Cu, Cd, Zn, and Ni at regular intervals. Cu concentrations never exceeded background levels (12-16 mg/kg DM). In contrast, Cd concentrations increased by a factor of 2 from a background level of about 1 mg/kg DM in 20 days. Similarly, Zn concentrations increased from 50-70 mg/kg DM to 300-350 mg Zn/kg DM during approximately 2 months. Ni concentrations also increased from 1-2 to 5-8 mg/kg DM during 30-40 days. Accordingly the uptake of cadmium proceeds most rapidly, while the remediation potential follows the sequence Zn > Cd > Ni > Cu.

On July 23th, samples were collected in box 3 from the upper part of the sediment (the crust), further downward in the sediment layer and from the underlying sand/gravel layer. The dry matter content had increased substantially, in particular in the crust, demonstrating an efficient drainage of the sediment layer. Overall, the sediment volume decreased by a factor of 10 after application. The concentration of TBT had decreased by a factor of 2 whereas the concentrations of DBT and in particular MBT were only slightly lower than the start values. All 3 compounds were below detection (<0.5 µg/kg DM) in the sand/gravel layer. Also in the drainage water, the organotin compounds were below detection. Accordingly, microbial or photolytic degradation of the TBT is the likely explanation for the decreasing concentration. Both the content of TBT and DBT continued to decrease until the last sampling on November 2nd 2001, whereas the MBT concentration was constant. TBT appears to be degraded following first-order kinetics with a rate constant of 0.017 d⁻¹ and a half-life of 41 days. Accordingly, the TBT degradation is relatively rapid after application. It is possible that degradation will take place even without the willows, but it is likely that the plants

enhances the degradation by improving conditions for the microorganisms in the top soil.

Both the Cu and Zn concentrations in the sediment had decreased after application, but the Cu/Li ratio was practically stable, indicating that the Cu was primarily washed out, whereas the Zn/Li ratio had decreased after application indicating a significant uptake of Zn by the willow trees. The drainage water from all three boxes was analysed for Cu, Cd, Zn, and Ni at regular intervals during the experiments, but only zinc slightly exceeded the drinking water guideline, indicating a very good quality of the drainage water with regards to the four heavy metals. In contrast, sea salt was present in the drainage water in concentrations only slightly lower than in the sea water.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) were analysed in the stock tank (sediment and water phase) and in the drainage water. All 29 PAH's analysed were detected in the sediment, which can be characterised as slightly contaminated with a total PAH concentration of 9.3 mg/kg DM. Also 2 phthalates were detected but in concentrations far below the isolation guideline value for waste water sludge. In the drainage water 5 PAHs were detected in concentrations of 0.01 µg/l, while the remaining 24 PAHs could either not be quantified or be detected. Accordingly, the PAH content exceeds the very low guideline value for surface water runoff (0.001 µg PAH/L).

All 3 willow clones were affected by the sea salt, and the growth stopped after application of the harbour sediment. Only the clone "Aage" (× *Salix Schwerinii*) appeared in fairly good condition after the experiments. The average yield was approximately 3 tons DM/ha, which is 3-4 times less than the normal yield per year for willow trees. Lack of water and fertilizer may be part of the explanation. However, despite the salt all the willows have taken up Zn, Cd and to a lesser degree Ni. Copper was not accumulated in the willows. Under the experimental conditions, the removal of heavy metals by the willows amount to 15-30 g Ni/ha, 4-5 g Cd/ha, and 650-850 g Zn/ha. Extraction for at least 1-2 months is recommended, and the willows should be harvested before October. The clone "Aage" seems the most suitable for phytoextraction of contaminated harbour sediment. The efficiency could probably be enhanced by washing the sediment with fresh water before application, but for a satisfying extraction of heavy metals, much smaller doses of sediment per surface area should be applied (i.e. a few tons dry matter per ha). The extraction potential could likely be substantially improved by growing the willows under ideal conditions. It is important to supply adequate amounts of water and fertilizer during the initial growth season, and to grow the willows in a sunny place.

The effect of a higher salinity was investigated by applying water from Gilleleje Harbour (c. 20‰ S) on smaller experimental tubs with willow trees. A week after the last dosage, the willows had lost all leaves and after a month the plants appeared dead. However, the willows started to shoot after the rainy September, but their growth seemed stunt for the rest of the growth season, which likely implies serious root damage. Accordingly, the willows can survive even a total saturation with 20‰ salt water for a short period, but at such high salinities dilution is recommended in order to avoid long-term effects.

1 Introduktion

I de senere år er man i stigende grad blevet opmærksom på de skadelige effekter, som brug af bundmaling til skibe/både har på havmiljøet. Specielt er problemerne store i havne, hvor der dels aflejres forholdsvis store mængder finkornet materiale p.g.a. ringe strøm og dels forefindes en stor potentiel forureningskilde, bl.a. i form af giftstoffer tilsat bundmaling.

Projektet fokuserer på lystbådehavne, hvor brugen og håndteringen af skibsmaling sker året rundt. Om foråret afslibes bunde, og ny maling smøres på. Om sommeren slides malingen under sejlads, og om efteråret afvaskes båden. Under hele forløbet frigives giftstoffer mere eller mindre tilsigtet til jorden under vinterstadepladserne, til vandet hvori bådene sejler, og til sedimentet i havnebassinet. Problemet forværres af, at vinterstadepladserne ofte er asfalterede med direkte afløb eller via dræn forbundet indirekte med havnebassinet.

Et decideret affaldsproblem opstår, når man for at kunne vedligeholde vanddybden i havnene må fjerne den øvre del af sedimentet. I nogle tilfælde er det muligt at klappe dette sediment på klappladser længere til havs, men ved høje koncentrationer af skadelige stoffer kan der ikke opnås klaptilladelse. I disse tilfælde kræves rensning eller specialdeponering på land, hvilket er en dyr og omstændelig løsning.

I arbejdet med at finde alternative metoder til håndtering af forurenede havnesediment er lavteknologiske og grønne løsninger kommet i fokus. Dansk Sejlunion har sammen med Danmarks Tekniske Universitet ønsket at afprøve en metode til rensning af forurenede havnesediment på en miljømæssigt forsvarlig måde, således at forurening af havmiljøet og omkostningskrævende deponeringer på land undgås. Den metode, der ønskes afprøvet, bygger på en kombination af infiltration og phytooprensning med piletræer.

Projektet har tre delformål:

1. Undersøge piletræers evne til at vokse i saltholdigt havnesediment.
2. Undersøge piletræers evne til at optage TBT og kobber samt zink, nikkel og cadmium gennem rodnettet.
3. Undersøge i hvilket omfang TBT, kobber, zink, nikkel, cadmium og PAH infiltreres gennem sandet i baljerne.

2 Baggrund for eksperimentelt arbejde

Faldhastigheden for partikler i stillestående væske er proportional med kvadratet på radius samt med forskellen i densitet mellem partikel og væske (jf. afsnit 3.4.1). Imidlertid skal der ikke megen bevægelse til i vandet, før finkornede og/eller lette partikler rives løs og suspenderes i vandfasen. Derfor er havnebassiner særligt udsatte for aflejring af ler, silt og organiske partikler, der er væsentlige komponenter i havnesediment. Ofte udgøres en stor del af sedimentet dog af sand, der aflejres f.eks. i forbindelse med stormvejr. Sedimentlaget er tykkest, hvor opblandingen er mindst, dvs. i ”hjørner”, langs moler og bolværker og på steder, hvor der sjældent sejles. Havnesedimentet kan give problemer med at opretholde vanddybden i havnen og indeholder ofte store mængder miljøskadelige stoffer.

2.1 Antibegroningsmidler

Antibegroningsmidler påføres for at hindre planter og dyr i at fæstne sig på bådes skrog. Begroning skader dels skroget ved at lave små sprækker i malingen, hvorved beskadigelse i form af korrosion (metal) eller råd og pæleorm (træ) kan forekomme. Endvidere kan vandfriktionen mod skroget øges kraftigt, hvilket både forringer sejleegenskaberne og manøvreduktigheden og dermed tillige forhøjer brændstofforbruget. For at imødegå disse problemer blandes bundmaling med biocider. Tidligere anvendte man giftige tungmetaller såsom arsen og kviksølv, men disse stoffer er forbudt i dag. I 1960'erne introduceredes biocidet TBT, der indgik som co-biocid i normale bundmalinger, som indeholder kobber, typisk i form af kobber(I)oxid eller kobber(I)thiocyanat. I 1986 stod det imidlertid klart, at dette stof havde alvorlige skadevirkninger i havmiljøet. Siden 1991 har det i Danmark været forbudt at anvende tinforbindelser til lystbåde under 25 m længde, og et totalforbud træder i kraft i 2003. Biocidet irgarol blev udset som et mere miljøvenligt alternativ, men efter måling af irgarol i akut toksiske koncentrationer i havnebassiner blev stoffet omkring 1997 i et vist omfang erstattet af herbicidet diuron, der har vist sig særdeles giftigt overfor vandlevende organismer. Da dette stof siden hen ligeledes er fundet i uacceptabelt høje koncentrationer, blev brugen af både irgarol og diuron underlagt restriktioner fra 1. januar 2000. Andre alternativer såsom zinkpyrithion, der ligeledes anvendes sammen med kobberforbindelser, og det nye ”Sea Nine” er siden kommet i anvendelse.

2.1.1 TBT

TBT (tributyltin) blev introduceret som biocid i maling til skibe/både i 1960'erne. Den molekylære formel for tributyltin er $C_{12}H_{27}Sn^+X^-$, hvor X er et halogen. TBT er det biocid, der har været mest omtalt i miljødebatten. I 1997 blev forekomsten af TBT i havsediment og snegle undersøgt. Undersøgelsen viste, at TBT generelt er udbredt overalt i de danske farvande med markant højere koncentrationer i nærheden af havne og skibsruter. Der blev ikke fundet dyr uden TBT eller nedbrydningsprodukter heraf i deres kropsvæv

(Miljø- og Energiministeriet, 1999). TBT har vist sig at skabe hormonforstyrrelser hos bl.a. havsnegle, idet stoffet hæmmer et enzym, der omdanner testosteron til østrogen. Stoffet kan således også bevirke dannelse af mandlige kønsorganer (imposex) og sterilitet hos hussnegle. TBT er ekstremt giftigt. Mindre end 0,5 nanogram TBT-Sn (-tin) per liter kan fremkalde imposex. Dermed er TBT en af de kraftigst virkende miljøgifte, vi overhovedet kender. Miljøstyrelsen skønner, at der frigives mellem 0,6 og 4,9 tons TBT om året til de indre danske farvande, hvilket giver en koncentration mellem 0,3 og 2,4 nanogram TBT-Sn per liter, hvis det antages, at stoffet er jævnt fordelt i havvandet og ikke nedbrydes. Hertil kommer, at der findes ekstra høje koncentrationer af TBT i trafikerede farvande samt ikke mindst omkring havnene (Danmarks Miljøundersøgelser, 1999). Optagelse af TBT i den menneskelige organisme er dokumenteret i form af fund af nedbrydningsprodukterne DBT og MBT i menneskers lever, men det vides endnu ikke, om TBT kan påvirke et menneskefosters kønsudvikling.

TBT nedbrydes via fraspaltning af butylgrupperne til dibutyltin (DBT) og monobutyltin (MBT). Slutproduktet er uorganisk tin. Flere studier har beskæftiget sig med nedbrydningen af TBT og nedbrydningsprodukter. Watanabe et al. (1992) fandt hurtig mikrobiel nedbrydning af TBT og DBT i havvand med halveringstider omkring 7 dage i sommerperioden og ca. 28 dage om vinteren. I filtreret havvand var fotolyse dog dominerende med halveringstider helt ned til 12 timer. Seligman et al. (1988) fandt halveringstider for ^{14}C -TBT på 6 dage i lys og 7 dage i mørke i eksperimenter med ubehandlet vand fra en lystbådehavn, hvilket indikerede, at fotolyse er af mindre vigtighed i naturligt havvand. Tilsvarende fandt Seligman et al. (1986) hurtigere nedbrydning i lys ved lav koncentration (<30 ng TBT/l) end i mørke (halveringstider på hhv. 9 og 19 dage), mens nedbrydningen i steriliserede kontroller i lys var væsentligt langsommere. Dette indikerede, at den hurtigere omsætning i lys primært skyldtes stimulering af den mikrobielle nedbrydning. Fotolyse kunne ikke påvises ved høje TBT-koncentrationer (144 µg/l). I dette studie var mineralisering målt som $^{14}\text{CO}_2$ -dannelse betydeligt langsommere end den primære nedbrydning med halveringstider på 50-75 dage. Harino et al. (1997) udførte eksperimenter med overfladevand og sediment fra Osaka Havn. TBT koncentrationerne var hhv. 2-33 µg/l og 2-966 µg/kg tørstof med de højeste værdier i områder med dårlig opblanding. Resultaterne viste hurtigere nedbrydning i vandfasen end i sedimentet på trods af højere TBT-koncentration og mikrobiel aktivitet i sedimentet. En sandsynlig forklaring er, at biotilgængeligheden af TBT i den faste fase er ringe p.g.a. stoffets stærke sorption til organisk stof. I overensstemmelse hermed rapporterede Watanabe et al. (1995) om halveringstider i størrelsesordenen 100-800 dage i forskellige sedimenter med tendens til hurtigst nedbrydning under aerobe forhold. Til sammenligning angiver Danmarks Miljøundersøgelser (1999) halveringstider for TBT fra 1-10 år i anaerobt sediment. Det skal bemærkes, at der i nogle undersøgelser ikke er taget højde for, at TBT adsorberes til glas og plastik.

TBT bindes som nævnt til partikulært organisk materiale, og mængden af TBT i fast fase afhænger således af sedimentets indhold af organisk stof. I havne i USA er der f.eks. målt sediment/vand fordelinger på mellem 860:1 og 15000:1 (Newman, 1991). Langt størstedelen af TBT findes således på sedimentet. Adsorptionen er imidlertid reversibel, og et fald i TBT-koncentrationen i vandfasen vil således bevirke frigivelse af yderligere TBT fra den faste fase. Watanabe et al. (1995) fandt, at fjernelse af TBT fra den faste fase dels skete via nedbrydning og dels via desorption til den

overliggende vandfase. Frigivelsesraten steg ikke overraskende med strømhastighed og sedimentporøsitet. Maguire og Tkacz (1985) angav en desorptions-halveringstid på mindst 10 måneder ved 20°C for TBT-forurenet sediment fra Toronto Havn. TBT-holdigt bundsediment udgør således en potentiel forureningskilde, der kan afgive TBT i mange år efter ophør med brug af stoffet. Specielt kan en stor frigivelse forventes, når sedimentet hvirvles op, f.eks. i forbindelse med storme eller oprensning af havne.

Herhjemme er TBT fundet i koncentrationer på over 1000 µg/kg tørstof i sediment fra Århus Havn. I yderligere 11 undersøgte havne lå koncentrationerne generelt mellem 100 og 250 µg/kg TS (Miljøstyrelsen, 2001c).

2.1.2 Irgarol

Det aktive stof i irgarol er s-triazinet N-cyclopropyl-N'-(1,1-dimethylethyl)-6-(methylthio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin. Den normalt anvendte irgarol 1051 indeholder 96% aktivstof. Irgarol hæmmer fotosyntese og er meget giftigt for vandlevende organismer. Det er langsomt nedbrydeligt og bioakkumulerbart. Halveringstiden for aerob nedbrydning er 100-200 dage, mens nedbrydningen under anaerobe forhold er betydeligt langsommere. Den samlede udledning i 1997 var ca. 25 kg. Bl.a. en undersøgelse foretaget i fem lystbådehavne i Århus-området viste alarmerende høje irgarol-koncentrationer i vandet med værdier fra 1,0-2,3 µg/l (Århus Amt, 1997a). Til sammenligning er grænsen for akut giftvirkning på vandplanter 0,45 µg/l. I havnesedimenter er irgarol fundet i koncentrationer på over 20 µg/kg tørstof i Marselisborg og Sønderborg Lystbådehavne. I 10 øvrige havne blev der fundet koncentrationer op til 10 µg/kg TS (Miljøstyrelsen, 2001c). Fra d. 1. januar 2000 blev brug af irgarol til skibe med en totallængde på under 25 m forbudt.

2.1.3 Diuron

Diuron (3-(3,4-dichlorphenyl)-1,1-dimethylurea) hæmmer ligeledes fotosyntese og er meget giftigt for vandlevende organismer og ophobes sandsynligvis i bundsedimentet. Stoffet er langsomt nedbrydeligt men menes ikke at udgøre en væsentlig bioakkumuleringsfare. Århus Amt udførte i 1997 målinger på vandet uden for Egå Marina som viste, at der i en afstand på 500 meter var indhold af irgarol og diuron på 0,013 og 0,028 µg/l, hvilket svarer til hhv. 13 og 28 gange overskridelse af Miljøstyrelsens vandkvalitetskriterium på 0,001 µg/l (Århus Amt, 1997b). I havnesediment er diuron fundet i en koncentration på ca. 12 µg/kg tørstof i Marselisborg Lystbådehavn. I sedimenter fra 11 andre havne kunne diuron detekteres i alle tilfælde i koncentrationer fra ca. 1 til 9 µg/kg TS (Miljøstyrelsen, 2001c).

Diuron nedbrydes aerobt via fraspaltning af methylgrupperne på N-molekylet, hvorved toxiciteten nedsættes (Tomlin, 1994). Herefter kan sidekæden fraspaltes ved hydroxylering. Under anaerobe forhold forekommer der kun delvis nedbrydning. Fra d. 1. januar 2000 blev brug af diuron til skibe med en totallængde på under 25 m forbudt.

2.1.4 Zinkpyrithion

Zinkpyrithion (Bis(1-hydroxy-2[1H]-pyridinethionato-O-S)-(T4)zink) med bruttoformlen $C_{10}H_8N_2O_2S_2Zn$ er meget giftigt for vandlevende organismer.

Toxicitetstests har vist påvirkning af testorganismer ved koncentrationer højere end 7,8 µg/l (alger), 2,5 µg/l (krebsdyr) og 1,2 µg/l (fisk).

Zinkpyrithion nedbrydes meget hurtigt (halveringstid ca. 15 min) ved fotolyse, hvorimod nedbrydningsprodukterne er mere stabile. Moderstoffet anses derfor ikke som bioakkumulerbart, hvorimod nedbrydningsprodukter bindes til organisk stof og lerminerale i sedimentet. Hovedparten af disse nedbrydningsprodukter er dog væsentligt mindre miljøfarlige end moderstoffet. Mineralisering af stoffet, dvs. total nedbrydning til uorganiske bestanddele, foregår kun langsomt i marint sediment/havvand med 0,44% mineraliseret efter 84 dage i aerobe forsøg og 0,9% mineraliseret efter 182 dage under anaerobe forhold (Miljøstyrelsen, 1999a).

2.1.5 Sea-Nine

Aktivstoffet i Sea-Nine 211 er 4,5-dichlor-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on (DCOI) med bruttoformlen $C_{11}H_{17}C_{12}NOS$. Stoffet er meget giftigt for vandlevende organismer. Toxicitetstests har vist påvirkning af testorganismer ved koncentrationer højere end 0,63 µg/l (krebsdyr) og 6 µg/l (fisk). 50% hæmning af algeproduktion forekom ved koncentrationer i intervallet 14-36 µg/l.

DCOI er relativt let nedbrydeligt med halveringstider i størrelsesordenen 9-14 dage for fotolyse og hydrolyse. Mikrobielt katalyseret nedbrydning foregår væsentligt hurtigere med halveringstider i havvand fra 11-14 timer. I marint sediment/havvand systemer er halveringstiden mindre end 1 time. De kendte nedbrydningsprodukter er langt mindre toksiske overfor akvatiske organismer end moderstoffet. I aerobt sediment og havvand blev 22% mineraliseret på 30 dage. I tilsvarende anaerobe forsøg var 8,4% mineraliseret efter 61 dage, hvorefter mineraliseringen stagnerede. Forsøg tyder på, at nedbrydningsprodukter snarere end moderstoffet bioakkumuleres i væsentlig grad, selvom en $\log K_{ow}$ på 2,8 tyder på en tendens til optagelse i fedtvæv. En forklaring kan være den hurtige primære nedbrydning. Laboratorieforsøg med dosering af havvand og sediment med DCOI viste, at sorption og nedbrydning eliminerede den akutte toksicitet af vandprøver på mindre end 1 dag (Miljøstyrelsen, 1999a). På denne baggrund må miljøfarligheden af Sea-Nine vurderes som relativt lav. Det må bemærkes, at Sea-Nine ikke anvendes til lystbåde, da stoffet kun sælges til erhvervsdrivende.

2.1.6 Alternative bundmalinger

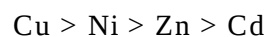
I de seneste år er der fremkommet i alt omkring 25 alternative bundmalinger, der kan opdeles i følgende kategorier:

- Biocidfrie
- Lavt biocidindhold
- Belægning

Formålet er her rent fysisk at gøre det vanskeligt for organismer at få fæste på skroget. Det forventes, at sådanne typer bundmaling indenfor få år helt vil have udfaset de nuværende.

2.2 Tungmetaller i havvand og bundsediment

Tungmetaller findes naturligt i havvand i så lave koncentrationer, at de er uskadelige for såvel havlevende organismer og planter som mennesker. Imidlertid kan menneskeskabt forurening resultere i koncentrationer, der påvirker havdyr eller –planter og måske ligefrem er skadelige for mennesker ved opkoncentrering gennem fødekæden. Ofte vil en del af kationerne enten udfældes som tungtopløselige salte eller bindes til den faste fase, dvs. sedimentet på bunden, mens en anden fraktion vil forblive i vandfasen på kompleksert form. Specielt organisk materiale er polyfunktionelt, dvs. hvert molekyle kan indeholde et stort antal funktionelle sites såsom carboxyl-, phenol-, salicyl- og aminogrupper. Det organiske stof kan dels befinde sig på opløst form, hvor det danner vandige komplekser, dels i form af kolloider, der er suspenderet i vandfasen, og endelig i udfældet form som aggregater, der kan binde tungmetaller i den faste fase. Ved lav pH er de funktionelle sites protonerede og uladede, men ved højere pH dissocieres de funktionelle grupper og bliver negativt ladede. Graden af kompleksering stiger derfor med pH. Rundt om de ladede molekyler dannes et diffust dobbeltlag, der kompenserer for den negative overfladeladning, og koncentrationen af positivt ladede metalioner er derfor højere nær overfladen end længere ude i vandfasen. Hvis ionstyrken er høj som f.eks. i havvand, bliver dobbeltlaget tyndere, hvilket vanskeliggør adsorption af kationer, men samtidig gør det lettere for organiske partikler at danne aggregater og udfældes. Er strømhastigheden samtidig lav som i havnebassiner, er betingelserne gode for fiksering af tungmetaller i bundsedimentet. Tilsvarende har lermineraller generelt negativ overfladeladning og udfældes pga. partiklernes ringe størrelse primært i stillestående vand. For binding til organisk stof og lermineraller gælder generelt følgende affinitetsrækkefølge (Förstner og Wittman, 1979):



Endelig findes jern- og mangan(hydr)oxider under aerobe forhold ofte i form af små partikler, og specielt ved høj pH er disse partikler stærke adsorbenter for metalkationer. Udfældning kan endog ske med fosfater, med kisel- eller aluminiumoxider samt med basiske sulfater og metalchlorider (Asplund, 1979).

2.2.1 Nikkel

Nikkel (Ni) indtaget oralt udskilles i høj grad via tarmsystemet, og Ni er kun svagt bioakkumulerbart med biologiske halveringstider i størrelsesordenen $\frac{1}{2}$ - $1\frac{1}{2}$ døgn (Sunderman, 1988). Nikkelallergi, der viser sig som hududslæt af varierende grad hos mennesker, er velkendt, men Ni kan også have andre uønskede effekter. Uorganiske nikkelforbindelser er mistænkt for ved inhalation at give øget risiko for lidelser i næse og svælg samt lungekræft. Ni kan desuden give misdannelser hos fostre af mus og hamstere (Brown and Sunderman, 1980). Opløst Ni kan påvirke reproduktion hos fisk ved koncentrationer over 10 µg/l, mens dafnier er uddøde ved koncentrationer på blot 5-10 µg/l (Sunderman, 1988).

Ni kan forekomme i oxidationstrin -1, 0, +1, +2, +3 og +4, men findes i vandfase næsten udelukkende som Ni(II), der er stabil ved normale pH og redoxforhold (Bowman et al., 1981). Baggrunds niveauet i verdenshavene er 0,3-3,4 µg/l, mens normale koncentrationer nær kysten er 0,5-5,2 µg/l (Asplund, 1979). Ni forekommer primært som uopløselige hydroxider ved pH > 6,7, hvorfor koncentrationen af den hydrerede ion (Ni^{2+}) i vandfase er

stærkt pH-afhængig (Sunderman, 1988). Ni er mindre tilbøjelig til at danne komplekser end andre tungmetaller, og ofte findes ca. 50% af Ni i havvand som den hydrerede ion. I havvand er de vigtigste komplekser NiCl^+ , NiCl_2 og NiSO_4 (Asplund, 1979). Desuden danner Ni komplekser med organiske stoffer som f.eks. huminsyre. Organiske komplekser adsorberes til kisel (Mattigod et al., 1979) og kan således akkumuleres i bundsediment.

2.2.2 Cadmium

Cadmium (Cd) er ikke essentielt for organismers funktion. Hos mennesker ophobes Cd særligt i nyre og lever (ca. 33 og 17% af kroppens samlede indhold), men også i lunger og bugspytkirtel. Cd er et ekstremt giftigt metal med akutte symptomer som forhøjet blodtryk og testikel-, lever- og nyreskader. Langtidseffekter inkluderer knoglesygdomme, nedsat reproducerbarhed og forøget kræftisiko. Cd udskilles kun langsomt og har en biologisk halveringstid på 10-30 år (Friberg et al., 1974; Dunnick og Fowler, 1988). Planter påvirkes også af Cd, og for høje doser medfører nedsat vækst eller død.

Opløst Cd findes kun i oxidationstrin +2. På åbent hav varierer baggrundskoncentrationen mellem 0,02 og 0,18 $\mu\text{g/l}$, mens koncentrationer i kystnære områder ligger omkring 0,04-0,3 $\mu\text{g/l}$ (Asplund, 1979). Metallet findes i organisk rige farvande for størstepartens vedkommende som organiske komplekser (Wells et al., 1998), og hovedparten vil således ofte være bundet til den faste fase, primært til organiske partikler. Herudover findes Cd næsten udelukkende i form af chlorokomplekserne CdCl_2 , CdCl^+ og CdCl_3^- , men ved høj pH kan <3% findes på formen CdCO_3 (Asplund, 1979). Chlorokomplekserne er ret stabile (Doner, 1978). Nedbrydes det organiske stof, f.eks. i forbindelse med oxidation, frigives metallet til vandfasen. Derfor er indholdet af Cd i havvand som oftest årstidsafhængigt med de højeste koncentrationer i efterårs- og vintermånederne.

2.2.3 Zink

Zink (Zn) er essentielt for både dyr og planter. Metallet indgår i mange enzymer og er desuden involveret i syntesen af RNA og DNA. Zn virker desuden dæmpende på toxiciteten af kobber og cadmium (Florence, 1980). Zn er stort set ugiftigt for mennesker, dog er der rapporteret om maveiltfælde efter indtagelse af høje doser (Bertholf, 1988). Planter kvælstoffiksering og vækst hæmmes desuden ved overeksponering med Zn.

Opløst Zn findes kun i oxidationstrin +2. Oceanerne indeholder fra 0,4-3,0 $\mu\text{g/l}$, mens indholdet nær kysterne typisk ligger på 0,6-12,6 $\mu\text{g/l}$ (Asplund, 1979). Udvaskning fra f.eks. tagplader, tagrender og rør kan dog lokalt medføre langt højere koncentrationer (Martin et al., 1980). Zink danner relativt stærke komplekser med chlorid og cystein og stærke komplekser med fulvosyre og sulfid. I havvand er organiske komplekser således oftest dominerende (Wells et al., 1998). Herudover synes Zn(OH)_2 at være fremherskende, mens frie Zn-ioner typisk udgør ca. 1/6. Fordelingen er dog stærkt pH-afhængig, og ved neutral pH kan omkring halvdelen af Zn i vandfasen forekomme som den hydrerede ion (Asplund, 1979). Opløseligheden af Zn i havvand er formentlig begrænset af opløseligheden af zinksilikat (Zn_2SiO_4). Zn adsorberer stærkt til jern(III)(hydr)oxider ved pH over 7, til oxider af silicium og aluminium, til mangandioxid, til huminsyre, til lerminerale, til organiske dæklag på mineraler og til alger (Asplund, 1979; Florence, 1980), og der findes således et stort potentiale for binding af Zn til

den faste fase i sediment/vand systemer, hvorfor hovedparten af den Zn, der tilføres det marine miljø, udfældes i sedimentet. Zn kan dog frigives til vandfasen ved ionbytning, desorption, ændring i pH eller redoxforhold samt ved biologisk aktivitet.

2.2.4 Kobber

Kobber (Cu) er relativt ugiftigt for mennesker, men oral indtagelse af over 15 mg resulterer i kvalme, opkastning, diarre og mavekramper. Inhalation af kobber kan desuden skade svælg og lunger. Ved indtagelse af meget store doser kan der forekomme lever- og nyresvigt og død (Sarkar, 1988). Det anbefalede maksimale daglige indtag for voksne mennesker er 2 mg. Ved overdosering er langtidseffekterne akkumulering i lever og symptomer fra hjerne og nyrer (Sarkar, 1988).

Cu kan selv i meget lave koncentrationer være dødeligt for marine organismer. Cu anvendes i bundmalinger ofte som CuSO_4 i en organisk matrix, hvor Cu-ionerne er det aktive stof (Miljøstyrelsen, 2001a).

Cu(II) er den vigtigste form af kobber. De fleste Cu(I)-forbindelser oxideres let til Cu(II). Cu(III) findes i krystalline stoffer og komplekser, men mange trivalente Cu-komplekser er ustabile og har en kort levetid (Sarkar, 1988). I verdenshavene varierer Cu-indholdet mellem 0,1 og 3,9 $\mu\text{g/l}$, dog 0,3-3,8 $\mu\text{g/l}$ i kystnære farvande (Asplund, 1979). I havvand findes normalt næsten intet Cu på ionform. I vandfasen er organiske komplekser ofte altdominerende (Wells et al., 1998). Herudover er de vigtigste komplekser – specielt ved høj pH - CuCO_3 og Cu(OH)_2 . I havvand fattigt på organisk materiale kan en mindre del desuden forekomme på ionform (Asplund, 1979). I sediment binder Cu sig til jern- og mangan(hydr)oxider samt til organisk stof. Cu bindes væsentligt stærkere til organisk stof end f.eks. bly og cadmium (Muller, 1999). Under anaerobe forhold kan der ske udfældning som sulfider. Cu frigives fortrinsvis til vandfasen ved biologisk aktivitet i sedimentet, f.eks. ved jern- eller manganreduktion.

I en undersøgelse af sedimenter fra 12 danske havne blev der fundet kobberkoncentrationer på 32-203 mg Cu/kg TS (Miljøstyrelsen, 2001c).

2.2.5 Andre udbredte tungmetaller

Udover ovennævnte er bly, kviksølv og tin de mest problematiske tungmetaller i havnesediment p.g.a. høj toxicitet eller udbredt brug.

Tidligere anvendtes bly (Pb) i stor udstrækning i maling, men i dag sker blybelastning af havne primært p.g.a. anvendelse af blysynk til f.eks. fiskeredskaber. Generelt har blybelastningen i de indre danske farvande været faldende i perioden 1985-95 (Miljøstyrelsen, 1997). Et forbud mod salg af fiskeredskaber indeholdende Pb træder i kraft i 2002. Pb akkumuleres i kroppen, først og fremmest i knogler men også indre organer. Leveren udgør f.eks. et depot, hvorfra Pb forholdsvis let frigøres. Organisk Pb bindes i særlig grad til hjerne og nervesystem og regnes derfor som mere giftigt end andre blyforbindelser (Miljøministeriet, 1976). Blyforgiftning viser sig ved påvirkning af nervesystem og enzymesystemer. WHO vurderede i 1972, at et dagligt oralt indtag på 0,62 mg Pb ikke kan føre til potentielt farlige koncentrationer i kroppen (Miljøministeriet, 1976). Børn er mindre tolerante overfor Pb end voksne, generelt begynder symptomer at forekomme ved koncentrationer i blodet på 0,3-0,4 mg/l (Goyer, 1988). Baggrundsniveauet i

havene varierer meget, men angives at ligge på $<0,2-5,2 \mu\text{g/l}$ i ren vandfase og $0,7-13,0 \mu\text{g/l}$ hvis partikulært materiale inkluderes (Asplund, 1979). Opløst Pb danner komplekser med specielt organisk stof (Wells et al., 1998), hvor det har særlig affinitet for carboxyl-, sulfhydryl- og phenoxygrupper (Goyer, 1988). Herudover komplekseres primært med carbonat og chlorid (Asplund, 1979). Under anaerobe forhold findes Pb ofte udfældet som sulfider.

I mennesker er den biologiske halveringstid for kviksølv (Hg) ca. 2 måneder. Kviksølvforgiftning kan bl.a. ødelægge centralnervesystemet og forårsage nyresvigt. Hg kan desuden give allergiske reaktioner på huden. Det maksimale ugentlige indtag anbefalet af WHO er $5 \mu\text{g/kg}$ legemsvægt. Konsumfisk bør ikke indeholde mere end $0,5-1 \text{ mg Hg/kg}$. Alger er meget følsomme overfor Hg og bliver påvirket af vandige koncentrationer så lave som $1 \mu\text{g/l}$ (Magos, 1988). Hg-forbindelser er altid bivalente. Hg danner ioniske stoffer med carbonat, chlorat og perchlorat og covalente bånd med næsten alle andre ligander. De ioniske stoffer er de mest opløselige og frigiver Hg^0 ved kontakt med vand. Organiske Hg-forbindelser er karakteriseret ved tilstedeværelsen af Hg-C båndet, der er ret stabilt (Magos, 1988). I saltvand findes en stor del Hg i form af chlorokomplekser (Doner, 1978), hvor HgCl_4^{2-} er det dominerende (Asplund, 1979). Specielt Københavns Havn har været stærkt kviksølvbelastet p.g.a. udledninger fra industri mm. En undersøgelse foretaget i 1986 konkluderede, at belastningen for øvrige danske havne generelt falder med størrelsen, og mindre havne, der primært anvendtes til lystbåde og fiskeri, er ikke belastet udover ”diffus belastning”, hvilket vil sige udbredelse fra anvendelse i nærmiljøet (Miljøstyrelsen, 1986).

Metallisk tin (Sn) og uorganiske tinforbindelser er generelt ugiftige og absorberes kun svagt ved oral indtagelse. Sn kan dog i mindre grad ophobes i lever og nyrer. Derimod er en del organiske tinforbindelser meget giftige. Forgiftning påvirker centralnervesystemet og kan bl.a. give hallucinationer. I svære tilfælde lammelse af åndedrætsorganerne. Organotinforbindelser nedbrydes i kroppen ved hydrolyse, men denne foregår meget langsomt, hvis stoffet er optaget i fedtvæv. En vis udskillelse foregår i nyrerne (Pressel, 1988). Den primære kilde til forekomst af Sn i marine miljøer er antibegroningsmidlet TBT (se afsnit 2.1.1). I havvand bindes Sn ofte i form af chlorider.

2.3 Phytoekstraktion

Phytoekstraktion er eliminering af en forureningskilde ved at bruge planter evne til at absorbere forureningen i biomassen, der siden kan fjernes. Den opkoncentrerede forurening kan herefter uskadeliggøres på anden vis. Tungmetaller kan ikke nedbrydes, da de er grundstoffer, og phytoekstraktion anses derfor som den mest egnede type phytooprensning, idet tungmetallerne opkoncentreres i et forholdsvis lille volumen.

2.3.1 Rodoptag

Planter optager tungmetaller og mineraler med vandet. Metallerne skal derfor være på ionform for at kunne optages. Planter benytter forskellige mekanismer til at gøre essentielle metaller tilgængelige (Kumar et al., 1995). En metode er at frigive metaller bundet i jorden ved at udskille chelater fra rødderne. Planterne kan også bruge specielle membranbundne reduktanter, der ved reduktion kan frigive bundne metaller. En tredje mulighed er at udskille

protoner i form af organiske syrer til jorden. Disse protoner kan da frigive metaller ved ionbytning.

De fleste metalioner optages i planten v.h.a. særlige transportmolekyler og kanaler. Både essentielle og giftige tungmetaller bruger samme vej og konkurrerer derfor med hinanden om de samme transportmolekyler (Salt et al., 1995). Ved rodoptag skal ionerne krydse den casparianske stribe, der afgrænser rodens centrum og fungerer som en barriere, idet den indeholder en fedtagtig substans, suberin, der er vandskyende. Herfra kan metalioner kun komme videre v.h.a. specifikke membranbundne transportproteiner (Solomon et al., 1999), og hermed har planten mulighed for at si uønskede mineraler fra, inden de optages i for stor en del af organismen.

2.3.2 Hyperakkumulerende planter

Hyperakkumulerende planter er i særlig grad i stand til at akkumulere metaller i deres tørstof. Baker og Brooks (1989) definerede hyperakkumulatorer for Co, Cu, Cr, Pb og Ni som planter, der indeholder over 1 g/kg tørstof, mens kriteriet for Mn og Zn er 10 g/kg tørstof. Baker og Brooks (1989) gennemgik eksisterende litteratur og fandt bl.a. frem til 24 hyperakkumulatorer af Cu, 145 af Ni og 14 af Zn. Langt hovedparten af disse kan dog ikke dyrkes i Danmark. Desuden har hidtil kendte hyperakkumulerende planter oftest et begrænset vækstpotentiale og er vanskelige at høste og efterbehandle (Miljøstyrelsen, 1999b).

2.4 Piletræers egnethed til phytoekstraktion

For effektiv phytoekstraktion skal planten ikke blot være særlig egnet til at optage tungmetaller fra sediment. Det er samtidig vigtigt, at planten giver en god biomasseproduktion over en relativt kort tidsperiode. Piletræer (*Salix*) er blandt de hurtigst voksende og mest biomasseproducerende energitræer, når de gives optimale næringsstof- og vandforhold. Dette gælder specielt, mens træet er ungt, hvor der er stor vedproduktion (Perttu, 1993). Træet er desuden dyrkningssikkert i Danmark med en vækstsæson, der strækker sig helt fra april til november. I tabel 2.1 ses de klimatiske krav og andre væsentlige parametre for piletræer. Pil har desuden et dybtgående og blivende rodsystem, og fordampningen fra træet er stor (Nielsen, 1992). Pil har en klon-specifik evne til tungmetalloptag (Perttu og Kowalik, 1997) og findes i over 300 arter og hybrider (Nissen og Lepp, 1997). Desuden er pil kendetegnet ved en god evne til at optage næringsstoffer (Christersson og Sennerby-Forsse, 1994), hvilket resulterer i et lavt gødningsbehov. Dog har undersøgelser påpeget nødvendigheden af tilskud af kalium og fosfor for optimal biomasseproduktion, hvis slam fra rensningsanlæg anvendes som det primære gødningsprodukt (Hasselgren, 1998).

Parameter	
Jordtype	Mindre krævende
pH optimum	4,5-8,5
Vandbehov (mm/år)	400-600
Temp. minimum (spiring) (°C)	5-6
Temp. maximum (vækst) (°C)	20-25
Gødningsbehov	Lavt
Udbytte (tons tørstof/ha)	10-12

Tabel 2.1. Klimatiske krav og andre væsentlige parametre for piletræer (Goor et al., 2001).

Piletræer har i flere år været brugt i forskellige oprensningssammenhænge på vore breddegrader. I Sverige har pil været brugt som energiafgrøde i 25 år, og i denne forbindelse er disse pil samtidig søgt benyttet til vegetationsfiltre. Det blev fundet, at pil rensede spildevand effektivt for næringsstoffer (Perttu og Kowalik, 1997). Samtidig har spildevandsslam vist sig at være en god gødning for piletræer og infiltrerende vand på testområder har haft tilfredsstillende lave indhold af både næringsstoffer og tungmetaller (Labrecque og Teodorescu, 2001). Pil har også med stor succes været brugt til oprensning af ethanolholdig benzin (>99% fjernet på mindre end en uge)(Corseuil og Moreno, 2001) og omdannelse af perchlorat til chlorid i spildevand, hvor perchloratkoncentrationer på 10-100 mg/l blev nedbragt til under 2 µg/l (Nzengung et al., 1999).

2.4.1 Baggrundskoncentrationer af tungmetaller i piletræer

Reimann et al. (2001) analyserede blade fra bl.a. piletræer indsamlet i 6 oplande spredt over et 1.500.000 km² stort område i Nordeuropa for 38 grundstoffer, heriblandt zink, kobber, nikkel og cadmium. Mange forskellige arter piletræer forekom i hele området; de fleste af dem små ca. 1 m høje buske. Pilene groede fortrinsvis på våde substrater. Gennemsnitskoncentrationer for 23 arter var: Zn: 125 mg/kg, Cu: 7,73 mg/kg, Ni: 1,1 mg/kg og Cd: 0,678 mg/kg. Det er værd at bemærke, at ud af 8 hovedplantegrupper fandtes de højeste koncentrationer af Cu, Ni og Cd og den næsthøjeste koncentration af Zn i pil. For Cd og Zn var indholdet væsentligt højere i bladene end i substratet (jorden).

2.4.2 Distribution af tungmetaller i piletræer

Nissen og Lepp (1997) målte baggrundskoncentrationer af kobber og zink i bark, blade, kviste og træ på 8 forskellige pilearter: *S. alba*, *S. caprea*, *S. cinerea*, *S. × forbyana*, *S. fragilis*, *S. purpurea*, *S. × sericans* og *S. viminalis*, der groede på den samme jord. Det blev fundet, at koncentrationerne varierede mellem plantedele og arter, uden at noget konsistent mønster aftegnede sig. Generelt faldt koncentrationer af Cu i rækkefølgen kviste>blade>træ>bark, og den gennemsnitlige koncentration i træet (7,11 mg/kg tørvægt) var næsten den samme som i jorden uden de store variationer mellem de enkelte plantedele. For Zn var rækkefølgen blade>bark>kviste>træ, men her var indholdet i træet for alle arter markant lavere (gennemsnit: 23,84 mg/kg tørvægt) end i resten af planten (gennemsnit: 146,17 mg/kg tørvægt) og sågar lavere end i jorden (gennemsnit: 36,87 mg/kg tørvægt). Sander og Ericsson (1998) undersøgte den lodrette distribution af forskellige næringsstoffer og metaller i *Salix viminalis* og fandt, at koncentrationer af Cu, Zn, Ni og Cd steg signifikant med højden. I 5 år gamle skud steg Ni med en faktor 6, Cu med en faktor 4, Zn med en faktor 2 og Cd med 20%. Det blev ligeledes fundet, at en lille ændring i prøvetagningssted kunne resultere i en 10% ændring af Ni-koncentrationen. Det blev på denne baggrund foreslået at knuse/blande hele skud fulgt af udtagning af underprøver for at opnå det mest repræsentative resultat.

2.4.3 Piletræer som akkumulatorer for tungmetaller

Mertens et al. (2001) undersøgte koncentrationer af Cd og Zn i bl.a. piletræer (*Salix fragilis* L.), der voksede på depoter for bundslam fra forurenede floder. På to prøvetagningssteder blev der målt Zn koncentrationer på hhv. 3-400 og 6-700 mg/kg i blade, mens koncentrationerne i jorden var hhv. 30-40 og 160-

170 mg/kg. Tilsvarende for Cd fandtes bladene at indeholde hhv. 3-3,5 mg/kg og 5-6 mg/kg ved jordkoncentrationer på ca. 1 og 2,5 mg/kg (værdier aflæst fra figur). Dette svarer til opkoncentreringsfaktorer på 4-10 for Zn og 2-3 for Cd. Eriksson og Ledin (1999) målte Cd-indhold på overjorden i plantager med og uden piletræer og fandt, at koncentrationen af udbytteligt Cd var signifikant lavere, hvor der groede piletræer. Total-Cd i jorden var derimod stort set ens. Riddel-Black et al. (1997) testede 20 forskellige kloner af pil på stærkt forurenede jord. Der blev opnået maksimale barkkoncentrationer på 26,5 mg Cu/kg, 469 mg Zn/kg, 33,8 mg Cd/kg og 5,4 mg Ni/kg. En enkelt gruppe opnåede højere indhold af Ni og Cu, men led under stærk misvækst. Til gengæld syntes høje indhold af Zn og Cd ikke at påvirke planternes trivsel. Undersøgelser beskrevet i Miljøstyrelsen (1999b) indikerer, at planterne optager mest tungmetal ved lav pH, hvilket skyldes metallernes større mobilitet under disse forhold. Det blev påvist, at pil (*Salix burjatica*) havde et vist potentiale for at akkumulere specielt Cd (op til 10 mg/kg), men også til en vis grad Zn (op til 1400 mg/kg). Derimod blev Cu og Ni ikke målt i koncentrationer højere end i jorden.

2.4.4 Sammenfatning

Sammenfattende kan det konkluderes, at pil er en velegnet energiafgrøde, der er let at dyrke og har gode vækstbetingelser under danske forhold. Pil er også velegnet til phytooprensning af visse stoffer, men arten opfylder ikke kriterierne for at være hyperakkumulator af nogen af metallerne Cu, Zn, Ni og Cd. Alligevel akkumulerer pil til en vis grad Zn og Cd, og p.g.a. den gode vækst kan der ligge et godt potentiale for phytoekstraktion af disse metaller. Til gengæld synes oprensningspotentialet for Cu og Ni mindre betydeligt. Det vides, at nogle kloner af pil optager enkelte tungmetaller bedre end andre, men de fleste arter synes ikke at variere meget fra gennemsnittet. Derimod er koncentrationer i den enkelte plante tilsyneladende meget variabel fra sted til sted for især Ni, mens Cd-koncentrationerne udviser den mindste variation.

3 Beskrivelse af testlokalitet og bundsediment

Den primære testlokalitet har i dette projekt været Kalvehave Havn på sydsjælland, hvor havvandets saltholdighed er ca. 10‰. Der er dog i undersøgelsen af forskellige saltholdigheders indflydelse på piletræer udtaget vand fra Gilleleje Havn på Nordsjælland, hvor saltholdigheden er ca. 20‰.

3.1 Kalvehave Havn

Kalvehave Havn er en middelstor lystbådehavn beliggende på det sydligste Sjælland ved farvandet Ulvsund, der adskiller Sjælland og Møn (Figur 3.1). I havnen er der i alt 383 bådpladser, og i 1999 var der 292 fastliggende både i havnen, heraf ca. 225 motor- og sejlbåde. Resten er mindre joller og en række fiskefartøjer, hvoraf kun tre benyttes af erhvervsfiskere. Der er desuden færgefart til øen Lindholm. Havnen besøges hvert år af 2500-3000 gæstesejlere (Dansk Sejlunion, 2000).



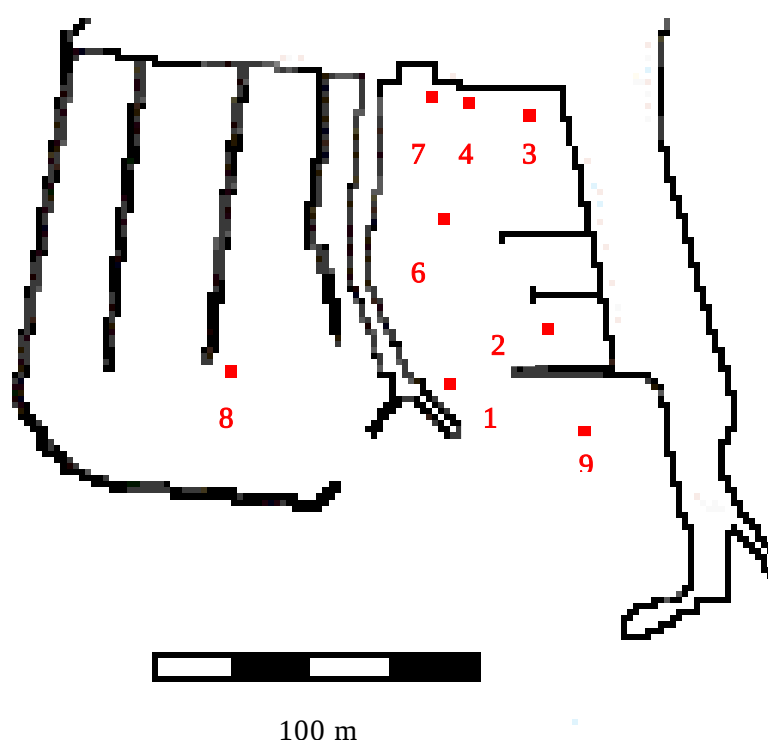
Figur 3.1. Udsnit af Danmarks kort (1:850.000) hvor placeringen af Kalvehave Havn er markeret med rødt (Udsnit af Kort- og Matrikelstyrelsens kortmaterialer er gengivet i henhold til tilladelse G18/1997).

Havnen er relativt gammel og blev sidst udbygget i starten af 70'erne. Den er opdelt i to bassiner, der udgør en nyere lystbådehavn mod vest ("den nye havn") og et ældre bassin mod øst med lystbåde og fiskefartøjer ("den gamle havn"). En skitse af Kalvehave Havn ses på Figur 3.2. Den gamle havn blev senest oprenset i 1999 p.g.a. tilsanding, hvor 1800 m³ sediment blev opsuget og klappet. Det ønskes tilsvarende at oprense 5000 m³ i den nye havn for at opretholde en vanddybde på 1,5-2,5 meter. Før oprensning forefindes der på bunden af det vestlige bassin et sedimentlag på 20-50 cm tykkelse med et indhold af organisk stof på mellem 5 og 15% (Dansk Sejlunion, 2000).

Der findes ingen spildevandstilledning til havnebassinerne, og generelt er der en meget lille påvirkning fra det omgivende landområde (Dansk Sejlunion, 2000).

3.2 Prøvetagningslokaliteter

I og omkring Kalvehave Havn blev der d. 19 og 20. juni 2001 udtaget prøver af bundsedimentet fra 9 forskellige lokaliteter – primært i den gamle havn. Der blev anvendt en kajakbundhenter, som kan optage en søjle af bundsedimentet. Alle bundprøver blev taget fra overfladen af sedimentlaget og ned i det underliggende sandlag. Prøvekolonnerne var 30-40 cm lange og blev for hovedpartens vedkommende opdelt i en øvre del, en mellemdel og en nedre del. Figur 3.2 viser Kalvehave Havn, idet den gamle del ses til højre og den nye del til venstre. D. 20. juni hentede 2 dykkere v.h.a. en slamsuger ca. 6 m³ bundsediment fra områderne omkring punkt 2 og punkt 7. Dette sediment blev anvendt i phytoekstraktionsforsøgene på DTU.



Figur 3.2. Skitse af Kalvehave Havn med indtegnede prøvetagningslokaliteter. Bemærk at station 5, der ligger ca. 300 m sydvest for havnen, af praktiske grunde ikke er medtaget på figuren.

3.3 Saltholdighed og ledningsevne

Saltholdigheden (saliniteten) defineres som mængden af uorganisk materiale opløst i havvandet og udtrykkes ofte i gram pr. kilogram havvand (% S). Indholdet af Cl⁻ er bestemt ved titrering med AgNO₃ i en automatisk titrator (TIM 900). Indhold af de vigtigste ioner i almindeligt havvand (35‰ S) ses i tabel 3.1.

Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Br ⁻
19,34 g	2,70 g	0,14 g	0,07 g
Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺
10,75 g	1,29 g	0,42 g	0,39 g

Tabel 3.1. Indhold af de vigtigste ioner i havvand med 35 ‰ S (Nørrevang og Meyer, 1968).

Det har været kendt i mange år, at sammensætningen af opløste salte i hav- og brakvand er meget ensartet (Ødum og Christensen, 1936), og de enkelte specier vil således udgøre en ret konstant del ved forskellige saliniteter. Dog har relativt ferske indhave som f.eks. Østersøen et højere kalciumindhold end normalt p.g.a. tilstrømningen af flodvand. Med dette in mente kan saliniteten i en given vandprøve estimeres udfra chloridindholdet, idet forholdet mellem chloridindholdene anses som repræsentative for fortyndingen. Resultaterne ses i tabel 3.2. Der blev målt på vandprøver udtaget fra st. 1,2,3 og 4 i selve havnen og st. 5, der er placeret ca. 300 meter sydvest for havnen (jf. figur 3.2). Der blev udført 3 titreringer på hver prøve, og de angivne værdier i tabel 3.2 repræsenterer et gennemsnit af disse. Der blev endvidere målt ledningsevne (konduktivitet) på prøverne v.h.a. en WTW LF 539 elektrode.

Placering (st. nr.)	Saltholdighed (‰ S)	Ledningsevne (mS/cm)
1	8,4	17,3
2	10,0	17,1
3	8,9	17,4
4	10,3	17,3
5	9,3	16,6

Tabel 3.2. Saltholdighed og ledningsevne for havvand i og ved Kalvehave Havn.

Ledningsevnen kan tages som et mål for den totale ionstyrke i havvandet (Appelo & Postma, 1993). At ledningsevnen er mere konstant end den beregnede saltholdighed indikerer, at saliniteten varierer mindre, end de beregnede værdier lader formode. Forskellene kan skyldes måleusikkerhed eller at sammensætningen af uorganiske specier varierer en smule fra sted til sted. Alt i alt er en saltholdighed på 9-10 ‰ S et godt estimat for vandet i Kalvehave Havn udfra de foreliggende målinger.

3.4 Karakterisering af havnesediment

3.4.1 Sedimentationsforsøg

Ved oprensning af havne, der indebærer fjernelse af større mængder sediment, kan det ikke undgås, at en del havvand kommer med op. Det er derfor ønskværdigt at reducere sedimentmængden af hensyn til den videre behandling. En mulighed er at bundfælde sedimentet, hvorved en del vand kan fjernes. Såfremt dette vand ikke er forurenset i væsentlig grad, hvilket litteraturgennemgangen i afsnit 2.2 lader formode, kan der muligvis erhverves udledningstilladelse, hvorefter vandet kan bortskaffes ved tilbagepumpning. I givet fald kan sedimentationen med fordel foretages i umiddelbar nærhed af havnebassinet.

Sedimentationshastigheden afhænger dels af cloggingegenskaberne, dvs. partiklernes tendens til at danne aggregater (flokkulere). I havvand med en forholdsvis høj ionstyrke foregår flokkuleringen relativt hurtigt (jf. afsnit 2.2), men vælger man f.eks. at vaske sedimentet med ferskvand for at nedbringe saltholdigheden, kan der blive problemer med bundfældelsen. Som regel er partikler, der én gang er flokkulerede, dog ikke videre tilbøjelige til at skille ad. Faldhastigheden for de flokkulerede partikler i havvandet kan beskrives ved Stokes formel:

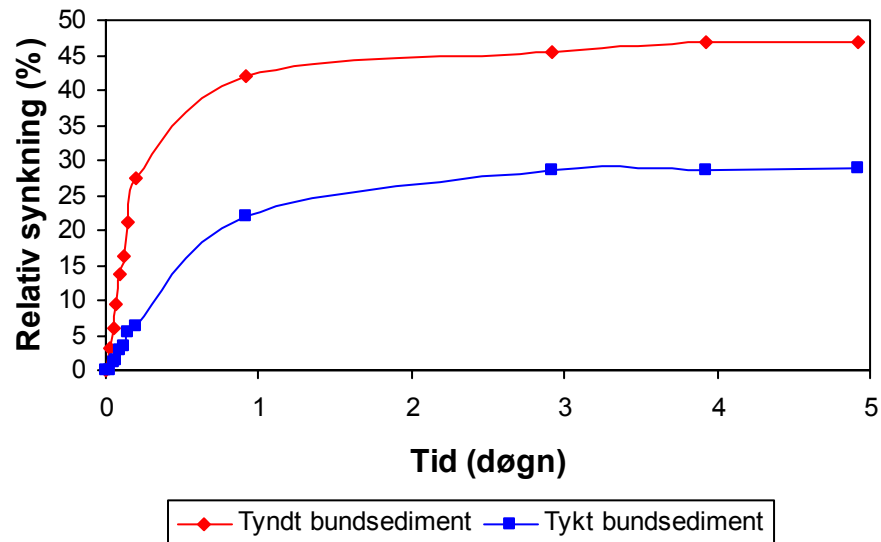
$$V = (2/9) \cdot g \cdot r^2 \cdot (\Delta_s - \Delta_v) / \eta$$

Hvor:

V er faldhastigheden af partiklen (cm/s)
 g er tyngdeaccelerationen ($9,82 \text{ m/s}^2$)
 Δ_s er densiteten af partiklen (g/cm^3)
 Δ_v er densiteten af væsken (g/cm^3)
 η er viskositeten af væsken (poise)
 r er radius af partiklen (cm)

Det fremgår heraf, at faldhastigheden stiger med densiteten af partiklen (densiteten af vandet er konstant) samt med kvadratet på den effektive radius (i formlen tilnærmes partikelformen med en kugle) og aftager med viskositeten, der er et mål for tyktflydenheden af væsken. Lette organiske partikler med stor radius i forhold til vægten vil således bundfældes langsommere end massive sand-, silt- og lerpartikler.

I forsøget blev to forskellige typer bundsediment (en ”tyk” udtaget nær bunden af tanken og en ”tynd” udtaget længere oppe i vandfasen) sedimenteret i 1 l cylinderglas. Prøven blev omrystet grundigt for at opnå optimal opblanding, hvorefter højden af den klare væskefase i forhold til sedimentfasen blev målt over tid. Resultaterne ses i figur 3.3.



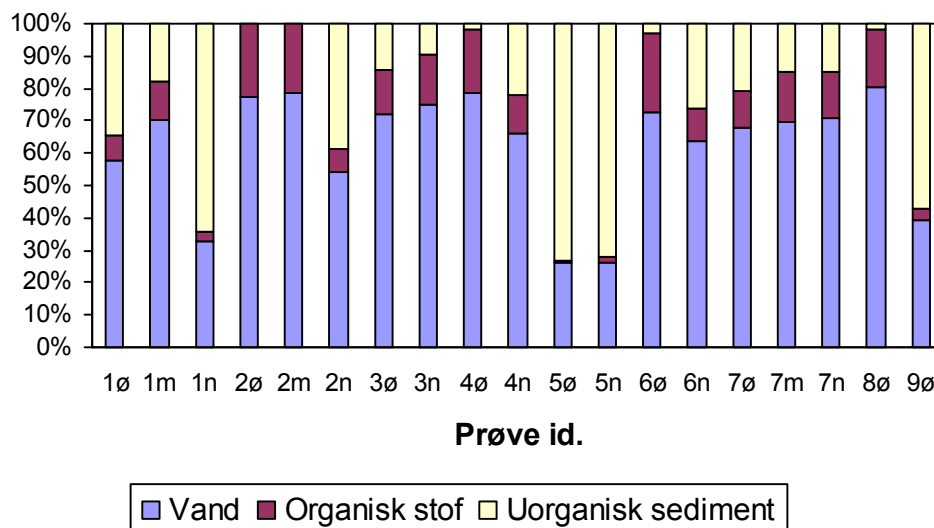
Figur 3.3. Sedimentationshastighed for havnesediment.

Det er ikke overraskende, at synkningen er størst for det ”tynde” sediment. Ud fra Stokes formel kunne man desuden forvente, at sedimentationen ville foregå hurtigst for det ”tynde” sediment (p.g.a. forskellen i viskositet). Dette er også tilfældet, men forskellen er ikke stor. I begge forsøg ses en stagnation efter ca. 3 døgn. Allerede efter 1 døgn er 90% synkning opnået for det ”tynde” sediment, mens det ”tykke” sediment er sunket 76%. På denne baggrund kan det næppe betale sig at lade oppumpet sediment bundfælde i mere end ca. 1 døgn.

Der blev desuden foretaget forsøg, hvor sedimentet blev bundfældet under et tryk på op til 3 bar. Der var en svag stigning i bundfældeshastigheden (data ikke vist), men effekten er for lille til, at det kan betale sig at anvende metoden i praksis.

3.4.2 Vandindhold og glødetab

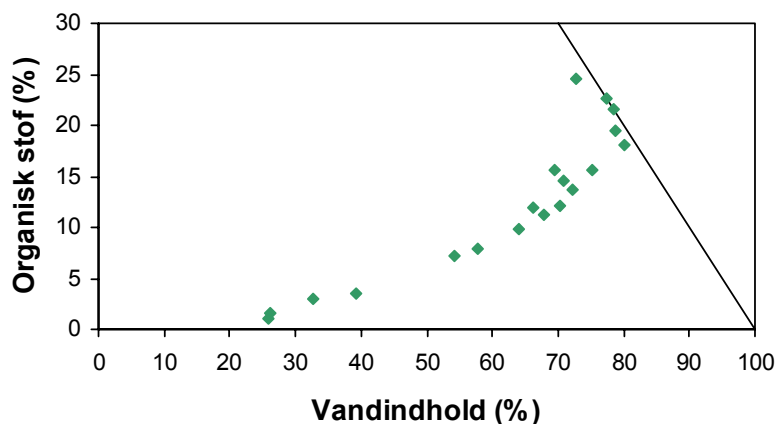
Vandindhold og indhold af organisk stof (estimeret som glødetabet, der dog også omfatter krystalvand) blev målt på sedimentfasen fra alle 9 prøvetagningslokaliteter. Vandindholdet blev bestemt som massetab efter 20 timers tørring ved 105°C, hvorefter prøverne blev glødet ved 550°C i 2½ time. Gløderesten udgør herefter det ikke-organiske sediment. Resultaterne ses på figur 3.4.



Figur 3.4. Procentvis indhold af vand, organisk stof og uorganisk sediment. Indeks ø, m og n refererer til hhv. øvre, midterste og nedre del af sedimentfasen.

Det ses, at vandindholdet stiger med indholdet af organisk stof, hvilket givetvis skyldes den løsere pakning af de lette aggregater. Det bør dog påpeges, at prøvetagningsproceduren kan have bevirket en mindre afvanding af prøverne inden måling. Sammenhængen mellem vandindhold og organisk stof er illustreret på figur 3.5. Der er en tilnærmelsesvis lineær sammenhæng op til et organisk stof indhold på ca. 10%. Herefter afbøjer kurven asymptotisk.

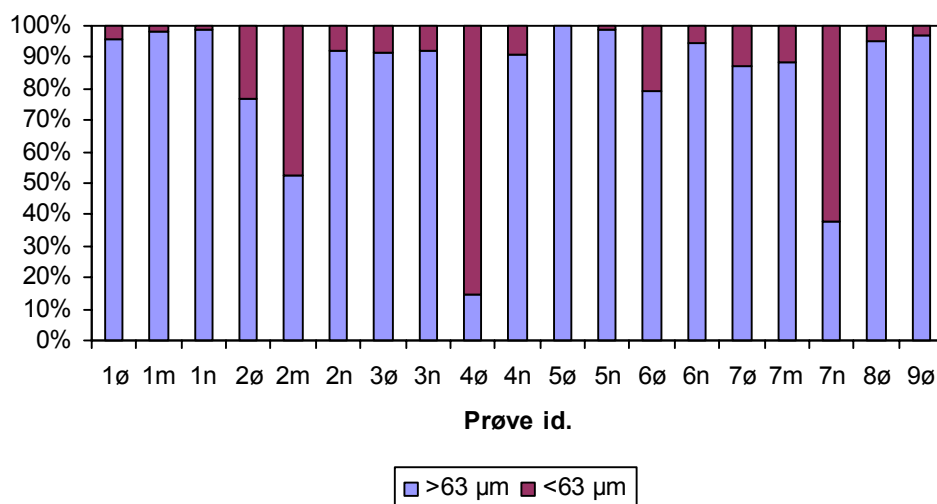
Generelt er indholdet af organisk stof højest øverst i sedimentlaget. Det kan tænkes, at uorganiske partikler med højere densitet vil have en tendens til at synke ned i sedimentfasen efter aflejring. Udenfor selve havnen (prøve 5 og 9) er indholdet af organisk stof som forventet langt lavere, sandsynligvis fortrinsvis p.g.a. strømmen, der her er kraftig nok til at holde de organiske partikler suspenderede. Den gode opblanding giver tillige en større ilttilførsel til vandet, hvilket fremmer den mikrobielle nedbrydning af organisk stof.



Figur 3.5. Organisk stof som funktion af vandindholdet.

3.4.3 Kornstørrelsesfordeling

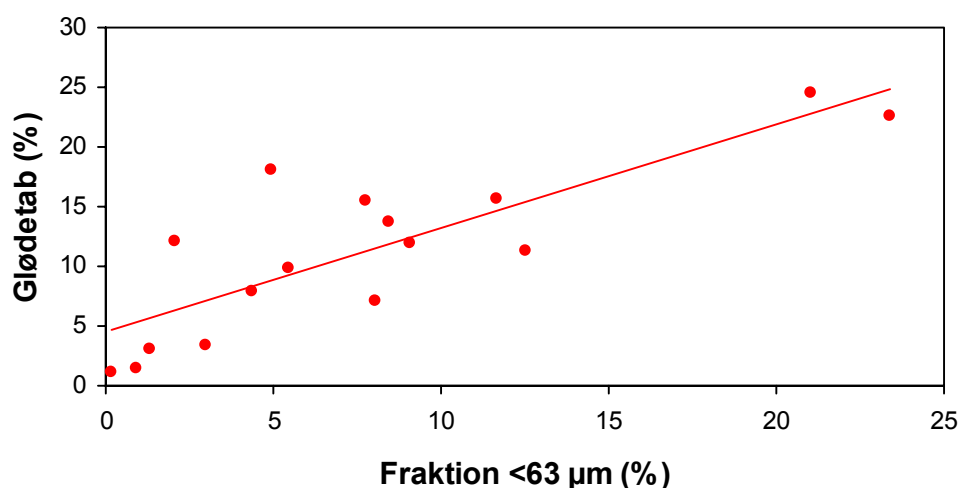
Efter fjernelse af vandet ved tørring blev en delprøve opdelt i fraktionerne $>63 \mu\text{m}$ (sand) og $<63 \mu\text{m}$ (ler og silt). Det organiske materiale blev fjernet ved glødning ved 550°C (kan også fjerne krystalvand), så fordelingen repræsenterer udelukkende uorganisk sediment. Resultaterne ses på figur 3.6.



Figur 3.6. Fraktionering af uorganisk materiale i sand- versus ler- og siltfraktion. Indeks ø, m og n refererer til øvre, midterste og nederste del af sedimentkernen.

Der er en tendens til, at det meste finkornede materiale aflejres øverst, hvilket skyldes, at det groveste materiale bundfældes først. De laveste indhold af ler og silt ses på åbent hav (st. 5), hvor over 99% af det uorganiske sediment tilhører sandfraktionen. Der er ret store variationer i selve havnen, hvilket nok må tilskrives forskellige strømningsmønstre fra station til station. Som hovedregel udgør ler- og siltfraktionen dog ikke over 10-20%.

Glødetab omfatter som nævnt ikke kun organisk stof, men også bundet vand i f.eks. lerminerale. De to parametre er plottet mod hinanden på figur 3.7.

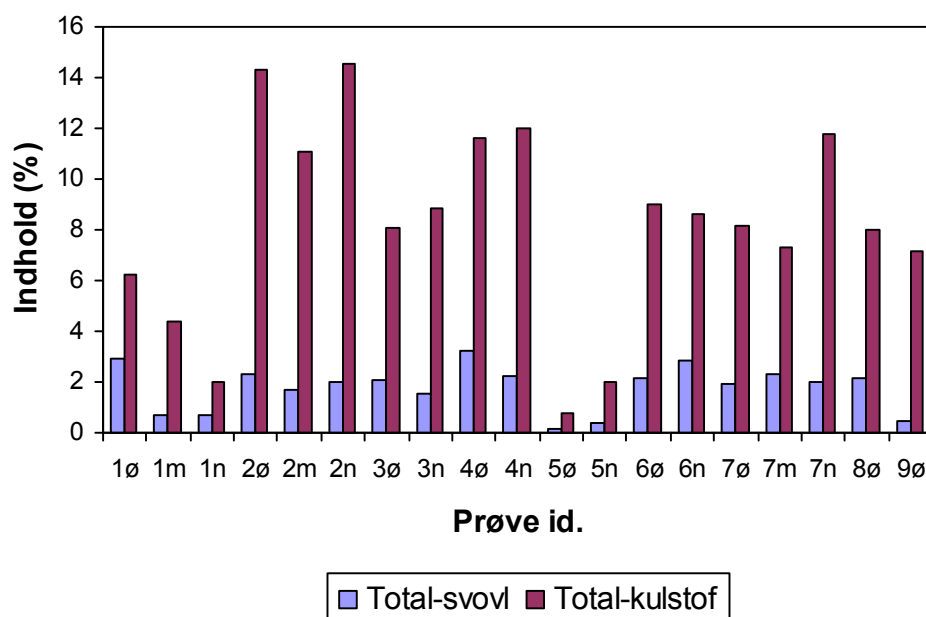


Figur 3.7. Glødetab som funktion af ler- og siltfraktion i bundsedimentet. Den lineære korrelationskoefficient (R^2) er 0,69.

Der ses som forventet en klar positiv korrelation med en lineær korrelationskoefficient på 0,69.

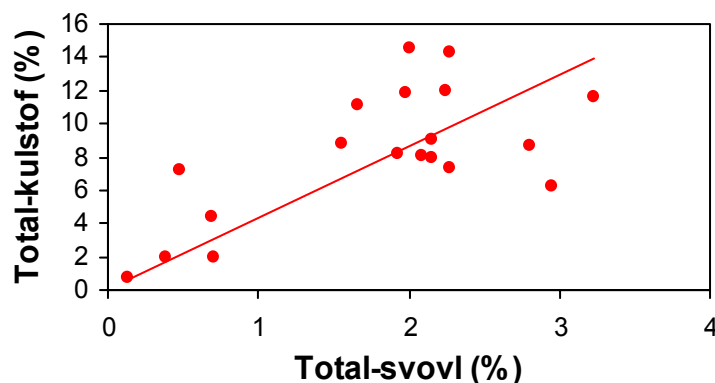
3.4.4 Indhold af svovl og kulstof

Efter tørring blev der for hver prøve udtaget en delprøve på 0,5 g, der blev analyseret for total-svovl og –kulstof på en LECO Analyzer (CS-225). Resultaterne ses på figur 3.8.



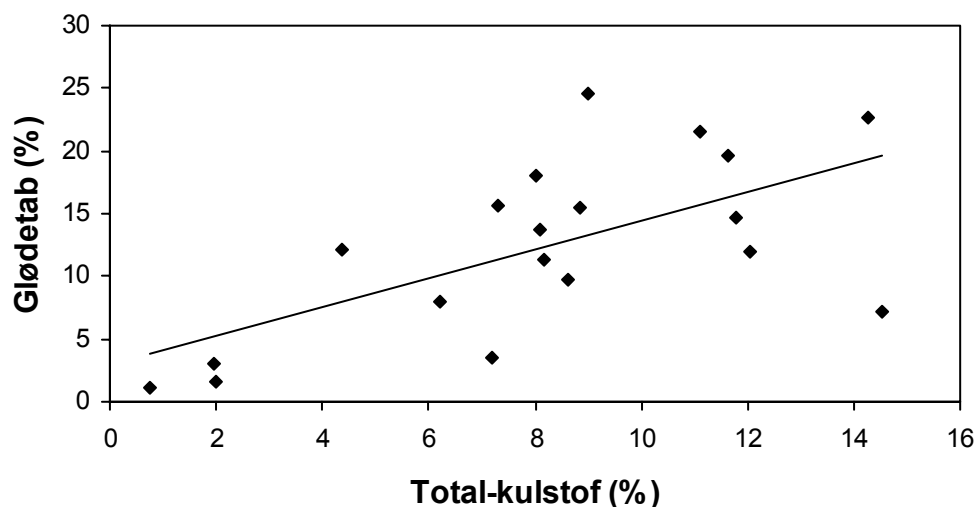
Figur 3.8. Indhold af total-svovl og total-kulstof i bundsedimentet.

Indholdet af total-kulstof varierer mellem 2 og 15% i selve havnebassinet. Længere til havs (st. 5) er indholdet betydeligt lavere, hvilket sammenfattende følger tendensen for glødetab (jf. figur 3.4). Indholdet af total-svovl varierer mellem 0,13 og 3,22 %. Det naturlige indhold af svovl i havvand er under 1‰, og de relativt høje indhold af svovl tyder således i alle tilfælde på anaerobe forhold med sulfatreduktion, hvilket bevirker akkumulering af svovlforbindelser i bundsedimentet. Da sulfatreduktion giver mindre energi end reduktion af jern- og manganoxider (se f.eks. Appelo og Postma, 1993), er disse stærke adsorbenter sandsynligvis ikke tilstede i bundsedimentet. Eftersom et højt indhold af organisk kulstof desuden er ensbetydende med et stort indhold af tilgængelige elektrondonorer og tillige en dårlig opblanding, der begrænser ilttilførslen, kan der forventes en korrelation mellem indhold af total-svovl og total-kulstof. Disse parametre er plottet mod hinanden på figur 3.9. Selvom korrelationen umiddelbart er dårlig (lineær korrelationskoefficient 0,33), er tendensen tydelig.



Figur 3.9. Total-kulstof som funktion af total-svovl i bundsedimentet. Den lineære korrelationskoefficient er 0,33.

Selvom bundet vand i f.eks. lerminerale indgår i glødetab, forventes der, så længe den uorganisk fraktion er relativt lille, en korrelation mellem organisk kulstof og glødetab. Imidlertid blev prøvematerialet ikke decarboniseret inden analyse, så det målte kulstofindhold er total-kulstof.

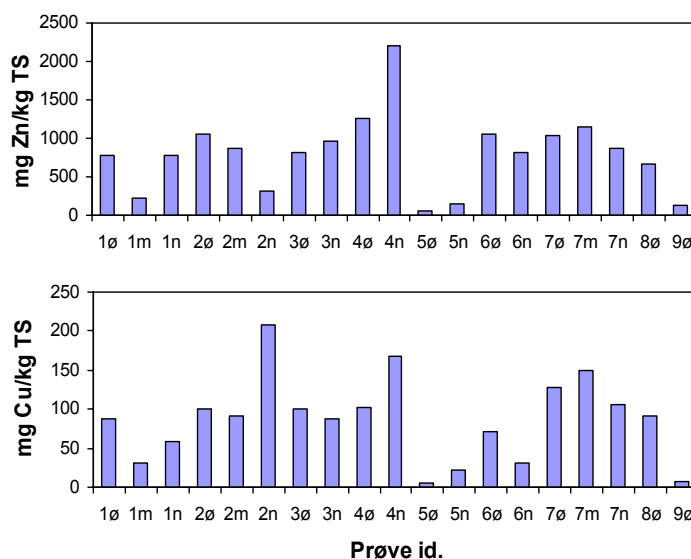


Figur 3.10. Glødetab plottet som funktion af total-kulstof for bundsedimentet. Den lineære korrelationskoefficient er 0,40.

De to parametre er plottet mod hinanden på figur 3.10. Den lineære korrelation er ret svag ($R^2=0,40$), men tendensen er tydelig. Det er formodentlig varierende indhold af kalk og ler i prøverne, der er årsag til de relativt store udsving.

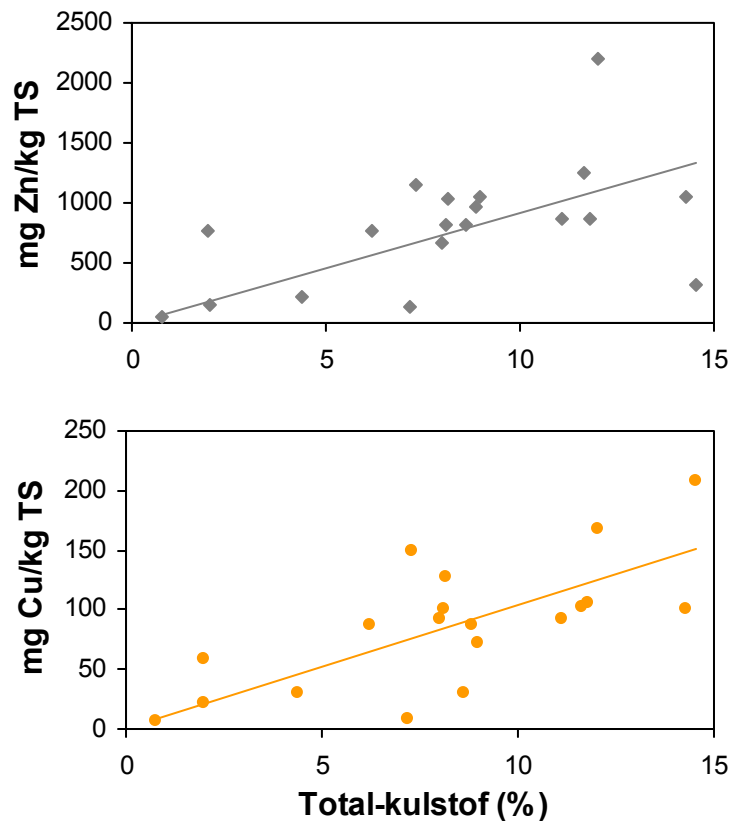
3.4.5 Indhold af tungmetaller

Kobber og zink i sedimentprøverne blev bestemt efter metoden i Dansk Standard (DS-259) for syreopløselige metaller, hvor prøven ekstraheres ved kogning ved 200 kPa og 120°C i 7 M HNO_3 i 30 minutter. Efter filtrering bestemmes metalindholdet ved atomabsorptionsspektrometri (AAS). Resultaterne ses på figur 3.11.



Figur 3.11. Indhold af kobber og zink i bundsedimentet.

Ud fra gennemgangen i afsnit 2.2 kan det på baggrund af de manglende jern- og manganoxider samt det generelt lave indhold af finkornet sediment forventes, at hovedparten af tungmetallerne er bundet til den organiske fase. På figur 3.12 er koncentrationerne af Cu og Zn plottet mod indholdet af organisk kulstof.



Figur 3.12. Zink- og kobberindhold i bundsediment som funktion af total-kulstof. Lineære korrelationskoefficienter er 0,22 for zink og 0,49 for kobber.

På trods af stor spredning er tendensen tydelig, specielt for Cu ($R^2=0,49$), hvilket passer med forventningen om, at Cu binder sig specielt stærkt til sedimentets organiske fraktion (jf. afsnit 2.2.4).

Miljøstyrelsen lavede i 1992 udkast til grænseværdier for klaptilladelse på 34 mg Cu/kg TS og 207 mg Zn/kg TS. Det fremgår, at alle prøver udtaget inde i havnen (på nær prøve 1m for Cu) ligger over disse niveauer, og havnesedimentet kan derfor være potentielt skadeligt for havmiljøet. Specielt st. 4 er forurenet med Cu og Zn. Dette kan skyldes, at det er her, bådene bliver sat i vandet efter maling. Desuden ligger dieseltanken her, så de fleste både kommer den vej forbi og ligger i et stykke tid.

Der blev desuden målt Cu og Zn på vandfasen (grafitovns AAS efter tilsætning af HNO_3 og filtrering) efter sedimentering fra st. 1-5, men kun på st. 2 (0,02 mg Cu/l og 1,82 mg Zn/l) og på st. 5 (0,05 mg Zn/l) målt der koncentrationer over detektionsgrænsen (Cu: 0,34 $\mu\text{g/l}$; Zn: 0,018 mg/l).

4 Forsøg og resultater

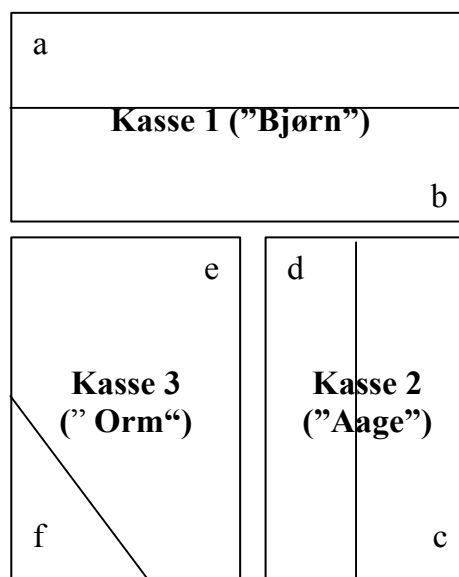
4.1 Forsøgsopsætning

I phytoekstraktionsforsøgene blev anvendt 3 forskellige pilekloner: "Orm" ($\times$ *Salix viminalis*), "Aage" ($\times$ *Salix schwerinii*) og "Bjørn" (*Salix schwerinii* $\times$ *Salix viminalis*), som alle er typer af energipil. *Salix viminalis* vokser meget hurtigt (op til 4 meter pr. år) og befinder sig godt i alle normalt forekommende typer af jord fra sandet til leret og fra sur til basisk, men kræver fugtig eller våd jord, og den trives dårligt i skygge. Den kan klare megen vind og luftforurening, men trives ikke så godt i marine områder (PFAF, 2001), formentlig pga. begrænset salttolerance. *Salix schwerinii* kan også vokse i de fleste jordtyper, men trives mindre godt i basisk jord. Den trives også dårligt i skygge og kræver meget vand for at have optimale vækstbetingelser. Den ligner meget *Salix viminalis*, men ser ikke ud til at have de samme problemer med at vokse i marine omgivelser (PFAF, 2001).

I forbindelse med en vurdering af de dyrkningsmæssige forhold for pileklonerne, har DTU i sommeren 2000 tilplantet 3 kasser med 3 forskellige pilekloner. Da det blev aktuelt at undersøge hvilken slam- og slatvandsbelastning pil kunne tåle blev de 3 kasser anvendt direkte. Pilens noget forskellige tilstand ved forsøgets start gør det vanskeligt at kvantificere metaloptagelse men forsøget giver et første grundlag for en vurdering af det potentiale der ligger i at anvende pil til rensning af havneslam.

Til forsøget er der opstillet tre kasser af en længde på ca. 240 cm og en bredde på ca. 125 cm (3 m²), som i bunden er forsynet med udtag til infiltrationsvand. De blev fyldt op med stabilgrus til en højde på ca. 30 cm og tilplantet med de tre kloner af pil. I kasse 1 står klonen "Bjørn" med 12 store stiklinger i "a" (se figur 4.1) og 7 små nedlagte (op til 1 m lange grene der lægges på langs i en rille ca. 10 cm under overfladen og skyder herfra) i "b". Kasse 2 er tilplantet med klonen "Aage" med 14 små til halvstore stiklinger i "c" og 9 store stiklinger i "d". Kasse 3 er tilplantet med klonen "Orm" og har 6 små nedlagte i "e" og 6 store stiklinger i "f". Kasse 2 og 3 har stået i fuldt lys hele tiden, mens kasse 1 har stået i halvskygge. Piletræerne blev plantet i sommeren 2000.

Figur 4.1. Skematisk oversigt over forsøgskasser opdelt i underområder.



4.2 Startbetingelser

Ved forsøgets start havde piletræerne nået en højde på ca. 105 cm (kasse 1), 165 cm (kasse 2) og 95 cm (kasse 3). Sedimentet, der blev anvendt i forsøget, var som nævnt i forrige kapitel udtaget på st. 2 og 7 i Kalvehave Havn. Sedimentet blev inden forsøgsstart blandet i opbevaringstanke og analyseret for kobber, zink, nikkel, cadmium, litium, tørstof, glødetab, total-kulstof, carbonat-kulstof, kvælstof, fosfor, TBT, DBT, MBT og PAH (polycykliske aromatiske hydrocarboner, beskrives separat i afsnit 4.9). Den ovenstående vandfase blev analyseret for kobber, zink, nikkel, cadmium, salinitet og PAH. Vandfasen blev desuden søgt analyseret for TBT, DBT og MBT, men dette måtte opgives p.g.a. udfældninger i prøverne. Resultaterne ses i tabel 4.1. I nogle tilfælde er der analyseret på mere end en sedimentprøve. Her angives resultatet som et interval.

Parameter	Sediment	Vandfase
Kobber	140-157 mg/kg TS	8,9 µg/l
Zink	358-526 mg/kg TS	3,04 mg/l
Nikkel	40,5-43,2 mg/kg TS	0,9 µg/l
Cadmium	2,7-2,9 mg/kg TS	0,05 µg/l
Litium	25 mg/kg TS	-
Salinitet	-	9,6-11,3‰ S
Tørstof	18,4%	-
Glødetab	17,8-21,7%	-
Total-C	6,2%	-
Carbonat-C	2,2%	-
Total-N ^a	9400 mg/kg TS	-
Total-P	1142 mg/kg TS	-
TBT	654,5 µg TBT-Sn/kg TS	Udfældning ^b
DBT	206,5 µg DBT-Sn/kg TS	Udfældning ^b
MBT	129,3 µg MBT-Sn/kg TS	Udfældning ^b

^a Organisk N + ammonium

^b Kunne ikke måles, da der var hvide udfældninger i prøven og ekstraktionsmidlet blev geleagtigt.

Tabel 4.1. Kemisk karakteristisk af sedimentet anvendt i forsøgskasserne.

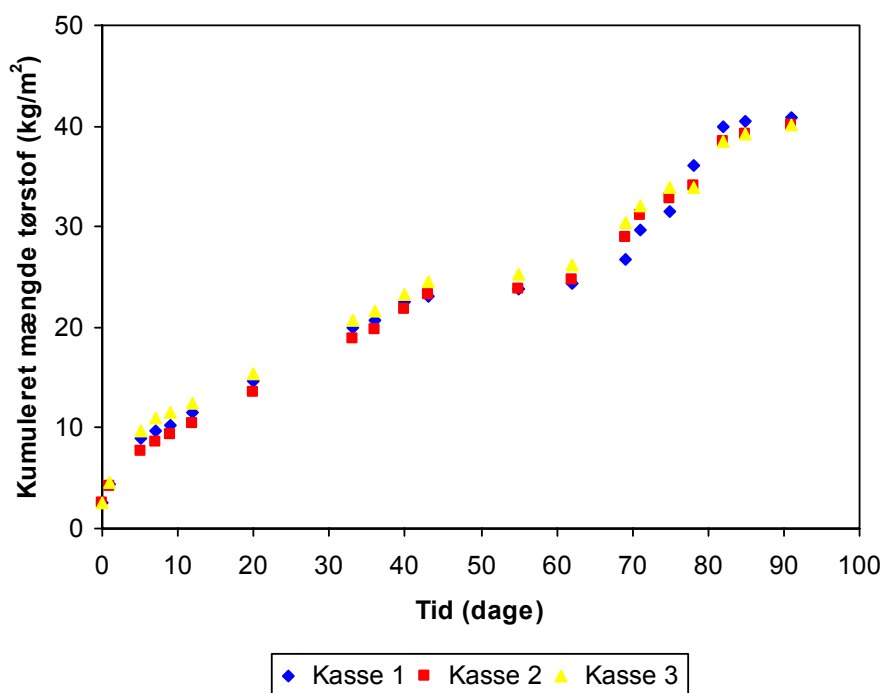
4.2.1 Analysemetoder

Metallerne i sedimentet blev analyseret på flamme AAS efter DS-259 eller en modifikation heraf (ekstraktion i mikrobølgeovn). TBT, DBT og MBT analyseres efter metoden beskrevet af Jacobsen et al. (1997). Metaller i vandfasen er som hovedregel målt direkte på grafitovn efter tilsætning af HNO₃ og filtrering, men i enkelte tilfælde er der for større nøjagtighed foretaget opkoncentrering ved ekstraktion med 1,1,1-trichlorethan efter pH-stabilisering med HCO₃⁻ og kompleksering med APDC. PAH i sedimentprøver blev analyseret ved tilsætning af deuterium-mærkede standarder og Soxhlet ekstraktion med tilbagesval i 24 timer til toluen. Herefter oprenses prøverne på silica og aluminiumssøjler. Vandprøver tilsættes deuterium-mærkede standarder og ekstraheres direkte med dichlormethan, hvorefter der indampes. De således fremstillede prøver kvantificeres på GC-MS i SIM mode.

4.3 Tilført sedimentmængde

Ved forsøgsstart (d. 20.06 2001) blev der doseret 140 l sediment på hver kasse, og frem til sidste dosering d. 19.09 2001 (dag 91) blev der udbragt 2355-2420 l sediment taget fra den øvre del af opbevaringstanken med et gennemsnitligt tørstofindhold (målt ved hver dosering) på 5%. Den samlede mængde udbragt tørstof var: kasse 1: 122,7 kg; kasse 2: 120,1 kg; kasse 3:

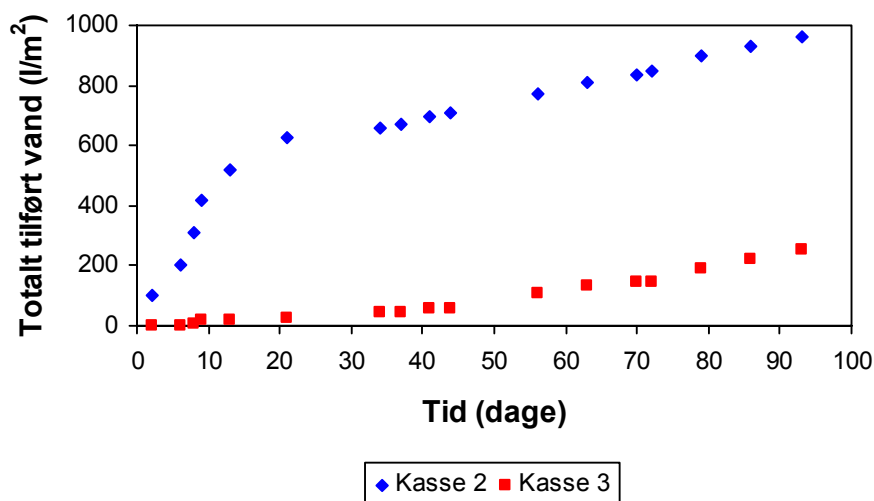
120,1 kg. På figur 4.2 ses mængden af doseret sediment-tørstof beregnet kumulativt for hele forsøgsperioden.



Figur 4.2. Kumuleret mængde sediment-tørstof udbragt på forsøgskasserne.

4.4 Vanding

Kasse 1 blev gennemvandet (indtil sedimentet ikke kunne modtage mere vand) på 14 forskellige dage i løbet af forsøgsperioden (91 dage), idet intervallerne mellem vanding var bestemt af den naturlige nedbør. Kasse 2 blev tilført i alt ca. 2900 l vand i løbet af forsøgsperioden, mens kasse 3 kun modtog den naturlige nedbør, der svarede til ca. 770 l vand i løbet af forsøgsperioden. Tilført vand versus tid er plottet kumulativt for kasse 2 og 3 på figur 4.3. Det skal bemærkes, at mængden af vand på kasse 2 for de første 6 vandinger er estimeret ud fra et kvarters vanding, idet der antages et vandflow på 20 l pr. minut.



Figur 4.3. Totalt tilført vand versus tid for kasse 2 og kasse 3.

4.5 Optag af TBT og nedbrydningsprodukter i piletrær

Der blev d. 23.07 2001 høstet en hel pil, inklusiv rod fra kasse 3 (der kun modtog naturligt regnvand i forsøgsperioden, hvorfor udvaskningen fra denne kasse er mindst). Både pilekviste og rødder blev analyseret for TBT, DBT og MBT. I ingen af prøverne fandtes spor af TBT eller nedbrydningsprodukter, og der er derfor på det foreliggende grundlag ingen indikationer af, at pil har noget phytoekstraktionspotentiale for TBT, DBT eller MBT. Resultaterne er i tabel 4.2 angivet som under detektionsgrænsen.

Parameter	Pilekviste	Pilerødder
TBT ($\mu\text{g TBT-Sn/kg TS}$)	<0,5	<2
DBT ($\mu\text{g DBT-Sn/kg TS}$)	<1,0	<2
MBT ($\mu\text{g MBT-Sn/kg TS}$)	<1,0	<5

Tabel 4.2. Maksimale koncentrationer af TBT og nedbrydningsprodukter i rødder og kviste på en pil høstet fra kasse 3.

4.6 Optag af tungmetallerne Cu, Zn, Ni og Cd i piletrær

Målte koncentrationer af tungmetallerne Cu, Zn, Ni og Cd i kviste høstet af piletræerne til forskellige tidspunkter fra dag 0 (20.06 2001) til dag 69 (28.08 2001) ses på figur 4.4. Målingerne er udført som beskrevet i afsnit 4.2.1.

4.6.1 Kobber

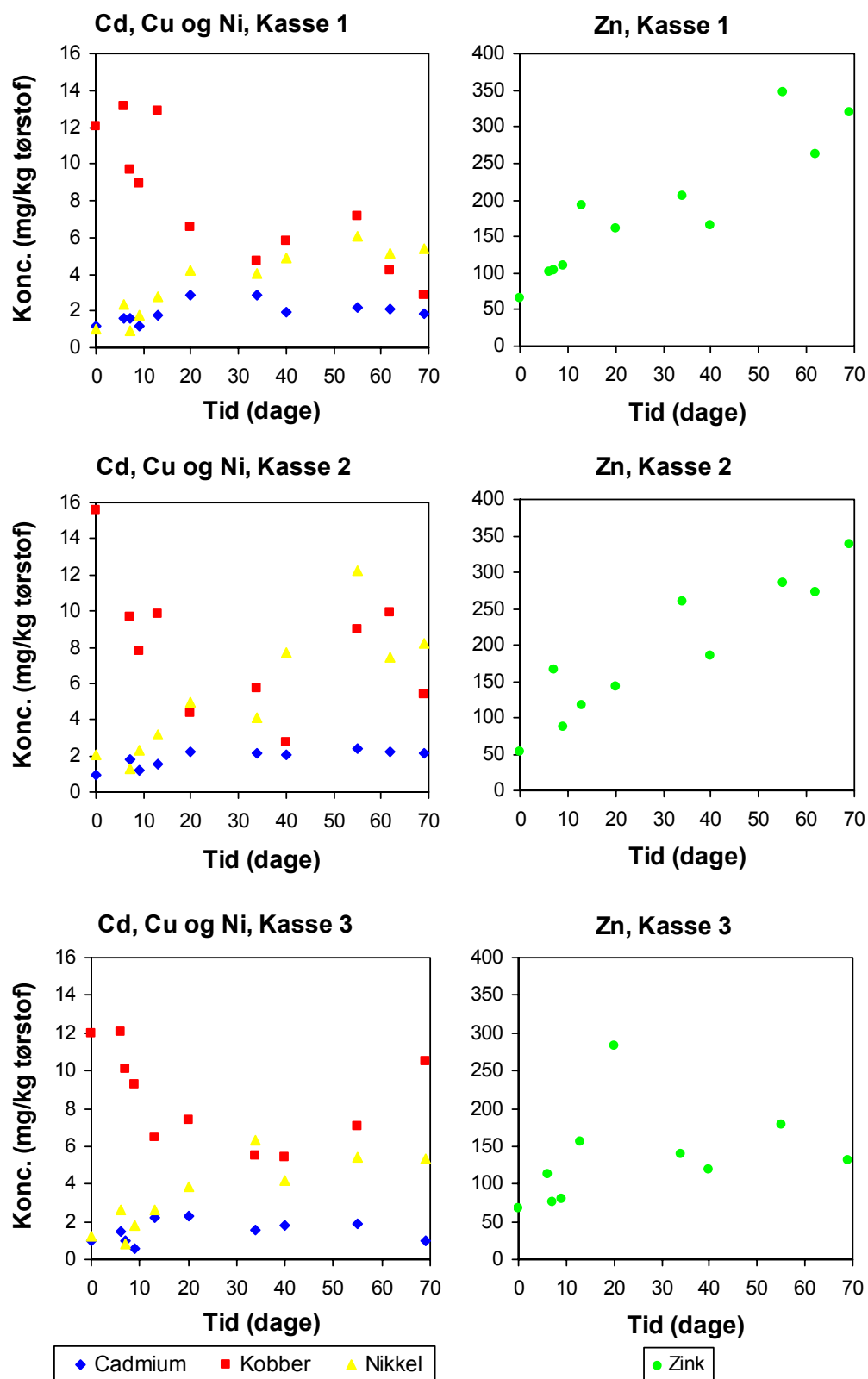
Der blev bestemt en baggrundskoncentration af Cu i pilekviste med blade fra de 3 kloner på 12-16 mg/kg TS, hvilket er relativt højt (jf. afsnit 2.4.1). Denne koncentration udviser tendens til at falde midt i forsøgsperioden og herefter stige igen. Det er muligt, at tilførsel af vand kombineret med saltpåvirkningen har trukket kobber ud ved kompleksering med f.eks. Cl^- . Det kan i tilfældet kasse 3 diskuteres, om ikke variationerne er et udtryk for en naturlig spredning. Der blev ved en enkelt lejlighed (23.07) simultant målt Cu-indhold på rødder og kviste for en pil fra kasse 3, og her var den gennemsnitlige koncentration i rødderne væsentligt højere (4,8 mg/kg TS) end i kvist/blade (2,6 mg/kg TS). Tidligere undersøgelser peger i retning af, at der i øvrige plantedele (bark og træ) vil forekomme endnu lavere Cu-koncentrationer (jf. afsnit 2.4.2). Med en Cu-koncentration på 140-157 mg/kg TS i sedimentet er der ingen tvivl om, at ingen af de 3 pilekloner er egnede til at opkoncentrere Cu. Ved naturlig vækst for pilene vil der imidlertid alligevel fjernes Cu fra sedimentet, efterhånden som biomassen udbygges.

4.6.2 Cadmium

Baggrundskoncentrationen af Cd i pilekviste/blade ligger for alle 3 kloner omkring 1 mg/kg TS, hvilket er en smule højere end det normale for pileblade (jf. afsnit 2.4.1). Efter omkring 20 dage er denne koncentration fordoblet, mens der mod slutningen af forsøget ses mindre fald for kasse 1 og kasse 3. Kun kasse 2, der trives bedst, bibeholder Cd-koncentrationen i over 2 måneder. Det er interessant at bemærke den gode konsistens i de målte koncentrationer, der er i overensstemmelse med konklusionerne i Sander og Ericsson (1998), som er beskrevet i afsnit 2.4.2.

Koncentrationsstigningen er på omkring en faktor 2 i alle 3 pilekloner, men det må her bemærkes, at koncentrationen i sedimentet kun er en smule højere

end i pilekvistene (jf. tabel 4.1). Der er på denne baggrund umiddelbart et godt phytoekstraktionspotentiale for Cd.



Figur 4.4. Koncentrationer af tungmetallerne cadmium, kobber, nikkel og zink i pilekviste (inklusive blade) fra de tre pilekloner versus tid.

4.6.3 Zink

De målte baggrundskoncentrationer af Zn ligger omkring 50-70 mg/kg TS, hvilket er ret lavt i forhold til det normale (jf. afsnit 2.4.1), men det må dog bemærkes, at den refererede undersøgelse kun omfattede blade, der normalt udviser de højeste Zn-koncentrationer i hele planten (jf. afsnit 2.4.2). For både kasse 1 og kasse 2 ses der en jævnt stigende Zn-koncentration gennem hele måleperioden (69 dage), idet slutniveauet ligger omkring 300-350 mg Zn/kg TS, svarende til en koncentrationsstigning på en faktor 5-7. Derimod stiger Zn-koncentrationen kun med omkring en faktor 3 i kasse 3. Det kan ikke udelukkes, at pilen i kasse 3 har lidt under vandmangel, men da optag af de øvrige tungmetaller ligger på linie med de andre 2 kloner, er det mere sandsynligt, at *Salix viminalis* specifikt ekstraherer Zn dårligere end de øvrige kloner.

I sedimentet er der målt Zn-koncentrationer på 358-526 mg/kg TS, og resultaterne tyder derfor på, at specielt klonerne Bjørn og Aage, der opnår næsten ligeså høje koncentrationer i kviste/blade, udgør et vist ekstraktionspotentiale for Zn. Det må dog bemærkes, at Nissen og Lepp (1997) for 8 forskellige pilearter, inklusiv *Salix viminalis* påviste en markant lavere Zn-koncentration i træet end i blade, bark og kviste (jf. afsnit 2.4.2). I vor undersøgelse blev der ved en enkelt lejlighed (23.07) målt simultant på kviste/blade og rødder fra en pil i kasse 3 med gennemsnitsværdier på hhv. 133 og 59 mg Zn/kg TS.

4.6.4 Nikkel

Baggrundsniveauer for Ni ligger i størrelsesordenen 1-2 mg/kg TS, hvilket er lidt højere end forventet (jf. afsnit 2.4.1). Den maksimale koncentration opnås efter 30-40 dage og udgør ca. 5 mg Ni/kg TS for kasse 1 og kasse 3, men op til 8 mg/kg TS for kasse 2. Koncentrationen i sedimentet ligger derimod på 40,5-43,2 mg Ni/kg TS, så på denne baggrund må de 3 pilekloner anses for mindre egnede til phytoekstraktion af Ni. Den ret store spredning på målepunkterne er i overensstemmelse med resultaterne fra Sander og Ericsson (1998) (jf. afsnit 2.4.2). Undersøgelser med søsedimenter viser i øvrigt, at Ni for hovedpartens vedkommende opkoncentreres i pilens rødder (Villumsen, ikke publicerede data).

4.7 Sedimentets indhold af Cu, Zn, Li, TBT, DBT og MBT

Der blev efter godt en måned (23.07) udtaget prøve af sedimentskorpen, længere nede i sedimentlaget (underlaget) samt i det underliggende stabilgruslag i kasse 3. Disse prøver blev analyseret for Cu, Zn, Li, TBT, DBT og MBT, og der blev målt glødetab og tørstofindhold. Resultaterne ses i tabel 4.3. Til sammenligning er angivet værdier for sedimentet før start (bundfældet i tanken) (jf. tabel 4.1).

Ikke overraskende er tørstofindholdet steget kraftigt, specielt i skorpen, hvilket viser en effektiv afvanding af sedimentet allerede efter 5 uger. Glødetabet er imidlertid faldet trods afvandingen, hvilket tyder på en udvaskning af specielt organiske partikler til de underliggende lag. Glødetabet i stabilgruslaget er lavt (0,4%) og koncentrationerne af organotinforbindelser ligger under detektionsgrænsen (0,5 µg/kg TS).

Parameter	Sediment før start	Skorpe	Underlag	Stabilgrus
Tørstof (%)	18,4	95,2	58,1	94,2
Glødetab (%)	17,8-21,4	15,7	12,2	0,4
TBT (µg TBT-Sn/kg TS)	654,5	332,4	371,5	<0,5
DBT (µg DBT-Sn/kg TS)	206,5	172,5	161,4	<0,5
MBT (µg MBT-Sn/kg TS)	129,3	107,0	137,8	<0,5
Cu (mg/kg TS)	140-157	91	85	0,5
Zn (mg/kg TS)	358-526	200	178	12
Li (mg/kg TS)	25	15	13	3,0
Cu/Li-ratio	5,6-6,3	6,1	6,5	0,2
Zn/Li-ratio	14,3-21,0	13,3	13,7	4,0

Tabel 4.3. Indhold af TBT, DBT, MBT, Cu, Zn og Li samt tørstof og glødetab for sediment fra kasse 3 udtaget 14 dage efter forsøgsstart. Til sammenligning er indsat værdier for sediment før start.

Da TBT og nedbrydningsprodukterne adsorberes kraftigt til organiske partikler (jf. afsnit 2.1.1), kan udvaskning være en del af årsagen til, at koncentrationerne er faldet i det udbragte sediment. Udfra koncentrationerne i afløbsvandet ser dette dog ikke ud til at være tilfældet (se afsnit 4.8), og endvidere akkumuleres organiske partikler kun i ubetydelig grad i stabilgruslaget, hvilket alt i alt tyder på en ringe udvaskning. Mikrobiel nedbrydning og muligvis fotolyse er således den mest sandsynlige forklaring. Der blev d. 02.11 2001 udtaget en yderligere sedimentprøve fra kasse 3 med et tørstofindhold på 32,9% og et glødetab på 21,0%. Dette sediment indeholdt 67,0 µg TBT-Sn/kg TS, 17 µg DBT-Sn/kg TS og 137 µg MBT-Sn/kg TS. Det er her særligt interessant at bemærke den stort set konstante koncentration af MBT i sammenligning med de store fald i TBT og DBT, hvilket er endnu en stærk indikation af nedbrydning frem for udvaskning. Fjernelsen af TBT er baseret på tre målepunkter 1.-ordens ($R^2=0,9986$) med en ratekonstant på $0,017 \text{ d}^{-1}$ og en halveringstid på 41 dage. DBT aftager omtrent lineært, mens MBT er næsten konstant.

Resultaterne præsenteret i afsnit 4.5 viser, at piletræerne ikke optager organotinforbindelser i nævneværdige mængder. Det må bemærkes, at indholdet af TBT i bundsedimentet er ret højt i forhold til det normale i danske havne (jf. afsnit 2.1.1).

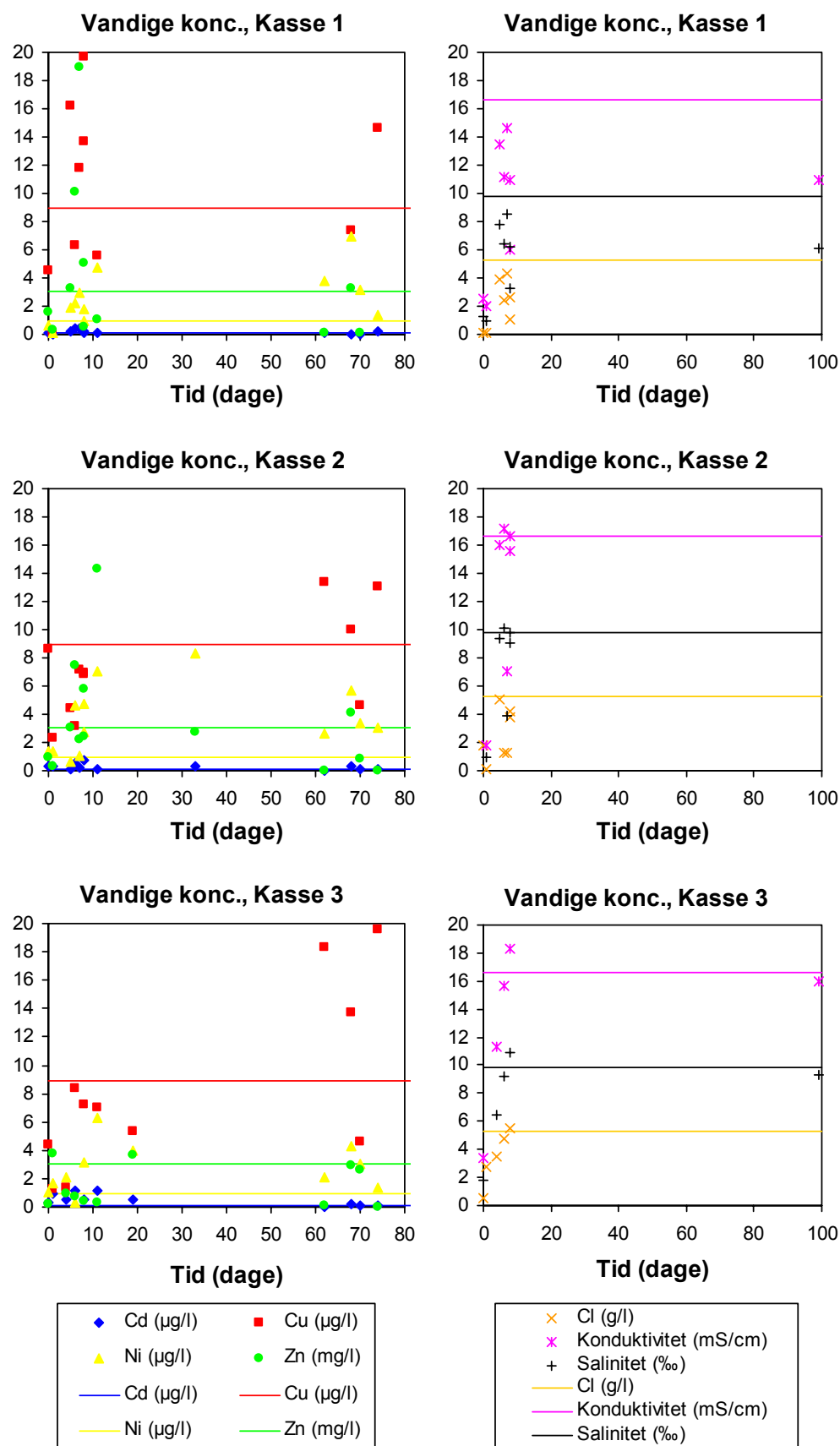
For sediment før start, skorpe og underlag er Cu/Li-ratioen stort set ens i alle 3, hvilket tyder på, at de lavere målte koncentrationer i underlag og skorpe i stor udstrækning kan tilskrives udvaskning af lerpartikler (litium fungerer som en indikator for lerpartiklerne i sedimentet). Derimod er Zn/Li-ratioen lavere i det udbragte sediment, hvorfor der her kan være tale om et betydeligt optag i piletræerne (jf. afsnit 4.6.3).

4.8 Afløbsvandets kvalitet

Miljøstyrelsen har for nylig erstattet de tidligere vejledende og højst tilladelige grænseværdier for drikkevand med maksimale indhold ved indgang til ejendom og forbrugers taphane. Grænseværdier for de aktuelle tungmetaller ses i tabel 4.4.

Tungmetal	Kobber	Zink	Nikkel	Cadmium
Indgang til ejendom	0,1 mg/l	0,1 mg/l	20 µg/l	2 µg/l
Forbrugers taphane	2 mg/l	3 mg/l	20 µg/l	5 µg/l

Tabel 4.4. Grænseværdier for Cu, Zn, Ni og Cd i drikkevand (Miljøstyrelsen, 2001d).



Figur 4.5. Koncentrationer af kobber, zink, cadmium og nikkel samt ledningsevne, klorid og salinitet versus tid målt på afløbsvandet fra forsøgskasserne. Linien repræsenterer den målte værdi for væskefasen i opbevaringstanken.

Cu er det af de aktuelle tungmetaller, der binder sig stærkest til organisk materiale og lerminerale (jf afsnit 2.2). En udvaskning af partikulært materiale kan derfor forventes at manifestere sig særligt tydeligt for Cu. For kasse 1 nås der højere Cu-koncentrationer end i væskefasen (op til 20 µg/l) efter få dage, men tilsvarende ses høje Zn-koncentrationer (op til 20 mg/l) samt forhøjede koncentrationer af Ni (op til 5 µg/l) og Cd (op til 0,5 µg/l). Selv sidst i forsøgsperioden er der forhøjede værdier for specielt Cu og Ni, hvilket tyder på, at udvaskningen af partikulært materiale foregår relativt langsomt. Forsøgskasse 2 og 3 udviser de samme tendenser, dog med lavere Cu- og Zn-koncentrationer i starten af forsøgsperioden. Derimod er koncentrationerne af Ni højere i kasse 2 (op til 8 µg/l) og for Cd højere i kasse 3 (op til 1,2 µg/l). Årsagen hertil kendes ikke. Til gengæld stiger Cu-koncentrationen for alle forsøgskasser mod slutningen af forsøgsperioden. Stigningen følger rækkefølgen: kasse 3 > kasse 2 > kasse 1. Årsagen hertil er sandsynligvis udvaskning af primært organiske partikler i forbindelse med det mere regnfulde sensommer- og efterårsvejr (se figur 4.3). Udvasningen vil på dette tidspunkt være størst fra det sediment, der modtog mindst vand i sommerperioden. Ved vurdering af vandkvaliteten springer det i øjnene, at afløbsvandet uden problemer overholder grænseværdierne for drikkevand for Cu, Ni og Cd. Kun det mindst giftige af de 4 tungmetaller, Zn, findes i markant højere koncentrationer. Det må dog bemærkes, at drikkevand som gennemsnit må indeholde op til 3 mg Zn/l i brugers taphane (Miljøstyrelsen, 2001d). Dette kriterium overholdes for bundvandet i kasse 3, der kun har modtaget naturlig regn (1,8 mg/l), men overskrides moderat for kasse 1 (4,0 mg/l) og kasse 2 (3,4 mg/l). Sammenfattende må afløbsvandet alligevel karakteriseres som værende af god kvalitet m.h.t. indhold af de 4 tungmetaller.

For alle forsøgskasserne gælder det, at hverken klorid, ledningsevne eller salinitet når ret meget over niveauet i væskefasen i opbevaringstanken, hvilket er forventeligt, da anioner ikke bindes nævneværdigt til den organiske fase eller lerminerale ved neutral pH og således ikke opkoncentreres i den faste fase. Til gengæld er værdierne selv efter omkring 100 dage ikke ændret meget for kasse 3, hvilket må skyldes, at der her kun er tilført naturlig regn. Til gengæld er saliniteten faldet med 1/3 efter samme tidsrum i kasse 1, der blev gennemvandet ved adskillige lejligheder i den tørre sommerperiode (jf. afsnit 4.4). Derfor ligger der sandsynligvis i sedimentet små lommer med saltvand eller udfældet salt, der kun langsomt opløses og udvaskes. Igen ses det tydeligt, hvilken forsøgskasse der har modtaget mest vand, idet de højeste målte kloridkoncentrationer følger sekvensen kasse 3 > kasse 2 > kasse 1. I sagens natur ligger afløbsvandets indhold af klorid langt over grænseværdien for drikkevand, men foregår afledningen til et havnebassin, er dette næppe noget problem.

Der blev d. 23.07 udtaget prøver af afløbsvand til analyse for TBT, DBT og MBT fra kasse 3. I ingen af prøverne kunne stofferne detekteres, men detektionsgrænserne varierede alt efter indholdet af svovl og organiske stoffer, der interfererer med målingerne. Resultater fra den prøve, der gav det bedste signal, er opsummeret i tabel 4.5.

TBT (ng TBT-Sn/l)	DBT (ng DBT-Sn/l)	MBT (ng MBT-Sn/l)
<0,5	<2,6	<0,3

Tabel 4.5. Organotinforbindelser i afløbsvandet. Resultaterne er angivet som mindre end detektionsgrænsen for prøveserien med de bedste signaler.

Det kan på dette grundlag ikke afgøres, om afløbsvandet er miljøskadeligt p.g.a. organotinforbindelser. Allerede ved 0,5 ng TBT-Sn pr. l kan stoffet give hormonforstyrrelser hos havdyr, mens nedbrydningsprodukterne er mindre toksiske (jf. afsnit 2.1.1). En "worst case" beregning viser, at udvaskningen af TBT er ubetydelig. Regnes samtlige 770 l regnvand tilført kasse 3 i forsøgsperioden at infiltrere samt at indeholde netop 0,5 ng TBT-Sn pr. l, udvaskes der 0,385 µg TBT-Sn, hvilket udgør 0,00049% af den samlede mængde TBT-Sn tilført til kasse 3 med havnesedimentet. Dette er yderligere en stærk indikation af, at nedbrydning er den altdominerende årsag til den faldende TBT-koncentration i sedimentet.

4.9 PAH'er i vand og sediment

PAH'er (polycykliske aromatiske hydrocarboner), herunder naphtalener samt en ikke-ionisk detergent (nonylphenol) og 2 phtalater er analyseret i udgangsmaterialet og gennemløbsvandet. Resultaterne ses i tabel 4.6.

Fase:	Sediment	Vandfase	Afløbsvand
Enhed	mg/kg TS	µg/l	µg/l
Naphthalen	0,088	0,02	0,01
2-methylnaphthalen	0,044	0,01	<0,01
1-methylnaphthalen	0,035	0,01	<0,01
Dimethylnaphthalen	0,226	0,05	<0,01
Trimethylnaphthalen	0,380	0,07	N/F
Acenaphthylen	0,172	<0,01	<0,01
Acenaphthen	0,070	<0,01	<0,01
Fluoren	0,014	0,08	<0,01
Dibenzothiophen	0,062	0,04	<0,01
Phenanthren	0,375	N/F	N/F
Anthracen	0,126	0,03	<0,01
C1-dibenzothiophen	0,180	0,01	<0,01
2-methylphenanthren	0,050	0,02	N/F
3.6-dimethylphenanthren	0,027	<0,01	<0,01
Fluoranthren	1,896	<0,01	N/F
Pyren	0,941	0,09	<0,01
C3-phenanthrener	0,127	0,07	0,01
1-methylpyren	0,155	<0,01	N/F
Benz(a)fluoren	0,048	0,01	N/F
Benz(a)anthracen	0,482	<0,01	N/F
Triphenylen-Chrysen	0,558	0,01	<0,01
Benz(b+k)fluoranthren	0,801	0,04	0,01
Benz(e)pyren	0,564	0,01	<0,01
Benz(a)pyren	0,494	<0,01	<0,01
Perylen	0,386	0,02	0,01
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,446	<0,01	N/F
Dibenz(a,h)anthracen	0,153	0,01	<0,01
Benz(ghi)perylene	0,367	<0,01	0,01
DBP	0,009	<0,01	N/F
Nonylphenol	0,039	0,01	N/F
DEHP	0,129	0,01	<0,01

DBP=Dibutylphtalat; DEHP=Diethylhexylphtalat. N/F not found: Ikke detekteret; <0,01: Påvist, men under kvantifikationsgrænsen (signal der kunne skyldes pågældende specie observeret).

Tabel 4.6. PAH'er, herunder naphtalener samt 2 phtalater i sediment og vand.

De nævnte stofgrupper er karakteriseret ved lav polaritet, og langt hovedparten vil derfor være at finde i den faste fase. Specielt PAH'er med mere end 3 aromatiske ringe bindes meget kraftigt til organisk stof, hvilket gør nedbrydeligheden meget ringe. Ilt fremmer nedbrydningen, mens mangelringede PAH'er kun i få tilfælde nedbrydes under anaerobe forhold (Miljøstyrelsen, 2001e).

Kraftige PAH-forureninger findes primært på tidligere gasværksgrunde og på industrigrunde, hvor der er anvendt tjære, f.eks. asfaltfabrikker og træimprægneringsvirksomheder, og på arealer, hvor der har foregået imprægnering af fiskegarn. I havne findes der mere diffuse PAH-forureninger, som kan være forårsaget af afbrænding af fossilt brændstof, brug af olie, bådmotorer og spild ved påfyldning samt den tidligere vidt udbredte brug af tjæreprodukter til imprægneringsformål. PAH'er udgør en væsentlig gruppe af forurenende stoffer, ikke mindst på grund af deres kræftfremkaldende effekt (Miljøstyrelsen, 2001e).

Det samlede PAH-indhold (inkl. naphtalener) i sedimentet fra Kalvehave Havn er ca. 9,3 mg/kg TS, hvilket med et tørstof-indhold på omkring 20% svarer til 1,9 mg/kg sediment. Til sammenligning er Miljøstyrelsens jordkvalitetskriterium, dvs. det niveau, der anses for sikkert i forhold til kontakt med jorden, 1,5 mg PAH/kg jord. Afskæringskriteriet, dvs. det niveau, hvor jorden må isoleres for at undgå udbredelse af forureningen, er 15 mg PAH/kg jord (Miljøstyrelsen, 2001e). Der er fastsat en specifik grænse på 0,1 mg/kg TS for de 2 PAH'er dibenz(a,h)anthracen og benz(a)pyren, og ved koncentrationer over 1 mg/kg TS af disse 2 specielt skadelige PAH'er skal jorden renses eller deponeres. Sedimentet er således let forurenet og ligger lidt over, hvad der anses for sikkert ved kontakt, men langt fra så højt, at det skal specialbehandles. For spildevandsslam angives en afskæringsværdi for PVC-blødgøringsmidlet DEHP på 50 mg/kg TS, hvilket er langt over det fundne niveau (Miljøstyrelsen, 2000a).

Drikkevandskriteriet for PAH'er er 0,2 µg/l udregnet som total mængde af 7 referencestoffer (Miljøministeriet, 1988). Både vandfasen over sedimentet og afløbsvandet overholder dette kriterium. Udregner man derimod den totale PAH-koncentration i væskefasen fås 0,62 µg/l. Afløbsvandets totale målbare indhold (detektionsgrænse 0,01 µg/l) er 0,05 µg/l, og det kan således betegnes som overordentligt rent hvad angår PAH'er.

Pil og poppel vurderes som velegnede til phytoremediering af PAH'er (Miljøstyrelsen, 2000b). Nærmere undersøgelser foretages i Miljøstyrelsens regi, men ligger uden for rammerne af dette projekt.

4.10 Piletræers trivsel i et saltholdigt medie.

I det følgende afsnit gennemgås dels tegn på dårlig trivsel for piletræer og generelle påvirkninger hidrørende fra et salt vækstmedie, og dels følger en redegørelse for de enkelte kloners trivsel i forsøgsperioden.

4.10.1 Tegn på dårlig trivsel hos piletræer

Der er visse kriterier, når man skal danne sig et indtryk af, hvorvidt en pil trives eller har det skidt. Først og fremmest ser man på, hvordan piletræerne generelt ser ud; er bladene grønne og stive, eller er de krøllede, brune og slatne. Det sidste viser, at de ikke trives optimalt. Kommer der samtidig nekroser (skadet eller dødt væv der viser sig som brune "klumper") på bladene, trives pilen meget dårligt. Nekroser kan både opstå ved for høj saltholdighed i vandet, og ved at træerne får for lidt vand, og som regel er problemet en kombination (Dragsted, 1996). Pilen kan stadigvæk overleve og komme igen, hvis forholdene bliver bedre (Nielsen, 2001).

Et andet tegn på dårlig trivsel ses på skudstrækningen, som er forøgelsen af grenens eller stammens længde. Hvis pilen ikke trives, vil skudstrækningen stagnere, og ydermere begynder toppen at tørre ud (Nielsen, 2001).

Begynder pilen at slå vanris, som er små sideskud helt nede ved jorden, er det dens sidste forsøg på at overleve. Hvis forholdene vedbliver at være dårlige, bukker den under. Stænglen vil nu stå uden grene. Stænglen kan stadigvæk være levende; det kan man se ved at kradse i barken med en negl. Hvis der er lysegrønt og blødt under barken, lever den stadigvæk, men forholdene skal forbedres kraftigt, før den har mulighed for at komme igen (Nielsen, 2001).

Det kan også ske, at rødderne kommer op til overfladen, hvilket er en forsvarsmekanisme ligesom vanrisene. Hvis rodhårene er blevet ødelagt, f.eks. ved dehydrering p.g.a. salt, kommer rødderne op til overfladen for at få bedre adgang til vand (Nielsen, 2001).

4.10.2 Planters reaktion på et salt vækstmedie

Der foreligger forfatterne bekendt på nuværende tidspunkt ikke specielle undersøgelser af pils reaktion på et salt vækstmedie, men det kan antages, at pil reagerer på salt på samme måde, som de fleste andre planter. Det er dog fundet, at pilesorterne *Salix alba* og *Salix nigra* klarer en konstant belastning med en salinitet svarende til en ledningsevne på op til 6 mS/cm (CSU, 1997), hvilket svarer til ca. 1/3 af saliniteten i vand fra Kalvehave Havn.

Reaktionerne på salt i omgivelserne omkring en plante eller et træ afhænger af, hvilke træer der er tale om. Nogle træer har evner til at afvise salt i jordvæsken og dermed forhindre, at planten bliver skadet af saltet, mens andre har mekanismer, f.eks. af fysiologisk art såsom indkapsling af saltet i specielle celler, som bevirker, at de kan tolerere et vist saltniveau, inden de tager skade. Andre planter igen har brug for et vist saltniveau i sig for at kunne vokse ordentligt (kaldes halophyter) (Dragsted, 1996).

Salt i jordvæsken kan bevirke, at de osmotiske forhold forandres og dermed nedsætter træernes vandoptagelse, så de dør af vandmangel. Enten dehydreres rodhårene, så rødderne dræbes, og planten ikke kan optage vand, eller også ændres trykket og rodpermeabiliteten i jorden, så planten ikke kan nå vandet. Hvis træerne optager saltet, kan det ændre de fysiologiske processer i planten. Der kan ske ændringer i det celleosmotiske tryk, så cellerne ikke kan optage vand, eller næringsstofoptaget kan påvirkes. Man ved ikke præcist, hvad der sker i planten, da processerne er forskellige fra plante til plante, men man ved, at når celler og fysiologiske processer forstyrres af ionerne, skader det planten, så den i værste tilfælde dør (Dragsted, 1996).

De skader, man ser på træerne, kommer først og fremmest fra den toksiske virkning, som ionerne har, når de er blevet optaget af planten, men det er uklart, om det er Cl⁻ eller Na⁺, som forårsager skaderne. Noget tyder dog på, at det er Cl⁻, der skader planten mest, da klorid som regel findes i større mængder i planten efter forsøg end natrium (Dragsted, 1996).

Generelt er de synlige reaktioner på salt, at planten bliver forkrøblet og hæmmet i væksten. Der udvikles nekroser på bladene, som også bliver slatne og begynder at hænge. Ved fortsat påvirkning bliver bladene brune og falder af, og til sidst, inden planten dør, visner toppen af stammen. Virkningen af saltet kan afbødes ved at stoppe med at tilføre salt eller at vande med

ferskvand samtidig, men er planten én gang blevet svækket, vil den altid være mere udsat og modtagelig for f.eks. svampe og insektangreb (Dragsted, 1996).

4.10.3 De 3 kloners trivsel i forsøgsperioden

I løbet af forsøgsperioden har skovfoged O.A.K. Nielsen fra Tisvilde Statsskovdistrikt ca. en gang om måneden besigtiget træerne og noteret sine iagttagelser, som er gengivet i tabel 4.7. Ved beskrivelse af piletræernes tilstand anvendes sekvensen: god > ½god > ½dårlig > dårlig > ringe > ringere > meget ringe.

Dato	Pos.	Ca. Højde	Skud-strækn.	Tilstand	Udvikling
06.07	a	100 cm	10-20 cm	Dårlig	Dårlig udvikling, begyndende vanris/sideskud
06.07	b	100 cm	10-20 cm	½dårlig	Mellem udvikling, begyndende sideskud
23.07	a	100 cm	10-20 cm	Dårlig	Toptørre, svage sideskud
23.07	b	100 cm	10-20 cm	½dårlig	Mellem udvikling, svage sideskud
24.08	a	100 cm	10-20 cm	Ringere	Sideskud, stagnerende
24.08	b	100 cm	10-20 cm	Ringere	Sideskud, stagnerende
16.10	a	100 cm	10-20 cm	Meget ringe	Ingen blade, enkelte døde, begyndende svampe, nye højt beliggende rødde på enkelte pil
16.10	b	100 cm	10-20 cm	Meget ringe	Ingen blade, enkelte døde, flere planter med nye højt ansatte rødde

Tabel 4.7a. Kasse 1 tilstandsrapport. Starttilstand position a: dårlig, position b: ½god.

Dato	Pos.	Højde	Skudstr.	Tilstand	Udvikling
06.07	c	>150 cm	25-35 cm	God	God skudstrækning, spredte sideskud
06.07	d	>150 cm	20-30 cm	God	Forholdsvis god skudstrækning, spredte sideskud
23.07	c	>150 cm	25-35 cm	God	Skudstrækning stagneret
23.07	d	>150 cm	20-30 cm	God	Skudstrækning stagneret
24.08	c	>150 cm	25-35 cm	God	Skudstrækning stagneret
24.08	d	>150 cm	20-30 cm	God	Skudstrækning stagneret
16.10	c	>150 cm	25-35 cm	½god	Nogenlunde bladfyldte, nogle tørre toppe, enkelte store næsten døde, ikke tegn på ny roddannelse, alle døde blade slatne, enkelte nye lave vanris
16.10	d	>150 cm	20-30 cm	God	Vækst stoppet, lidt tørre toppe, ingen nye vanris, ingen ny roddannelse

Tabel 4.7B. Kasse 2 tilstandsrapport. Starttilstand position c: god; position d: god.

Dato	Pos.	Højde	Skudstr.	Tilstand	Udvikling
06.07	e	<100 cm	0-15 cm	Dårlig	Enkelte med gode nye skud, ingen sideskud
06.07	f	<100 cm	5-15 cm	Dårlig	Enkelte nye skud
23.07	e	<100 cm	0-15 cm	Ringere	Enkelte døende, døde blade, brune og bløde
23.07	f	<100 cm	5-15 cm	Dårlig	Enkelte nye skud, nogle nye skud døende
24.08	e	<100 cm	0-15 cm	Ringere	Nye skud døende, mange små sideskud
24.08	f	<100 cm	5-15 cm	Ringere	Nogle toptørre, mange nye side skud
16.10	e	<100 cm	0-15 cm	Meget ringe	Ingen blade, enkelte døde, flere planter med nye højt ansatte rødde
16.10	f	<100 cm	5-15 cm	Ringere	Nogenlunde vækst, stadig tørre toppe og slatne blade

Tabel 4.7C. Kasse 3 tilstandsrapport. Starttilstand position e: Ringere; position f: dårlig.

4.10.4 Forsøg med havvand med højere saltholdighed

For at belyse piletræers reaktion på en højere saltholdighed end i Kalvehave Havn blev der i to mindre baljer tilplantet med pil doseret hhv. 25 og 75 l vand fra Gilleleje Havn (saltholdighed ca. 20‰). Ligesom forsøgskasserne var baljerne forsynet med udtag i bunden til infiltrationsvand. Sedimentet blev mættet med saltvand ved doseringer over hhv. 2 og 5 dage. En uge efter sidste dosering havde pilene tabt alle blade, og efter en måned virkede planterne døde. Ikke desto mindre begyndte de igen at sætte skud efter den regnfulde september. Pilenes vækst synes dog sat i stå for resten af vækstsæsonen, hvilket sandsynligvis betyder alvorlige rodskader, men en del af forklaringen kan være mangel på næringsstoffer. Alt i alt ser det ud som om, pilene kan overleve selv en total mætning med 20‰ saltvand i en kort periode, men fortynding må anbefales for ikke at sætte væksten i stå for længe.

4.10.5 Opsummering

Startbetingelserne for de enkelte forsøg har været forskellige, idet de enkelte pilekloner har haft forskellig højde ved første slamdosering. Endvidere har forsøgsbetingelserne været forskellige, idet der er anvendt tre forskellige kloner, kasse 1 har stået i halvskygge, mens de øvrige kloner har haft fuldt lys, og endelig har tilførslen af vand været forskellig (jf. afsnit 4.4). Disse forskelle gør det vanskeligt at nå frem til entydige konklusioner. Af de 3 pilekloner er det kun klonen "Aage" (× *Salix schwerinii*), der ser ud til at have klaret det salte miljø nogenlunde. Denne sort vides at klare sig bedre i marine omgivelser end *Salix viminalis*. Hertil kommer, at klonen "Aage" var den mest livskraftige sort ved forsøgsstart, og dette er formodentlig også en afspejling af artens hårdførhed. Udover en enkelt tilførsel af gødning under forsøget, har alle sorterne groet mere end et år i uberiget stabilgrus. Krydsningen "Bjørn" har klaret sig dårligst trods rigelig vanding. Dette hænger sandsynligvis sammen med mangel på lys. Klonen "Orm" (× *Salix viminalis*) har også klaret sig dårligt, hvilket nok dels skyldes artens følsomhed overfor salt og dels mangel på vand i den tørre sommerperiode. Forsøg i en mindre skala med en tidsbegrænset dosering af rent havvand (20‰) viste, at pilene kan overleve mætning med mere saltholdigt vand i en kort periode. Væksten går dog i stå i en længere periode, og det er således sandsynligt, at den høje saltholdighed skader træernes rødder i betydeligt omfang.

5 Anvendelsespotentialer

I lyset af resultaterne fra forrige kapitel er det i dette kapitel søgt at give bud på phytoekstraktionsmetodens potentiale indenfor rensning af havnesediment samt muligheder for at forbedre konceptet.

5.1 Ekstraktionspotentialer

I slutningen af oktober 2001 blev der høstet ¼ af pilene i kasse 2 ("Aage"). På dette tidspunkt havde pilene i kasse 1 og 3 stort set tabt alle blade, mens en del stod tilbage i kasse 2. Selvom stænglerne i kasse 2 var højere end de andre, blev de høstede pil derfor anset som vægtmæssigt nogenlunde repræsentative for det gennemsnitlige udbytte, før løvfaldet satte ind.

Pilenes vådvægt var 519,5 g, mens vægten efter tørring ved 50°C, indtil vægten stabiliserede sig, (tørvægten) var 224 g. Det høstede areal udgjorde 0,74 m², hvilket svarer til et udbytte på omkring 3 tons TS/ha. I sammenligning med de normale 10-12 tons TS/ha om året angivet af Goor et al. (2001) er der tale om et ringe udbytte, der dels kan forklares ved mangel på næringsstoffer og måske vand i det første år, og dels at væksten tilsyneladende stagnerede efter tilførsel af det salte havnesediment.

Et af delmålene var at undersøge optag af tungmetaller. Kobber opkoncentreres som før nævnt ikke i pilene. Startkoncentrationer og maksimalkoncentrationer i pilene af de 3 øvrige tungmetaller ses i tabel 5.1.

Kasse 1 "Bjørn" (<i>Salix schwerinii</i> × <i>Salix viminalis</i>)			
Tungmetal	Startkoncentration (mg/kg TS)	Max. Koncentration (mg/kg TS)	Dage til max. koncentration
Nikkel	1,0	6,1	55
Cadmium	1,2	2,9	20
Zink	66,7	346,8	55
Kasse 2 "Aage" (× <i>Salix schwerinii</i>)			
Tungmetal	Startkoncentration (mg/kg TS)	Max. koncentration (mg/kg TS)	Dage til max. koncentration
Nikkel	2,1	12,2	55
Cadmium	1,0	2,4	55
Zink	53,5	339,1	69
Kasse 3 "Orm" (× <i>Salix viminalis</i>)			
Tungmetal	Startkoncentration (mg/kg TS)	Max. koncentration (mg/kg TS)	Dage til max. koncentration
Nikkel	1,3	6,3	34
Cadmium	1,0	2,3	20
Zink	68,0	283,9	20

Tabel 5.1. Startkoncentrationer, maksimale koncentrationer og dage til den maksimale koncentration er opnået for tungmetallerne Ni, Cd og Zn i de tre pilekloner.

Tallene tyder på, at det maksimale optag opnås efter 1-2 måneder, idet optaget i × *Salix viminalis* ser ud til at foregå hurtigst.

Koncentrationsforskellene er ikke store, men det ser ud til, at *Salix schwerinii* × *Salix viminalis* optager Cd lidt bedre, og × *Salix viminalis* optager Zn dårligere end de to andre kloner. Nikkeloptaget synes væsentligt bedre i × *Salix schwerinii* end i de andre kloner.

Regnes der med et udbytte på 3 tons TS pr. ha efter en indledende vækstsæson fulgt af en sæson med tilførsel af forurenede havnesediment, kan det totale optag af tungmetaller beregnes i gram pr. hektar udfra tallene i tabel 5.1. Resultaterne ses i tabel 5.2.

Metal \ klon	Totalt optag af tungmetaller (g/ha)		
	Bjørn	Aage	Orm
Nikkel	15,3	30,3	15,0
Cadmium	5,1	4,2	3,9
Zink	840,3	856,8	647,7

Tabel 5.2. Totalt optag af nikkel, cadmium og zink i pileklonerne.

Udfra disse tal kan rensningsgraden for bundsedimentet fra Kalvehave Havn beregnes. Til kasse 1,2 og 3 blev der i løbet af eksperimentet tilført hhv. 122,7, 120,1 og 120,1 kg sediment-tørstof med gennemsnitlige koncentrationer på hhv.: Cu: 149 mg/kg TS, Ni: 41,9 mg/kg TS, Cd: 2,8 mg/kg TS og Zn: 442 mg/kg TS. Regnes der med et kasseareal på 3 m² (1,25 m × 2,40 m), fås rensningsgraderne for Ni på 0,09-0,18%, Cd på 0,35-0,45% og Zn på 0,37-0,48%. Det er herudfra helt klart, at der i praksis må doseres langt mindre mængde sediment pr. overfladeareal, hvilket naturligvis også vil bevirke, at pilene bliver langt mindre påvirkede af saltet. Ønskes der en 50% reduktion af koncentrationerne af zink i 5 tons sediment-tørstof fra Kalvehave Havn, og anvendes klonen "Aage", skal sedimentet udfra de foreliggende tal fordeles på et areal svarende til:

$$5000 \text{ kg TS} \times 0,221 \text{ g Zn/kg TS} / 856,8 \text{ g Zn/ha} = 1,3 \text{ ha}$$

Optaget sker i løbet af 1-2 måneder. Beregningen forudsætter dog, at optaget er uafhængigt af koncentrationen i sedimentet, hvilket sandsynligvis ikke er tilfældet. Desuden regnes der med, at Zn-indholdet i pilen er konstant, men det vides, at koncentrationen i pilens træ er væsentligt lavere end i øvrige plantedele. Oprensningsgraden er af næsten samme størrelsesorden for cadmium, men mindst 3 gange mindre for nikkel. Det må understreges, at ovenstående beregning baserer sig på, at pilene gives noget nær de værste tænkelige vækstbetingelser. I det følgende afsnit er der foretaget beregning på oprensningspotentiale under optimale vækstforhold.

TBT optages ikke i piletræerne, men nedbrydes efter udbringning. Udfra de foreliggende data er nedbrydningen 1.-ordens (nedbrydningsraten proportional med koncentrationen) med en halveringstid på 41 dage.

Det er i dette projekt ikke undersøgt, om piletræerne fremmer PAH-fjernelse.

5.2 Muligheder for optimering og konsekvensberegninger

Klonen Aage (× *Salix schwerinii*) ser ud til at kunne klare tilførsel af ikke-afvandet sediment fra Kalvehave Havn uden at gå ud. En enkelt tilførsel af en begrænset mængde vil næppe bevirke andre tilbageslag end et kort ophold i væksten. Det kan dog, såfremt vandfasen kan overholde gældende udledningskrav, overvejes at bundfælde sedimentet fra Kalvehave Havn i et døgn, tid, pumpe saltvandet tilbage i havnebassinet og herefter skylle en enkelt gang med ferskvand. Hvis sedimentet herefter kan bundfældes uden vanskeligheder, vil saltholdigheden næppe udgøre noget problem. Samme fremgangsmåde vil være anbefalelsesværdig med bundsediment fra havne med højere saltholdighed.

Det kan tillige anbefales at give pilene bedre vækstbetingelser ved at plante dem i jord på et solrigt areal og desuden sørge for rigelig vanding i tørre perioder og ved tilførsel af bundsediment. Ved gødning med bundsediment vil tilførsel af ekstra fosfat og specielt kalium være anbefalelsesværdigt. Kan der opnås et udbytte som ved optimale vækstbetingelser, vil rensningsgraden muligvis kunne øges med en faktor 3-4 i forhold til beregningerne i foregående afsnit. Pilene høstes senest i oktober inden løvfald.

Under optimale vækstbetingelser regnes der med et årligt udbytte på 10-12 tons TS/ha. Ved nedskæring 2 gange i løbet af vækstsæsonen vurderes udbyttet, inklusiv blade, i bedste fald at kunne nå op omkring 15 tons TS/ha/år. Forudsættes pilene således at gives optimale forhold, vil klonen "Aage" alt andet lige kunne optage 4284 g Zn/ha, vil en 50% reduktion i 5 tons sediment-tørstof kunne opnås ved fordeling på et areal svarende til:

$$5000 \text{ kg TS/ton} \times 0,221 \text{ g Zn/kg TS} / 4284 \text{ g Zn/ha} = 0,26 \text{ ha}$$

Svarende til en årlig kapacitet på godt 19 tons TS per ha.

Tilsvarende fås for nikkel og cadmium:

$$5000 \text{ kg TS/ton} \times 0,0419 \text{ g Ni/kg TS} / 151,5 \text{ g Ni/ha} = 1,38 \text{ ha}$$

$$5000 \text{ kg TS/ton} \times 0,0028 \text{ g Cd/kg TS} / 21 \text{ g Cd/ha} = 0,67 \text{ ha}$$

Svarende til årlige rensningskapaciteter på hhv. 3,6 og 7,5 tons TS per ha.

Stagnerer væksten ikke eller kun kortvarigt som følge af tilførsel af saltvand, vil der tillige forekomme optag af kobber p.g.a. udbygning af biomassen. Ved et totalt udbytte på 15 tons TS pr. år og en 80% udbygning på en vækstsæson samt en gennemsnitlig Cu-koncentration i piletræerne på 8 mg/kg TS (naturlig baggrundskoncentration) kan der optages:

$$12000 \text{ kg TS} \times 8 \text{ mg/kg TS} = 96 \text{ g Cu/ha}$$

Svarende til en 13% reduktion i 5000 kg TS.

Der er i ovenstående beregninger ikke taget højde for udvaskningen af tungmetaller fra sedimentet. Regnes der med gennemsnitlige koncentrationer i afløbsvandet fra kasse 3 (kun naturlig nedbør): Cu: 7,2 µg/l, Cd: 0,6 µg/l, Zn: 1,6 mg/l og Ni: 2,8 µg/l samt den gennemsnitlige normalnedbør i Københavnsområdet fra april til november (442 mm), fås følgende udvaskninger pr. ha:

$$\text{Cu: } 31,8 \text{ g} \quad \text{Cd: } 2,7 \text{ g} \quad \text{Zn: } 7072 \text{ g} \quad \text{Ni: } 12,4 \text{ g}$$

Hvilket i sig selv svarer til følgende rensningsgrader for 5 tons sediment-tørstof:

$$\text{Cu: } 4,3\% \quad \text{Cd: } 19,3\% \quad \text{Zn: } 100\% \quad \text{Ni: } 5,9\%$$

Ovenstående beregning forudsætter, at baggrundsindholdet af tungmetallerne i regnvandet er nul. Der er således tale om maksimale rensningsgrader ved udvaskning.

Endelig må det bemærkes, at saltholdigheden i Kalvehave Havn er lavere end i de fleste danske farvande. Det er muligt, at "normalt" havvand med en saltholdighed på 35‰ S vil forårsage uoprettelige skader på piletræerne.

5.3 Miljømæssige konsekvenser

Bundsedimentet er let forurenet med tungmetaller og PAH'er, men det er først og fremmest dets ret høje indhold af TBT samt nedbrydningsprodukterne DBT og MBT, der gør det problematisk. Det ser imidlertid ud til, at TBT og nedbrydningsprodukter omsættes i sedimentlaget og ikke i nævneværdigt omfang trænger længere ned. Det er ikke lykkedes at kvantificere TBT i afløbsvandet, men koncentrationen ser ud til at være lavere end niveauet, hvor marine organismer begynder at påvirkes, idet detektionsgrænsen er på niveau med det laveste effektniveau. Sammenfattende indikerer vore resultater derfor, at udspreddning på marker har en positiv effekt på omsætningen af TBT i havnesedimentet. Det er meget tænkeligt, at piletræerne har en indirekte positiv effekt på nedbrydningen af TBT. Området omkring planterødder vides at være særligt rigt på mikroorganismer og med en særlig høj diversitet. Dette skyldes primært, at planterødderne udskiller organiske syrer, der forsyner mikroorganismene med en lettilgængelig carbon- og energikilde (Erickson et al., 1994). Det samme kan gøre sig gældende for PAH'er.

Afløbsvandet overholder drikkevandskriterierne for kobber, cadmium og nikkel samt PAH'er, mens der er en let overskridelse for zink. Risiko for væsentlig forurening af omgivelserne med disse stoffer er derfor lille. Anderledes stiller sagen sig for klorid, der i stort omfang vil infiltreres. Forsøgsmarker bør derfor plantes nær havet, hvilket også vil være hensigtsmæssigt ud fra et transportmæssigt synspunkt, og desuden i god afstand fra grundvandsindvindinger. Der skal tages højde for at drænvand fra pilemarkerne kan overholde gældende udledningskrav.

Det er muligt, at PAH'er vil akkumuleres i overjorden, men igangværende undersøgelser i Miljøstyrelsens regi forventes at belyse dette nærmere. Til gengæld opnås en god afvanding af sedimentet og dermed en væsentlig reduktion af affaldsvolumenet - omkring en faktor 10 baseret på vore erfaringer.

6 Referencer

- Appelo, C.A.J. og D. Postma. 1993. Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema, Rotterdam.
- Asplund, J. 1979. Tungmetaller i naturliga vatten, en litteraturöversigt. Statens naturvårdsverk, Solna.
- Baker, A.J.M. og R.R. Brooks. 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements – a review of their distribution, ecology and phytochemistry. Biorecovery, vol. 1, 81-126.
- Bertholf, R.L. 1988. Zinc. I: H.G. Seiler og H. Sigel (eds), Handbook on toxicity of inorganic compounds, Marcel Dekker Inc., 787-800.
- Bowman, R.S., M.E. Essington og G.A. O'Connor. 1981. Soil sorption of Nickel: Influence of Solution Composition. Soil Sci. Soc. Am. J., vol. 45, 860-865.
- Brown, S.S. and F.W. Sunderland. (eds). 1980. Nickel Toxicology. Academic Press, London.
- Christersson, L. og L. Sennerby-Forsse. 1994. The Swedish programme for intensive short-rotation forests. Biomass and Bioenergy, vol. 6, nr. 2, 145-149.
- CSU, 1997. Salttolerance of various temperate zone ornamental plants. Colorado State University Cooperative Extension Tri River Area.
<http://www.colostate.edu/Depts/CoopExt/TRA/PLANTS/stable.html>
- Danmarks Miljøundersøgelser. 1999. DMU Nyt, nr. 2.
- Dansk Sejlunion. 2000. Ren Havn. Forprojekt – miljø og sejlsport.
- Doner, H.E. 1978. Chloride as a Factor in Mobilities of Ni(II), Cu(II), and Cd(II) in soil. Soil Sci. Soc. Am. J., vol. 42, 882-885.
- Dragsted, J. 1996. Træers forhold til salinitet. En behandling af træers reaktion på salt- og ionstress med vægt på arter fra den tempererede klimazone. Forskningsserien nr. 17 –1996. Forskningscentret for Skov & Landskab, Hørsholm.
- Dunnick, J.K. og B.A. Fowler. 1988. Cadmium. I: H.G. Seiler og H. Sigel (eds), Handbook on toxicity of inorganic compounds, Marcel Dekker Inc., 155-174.
- Erickson, L.E., M.K. Banks, L.C. Davis, A.P. Schwab, N. Muralidharan og K. Reilley. 1994. Using vegetation to enhance in situ bioremediation. Environmental Progress, vol. 13, nr. 4, 226-231.

- Eriksson, J. og S. Ledin. 1999. Changes in phytoavailability and concentrations of cadmium in soil following long term **Salix** cropping. Water, Air, and Soil Pollution, vol. 114, 171-184.
- Florence, T.A. 1980. Speciation of zink in natural waters. I: J.O. Nriagu (ed), Zink in the environment, Part I: Ecological Cycling, Wiley, 199-227.
- Friberg, L., M. Piscator, G.F. Nordberg og T. Kjellström. 1974. Cadmium in the environment, 2. udg. CRC press, Cleveland, Ohio.
- Förstner, U. og G.T.W. Wittman. 1979. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Goor, F., V. Davydchuk og J.-F. Ledent. 2001. Assessment of the potential of willow SRC plants for energy production in areas contaminated by radionuclide deposits: methodology and perspectives. Biomass and Bioenergy, vol. 21, 225-235.
- Goyer, R.A. 1988. Lead. I: H.G. Seiler og H. Sigel (eds), Handbook on toxicity of inorganic compounds, Marcel Dekker Inc., 359-382.
- Harino, H., M. Fukushima, Y. Kurokawa og S. Kawai. 1998. Degradation of the tributyltin compounds by the microorganisms in water and sediment collected from the harbour area of Osaka City, Japan. Environmental Pollution, vol. 98, nr. 2, 163-167.
- Hasselgren, K. 1998. Use of municipal waste products in energy forestry: highlights from 15 years of experience. Biomass and Bioenergy, vol. 15, nr. 1, 71-74.
- Jacobsen, J.A.F., F. Stuer-Lauridsen og G. Pritzl. 1997. Organotin speciation in environmental samples by Capillary Gas Chromatography and Pulsed Flame Photometer Detection (PFPD). Applied Organometallic Chemistry, vol. 11, nr. 9, 737-742.
- Kumar, P.B.A., N. Dushenkov, V. Motto og H. Raskin. 1995. Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils. Environmental Science and Technology, vol. 29, nr. 5, 1232-1238.
- Magos, L. 1988. Mercury. I: H.G. Seiler og H. Sigel (eds), Handbook on toxicity of inorganic compounds, Marcel Dekker Inc., 419-436.
- Maguire, R.J. og R.J. Tkacz. 1985. Degradation of the tri-**n**-butyltin species in water and sediment from Toronto Harbor. J. Agric. Food Chem, vol. 33, 947-953.
- Martin, J.H., G.A. Knauer og A.R. Flegal. 1980. Distribution of zink in natural waters. I: J.O. Nriagu (ed), Zink in the environment, Part I: Ecological Cycling, Wiley, 193-198.
- Mattigod, S.V., A.S. Gibali og A.L. Page. 1979. Effect of ionic strength and ion pair formation on the adsorption of nickel by kaolinite. Clay and Clay Minerals, vol. 27, nr. 6, 411-416.

Mertens, J., S. Luyssaert, S. Verbeeren, P. Vervaeke og N. Lust. 2001. Cd and Zn concentrations in small mammals and willow leaves on disposal facilities for dredged material. *Environmental Pollution*, vol. 115, 17-22.

Miljøministeriet. 1976. Blyforurening. Rapport udarbejdet af en arbejdsgruppe under Statens Levnedsmiddelinstitut og Miljøstyrelsen.
Miljøministeriet. 1988. Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 515 af 29. august 1988.

Miljø- og Energiministeriet. 1999. Natur- og Miljøpolitisk Redegørelse.

Miljøstyrelsen. 1986. Kviksølv i havneslam. Miljøprojekt nr. 71.

Miljøstyrelsen. 1999a. Økotoksikologisk vurdering af begroningshindrende biocider og biocidfrie bundmalinge. Miljøprojekt nr. 507.

Miljøstyrelsen. 1999b. Phytooprensning af metaller. Forprojekt. Rapport udarbejdet december 1999 af VKI i samarbejde med Afdelingen for plantevækst og jord DJF, Foulum.

Miljøstyrelsen, 2000a. Spildevandsslam kan fortsat spredes på markerne. www.mst.dk/udgiv/artikler/2000/00-071.htm

Miljøstyrelsen, 2000b. Phytoremediering af forureninger med organiske forureningskomponenter. Workshop. www.mst.dk/affald/02080108.htm

Miljøstyrelsen. 2001a. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 8, 2001. Undersøgelse af forekomst af antibiotika og kobber i forbindelse med marin akvakultur i tre amter.

Miljøstyrelsen. 2001b. Økotoksikologisk vurdering af begroningshindrende biocider og biocidfrie bundmalinge.

Miljøstyrelsen. 2001c. Havnesedimenters indhold af miljøfremmede organiske forbindelser. Miljøprojekt nr. 627.

Miljøstyrelsen. 2001d. Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg nr. 871 af 21 september 2001.

Miljøstyrelsen. 2001e. PAH'er nedbrydes naturligt i jord og grundvand. NyViden 2001-2. www.mst.dk/udgiv/NyViden/2001-2/07011002.htm

Nielsen, 2001. Samtaler med og resultater fra A.O.K. Nielsen, skovfoged i Tisvilde Statsskovdistrikt.

Nielsen, K.H. 1992. Slam- og spildevandsgødskning i skove og energiplantager. Skovbrugsserien nr. 2, Landbrugsministeriet, Forskningscentret for Skov og Landskab.

Nissen, L.R. og N.W. Lepp. 1997. Baseline concentrations of copper and zinc in shoot tissues of a range of *Salix* species. *Biomass and Bioenergy*, vol. 12, nr. 2, 115-120.

Nzengung, V.A., C. Wang og G. Harvey. 1999. Plant-mediated transformation of perchlorate into chloride. *Environmental Science and Technology*, vol. 33, nr. 9, 1470-1478.

Nørrevang, A. og T.J. Meyer (eds). 1968. *Danmarks Natur* (vol. 3). Havet. Politikens Forlag, København.

PFAF, 2001. Database over forskellige planter med medicinske, spiselige eller brugbare egenskaber.

<http://www.comp.leeds.ac.uk/pfaf/database/latinS>

Perttu, K.L. 1993. Biomass production and nutrient removal from municipal wastes using willow vegetation filters. *Journal of sustainable forestry*, vol. 1, no. 3.

Perttu, K.L. og P.J. Kowalik. 1997. **Salix** vegetation filters for purification of waters and soils. *Biomass and Bioenergy*, vol. 12, nr. 1, 9-19.

Pressel, G.H. 1988. Tin. I: H.G. Seiler og H. Sigel (eds), *Handbook on toxicity of inorganic compounds*, Marcel Dekker Inc., 697-704.

Reimann, C., F. Koller, B. Frengstad, G. Kashulina, H. Niskavaara og P. Englmaier. 2001. Comparison of the element composition in several plant species and their substrate from a 1500000-km² area in Northern Europe. *The Science of the Total Environment*, vol. 278, 87-112.

Riddel-Black, D., I.D. Pulford og C. Stewart. 1997. Clonal variation in heavy metal uptake by willow. *Aspects of Applied Biology*, vol. 49, 327-334.

Salt, D.E., M. Blaylock, N.P.B.A. Kumar, V. Dushenkov, B.D. Ensley, I. Chet og I. Raskin. 1995. Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Biotechnology*, vol. 13, 468-474.

Sander, M.-L. og T. Ericsson. 1998. Vertical distribution of plant nutrients and heavy metals in **Salix viminalis** stems and their implications for sampling. *Biomass and Bioenergy*, vol. 14, nr. 1, 57-66.

Sarkar, B. 1988. Copper. I: H.G. Seiler og H. Sigel (eds), *Handbook on toxicity of inorganic compounds*, Marcel Dekker Inc., 265-282.

Seligman, P.F., A.O. Valkirs og R.F. Lee. 1986. Degradation of tributyltin in San Diego Bay, California, waters. *Environmental Science and Technology*, vol. 20, nr. 12, 1229-1235.

Seligman, P.F., A.O. Valkirs, P.M. Stang og R.F. Lee. 1988. Evidence for rapid degradation of butyltin in a marina. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 19, nr. 10, 531-534.

Solomon, E.P., L.R. Berg og D.W. Martin. 1999. *Biology*. 5th ed., Saunders College Publishing, Harcourt Brace College Publishers, USA.

Sunderman, F.W. 1988. Nickel. I: H.G. Seiler og H. Sigel (eds), *Handbook on toxicity of inorganic compounds*, Marcel Dekker Inc., 453-468.

Tomlin, C. (ed.). 1994. The Pesticide Manual. Incorporating the Agrochemicals Handbook. 10th ed. Crop Protection Publications.

Watanabe, N., S. Sakai og H. Takatsuki. 1992. Examination for degradation paths of butyltin compounds in natural waters. Wat. Sci. Tech., vol. 25, nr. 11, 117-124.

Watanabe, N., S. Sakai og H. Takatsuki. 1995. Release and degradation half lives of tributyltin in sediment. Chemosphere, vol. 31, nr. 3, 2809-2816.

Wells, M.L., P.B. Kozelka og K.W. Bruland. 1998. The complexation of 'dissolved' Cu, Zn, Cd and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narragansett Bay, RI. Marine Chemistry, vol. 62, 203-217.

Ødum, H. og W. Christensen. 1936. Danske grundvandstyper og deres geologiske optræden. Danmarks Geologiske Undersøgelse, III række, nr. 26. C.A. Reitzel, København.

Århus Amt, 1997a. Udvalget for Miljø og Trafiks møde 03-04-1997, dagsordenens punkt 7: Undersøgelse af miljøproblemer ved brug af bundmalinger på lystbåde.
www.aaa.dk/dagsor/umt/030497/7.htm

Århus Amt, 1997b. Udvalget for Miljø og Trafiks møde 11-09-1997, dagsordenens punkt 12: Undersøgelse af miljøproblemer ved brug af bundmalinger på lystbåde.
www.aaa.dk/dagsor/umt/110997/12.htm

