

KEMISKE STOFFER

Vurdering af stoffer i forhold
til farlighed i grundvandet

Titel: Vurdering af stoffer i forhold til farlighed i grundvandet

Forfatter: Rambøll Danmark A/S

Emneord: Grundvand, farlighed, kemiske stoffer, grundvandsdirektivet, artikel 6.

URL: www.blst.dk

ISBN: 978-87-92617-87-3

Udgiver: By- og Landskabsstyrelsen

Udgiverkategori: Statslig

År: 2010

Sprog: Dansk

Copyright© Må citeres med kildeangivelse.
By- og landskabstyrelsen, Miljøministeriet

Forbehold: By- og Landsskabsstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter inden for miljøsektoren, finansieret af By- og Landskabsstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for By- og Landskabsstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at By- og Landskabsstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik

Indhold

Baggrund.....	7
Grundvandsdirektivet og vandrammedirektivet	7
Formål	8
Projektrammen.....	10
Jordens opbygning og sammensætning.....	12
Organisk stof	13
Lerede aflejringer	14
Sandede aflejringer	14
Indhold af kalk	14
Det Geohydrologiske kredsløb	15
Nedbør	15
Tab ved fordampning fra jordoverfladen og optag i plantevækst.....	16
Nettonedbøren	16
Nedbørens sammensætning og opkoncentrering	16
Processer i jordmiljøet	17
Nedtrængning og forbrug af ilt (oxygen)	17
Ændringer i redoxforhold.....	17
Opløsning og udfældning	19
Transport af uorganisk materiale	19
Transport af organisk materiale	21
Mobilitet af kemiske stoffer i jord	21
Generelle overvejelser om mobilitet	26
Vandopløselighed	27
Adsorption – K_d	28
Nedbrydning af kemiske stoffer i jord	30
Potentiel transport med organisk stof og kolloider.....	33
Samlet vurdering af risiko for organiske stoffer	33
Indledning og afgrænsning	37
Generelle overvejelser om mobilitet	37
Udfældninger.....	38
Opløselighed	38
Adsorption	39
Partikeltransport	40
Transport med organisk stof	40
Samlet vurdering af metallers mobilitet.....	41

Stofspecifikke vurderinger.....	42
Bly	43
Cadmium	44
Krom	45
Kobber	46
Nikkel	47
Zink	49
Kviksølv	50
Cobolt	51
Tin	52
Indledning.....	53
Stofspecifikke vurderinger.....	53
Arsen og arsenforbindelser	54
Antimon og antimonforbindelser	55
Cyanider	56

Forord

Grundvandsdirektivet pålægger medlemsstaterne at sikre foranstaltninger til at forebygge eller begrænse udledning af forurenende stoffer til grundvand. Direktivet giver mulighed for, at medlemsstaterne kan identificere, under hvilke omstændigheder forurenende stoffer er "farlige", og hvornår de er "ikke-farlige" i forhold til grundvandet.

Projektet skal belyse, hvilke naturgivne forhold og hvilke stofspecifikke egenskaber der er styrende for, om et og samme forurenende stof i én situation må anses for at være farligt og i en anden situation ikke-farligt, set i forhold til den beskyttelse af grundvandet, som grundvandsdirektivet forudsætter.

Projektet er finansieret af Miljøministeriet, og har været fulgt af en styregruppe fra By og Landskabsstyrelsen med Martin Skriver som projektleder (frem til 1. maj 2009), med Thomas Hansen som projektleder (fra 1. oktober 2009) og med Lis Morthorst Munk som fast medlem.

Projektet er gennemført af Rambøll med kemiingeniør Kim Haagensen som projektleder og udført af en projektgruppe bestående af medarbejdere fra Rambølls Afdeling for Jord og Vandmiljø og Afdeling for Vandressourcer.

Følgende medarbejdere har deltaget i projektet:

Civilingeniør, kemi, Kim Haagensen
Geolog, Ph.d. Eva Hansson
Civilingeniør, Ph.d. Hanne Dahl Holmslykke
Civilingeniør, Ph.d. Liselotte Clausen

Projektet er udført i perioden januar 2009 til februar 2010.

Sammenfatning og konklusioner

Der er i dette projekt foretaget en faglig gennemgang af naturgivne forhold og kemiske stoffers iboende egenskaber med henblik på at belyse risikoen for forurening af grundvand.

For de naturgivne forhold er det konstateret, at de faktorer, der har væsentlig betydning for at vurdere risiko for forurening af grundvandet varierer betydeligt under danske forhold, men generelt kan sættes op som en typisk lerjord eller en typisk sandjord.

For såvel typisk lerjord som typisk sandjord findes der forhold, hvorunder kemiske stoffer vil kunne nedrive til grundvandet og dermed udgøre en risiko for forurening af grundvandet.

For de kemiske stoffers iboende egenskaber er det konstateret, at de faktorer, der har væsentlig betydning for at vurdere risiko for forurening af grundvandet for de organiske stoffer, er vandopløseligheden, fordelingskoefficienten K_d og nedbrydningen i jord, mens det for de uorganiske stoffer er fordelingskoefficienten K_d , baggrundsniveauet og kemiske reaktioner styret af pH og redoxforhold.

For de organiske stoffer er det ud fra mobiliteten vurderet, at der med baggrund i stoffernes egenskaber kan foretages en vurdering af, hvornår et forurenende stof udgør en væsentlig risiko for grundvandet, og hvornår en mindre eller ingen særlig risiko for grundvandet. Der er i projektet opstillet et forslag til en sådan vurdering baseret på organiske stoffers binding til jord og nedbrydning i jord og baseret på tilførsel på jordoverfladen og i underjorden på lerjord og sandjord.

Vurderet ud fra et stofs *mobilitet* konkluderes det således,

- at organiske stoffer i lerjord, ved udledning på jordoverfladen, ikke udgør nogen særlig risiko for grundvandet, når der er tale om let nedbrydelige stoffer med mellem eller høj binding til jord. Øvrige situationer med organiske stoffer i lerjord udgør i forskellig grad en risiko for grundvandet.
- at organiske stoffer i sandjord, ved udledning på jordoverfladen, ikke udgør nogen særlig risiko for grundvandet, når der er tale om let nedbrydelige stoffer med høj binding til jord. Øvrige situationer med organiske stoffer i sandjord udgør i forskellig grad en risiko for grundvandet.

For de uorganiske stoffer er det ud fra mobiliteten vurderet, at der med baggrund i de enkelte stoffers egenskaber kan foretages en vurdering af, hvornår et forurenende stof udgør en væsentlig risiko for grundvandet, og hvornår en mindre eller ingen særlig risiko for grundvandet. Der er i projektet foretaget en vurdering for de mest almindeligt forekommende forurenende stoffer inden for gruppen af metaller og metalforbindelser, herunder arsen og antimon, samt cyanider og thiocyanater.

Vurderet ud fra et stofs *mobilitet* konkluderes det således,

- at tungmetallerne bly, cadmium, nikkel, kviksølv, arsen og antimon under alle givne forhold vil kunne udgøre en væsentlig risiko for grundvandet.
- at krom vil kunne udgøre en væsentlig større risiko for grundvandet under sandede forhold sammenlignet med lerede jordbundsforhold.
- at cobolt og tin vil kunne udgøre en væsentlig større risiko for grundvandet under sure forhold sammenlignet med ikke-sure jordbundsforhold.
- at kobber, zink, cyanider og thiocyanater almindeligvis kun udgør en mindre risiko for grundvandet.

De her nævnte vurderinger er ikke dækkende for en fyldestgørende risikovurdering af de nævnte organiske og uorganiske stoffer i forhold til grundvandsbeskyttelsen. For en given lokalitet eller konkrete forhold vil der foruden de her nævnte vurderinger skulle inkluderes yderligere en række væsentlige elementer i en risikovurdering. Disse elementer omfatter eksempelvis oplysninger om aktuelle geologiske forhold, spredningsveje, samlet masse af stof, stoffets form, stofflux, matrice etc.

Indledning

Baggrund

Med Europa-Parlamentets og Rådets direktiv 2006/118/EF (grundvandsdirektivet) af 12. december 2006 om beskyttelse af grundvandet mod forurening og forringelse skal medlemsstaterne forebygge eller begrænse forurening af grundvand. For så vidt angår beskyttelse af grundvand, konkretiserer grundvandsdirektivet de miljømål og foranstaltninger, der indgår i Europa-Parlamentets og Rådets direktiv af 23. oktober 2000 om fastlæggelse af en ramme for Fællesskabets vandpolitiske foranstaltninger (vandrammedirektivet).

Grundvandsdirektivet og vandrammedirektivet

Med grundvandsdirektivet skal medlemslandene sikre de nødvendige foranstaltninger med henblik på at hindre udledning af alle forurenende stoffer, der må anses for farlige for grundvandet, og begrænse udledning af forurenende stoffer, som må anses for ikke at være farlige i forhold til grundvand.

Ved identifikation af disse stoffer skal medlemslandene tage udgangspunkt i vandrammedirektivets vejledende liste over de vigtigste forurenende stoffer, der er nævnt i dette direktivs bilag VIII.

Grundvandsdirektivet medlemslandene mulighed for at identificere, under hvilke omstændigheder de forurenende stoffer, der er nævnt i vandrammedirektivets bilag VIII, især essentielle metaller og metalforbindelser, kan betragtes som farlige eller ikke-farlige.

Vandrammedirektivets vejledende liste over de vigtigste forurenende stoffer er følgende:

1. Organiske halogenforbindelser og stoffer, der kan danne sådanne forbindelser i vandmiljøet.
2. Organiske fosforforbindelser.
3. Organiske tinforbindelser.
4. Stoffer og præparater eller nedbrydningsprodukter heraf, som har vist sig at have kræftfremkaldende eller mutagene egenskaber eller egenskaber, som kan påvirke steroidogene, thyroide, reproduktions- eller andre endokrine funktioner i eller via vandmiljøet.
5. Persistente kulbrinter og persistente og bioakkumulerbare organiske giftstoffer.
6. Cyanider.
7. Metaller og metalforbindelser.
8. Arsen og arsenforbindelser.
9. Biocider og plantebeskyttelsesmidler.
10. Opslæmmede stoffer.
11. Stoffer, som bidrager til eutrofiering (navnlig nitrater og fosfater).
12. Stoffer, som har en negativ indflydelse på iltbalancen (og kan måles ved parametre som BOD, COD osv.)

Vandrammedirektivets liste over de vigtigste forurenende stoffer indeholder en række ganske brede stofgrupper, herunder grupper af stoffer sammensat på baggrund af disses egenskaber, funktionelle grupper og anvendelsesområder. Endvidere indeholder listen en række grupper af stoffer, hvor der inden for gruppen findes stoffer med vidt forskellige egenskaber i forhold til farlighed og i forhold til skæbne og spredning i det eksterne miljø.

Formål

Målet med dette projekt er at udarbejde et fagligt grundlag for at identificere og vurdere, hvornår og under hvilke omstændigheder de forurenende stoffer og stofgrupper kan betragtes som "farlige" eller "ikke-farlige" i forhold til grundvandet.

Ved skelnen mellem "farlig" og "ikke-farlig" er der i det følgende taget udgangspunkt i en vurdering af risiko for, at et forurenende stof vil kunne true anvendelsen af grundvand som drikkevand eller anvendelsen af grundvand som grundlag for at opfylde miljømålene for tilknyttede overfladevandområder eller terrestrisk natur.

Projektet har taget udgangspunkt i en beskrivelse af såvel de naturgivne forhold som de stofspecifikke egenskaber, der vurderes at have væsentlig betydning for vurdering af risiko.

Generelt kan en risiko beskrives som en kombination af sandsynlighed for en given hændelse og effekten af en given hændelse. Udgangspunktet for dette projekt har ikke været effekterne af en mulig mobilitet af et forurenende stof til grundvandet, og dermed ikke en vurdering af en given forurening i forhold til eventuel overskridelse af en konkret grænseværdi eller tærskelværdi.

For de naturgivne forhold – eksempelvis geologi, biologisk aktivitet, mættet/umættet zone, redoxforhold, infiltration, strømning etc. – er der foretaget en beskrivelse af de grundlæggende forudsætninger for vurdering af denne risiko. Og tilsvarende er der for de stofspecifikke egenskaber – eksempelvis vandopløselighed, ændringer i pH- og redoxforhold, udfældning, adsorption, miljømæssig skæbne (nedbrydning, bioakkumulering) etc. – foretaget en beskrivelse af de væsentligste faktorer for vurdering af denne risiko.

Udgangspunktet for risikovurderingen er her gældende kravværdier eller kriterier.

Projektramme

Projektrammen

Projektets formål er at identificere, under hvilke omstændigheder stoffer nævnt i vandrammedirektivets bilag VIII pkt. 1 – 9 er farlige for grundvandet, og hvornår de ikke er farlige, idet styrelsen ønsker særlig fokus på stofferne i pkt. 7 – 9.

I vurderingen af farlighed skal dette ses i sammenhæng med, om stoffet truer det samlede grundlag for anvendelsen af grundvand. Det vil sige, om forurening med et stof truer anvendelsen af grundvandet til drikkevandsforsyning eller anvendelsen af grundvand som grundlag for at opfylde miljømålene for tilknyttede overfladevandsområder eller terrestrisk natur.

By og Landskabsstyrelsen finder det væsentligt, at der i projektet skabes klarhed over, om der eksisterer særlige forhold, eksempelvis med hensyn til pH, redox-forhold og lignende, som ændrer vurderingen af farligheden af stofferne på listen i bilag VIII, således at de kan vurderes som værende farlige eller ikke-farlige i bestemte sammenhænge.

Projektet skal således identificere naturgivne forhold og iboende stofegenskaber, der muliggør en vurdering af stoffer på listen i forhold til om disse er farlige, og udledning derfor ifølge direktivbestemmelser skal forhindres, eller om disse er ikke-farlige, og udledning derfor som minimum skal begrænses. Oversigtsmæssigt skal projektet skabe indholdet i matricen i figur 1.

		Et stofs iboende stofegenskaber	
		Farligt	Ikke-farligt
Naturgivne forhold (Miljø)	Farligt (sårbart)	Høj risiko	Mindre risiko
	Ikke-farligt (ikke sårbart)	Mindre risiko	Lav/ingen risiko

Figur 1: Matrice for vurdering af forurenende stoffer.

Stoflisten i bilag VIII til vandrammedirektivet omfatter stofgrupper med stor bredde og dermed stærkt varierende egenskaber. På denne baggrund er der i samråd med følgegruppen foretaget en begrænsning til at belyse risikoen for de organiske stoffer samlet, mens væsentlige metaller og metalforbindelser samt tilsvarende problemstoffer er belyst individuelt.

Som målestok for at belyse farligheden af et stof er der foretaget vurdering af sandsynligheden for, at et givent stof under forskellige naturgivne forhold vil kunne være mobilt og dermed udgøre en risiko for forurening af grundvandet. Der er således i samråd med følgegruppen valgt alene at fokusere på risiko i form af sandsynlighed for mobilitet af et stof til grundvandet.

For de naturlige og menneskeskabte forhold i miljøet med betydning for vurdering af stoffers spredning og skæbne i vandmiljøet og dermed deres risikoeffekt er der taget afsæt i den danske politik for grundvandsbeskyttelse, og der er derfor fokuseret på et højt beskyttelsesniveau.

Grundlag og forudsætninger

De fysiske og kemiske processer, der forløber under regnvandets passage gennem jordlagene og ned til grundvandsmagasinerne, skaber tilsammen grundlaget for grundvandets naturlige sammensætning (kvalitet) og mængde (kvantitet).

Udgangspunktet for at foretage en vurdering af specifikke stoffers risiko for mobilisering til grundvandet er jordens opbygning og sammensætning, de naturlige processer og transportmekanismer i jorden samt de enkelte stoffers iboende egenskaber.

I tilknytning hertil må det nødvendigvis tilføjes, at en række menneskeskabte forhold ligeledes kan medføre påvirkning af de naturlige fysiske og kemiske processer i jorden, hvorved grundvandets naturlige sammensætning ændres. En række eksempler på sådanne menneskeskabte forhold, der medfører ændringer af de naturlige forhold er givet i tilknytning til relevante afsnit i dette kapitel.

Beskrivelserne i denne rapport er baseret på grundlæggende faglig viden om jordens geologiske opbygning og kemiske processer i jord og grundvand samt faglig viden om kemiske stoffers skæbne i jordmiljøet. Grundlaget for beskrivelserne er baseret på en række lærebøger og faglitteratur, der hovedsagelig omfatter følgende: Appelo & Postma (2005); Freeze & Cherry (1979); Schwarzenbach, Gschwend & Imboden (2003); Berthelsen & Fenger (2005); Miljøstyrelsen (1996); GEUS (2009).

Det er ikke hensigten med dette kapitel at give en tilbundsgående beskrivelse af de fysiske og kemiske processer, der skaber grundvandets naturlige sammensætning. Hensigten er alene at skabe et grundlag og beskrive de forudsætninger, der ligger til grund for de vurderinger, der vil blive foretaget i efterfølgende kapitler med hensyn til vurdering af specifikke stoffer og stofgrupperes risiko over for grundvandet.

Jordens opbygning og sammensætning

Danske jorder er trods geologisk inhomogenitet opbygget nogenlunde ensartet. Der er imidlertid en række særlige egenskaber knyttet til forskellige dele af

jordens organiske og mineralske sammensætning og fordeling, som er særdeles vigtige for vurderingen af kemiske stoffers spredning og skæbne i jordmiljøet. I det efterfølgende er de væsentligste af disse egenskaber beskrevet på et fagligt niveau, der gør det muligt at foretage en vurdering af disse egenskabers effekt på vurderingen af stoffers risikoprofil over for grundvandet.

Organisk stof

Generelt er jordens indhold af organisk stof knyttet til jordoverfladen og den terrænnære del af jorden. Plantevæksten på jordoverfladen producerer gennem fotosyntesen en tilvækst af organisk materiale på jordens overflade, mens planteædende dyr og mennesker samt jordens dyr og mikroorganismer gennem metaboliske processer mineraliserer det organiske materiale.

Tilvæksten af organisk materiale sker gennem produktion af ilt, mens mineraliseringen af organisk materiale sker under forbrug af den tilsvarende mængde ilt.

Hvor det organiske materiale trænger dybere ned i jorden, vil mineraliseringen af det organiske stof i fraværet af luftens ilt kunne ske med andre oxiderede stoffer i jorden. Dette kunne eksempelvis være nitrat eller oxideret jern (jern i oxidatinstriin +3).

Mineralisering af organisk stof sker med forskellige hastigheder, idet noget organisk stof er let tilgængeligt, mens andet organisk stof er svært tilgængeligt for nedbrydning. Hvis det organiske stof er svært tilgængeligt kan der dannes forskellige komplekse molekyler, der ofte indeholder funktionelle grupper som carboxylsyrer, phenoler eller aminer. Disse funktionelle grupper vil være i stand til at adsorbere forskellige ioner fra jordvandet, herunder specielt de kationiske komponenter.

Hvis væsentlige dele af det organiske stof fjernes, eksempelvis ved høst eller ved afbrænding, vil det formindskede iltforbrug i de terrænnære dele af jorden kunne resultere i en dybere nedtrængning og dermed oxidering af det øvre jordlag.

På tilsvarende vis vil en væsentlig tilførsel af organisk stof, eksempelvis ved tilførsel af biologisk materiale som naturgødning, gylle eller slam, medføre et øget iltforbrug i de terrænnære dele af jorden og dermed resultere i en reduceret nedtrængning af ilt og dermed en formindsket oxidering af det øvre jordlag.

Jordens indhold af organisk stof udgør en betydende del af jordens kationkapacitet (CEC – Cation Exchange Capacity), der kvantificerer jordens evne til at binde kationer.

Lerede aflejringer

Ler består af finkornede materialer af hovedsagelig aluminium silikater med indhold af jern, magnesium og forskellige jordmetaller. Overfladen af lermineralerne består af hydroxygrupper (-OH), der er i stand til at danne hydrogenbindinger med vand eller indgå i ionbytning med positive kationer i jorden.

Lermineralerne udgør en betydende del af jordens kationkapacitet.

I lerede aflejringer vil lermineralernes finkornede struktur medvirke til at reducere jordens porøsitet og dermed reducere infiltrationen af regnvand og nedtrængningen af ilt.

Sandede aflejringer

Sand består af mere grovkornede materialer af kvarts (siliciumoxid), hvis overflade er forholdsvis inert (uden evne til interaktion med andet materiale).

Sandpartiklernes forholdsvis inerte overflade medfører en mindsket evne til at tilbageholde kationer, men udgør dog en overflade for potentiel bakterievækst og svag sorption.

Den mere grovkornede struktur og den inerte overflade medvirker til at øge jordens porøsitet og dermed øge infiltrationen af regnvand og nedtrængningen af ilt.

Indhold af kalk

Danske lerjorde indeholder generelt kalk i større eller mindre grad. Kalk består hovedsagelig af calciumkarbonat, der gennem opløsning og binding af en proton (H^+) virker som en buffer mod forsuring.

Nedbrydning af organisk stof i jord vil medføre dannelse af kuldioxid, der opløses i jordvandet under dannelse af kulsyre. Hvor jorden indeholder kalk eller karbonater, vil kulsyren kunne opløse disse under dannelse af bikarbonationer.

Det Geohydrologiske kredsløb

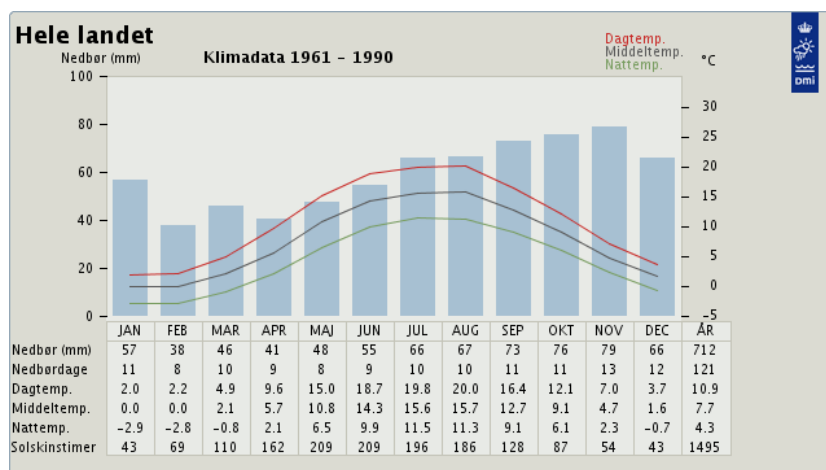
Grundvand udgør en del af det geohydrologiske kredsløb, der overordnet set omfatter de processer i jordmiljøet, hvor vand er involveret. Generelt opfatter vi først vandet i jorden som grundvand, når vandet har samlet sig i en mere udbredt mættet zone, og til forskel fra det vand, der i den umættede zone befinder sig i jordens matrix og porestruktur.

I dette projekt er der som udgangspunkt medtaget processer i jorden til førstkomende mættede zone.

Nedbør

Nedbøren udgør i Danmark af størrelsesordenen 600 – 800 mm årligt. For perioden 1961 til 1990 har DMI beregnet en årsnormal for Danmark til 712 mm nedbør, og med hhv. Syd- og Sønderjylland som det område, der får mest nedbør (823 mm), og med Vest- og Sydsjælland samt Lolland/Falster som det område, der får mindst nedbør (584 mm).

DMI's klimadata for temperatur, solskinstimer og nedbør i perioden 1961 – 1990 fremgår af nedenstående figur 2.



Figur 2: Klimadata for perioden 1961 – 1990 for hele landet (DMI, 2009)

Det ses af figur 2, at nedbøren er ujævnt fordelt over året. Generelt ses nedbøren at være over middel i sidste halvdel af året fra juni til december/januar måned, mens nedbøren i det tidlige forår og hen til forsommeren i perioden februar til juni er under middel.

Tab ved fordampning fra jordoverfladen og optag i plantevækst

I perioder med højere temperaturer og lav luftfugtighed sker der en væsentlig fordampning af vand fra jordoverfladen og eventuel plantevækst (evaporation). Denne fordampning er medvirkende til, at der samlet set fjernes vand fra overfladejorden i denne periode.

Det må i den forbindelse kort nævnes, at der naturligvis i perioder med høj luftfugtighed og faldende temperaturer sker en kondensering af vand fra luften, der efterfølgende afsættes på jordoverfladen og plantevæksten.

Nettonedbøren

Den samlede vandbalance omkring den terrænnære del af jorden kan beskrives som en tilførsel af vand hovedsagelig som regnvand (nedbør) og en tilbageførsel af vand til atmosfæren gennem direkte fordampning eller gennem optag og fordampning via plantevækst (evaporation) samt en infiltration af vand gennem umættet zone til grundvand i mættet zone.

Nettonedbøren er differencen mellem nedbøren og den aktuelle fordampning og udgør den samlede infiltration gennem umættet zone. Nettonedbøren er i Danmark af størrelsesordenen 200 – 500 mm årligt i områder beliggende øst og nord for isens hovedopholdslinie fra seneste istid, mens der i de sandede aflejringer vest for hovedopholdslinien ses nettonedbør af størrelsesordenen 500 – 700 mm årligt.

Nedbørens sammensætning og opkoncentrering

Nedbøren dannes gennem fortætning af vanddamp i atmosfæren. Ved fortætningen af vanddråber medrives en del af luftens indhold af partikulært materiale, ligesom luftens gasser vil kunne opløses i vanddråberne. Herved tilføres regnvandet opløste salte og partikler.

Opløsning af sure gasser som eksempelvis kuldioxid og svovldioxid i nedbøren medfører dannelsen af kulsyre og svovlsyre og resulterer i en svagt sur væske med pH-værdier, der typisk ligger mellem 4,0 og 6,0.

Samlet set giver ovennævnte processer regnvandet et svagt indhold af salte, hvoraf de vigtigste er anionerne klorid, hydrogencarbonat, nitrat og sulfat, samt kationerne natrium, kalium, ammonium, calcium og magnesium. Det samlede indhold er dog typisk mindre end 100 mg/l.

Nettonedbøren udgør typisk af størrelsesordenen 1/3 til 2/3 af nedbøren, og for konservative stoffer som eksempelvis klorid vil koncentrationen i infiltrationsvandet derfor naturligt stige med en faktor 1,5 – 3.

Processer i jordmiljøet

Vurdering af kemiske stoffers skæbne og spredning i jorden, og stoffernes farlighed over for grundvandet, bygger på forståelse af de kemiske og biologiske processer, der forløber i jorden fra terræn til grundvandsspejlets overflade. Disse processer omfatter mobilitet, binding og frigivelse, samt fjernelse.

For at kunne kvantificere disse processer er det vigtigt at have en forståelse for de naturgivne og menneskeskabte betingelser, der karakteriserer den øvre del af jorden fra terræn til første grundvandsspejl.

Nedtrængning og forbrug af ilt (oxygen)

Fra atmosfæren og som opløst gas i regnvandet sker der en nedtrængning af ilt gennem jordens åbne strukturer. Jordens porøsitet har derfor afgørende betydning for transporten af ilt ned i jorden. Hvor porøsiteten er stor (sandede aflejringer) vil luftens ilt kunne trænge et relativt langt stykke ned i jorden, og hvor porøsiteten er mindre (lerede aflejringer) vil luftens ilt kunne trænge et relativt kort stykke ned i jorden. Under fugtige eller vandmættede forhold vil nedtrængningen være begrænset af opløseligheden af ilt i vand.

Under mineralisering af jordens organiske stof forbruges ilt under dannelse af kuldioxid. Kuldioxid opløses i infiltrationsvandet under dannelse af kulsyre, der neutraliseres ved opløsning af basiske komponenter i jorden.

Hvis der er balance mellem nedsivningen af reducerede stoffer og oxiderede stoffer, vil ændringerne i grundvandet hovedsagelig skyldes opløsningen af stoffer som følge af dannelsen af kuldioxid. Hvis der er ubalance mellem nedsivningen af reducerede stoffer og oxiderede stoffer, eksempelvis som følge af tilførsel af oxiderende stoffer som nitrat og sulfat, eller som følge af forøget nedtrængning af luft og ilt i forbindelse med sænkning af grundvandsspejlet, så vil ændringerne i jordens redoxforhold kunne medføre mobilisering eller immobilisering af komponenter i infiltrationsvandet.

Ændringer i redoxforhold

De processer, der finder sted ved infiltration af regnvand gennem jordlagene, kan beskrives ved de redoxprocesser, der indgår, og de reaktioner, der er

resultatet af det forøgede indhold af kuldioxid og syre. Følgende processer anses normalt for de mest betydningsfulde ved beskrivelsen af den grundvandskemiske sammensætning:

- Redoxprocesser
- Forsuringsprocesser
- Ionbytningsprocesser

Infiltrerende regnvand indeholder en række oxiderede komponenter, der kan reagere med jordlagenes indhold af reducerede forbindelser. De oxiderede forbindelser er hovedsagelig ilt, nitrat og sulfat, nævnt efter aftagende oxidationsevne. Infiltrerende regnvand indeholder desuden reducerede organiske forbindelser, der omsættes eller tilbageholdes ved regnvandets infiltration gennem jordlagene.

Redoxprocesserne i jorden og grundvandet medfører, at nogle komponenter fjernes fra grundvandet ved udfældning af mineraler eller nedbrydningsprocesser, mens andre komponenter tilføres grundvandet som produkter ved en kemisk proces, ved opløsning af mineraler eller ved ionbytning med jordens mineraler. Der opstår herved en karakteristisk kemisk profil for grundvandet ned gennem jorden.

De redoxprocesser der skaber den grundvandskemiske profil er beskrevet i tabel 1.

Redoxproces	Reaktionsligning
Aerob respiration	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Denitrifikation	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 5\text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$
Nitratreduktion ved pyritoxidation	$\text{FeS}_2 + 3\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOOH} + 2\text{SO}_4^{2-} + 1\frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{H}^+$
Manganreduktion	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
Jernreduktion	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{Fe}^{2+} + 11\text{H}_2\text{O}$
Sulfatreduktion	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$ $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{HCO}_3^-$
Methandannelse	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Tabel 1: Redoxprocesser i jord og grundvand

Ovennævnte redoxprocesser medfører, at der fjernes reduceret organisk kulstof fra det infiltrerende vand under forbrug af ilt, nitrat og sulfat, eller under reduktion af jordens oxiderede jern og mangan forbindelser.

Opløsning og udfældning

En følge af de kemiske processer i jord og grundvand er ændringer i koncentrationerne af en række kemiske stoffer. Ændringerne kan resultere i såvel opløsning som udfældning af forskellige kemiske forbindelser. Eksempelvis danner de fleste tungmetaller tungtopløselige sulfider, og derfor vil sulfatreduktion medføre fjernelse af metalsulfider fra vandfasen. Endvidere vil tilførslen af bikarbonat til grundvandet resultere i forøgede koncentrationer af karbonat, hvorved en række karbonatminerale vil udfældes.

Det skal her bemærkes, at fjernelse af grundstoffer ved fældning kan resultere i en efterfølgende frigivelse ved opløsning i fald redoxforholdene ændres.

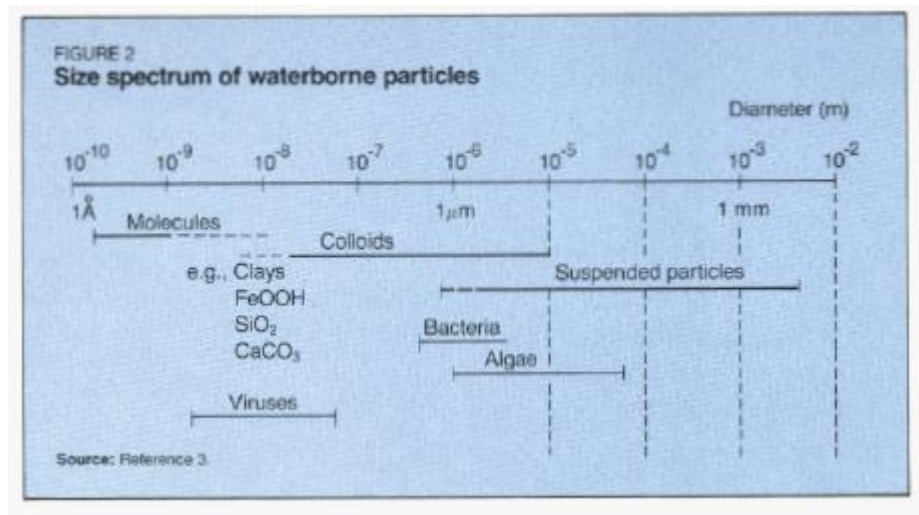
Transport af uorganisk materiale

Jordens opbygning, struktur og porøsitet er afgørende for grundvandets sammensætning, lokalisering og transport, mens de klimatiske forhold er afgørende for infiltrationens størrelse. Hvor jordens struktur er åben, og porøsiteten er stor, vil partikulært materiale kunne transporteres både vertikalt og horisontalt.

Uorganisk materiale kan transporteres med infiltrationsvand dels som opløste stoffer og dels som partikler af mikroskopisk størrelse. Koncentrationen eller massen af de enkelte komponenter i grundvandet er knyttet til aktiviteter på jordoverfladen (belastningen) og til processer i jord, porevand og grundvand (sammensætningen).

Grundvandets indhold af uorganiske stoffer består hovedsagelig af opløste salte af de almindelige metaller og alkalimetaller i jorden – makroionerne. Det samlede indhold af disse komponenter udgør oftest omkring 1 g/l. Herudover vil der være et indhold af silikat og lerpartikler, som afspejler graden af forvitring og medrivning af mineralpartikler fra jordstrukturen. Endelig vil grundvandet have et indhold af uorganiske komponenter, der i koncentration er af størrelsesordenen 1 – 100 µg/l.

En del af de uorganiske komponenter vil kunne findes adsorberet til eller som en del af de faste bestanddele (kolloider) i grundvandet. Kolloider består eksempelvis af silikater, lerpartikler eller mineralske udfældninger og er af en størrelse fra en hundrededel µm til 10 µm. En sammenligning af størrelsesforhold med andre typer partikler af både uorganisk og organisk oprindelse er vist i nedenstående figur 3.



Figur 3: Størrelsesforhold for en række forskellige strukturer (McCarthy og Zachara, 1989).

Transport af kolloider med infiltrationsvand har vist sig at kunne være af væsentlig betydning for transport af komponenter til grundvandet, men processerne er langt fra belyst i tilstrækkelig grad.

McCarthy og Zachara (1989) nævner en række faktorer, der forventes at kunne have en effekt på en potentiel mobilitet af organiske stoffer i jorden. De inkluderer faktorer som stor adsorption til partikulært materiale, højt indhold af opløst organisk stof, stor porøsitet og høje vandhastigheder, eller stor dominans af natrium i jorden.

Der er foretaget en del forskning i topjordens opbygning og sammensætning i relation til transportprocesser i jorden, og McCarthy og McKay (2004) belyser en del af de opnåede resultater omkring forståelsen af transport af kolloider. Generelt er forståelsen af processer og dynamik blevet væsentligt forbedret, men specielt i jordens umættede zone over grundvandsspejlet er beskrivelsen af transporten vanskelig som følge af såvel jordens inhomogenitet som den stærkt varierende vandtransport.

En følge af transporten af kolloider med infiltrationsvandet er, at sammensætningen af grundvandet specielt i sårbare områder med sandede aflejringer vil kunne være nært knyttet til belastningen på jordoverfladen, mens sammensætningen af grundvandet i velbeskyttede områder med lerede aflejringer vil være nært knyttet til aflejringerens sammensætning.

Transport af organisk materiale

Organisk stof træffes hovedsagelig som en immobil fase ved jordens overflade, men kan ligeledes træffes som immobile aflejringer af tørv og gytje i større dybde. Den løbende omsætning af organisk stof ved jordens overflade medfører dannelsen af mindre organiske molekyler, der enten er vandopløselige eller af en størrelse, der muliggør transport med infiltrationsvand til større dybder. I underjorden er der betydeligt mindre indhold af organisk stof, der hovedsagelig er knyttet til et generelt men lavt indhold af bakterier.

I en undersøgelse af grundvand under landbrugsarealer har Chomycia et al. (2008) påvist, at ved stigende belastning med organisk materiale og forøget infiltrationshastighed ses også et stigende indhold af organisk kulstof i grundvandet.

Denne forøgede transport af organisk kulstof, der i høj grad vil indeholde funktionelle carboxylsyregrupper, resulterer i en potentiel transport af såvel uorganiske komponenter som organiske komponenter, der findes adsorberet til dette organiske stof.

Det må dog vurderes, at transporten af adsorberede stoffer næppe vil kunne kvantificeres på det foreliggende grundlag.

Mobilitet af kemiske stoffer i jord

Mobiliteten af kemiske stoffer i jord er nært knyttet til deres tilstand, form eller fase.

Kemiske stoffer er enten på fast form, i flydende tilstand eller i gasfase, og vil i hver af disse tilstande kunne transporteres med infiltrationsvand gennem jordsøjlen til grundvandet. Hvor stofferne findes som en selvstændig flydende fri fase eller opløst i en flydende fri fase som eksempelvis olie, vil de ligeledes kunne transporteres ned gennem jordsøjlen til grundvandet.

Stoffer, der findes på fast form, vil som udgangspunkt have en lav mobilitet i jordsøjlen, men stoffer på fast form vil dog kunne opløses i vand eller anden fri fase, hvorved mobiliteten øges.

Med udgangspunkt heri må det fastslås, at mobilitet af kemiske stoffer i jord er knyttet til deres tilstand og til deres opløselighed i vand eller til deres blandbarhed med vand. Hvor et kemisk stof optræder i fri fase, vil mobiliteten af stoffet selv og opløste stoffer i den frie fase kunne øges betydeligt.

Endvidere må det fastslås, at interaktioner med jordens faste bestanddele og opløste komponenter i infiltrationsvandet medfører, at kemiske stoffer vil kunne adsorberes eller udfældes, hvorved stofferne immobiliseres.

Organiske kemiske stoffer vil endvidere kunne blive nedbrudt i jorden, hvorved de enten omdannes til nedbrydningsprodukter eller mineraliseres.

Grundstofferne vil som udgangspunkt alene kunne immobiliseres og derved blive opmagasineret i jorden, idet der her ses bort fra eventuelt optag i planter mv.

Model for vurdering af risiko

Med udgangspunkt i den gennemførte redegørelse for grundlag og forudsætninger ved vurdering af kemiske stoffers og grundstoffers risiko for mobilitet i forhold til grundvandet må det fastslås, at der eksisterer en række forhold af afgørende betydning.

Disse forhold omfatter følgende 4 grundelementer:

- Stoffets baggrundsniveau (naturligt forekommende, miljøfremmed)
- Stoffets tilførsel (input, masse, koncentration, matrix osv.)
- Stoffets egenskaber (form, omdannelse, nedbrydning, mobilitet)
- Naturgivne forhold (geologi, hydrologi, redoxforhold osv.)

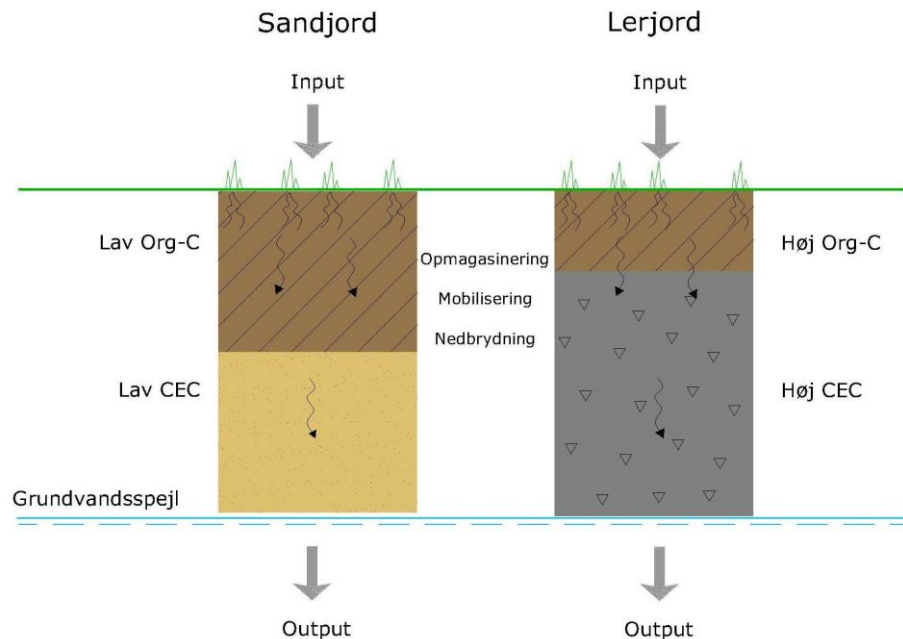
Grundstofferne vil forekomme med et naturligt baggrundsniveau, der dog vil udvise nogen variation i danske jorde. De miljøfremmede organiske stoffer vil derimod ikke forekomme naturligt, men for enkelte stoffer vil der dog kunne findes et generelt forhøjet niveau som følge af længere tids antropogen påvirkning.

Der er i dette projekt ikke foretaget vurdering af stoffets tilførsel i form af masse eller koncentration, men da kemiske stoffers mobilitet i jord er stærkt påvirket af jordens sammensætning og indhold af organisk stof, er disse faktorer søgt inddraget i vurderingerne. Herved bliver placeringen af tilførslen (input) og sammensætningen af tilførslen (matrix) delvist omfattet af vurderingerne.

De sidste 2 grundelementer af afgørende betydning er omfattet af vurderingerne i dette projekt.

Det er valgt at gennemføre vurderingerne af de kemiske stoffers og grundstoffers risiko i forhold til grundvandet ved at opstille en forsimplet geologisk model baseret på stoffers mobilitet. En model der i relation til dansk grundvand dækker yderpunkter i naturgivne forhold.

Modellen fremgår af nedenstående figur 4.



Figur 4: Konceptuel model for stoffers mobilitet. Org-C er indhold af organisk kulstof og CEC er jordens kationkapacitet.

Der er fokuseret på to typer af geologi, henholdsvis en sandjord og en lerjord.

Sandjorden er karakteriseret ved, at der er et forholdsvis lavt indhold af organisk kulstof og en lav kapacitet for tilbageholdelse af kationer i form af kationkapaciteten. Lerjorden er karakteriseret ved, at der er et forholdsvis højt indhold af organisk kulstof og en høj kapacitet for tilbageholdelse af kationer i form af kationkapaciteten.

Imellem jordoverfladen og grundvandsspejlet vil der foregå en række processer, der dels er styret af vandgennemstrømningen og dels er styret af omsætningen af organisk kulstof med de tilstedeværende oxidationsmidler. Hvor jordsøjlen består af sandede aflejringer, vil luftens ilt og jordens organiske stof kunne trænge dybere ned i jorden, hvorimod jordsøjlen i lerede aflejringer vil begrænse nedtrængningen af luftens ilt og jordens organiske stof.

Der er i modellen ikke taget hensyn til afstanden mellem jordoverfladen og grundvandsspejlet, hvilket naturligvis vil være af stor betydning for den samlede kapacitet for immobilisering ved adsorption til organisk kulstof og til kationkapaciteten samt for opholdstiden og dermed nedbrydningen af organiske stoffer.

På baggrund af denne model er der foretaget en vurdering af såvel miljøfremmede kemiske stoffer som naturligt forekommende grundstoffer i forhold til risiko for forurening af grundvandet.

Organiske stoffer

De organiske stoffer, der er indeholdt i punkterne på listen over forurenende stoffer, omfatter et bredt spektrum af miljø- og sundhedsmæssigt problematiske stoffer og dermed også stoffer med vidt forskellige kemiske egenskaber og miljømæssige skæbner.

Stofferne og stofgrupperne omfatter enkeltstoffer med egenskaber, der i forureningsmæssig sammenhæng er problematiske, herunder blandt andet toksisk virkning, evne til bioakkumulation samt fravær af miljømæssig nedbrydning (persistens). Endvidere er stoffer med kræftfremkaldende, mutagene eller reproduktionsskadelige egenskaber samt stoffer, der kan påvirke steroidogene, thyroide og andre endokrine funktioner, inkluderet.

Listen omfatter også stoffer, der kan danne organiske halogenforbindelser i vandmiljøet, hvilket konkret medfører, at stoffer der virker som kemiske oxidationsmidler over for halogenerne (fluor, klor, brom, iod og astatine) også er omfattet.

De enkelte stoffers problematiske egenskaber er nært knyttet til den konkrete eksponering og dermed til stoffets form og koncentration, samlede masse og sammensætning af matrix. Vurdering af det enkelte stof i forhold til risiko for grundvandet og anvendelsen af grundvandet er ligeledes knyttet til disse faktorer.

Det er ikke hensigten med nærværende projekt at inkludere en vurdering af disse parametre, og der vil derfor alene blive taget udgangspunkt i det enkelte stofs risiko for at kunne trænge ned til grundvandet og dermed true anvendelsen af grundvandet.

Generelle overvejelser om mobilitet

Mobilitet af organiske stoffer i jord er nært knyttet til de naturgivne rammer udtrykt ved jordens egenskaber, infiltrationsvandets sammensætning og styrke og til de organiske stoffers iboende egenskaber.

De naturgivne rammer omfatter først og fremmest det enkelte stofs muligheder for at kunne spredes i jorden, og herunder specielt om tilførslen til jorden indebærer en passage af et biologisk aktivt muldrag med indhold af organiske

plantematerialer nær overfladen, eller om spredningen i jorden sker uden passage af muldlaget.

Det er nødvendigt indledningsvis at nævne, at organiske stoffer, der ved almindelig temperatur og trykforhold er væsker, vil kunne være mobile i jordmiljøet. Mobiliteten afhænger af væskens viskositet og væskens sorption til organisk og uorganisk materiale i jorden samt af væskens blandbarhed med vand.

Ligeledes er det nødvendigt at nævne, at organiske stoffer, der ved almindelige temperatur og trykforhold er faste stoffer, som udgangspunkt vil være immobile i jordmiljøet. Faste stoffer vil dog kunne opløses i en væskefase og derved kunne mobiliseres.

Som udgangspunkt er organiske stoffer i fri fase medtaget i nærværende projekt, idet en påvirkning af grundvandet med fri fase organisk stof generelt betragtes som uønsket og dermed uacceptabelt.

Transport af organiske stoffer i jord sker dels som følge af stoffernes opløsning i eller blanding med infiltrationsvand, og dels som følge af transport af mobile faste komponenter i jorden (kolloider), hvortil de organiske stoffer kan være adsorberet. Hertil kommer den tilbageholdelse af organiske stoffer, der sker ved adsorption, og fjernelse af organiske stoffer, der sker ved nedbrydning.

Mobiliteten af organiske stoffer skal derfor dels ses i relation til stoffernes vandopløselighed og adsorption til jordens faste bestanddele og dels i relation til den potentielle nedbrydning af stofferne under henholdsvis aerobe forhold og anaerobe forhold.

Adsorption i jord af et kemisk stof er et udtryk for samspillet mellem en lang række af faktorer, hvorfor mobiliteten oftest udtrykkes ved mere simple udtryk. Et stofs adsorptionskoefficient (K_d værdi) udgør en sådan forsimpning, idet adsorptionskoefficienten er materialespecifik og bl.a. afhænger af faktorer som eksempelvis pH, redoxforhold, indhold af organisk indhold, total indhold mv. Adsorptionskoefficienten udgør dog et velegnet grundlag for vurdering af et stofs mobilitet i forhold til grundvandet.

Vandopløselighed

Vandopløseligheden af organiske kemiske stoffer spænder over mange dekader fra gram per liter til niveauer mindre end mikrogram per liter.

Dette skyldes hovedsagelig, at vand er et polært opløsningsmiddel, og at organiske stoffer generelt er upolære, men kan indeholde strukturer eller funktionelle grupper, der tilfører det enkelte organiske stof polaritet. Hvor de organiske stoffer er små og indeholder strukturer og funktionelle grupper, der udgør en væsentlig del af det enkelte molekyle, vil det organiske stof kunne interagere med hydrogenbindingerne mellem vandmolekylerne og opløses i vandfasen.

Vandopløseligheden af organiske stoffer er en fysisk-kemisk egenskab, der ofte er let tilgængelig i faglitteratur. Opløseligheden er afhængig af temperaturen, idet faste stoffer generelt har stigende opløselighed med stigende temperatur, mens gasser og væsker oftest har faldende opløselighed med stigende temperatur. For organiske syrer og baser vil vandfasens pH værdi endvidere spille en afgørende rolle for opløseligheden af det enkelte stof. Opløseligheden angives oftest ved 20 – 25 °C.

En første vurdering af mobiliteten af et organisk stof i jord kan derfor baseres på oplysninger om stoffets vandopløselighed. Risikoen for grundvandet vil alt andet lige være større for stoffer med stor vandopløselighed, mens risikoen vil mindskes væsentligt ved faldende vandopløselighed.

Vandopløseligheden udgør en væsentlig faktor i beskrivelsen af et organisk stofs fordeling mellem faserne vand, poreluft, fri fase og stof adsorberet til jordpartikler. Vandopløseligheden indgår på denne baggrund som en central parameter i fugacitetsberegninger, hvormed et organisk stofs fasefordeling og dermed spredning og skæbne i miljøet kan vurderes.

Mobiliteten og nedbrydningen af et kemisk stof i jordmiljøet afhænger i høj grad af stoffets vandopløselighed, og formindsket mobilitet og nedbrydning er således tæt knyttet til ligevægten mellem opløst stof i vandfasen og stof adsorberet til en fast fase.

Adsorption – K_d

Kemiske stoffers binding til en fast fase i ligevægt med vandfase kan ud fra en simpel betragtning af adsorptionsprocessen beskrives ved en lineær sammenhæng mellem koncentrationen i fast fase og koncentrationen i vandfasen. Den lineære sammenhæng beskrives stoffs specifikt ved stoffets fordelingskoefficient K_d , der angiver forholdet mellem koncentrationen i fast fase og koncentrationen i vand jf. ligning [1].

$$K_d = \frac{c_s}{c_v} \quad \text{ligning [1]}$$

I ligning [1] er c_s koncentrationen af stof i fast fase og c_v er koncentrationen af stof i vandfase. Fordelingskoefficienten K_d bestemmes eksperimentelt.

Størrelsesordenen for K_d værdier strækker sig over flere dekader, og derfor angives fordelingskoefficienten oftest som $\log K_d$. K_d værdien afhænger af typen af binding til det faste stof og dermed af faktorer som det faste stofs sammensætning og overfladeegenskaber, af stofs specifikke egenskaber og fysisk kemiske parametre som eksempelvis pH-værdien og temperaturen.

Organiske stoffer uden elektrisk ladning adsorberer hovedsageligt til den faste fases indhold af organisk kulstof (f_{OC}), og fordelingskoefficienten K_d kan derfor relateres til fordelingskoefficienten mellem organisk kulstof og vand K_{OC} jf. ligning [2].

$$K_d = f_{OC} \cdot K_{OC} \quad \text{ligning [2]}$$

Fordelingskoefficienten K_{OC} bestemmes ligeledes eksperimentelt og kan findes i en lang række opslagsværker og artikler.

På baggrund af en lang række eksperimentelt bestemte værdier er der endvidere udledt formler for beregning af K_{OC} værdier ud fra et stofs fordelingskoefficient mellem oktanol og vand – K_{OW} .

Et eksempel på en sådan er Abduls formel vist i ligning [3], der indgår i beregningerne i Miljøstyrelsens risikovurderingsværktøj JAGG.

$$\log K_{OC} = 1,04 \cdot \log K_{OW} - 0,84 \quad \text{ligning [3]}$$

For organiske stoffer omfattet af Abduls formel kan der ved logaritmering af ligning [2] og indsætning i ligning [3] fås følgende sammenhæng.

$$\log K_d = \log f_{oc} - 0,84 + 1,04 \cdot \log K_{OW} \quad \text{ligning [4]}$$

Det fremgår af ligning [4], at i jorde med et organisk indhold (f_{oc}) på 0,01 skal der trækkes ca. 2,8 fra $\log K_{OW}$ for at få $\log K_d$.

Stoffets fordelingskoefficient K_{OW} mellem oktanol og vand kan bestemmes eksperimentelt ved internationalt standardiserede metoder, idet en begrænset række af kemiske stoffer dog har egenskaber, der gør det vanskeligt at bestemme en K_{OW} værdi – eksempelvis overfladeaktive stoffer.

Størrelsesordenen af fordelingskoefficienten K_{OW} – eller som angivet i en del udenlandsk litteratur og i de standardiserede metodebeskrivelser P_{OW} - strækker sig over flere dekader, og derfor angives fordelingskoefficienten almindeligvis som $\log K_{OW}$.

K_{OW} værdien er ud fra definitionen bestemt jf. ligning [5]:

$$K_{OW} = \frac{C_{n - oktand}}{C_{vand}} \quad \text{ligning [5]}$$

Fordelingskoefficienten $\log K_{OW}$ (eller $\log P_{OW}$) er en fysisk kemisk konstant, som kan findes i en lang række af opslagsværker, artikler og speciallitteratur.

Organiske stoffer med elektrisk ladning – eksempelvis organiske syrer og baser – kan adsorbere til både den faste fases indhold af organisk kulstof og til den faste fases overflade ved ionbytnings og/eller hydrogenbinding. Adsorption til jordpartiklernes overflade er generelt relateret til partiklernes negative ladning og den deraf følgende affinitet for positivt ladede ioner.

For organiske syrer og baser er pH-værdien derfor af afgørende betydning for adsorptionsegenskaberne, og på tilsvarende vis er den elektriske ladning og polariteten af overfladen på den faste fase afgørende.

Nedbrydning af kemiske stoffer i jord

Kemiske stoffers skæbne i jordmiljøet afhænger i høj grad af mulighederne for en abiotisk eller en biotisk omdannelse og nedbrydning.

Ved abiotisk omdannelse forstås en ændring af det enkelte molekyle som følge af en fysisk kemisk proces, hvorimod den tilsvarende biotiske omdannelse sker ved en biologisk kemisk proces. Abiotiske omdannelsesprocesser i jordmiljøet er generelt af lille betydning som følge af en relativt langsom kinetik (hastighed) og et begrænset antal mulige processer og vil derfor ikke blive beskrevet nærmere.

Biologisk nedbrydelighed af et kemisk stof afhænger i høj grad af stoffets kemiske opbygning, stoffets biotilgængelighed og de biologiske processer i

jordmiljøet (redoxforholdene). Generelt sker den biologiske omdannelse af organiske og uorganiske stoffer i jordmiljøet med henblik på at skaffe energi til mikroorganismernes metabolisme (stofskifte, vækst og reproduktion). Jo mindre energi, der kan dannes ved de kemiske processer, hvorved omdannelsen og nedbrydningen sker, jo langsommere er den samlede hastighed af den biotiske nedbrydning af et kemisk stof.

I jordmiljøet er hastigheden af de kemiske processer endvidere reduceret som følge af den lave temperatur.

Den biologiske nedbrydelighed af organiske stoffer i jordmiljøet afhænger af en række faktorer som stoffets tilgængelighed for mikroorganismene, stoffets giftighed overfor organismene, stoffets kemiske opbygning, organismernes adgang til oxidationsmidler og reduktionsmidler (redoxforhold og sedimentkemi), mængden af organismer, der kan nedbryde stoffet, og koncentrationen af stof.

Generelt bestemmes nedbrydelighed af organiske stoffer ved standardiserede OECD testmetoder under aerobe henholdsvis anaerobe forhold i vandigt medium. Ved testmetoderne bestemmes nedbrydeligheden af et stof ved podning med mikroorganismer fra aktivt slam eller jord, og under forudsætning af at stoffet udgør såvel kulstof- som energikilde for mikroorganismene.

Mere specifikt for nedbrydeligheden i jord- og grundvandsmiljøet gennemføres deciderede laboratorietest med jord og grundvand, hvor testmiljøet holdes under veldefinerede redoxforhold. Disse laboratorietest gennemføres endvidere under varierende forhold med hensyn til tilstedeværelsen af kulstof- og energikilder.

Det samlede datamateriale for nedbrydeligheden af et organisk kemisk stof under aerobe henholdsvis anaerobe forhold udgør grundlaget for at vurdere stoffets potentielle nedbrydning under de forhold, der eksisterer i jord- og grundvandsmiljøet.

Overordnet anses et organisk kemisk stof for let nedbrydeligt under aerobe forhold, hvis nedbrydeligheden ved OECD testmetoderne er større end 70 % (60 % for nogle af metoderne) inden for 28 dage, og såfremt nedbrydningen sker inden for et 10 dages "vindue" efter, at en initial nedbrydning på 10 % er opnået.

Hvis et stof ikke er let nedbrydeligt jf. ovenstående, gennemføres test med tilsat kulstof- og energikilde, og hvis kriteriet om 70 % nedbrydning opnås i disse test, anses stoffet for at være potentielt bionedbrydeligt, hvorimod stoffet anses for at være persistent, hvis nedbrydningen i disse tests er under 20 %.

De standardiserede OECD testmetoder gennemføres generelt under aerobe forhold, og det skal derfor specifikt vurderes, hvorvidt det ud fra disse tests kan konkluderes, om et organisk stof også er nedbrydeligt under reducerede forhold i jord- og grundvandsmiljøet.

Nedbrydeligheden af et organisk kemisk stof kan ikke angives med en eksakt værdi, idet en lang række faktorer har indflydelse på den målte værdi. Der er generel faglig enighed om, at kinetikken for nedbrydning af organiske stoffer i jordmiljøet kan udtrykkes ved en første ordens nedbrydning, hvor der ikke forekommer vækst af den mikrobielle population, og hvor koncentrationen af substrat er lav. En første ordens nedbrydning udtrykkes ved en nedbrydningskonstant k_1 som vist i ligning [6].

$$C_t = C_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad \text{ligning [6]}$$

Ligning [6] udtrykker koncentrationen C_t til tiden t , hvor udgangspunktet er en startkoncentration på C_0 . Nedbrydningskonstanten k_1 er ofte i litteraturen angivet som halveringstiden DT_{50} , der angiver tidsrummet for nedbrydning af stof til den halve koncentration. Halveringstiden DT_{50} og nedbrydningskonstanten k_1 er knyttet til hinanden gennem ligning [7].

$$k_1 = \frac{\ln 2}{DT_{50}} \quad \text{ligning [7]}$$

Nedbrydningskonstanten k_1 har enheden tid^{-1} , og for nedbrydning i jordmiljøet er enheden typisk angivet som dage^{-1} , mens halveringstiden DT_{50} har enheden tid og typisk er angivet som dage.

Generelt er nedbrydning i jordmiljøet en langsom proces i forhold til nedbrydning i eksempelvis overfladevand eller spildevandsanlæg. I jordmiljøet antages en halveringstid på under 3 måneder (~ 90 dage) derfor fagligt som en relativt hurtig nedbrydning, mens halveringstider over et halvt år (~ 180 dage) antages som relativt langsom nedbrydning. I henhold til bestemmelserne i REACH vurderes en halveringstid i jordmiljøet på større end 120 dage som kriteriet for persistens (REACH, 2007).

Jf. ligning [7] svarer disse halveringstider til nedbrydningskonstanter på hhv. $0,0077 \text{ d}^{-1}$ og $0,0039 \text{ d}^{-1}$.

Med baggrund i de mange faktorer, der har indflydelse på nedbrydningen af organiske stoffer i jordmiljøet, er nedbrydningshastigheder eller halveringstider dog oftest angivet som intervaller.

Det må forventes, at der som udgangspunkt ikke kan fremskaffes oplysninger om stoffernes nedbrydelighed i jordmiljøet, men i stedet må anvendes nedbrydningskonstanter for aerob nedbrydning i vand.

Potentiel transport med organisk stof og kolloider

Jordens indhold af organisk stof vil ved nedbrydning kunne omdannes til opløselige stoffer, der vil kunne transporteres ned i jorden med infiltrationsvandet. Endvidere vil større uopløselige kolloider af såvel organisk som uorganisk materiale til en vis grad kunne være mobilt i jorden. Organiske stoffer vil derved kunne transporteres ned til grundvandet adsorberet til såvel det organiske som det uorganiske materiale. Det er imidlertid vanskeligt at kvantificere omfanget af denne transport.

Det vurderes på det foreliggende grundlag ikke muligt at kvantificere mobiliteten af organiske stoffer som følge af adsorberet transport med kolloider og organisk stof. Det må dog umiddelbart vurderes, at for de vandopløselige og svagt adsorberende organiske stoffer vil denne transport være kvantitativt ubetydelig, mens den for de mindre vandopløselige og stærkere adsorberende organiske stoffer vil kunne være af større betydning.

Grundlæggende vurderes risikoen at være lille, men hvor den organiske belastning ved udledningen er stor, og hvor der er stærkt sandede forhold, vurderes risikoen for transport af adsorberet stof at kunne være af nogen betydning.

Samlet vurdering af risiko for organiske stoffer

Organiske stoffers risiko i forhold til spredning til grundvandet udgøres overordnet af 2 faktorer, henholdsvis mobilitet og nedbrydelighed.

Mobiliteten af et organisk stof kan udtrykkes ved stoffets K_d værdi, der oftest ekstrapoleres ud fra kendskab til stoffets adsorption til organisk kulstof K_{OC} eller til stoffets fordelingskoefficient mellem oktanol og vand K_{OW} .

Nedbrydeligheden af et organisk stof kan udtrykkes ved stoffets halveringstid DT50 under henholdsvis aerobe forhold og anaerobe forhold. Som udgangspunkt bør halveringstiden bestemmes i jordmiljøet, men som følge af manglende data for dette medie vil det oftest være tilstrækkeligt at anvende data for halveringstider i vand.

Ved vurdering af risikoen kan der tages udgangspunkt i størrelsesordenerne for K_d , K_{OC} og $\log K_{OW}$, samt DT50 værdier som angivet i nedenstående tabel 2 og tabel 3, idet der altid skal foretages en vurdering af den samlede masse, matricen, der udgør input til grundvandet, placeringen af inputtet i forhold til grundvandsspejlet samt koncentrationen i matricen.

Binding	Lav	Mellem	Høj
	$\log K_{OW} < 3$	$3 \leq \log K_{OW} \leq 4$	$\log K_{OW} > 4$
	$K_{OC} < 200$	$200 \leq K_{OC} \leq 2.000$	$K_{OC} > 2.000$
	$K_d < 10$	$10 \leq K_d \leq 100$	$K_d > 100$

Tabel 2: Inddeling af organiske stoffers binding (adsorption) til jord

Nedbrydelighed	Persistent	Nedbrydelig	Let nedbrydelig
Aerob	DT50 > 120 d	DT50 > 60 d	DT50 < 60 d
Anaerob	DT50 > 120 d	DT50 > 60 d	DT50 < 60 d

Tabel 3: Inddeling af organiske stoffers nedbrydelighed i jord

På baggrund af de organiske stoffers binding og nedbrydning i jord vil det være muligt at foretage en vurdering af risiko for grundvand i forhold til naturgivne rammer, idet det her vurderes væsentligt, at den konceptuelle models opdeling i lerjord og sandjord yderligere opdeles efter tilførsel på jordoverfladen og tilførsel under jordoverfladen, idet såvel nedbrydning som binding i væsentlig grad er knyttet til processer i den muldholdige jordoverflade.

Med udgangspunkt i formålet med projektet og rammerne for projektet er der i nedenstående tabeller foretaget en markering, der angiver hvornår udledning af et organisk stof ud fra en vurdering af dets mobilitet kan forventes at udgøre en væsentlig risiko for grundvandet (markeret med rødt) eller kun mindre risiko (markeres med gult), og hvor udledning ikke forventes at udgøre nogen særlig risiko (markeret med grønt).

Vurderet ud fra et stofs *mobilitet* er givet, at jo højere binding til jorden og jo bedre nedbrydelighed, jo mindre er risikoen for grundvandet. Af ovenstående ses,

- at organiske stoffer i lerjord, ved udledning på jordoverfladen, ikke udgør nogen særlig risiko for grundvandet, når der er tale om let nedbrydelige stoffer med mellem eller høj binding til jord. Øvrige situationer med organiske stoffer i lerjord udgør i forskellig grad en risiko for grundvandet.
- at organiske stoffer i sandjord, ved udledning på jordoverfladen, ikke udgør nogen særlig risiko for grundvandet, når der er tale om let nedbrydelige stoffer med høj binding til jord. Øvrige situationer med organiske stoffer i sandjord udgør i forskellig grad en risiko for grundvandet.

Lerjord På jordoverfladen		Binding		
		Lav	Mellem	Høj
Nedbrydning	Persistent			
	Nedbrydelig			
	Let nedbrydelig			

Figur 5: Lerjord – Risiko for grundvand ved udledning på jordoverfladen

Lerjord Under jordoverfladen		Binding		
		Lav	Mellem	Høj
Nedbrydning	Persistent			
	Nedbrydelig			
	Let nedbrydelig			

Figur 6: Lerjord – Risiko for grundvand ved udledning under jordoverfladen

Sandjord På jordoverfladen		Binding		
		Lav	Mellem	Høj
Nedbrydning	Persistent			
	Nedbrydelig			
	Let nedbrydelig			

Figur 7: Sandjord – Risiko for grundvand ved udledning på jordoverfladen

Sandjord Under jordoverfladen		Binding		
		Lav	Mellem	Høj
Nedbrydning	Persistent			
	Nedbrydelig			
	Let nedbrydelig			

Figur 8: Sandjord – Risiko for grundvand ved udledning under jordoverfladen

Metaller og metalforbindelser

Indledning og afgrænsning

Gruppen af metaller og metalforbindelser er omfattende og udgør for metallernes vedkommende ca. $\frac{3}{4}$ af grundstofferne i det periodiske system. Det er for vidtrækkende i nærværende projekt at gennemgå samtlige metalliske grundstoffer og deres forbindelser, og det er derfor valgt at fokusere på en noget mindre gruppe af grundstoffer.

Denne gruppe af stoffer omfatter metalliske grundstoffer, der typisk opfattes som problemstoffer i relation til forurening generelt eller forurening af grundvand specielt, og består af tungmetallerne bly, cadmium, krom, kobber, nikkel og zink, samt grundstofferne kviksølv, kobolt og tin.

Metallerne findes udbredt i jordskorpen og dermed i jordens faste bestanddele i den umættede zone fra jordoverfladen til grundvandsspejlet. Variationerne i jordens indhold af de forskellige metaller afspejler forskelle i hyppigheden af det enkelte grundstofs forekomst, aflejringens sammensætning og dannelsesmiljø, samt procesrelaterede forskelle i relation til tilførsel og fraførsel, herunder udvaskning til grundvand og optag i det biologiske kredsløb.

Generelle overvejelser om mobilitet

Metallerne generelt findes i jorden som komponenter, der i bunden form indgår i kornskelettet, og som komponenter, der i mere frie og mobile former findes adsorberet til kornskelettet eller jordens organiske stof, samt udfældet som oxider, hydroxider og salte i jorden.

Metallerne optræder i fri form som positivt ladede metalioner, der hyppigst har ladningen +1 eller +2, idet højere oxidationstrin oftest er knyttet til dannelsen af negativt ladede oxyanioner.

De positivt ladede metalioner vil i høj grad adsorberes til kornskelettets negativt ladede overflade bestående af hydroxider og oxider, samt til jordens indhold af immobile og uopløselige organiske syrer. Endvidere indgår de positivt ladede metalioner i en lang række salte, hvoraf flere har meget lille opløselighed i vand. Dette gælder især de divalente (+2) metalioner, der let danner salte med ioner som karbonat, fosfat og sulfid.

Der er endvidere en del af metallerne, der danner basiske udfældninger (hydroxider) med vand, og enkelte danner uopløselige oxider.

Udfældninger

Tungmetallerne bly, cadmium, kobber, nikkel, zink danner hydroxider, og tillige danner bly, kobber og kviksølv oxider. Såvel hydroxider som oxider har en lav opløselighed i vand, og tungmetallerne vil derfor hyppigt findes som udfældninger i jorden.

Tungmetallerne bly og cadmium danner i lidt mindre grad karbonater, der dog er mindre opløselige end kalk. Hvor jorden således er rig på kalk, må det forventes, at bly og cadmium ligeledes findes udfældet som karbonater.

Endelig danner tungmetallerne tungtopløselige sulfider, hvorved selv ganske små koncentrationer af sulfid er i stand til at fjerne tungmetallerne fra vandfasen ved udfældning. Det må forventes, at omsætning af organisk stof specielt under anoxiske forhold i danske grundvandsmagasiner vil være i stand til at danne svagt sulfidiske forhold, hvor tungmetallerne udfældes.

Det bemærkes, at svagt sulfidiske forhold ikke nødvendigvis er ensbetydende med målelige koncentrationer af sulfid i grundvandet.

Opløselighed

En følge af metallernes hyppige dannelse af salte og hydroxider er, at opløseligheden og dermed koncentrationen af de indgående ioner spiller en stor rolle for det enkelte metals mobilitet.

Koncentrationen af de involverede negativt ladede ioner er ofte afhængig af pH og redoxforhold, og dermed af de processer, der foregår i jord og grundvand. Processerne i jord og grundvand er beskrevet generelt i kapitel 0.

Hvor der i jorden optræder eller dannes sure forhold vil koncentrationerne af hydroxylioner (OH^-), karbonationer (CO_3^{2-}) og sulfidioner (S^{2-}) mindskes, og såfremt der findes udfældede hydroxider, karbonater og sulfider, vil disse opløses. Opløsningen sker under forbrug af syre (H^+) og eroderer altså jordens bufferkapacitet og dermed evne til at fastholde pH-værdien omkring en neutral værdi på 7,0 – 7,5.

Opløsning medfører endvidere en mobilisering af tidligere immobiliserede komponenter, herunder tungmetallerne.

Adsorption

Adsorption af metaller til jord er hovedsagelig knyttet til bindinger mellem lermineralernes negativt ladede overflade bestående af hydroxylgrupper, og metallernes positive ladning, der ofte er divalent (+2). Tillige vil jordens organiske stoffer indeholde carboxylsyregrupper og hydroxygrupper, der ved de pH forhold, der er tilstede i jorden, vil være uprotonerede og dermed være negativt ladede.

Jordens samlede potentiale for adsorption af kationer bestemmes ved dens kapacitet for kationbytning (CEC – cation exchange capacity). CEC er afhængig af pH-værdien, idet pH afhængigheden oftest relateres til indholdet af organisk stof.

I beregningsmæssige sammenhænge anvendes ofte relationen mellem kemiske stoffers binding til den faste fase i ligevægt med vandfase, og denne sammenhæng kan ud fra en simpel betragtning af sorptionsprocessen beskrives ved en lineær sammenhæng mellem koncentrationen i fast fase og koncentrationen i vandfasen.

Den lineære sammenhæng beskrives materiale- og stofspecifikt ved stoffets fordelingskoefficient K_d – værdi, der angiver forholdet mellem koncentrationen i fast fase og koncentrationen i vand jf. ligning [1].

$$K_d = \frac{c_s}{c_v} \quad \text{ligning [1]}$$

I ligning [1] er c_s koncentrationen af stof i fast fase, og c_v er koncentrationen af stof i vandfase. Fordelingskoefficienten K_d bestemmes eksperimentelt. Størrelsesordenen for K_d værdier strækker sig over flere dekader, og derfor angives fordelingskoefficienten oftest som $\log K_d$.

K_d værdien afhænger af typen af binding til det faste stof og dermed af faktorer som det faste stofs sammensætning og overfladeegenskaber, af stofspecifikke egenskaber og fysisk kemiske parametre som eksempelvis pH-værdien og temperaturen.

Partikeltransport

Mulighederne for transport af metalliske grundstoffer med partikler er nærmere beskrevet i kapitel 0.

Da grundstofferne i den udvalgte del af metallerne både vil kunne være en del af disse partikler og vil kunne findes som komponenter adsorberet til overfladen af partiklerne, vil en transport af partikler ned gennem jorden til grundvandet kunne udgøre en transportvej, og dermed virke som mobilisering af grundstofferne.

Partikeltransport kan være af betydning for transport af grundstoffer til grundvandsmagasiner. Imidlertid er det beregningsmæssige grundlag for at vurdere en samlet transport af partikelbundet stof til grundvandet på nuværende tidspunkt for spinkelt.

Transport med organisk stof

Mulighederne for transport af metalliske grundstoffer med organisk stof er nærmere beskrevet i kapitel 0.

Negativt ladede organiske syrer vil kunne binde og dermed transportere de positivt ladede metalliske grundstoffer og dermed skabe en forøget mobilitet for disse stoffer. De organiske syrer består hovedsagelig af humus- og fulvussyrer, der trods en kompleks struktur omsættes løbende af bakterier i undergrunden og grundvandet.

Koncentrationen af organisk stof i infiltrationsvand er af begrænset, men dog signifikant størrelse, og på denne baggrund vurderes transporten af positivt ladede metalliske grundstoffer med organisk stof at kunne være af betydning for mulig spredning til af disse stoffer til grundvandet. Imidlertid er det beregningsmæssige grundlag for at vurdere en samlet transport af organisk bundet stof til grundvandet på nuværende tidspunkt for spinkelt.

Samlet vurdering af metallers mobilitet

Metallers mobilitet er tæt knyttet til hovedsagelig 3 faktorer:

- udfældning og opløsning som følge af ændringer i pH-forhold og redoxforhold
- adsorption til jordens organiske kulstof
- adsorption til jordens uorganiske bestanddele

Jordens samlede kapacitet for at tilbageholde (immobilisere) metaller er væsentlig, men dog begrænset, og består hovedsagelig af jordens indhold af organisk stof og tilstedeværelsen af lerminerale. Hertil skal tilføjes et potentiale til at immobilisere metaller ved udfældning, der hovedsagelig er knyttet til jordens pH og redox-forhold og de ændringer, der sker i koncentrationerne af væsentlige anioner ned gennem jorden til grundvandet.

Jordens binding af metalkationer kan påvirkes ved forsuring og ved tilførsel af kationer som eksempelvis natrium fra saltning. Disse ændringer vil kunne mobilisere metaller. Endvidere indeholder danske jorde et baggrundsniveau af metaller, og som udgangspunkt vil tilførsel af et enkelt metal medføre udveksling med andre kationer bundet til jordens kationkapacitet.

Metallernes naturlige baggrundsniveau i jorden resulterer i et naturligt baggrundsniveau i jordens porevand og dermed i en naturlig – om end svag – mobilitet ned gennem jorden. På denne baggrund er det vanskeligt at vurdere, om en yderligere tilførsel af metaller vil medføre en øget risiko for grundvandet.

Det er på denne baggrund valgt at beregne mindsteværdier for fordelingskoefficienten K_d som udtryk for at et stof ikke forventes at udgøre nogen særlig risiko for grundvand. Fordelingskoefficienten K_d udtrykkes ved forholdet mellem underjordens naturlige indhold af det enkelte metal og metallets grænseværdi i grundvand, jf. definitionen i "6.2.3 Adsorption". Ved at sammenholde disse beregnede mindsteværdier for K_d med litteraturværdier for fordelingskoefficienten kan der foretages en vurdering af risikoen for en forøget transport af forurenende stoffer inden for gruppen af metaller. Er den beregnede mindsteværdi for K_d højere end litteraturværdierne for fordelingskoefficienten (de forventede værdier), indikerer det en risiko for grundvandet.

Vurderingerne i forhold til mindsteværdier for K_d er underbygget ved at sammenholde med konkrete overskridelser for grundstofferne i den danske grundvandsovervågning og boringskontrol (GEUS, 2007).

Stofspecifikke vurderinger

For metallerne omfattet af vurderingerne i dette kapitel er der foretaget en beregning af mindsteværdier for K_d baseret på naturlige baggrundskoncentrationer for totalt indhold af metallerne og på kvalitetskriteriet til metallet i grundvand.

Resultaterne af disse beregninger er vist i nedenstående tabel 4.

Stof	Naturlig jordkonc.	GKK	Beregnet mindsteværdi		DK Ler	DK Sand	Median
	mg/kg TS	$\mu\text{g/l}$	K_d	Log K_d	Log K_d		
Bly	20	1	20.000	4,3			4,2
Cadmium	0,2	0,5	400	2,6	2,6	1,6	2,9
Krom VI	15	1	15.000	4,2			1,1
Krom III		20	750	2,9			3,9
Kobber	10	100	100	2,0		2,7	2,7
Nikkel	7	10	700	2,8	2,3	1,7	3,1
Zink	30	100	300	2,5	2,6	1,7	3,1
Kviksølv	0,08	0,1	800	2,9			3,8
Cobolt	8	-	-	-			2,1
Tin	1	10	100	2,0			2,9

Tabel 4: Baggrundsniveauer for en række metaller i danske jorde, samt grundvandskvalitetskriterier (GKK), beregnede mindsteværdier for fordelingskoefficienter (K_d) og eksempler på fordelingskoefficienter fra litteraturen. (Miljøstyrelsen, 1996; Adriano, 1986, Miljøstyrelsen, 2009; US-EPA, 2005)

De angivne log K_d litteraturværdier i tabel 4 er eksperimentelt bestemte, og medianværdien angivet i sidste kolonne (US-EPA, 2005) dækker for flere af metallerne over en ganske stor variation i log K_d værdierne.

Det må som udgangspunkt forventes, at log K_d værdien er høj, hvor jorden er basisk, leret og indeholder meget organisk kulstof, mens log K_d værdien er lav, hvor jorden er sur, sandet og indeholder lidt organisk kulstof.

Med udgangspunkt i ovenstående tabel 4 er der foretaget en gennemgang af hvert enkelt metal i forhold til potentiel mobilitet til grundvandet.

Gennemgangen er baseret på oplysninger om stoffernes generelle opførsel i jordmiljøet (Adriano, D.C., 1986 og Miljøstyrelsen, 1996).

Bly

Bly regnes almindeligvis for immobilt i jord, og de ganske høje log K_d værdier i tabel 4 understøtter denne vurdering.

Bly er forholdsvis almindeligt forekommende i danske jorde med et niveau omkring 20 mg/kg TS, og med et kvalitetskriterium i grundvand på 1 µg/l vil den beregnede mindsteværdi for K_d skulle være omkring 20.000 svarende til en log K_d værdi på 4,3. Sammenlignes denne beregnede mindsteværdi for en fordelingskoefficient med de forventede værdier, ses medianværdien som udtryk for forventet niveau lige at ligge under mindsteværdien.

Bly adsorberes kraftigt til jordens CEC og til det organiske stof i jorden og findes samtidig udfældet som karbonater.

I lerjorden jf. den konceptuelle model i figur 4, vil den store kapacitet for sorption i de terrænnære dele resultere i en høj adsorption af bly, og samtidig vil den reducerede dynamik i nedtrængning af organisk stof resultere i en mindre mobilitet af bly mod grundvandet.

I sandjorden jf. den konceptuelle model i figur 4, vil den noget mindre kapacitet for sorption i de terrænnære dele resultere i en reduceret adsorption af bly, og samtidig vil den større dynamik i nedtrængning af organisk stof resultere i større mobilitet af bly mod grundvandet.

Det fremgår af Sauvé et al. (2000), at fordelingskoefficienter for bly ved lineær regression mod jordens pH værdi kan beskrives ved følgende udtryk:

$$\log K_d (\text{Pb}) = 0,49 \pm 0,04 \bullet \text{pH} + 1,37 \pm 0,25$$

Af dette udtryk fås følgende:

$$\text{pH} = 6,5: \log K_d (\text{Pb}) = 4,6$$

$$\text{pH} = 7,5: \log K_d (\text{Pb}) = 5,0$$

Sauvé et al. (2000) finder endvidere, at der er statistisk signifikant sammenhæng mellem den opløste fraktion af bly og henholdsvis jordens pH-værdi og jordens totale indhold af bly. Med stigende pH-værdi falder den opløste fraktion af bly, og med stigende total indhold af bly stiger den opløste fraktion. Derimod ses ingen signifikant sammenhæng med jordens indhold af organisk stof.

Det må med baggrund i forholdet mellem det forholdsvis høje baggrunds niveau for bly i jord og det forholdsvis lave kvalitetskriterium for bly i grundvand fastslås, at det er nødvendigt med en høj $\log K_d$ værdi for bly, hvis risikoen for grundvandet skal vurderes at være lille. Dette er da også tilfældet, men på trods heraf må det konstateres, at forskellen mellem den beregnede mindsteværdi og den forventede $\log K_d$ værdi ved svagt sure forhold er beskeden, og på denne baggrund vurderes det, at bly under alle givne forhold vil kunne udgøre en væsentlig risiko i forhold til nedsivning til grundvandet.

Cadmium

Cadmium regnes almindeligvis for rimeligt immobil i jord, og de moderate $\log K_d$ værdier i tabel 4 understøtter denne vurdering.

Cadmium forekommer i danske jorde i lave koncentrationer med et niveau omkring 0,2 mg/kg TS, og med et kvalitetskriterium i grundvand på 0,5 µg/l vil den beregnede mindsteværdi for K_d skulle være omkring 400 svarende til en $\log K_d$ værdi på 2,6. Sammenlignes denne beregnede mindsteværdi for en fordelingskoefficient med de forventede værdier, ses medianværdien som udtryk for forventet niveau at ligge over mindsteværdien, men undersøgelser af danske jorde og aquifermaterialer viser fordelingskoefficienter på niveau med eller lavere end den beregnede mindsteværdi.

Cadmium adsorberes i væsentlig grad til jordens CEC og til det organiske stof i jorden og findes samtidig udfældet som karbonat.

I lerjorden jf. den konceptuelle model i figur 4, vil den store kapacitet for sorption i de terrænnære dele resultere i en væsentlig adsorption af cadmium, og samtidig vil den begrænsede dynamik i nedtrængning af organisk stof resultere i en mindre mobilitet af cadmium mod grundvandet.

I sandjorden jf. den konceptuelle model i figur 4, vil den noget mindre kapacitet for sorption i de terrænnære dele resultere i en reduceret adsorption af cadmium, og samtidig vil den større dynamik i nedtrængning af organisk stof resultere i større mobilitet af cadmium mod grundvandet.

Opløselighedsproduktet af cadmiumkarbonat er større end det tilsvarende for blykarbonat, og på denne baggrund vil cadmium være mindre mobilt end bly. I overjorde hvor bufferkapaciteten er svag – eksempelvis sandjorde og udvaskede lerjorde – vil dannelsen af kulsyre medføre svagt sure forhold, og dermed kunne resultere i udvaskning af cadmium.

Det fremgår af Sauvé et al. (2000), at adsorptionskoefficienter for cadmium ved lineær regression mod jordens pH værdi kan beskrives ved følgende udtryk:

$$\log K_d (\text{Cd}) = 0,49 \pm 0,02 \bullet \text{pH} - 0,60 \pm 0,49$$

Af dette udtryk fås følgende:

$$\text{pH} = 6,5: \log K_d (\text{Cd}) = 2,6$$

$$\text{pH} = 7,5: \log K_d (\text{Cd}) = 3,1$$

Sauvé et al. (2000) finder endvidere, at der er statistisk signifikant sammenhæng mellem den opløste fraktion af cadmium og henholdsvis jordens pH-værdi, jordens totale indhold af cadmium, og jordens indhold af organisk stof. Med stigende pH-værdi og med stigende indhold af organisk stof ses fald i koncentrationen af opløst cadmium, mens der med stigende totalt indhold af cadmium ses et stigende indhold af opløst cadmium.

Det må med baggrund i de moderate $\log K_d$ -værdier for cadmium og den betydelige sammenhæng med ændringer i pH-værdien vurderes, at cadmium under alle givne forhold vil kunne udgøre en væsentlig risiko i forhold til nedsivning til grundvandet.

Krom

Krom regnes almindeligvis for immobilt i jord, og den forholdsvis høje $\log K_d$ værdi i tabel 4 understøtter denne vurdering.

Krom forekommer i 2 oxidationstrins – hhv. +3 og +6 – der toksikologisk har forskellige egenskaber. Krom er essentielt for mennesker, man kan give anledning til allergiske reaktioner, og endvidere er krom VI klassificeret som kræftfremkaldende.

Krom forekommer i danske jorde i moderate koncentrationer med et niveau omkring 15 mg/kg TS, og med et kvalitetskriterium i grundvand på 20 $\mu\text{g/l}$ (krom III) hhv. 1 $\mu\text{g/l}$ (krom VI) vil der teoretisk være krav om en K_d værdi omkring 750 hhv. 15.000 svarende til en $\log K_d$ værdi på 2,9 hhv. 4,2. Sammenlignes den beregnede mindsteværdi for en fordelingskoefficient med de forventede værdier, ses medianværdien som udtryk for forventet niveau at ligge over kravværdien for krom III, men under kravværdien for krom VI.

Krom III forekommer som den trivalente kation (Cr^{3+}) og udfældes i betydelig grad som hydroxid. Krom VI forekommer som oxyanionen CrO_4^{2-} , der i høj grad

er mobil i jord, men som også rimeligt nemt reduceres til Cr^{3+} og immobiliseres. Endvidere er væsentlige dele af jordens indhold af krom ikke tilgængeligt, hvilket gør, at baggrundsniveauet i grundvand må forventes at være lavt.

Krom III adsorberes i væsentlig grad til jordens CEC og til det organiske stof i jorden, men med stigende pH værdi dannes komplekser med hydroxid, der i væsentlig grad mindsker sorptionen. Krom VI adsorberes ikke i væsentlig grad til jorden faste fase.

I lerjorden jf. den konceptuelle model i figur 4, vil de svagt sure forhold og tilgængeligheden af reduceret organisk stof medføre omdannelse af krom VI til krom III, der adsorberes til jordens CEC og det organiske stof. Den væsentlige reduktion og adsorption vil resultere i en mindre mobilitet af krom mod grundvandet.

I sandjorden jf. den konceptuelle model i figur 4, vil de mere oxiderede forhold resultere i en dybere nedtrængning af krom VI, der mere langsomt end i lerjorden vil omdannes til krom III, der under de svagt sure forhold vil adsorberes kraftigt, og dermed resultere i meget lille mobilitet af krom mod grundvandet.

Sauvé et al. (2000) finder på baggrund af litteraturværdier for forurenede jorde en middelværdi for kroms fordelingskoefficient på 4,2 svarende til en væsentlig adsorption.

Det vurderes på baggrund af mobiliteten af krom VI vurderes, at krom i lerjord kun udgør en mindre risiko i forhold til nedsivning til grundvandet, hvorimod krom i sandjord vil kunne udgøre en tydelig risiko for grundvandet.

Kobber

Kobber regnes almindeligvis for rimeligt immobil i jord, og de moderate $\log K_d$ værdier i tabel 4 understøtter denne vurdering.

Kobber forekommer i danske jorde i moderate koncentrationer med et niveau omkring 10 mg/kg TS, og med et kvalitetskriterium i grundvand på 100 $\mu\text{g/l}$ vil den beregnede mindsteværdi for K_d skulle være omkring 100 svarende til en $\log K_d$ værdi på 2,0. Sammenlignes denne mindsteværdi for en fordelingskoefficient med de forventede værdier, ses medianværdien som udtryk for forventet niveau at ligge over den beregnede mindsteværdi, ligesom undersøgelser af danske aquifermaterialer viser fordelingskoefficienter større end den beregnede mindsteværdi.

Kobber adsorberes i væsentlig grad til jordens CEC og til det organiske stof i jorden, og findes samtidig udfældet som karbonat og hydroxid/oxid.

I lerjorden jf. den konceptuelle model i figur 4, vil den store kapacitet for sorption i de terrænnære dele resultere i en væsentlig adsorption af kobber, og samtidig vil den begrænsede dynamik i nedtrængning af organisk stof resultere i en mindre mobilitet af kobber mod grundvandet.

I sandjorden jf. den konceptuelle model i figur 4, vil den noget mindre kapacitet for sorption i de terrænnære dele resultere i en reduceret adsorption af kobber, og samtidig vil den større dynamik i nedtrængning af organisk stof resultere i større mobilitet af kobber mod grundvandet.

Kobber danner tungtopløseligt kobberoxid under neutrale forhold, og der ses derfor alene en svag afhængighed af jordens pH-værdi jf. nedenfor.

Det fremgår af Sauvé et al. (2000), at adsorptionskoefficienter for kobber ved lineær regression mod jordens pH værdi kan beskrives ved følgende udtryk:

$$\log K_d (\text{Cu}) = 0,27 \pm 0,02 \bullet \text{pH} + 1,49 \pm 0,49$$

Af dette udtryk fås følgende:

$$\text{pH} = 6,5: \log K_d (\text{Cu}) = 3,2$$

$$\text{pH} = 7,5: \log K_d (\text{Cu}) = 3,5$$

Sauvé et al. (2000) finder endvidere, at der er statistisk signifikant sammenhæng mellem den opløste fraktion af kobber og henholdsvis jordens pH-værdi, jordens totale indhold af kobber, og jordens indhold af organisk stof. Med stigende pH-værdi og med stigende indhold af organisk stof ses svage fald i koncentrationen af opløst kobber, mens der med stigende totalt indhold af kobber ses et stigende indhold af opløst kobber.

Det vurderes med baggrund i mobiliteten af kobber, at kobber almindeligvis kun vil udgøre en mindre risiko i forhold til nedsivning til grundvandet.

Nikkel

Nikkel regnes almindeligvis for rimeligt immobil i jord, og de moderate $\log K_d$ værdier i tabel 4 understøtter denne vurdering.

Nikkel forekommer i danske jorde i moderate koncentrationer med et niveau omkring 7 mg/kg TS, og med et kvalitetetskriterium i grundvand på 10 µg/l vil den beregnede mindsteværdi for K_d skulle være omkring 700 svarende til en $\log K_d$ værdi på 2,8. Sammenlignes denne mindsteværdi for en fordelingskoefficient med de forventede værdier ses medianværdien som udtryk for forventet niveau at ligge over kravet, mens resultater af undersøgelser af danske jorde og aquifermaterialer viser adsorptionskoefficienter mindre end den beregnede mindsteværdi.

Nikkel adsorberes i moderat grad til jordens CEC og til det organiske stof i jorden, og findes samtidig kun i mindre grad udfældet som karbonat. Det er velkendt, at tilsætning af kalk (karbonat) medfører en væsentlig reduktion i plantetilgængeligheden af nikkel.

I lerjorden jf. den konceptuelle model i figur 4, vil den store kapacitet for sorption i de terrænnære dele resultere i en væsentlig adsorption af nikkel, og samtidig vil den begrænsede dynamik i nedtrængning af organisk stof resultere i en mindre mobilitet af nikkel mod grundvandet.

I sandjorden jf. den konceptuelle model i figur 4, vil den noget mindre kapacitet for sorption i de terrænnære dele resultere i en reduceret adsorption af nikkel, og samtidig vil den større dynamik i nedtrængning af organisk stof resultere i større mobilitet af nikkel mod grundvandet.

Opløselighedsproduktet af nikkelkarbonat er betydeligt højere end det tilsvarende for blykarbonat og cadmiumkarbonat, og på denne baggrund vil nikkel være mere mobilt end bly og cadmium. I overjorde hvor bufferkapaciteten er svag – eksempelvis sandjorde og udvaskede lerjorde – vil dannelsen af kulsyre medføre svagt sure forhold, og dermed kunne resultere i udvaskning af nikkel.

Det fremgår af Sauvé et al. (2000), at adsorptionskoefficienter for nikkel ved lineær regression mod jordens pH værdi kan beskrives ved følgende udtryk:

$$\log K_d (\text{Ni}) = 0,72 \pm 0,05 \bullet \text{pH} - 1,75 \pm 0,49$$

Af dette udtryk fås følgende:

$$\text{pH} = 6,5: \log K_d (\text{Ni}) = 2,9$$

$$\text{pH} = 7,5: \log K_d (\text{Ni}) = 3,7$$

Sauvé et al. (2000) finder endvidere, at der er statistisk signifikant sammenhæng mellem den opløste fraktion af nikkel og henholdsvis jordens pH-værdi, jordens totale indhold af nikkel, og jordens indhold af organisk stof. Med stigende pH-værdi og med stigende indhold af organisk stof ses væsentlige fald i koncentrationen af opløst nikkel, mens der med stigende totalt indhold af nikkel ses et stigende indhold af opløst nikkel.

Det må med baggrund i de moderate log K_d -værdier for nikkel, og den væsentlige sammenhæng med ændringer i pH-værdien vurderes, at nikkel under alle givne forhold vil kunne udgøre en væsentlig risiko i forhold til nedsivning til grundvandet.

Zink

Zink regnes almindeligvis for rimelig immobil i jord, og de moderat til høje log K_d værdier i tabel 4 understøtter denne vurdering.

Zink er forholdsvis almindeligt forekommende i danske jorde med et niveau omkring 30 mg/kg TS, og med et kvalitetskriterium i grundvand på 100 µg/l vil den beregnede mindsteværdi for K_d skulle være omkring 300 svarende til en log K_d værdi på 2,5. Sammenlignes denne beregnede mindsteværdi for en fordelingskoefficient med de forventede værdier ses medianværdien at ligge væsentligt over mindsteværdien, mens resultater af undersøgelser af danske jorde og aquifermaterialer viser adsorptionskoefficienter omkring eller mindre end mindsteværdien.

Zink adsorberes i væsentlig grad til jordens CEC og til det organiske stof i jorden, og findes samtidig udfældet som hydroxid og karbonat.

I lerjorden jf. den konceptuelle model i figur 4, vil den store kapacitet for sorption i de terrænnære dele resultere i en væsentlig adsorption af zink, og samtidig vil den begrænsede dynamik i nedtrængning af organisk stof resultere i en mindre mobilitet af zink mod grundvandet.

I sandjorden jf. den konceptuelle model i figur 4, vil den noget mindre kapacitet for sorption i de terrænnære dele resultere i en reduceret adsorption af zink, og samtidig vil den større dynamik i nedtrængning af organisk stof resultere i større mobilitet af zink mod grundvandet.

Opløselighedsproduktet af zinkkarbonat er højere end det tilsvarende for cadmiumkarbonat, og på denne baggrund vil zink være mere mobilt end cadmium. I overjorde hvor bufferkapaciteten er svag – eksempelvis sandjorde

og udvaskede lerjorde – vil dannelsen af kulsyre medføre svagt sure forhold, og dermed kunne resultere i udvaskning af zink.

Det fremgår af Sauvé et al. (2000), at adsorptionskoefficienter for zink ved lineær regression mod jordens pH værdi kan beskrives ved følgende udtryk:

$$\log K_d (\text{Zn}) = 0,62 \pm 0,05 \bullet \text{pH} - 0,97 \pm 0,21$$

Af dette udtryk fås følgende:

$$\text{pH} = 6,5: \log K_d (\text{Zn}) = 3,1$$

$$\text{pH} = 7,5: \log K_d (\text{Zn}) = 3,7$$

Sauvé et al. (2000) finder endvidere, at der er statistisk signifikant sammenhæng mellem den opløste fraktion af zink og henholdsvis jordens pH-værdi, jordens totale indhold af zink, og jordens indhold af organisk stof. Med stigende pH-værdi og med stigende indhold af organisk stof ses et fald i koncentrationen af opløst zink, mens der med stigende totalt indhold af zink ses et stigende indhold af opløst zink.

Det vurderes med baggrund i mobiliteten af zink, at zink almindeligvis kun vil udgøre en mindre risiko i forhold til nedsivning til grundvandet.

Kviksølv

Kviksølv regnes almindeligvis for svagt mobilt i jord, og den høje log K_d værdi i tabel 4 synes ikke at understøtte denne vurdering.

Kviksølv forekommer i danske jorde i relativt lave koncentrationer med et niveau omkring 0,08 mg/kg TS. Med et kvalitetskriterium i grundvand på 0,1 µg/l vil den beregnede mindsteværdi for K_d skulle være omkring 800 svarende til en log K_d værdi på 2,9. Sammenlignes denne beregnede mindsteværdi for en fordelingskoefficient med den forventede medianværdi, ses mindsteværdien at være væsentlig lavere end medianværdien af resultater fra undersøgelser af jord.

Sauvé et al. (2000) finder på baggrund af litteraturværdier for forurenede jorde en middelværdi for kviksølvs adsorptionskoefficient på 4,0 svarende til en væsentlig adsorption.

Kviksølv adsorberes i høj grad til det organiske stof i jorden, og kun i mindre grad til jordens CEC. Kviksølv II danner villigt oxid og kviksølv I danner

karbonat, og da kviksølv samtidig danner en del komplekser med klorid og hydroxyl ioner, vil kviksølv være potentielt mobil specielt hvor indholdet af organisk stof mindskes. Kviksølv kan endvidere findes som metallisk flydende kviksølv, og endvidere kan der dannes flygtige methylerede kviksølvforbindelser.

I lerjorden jf. den konceptuelle model i figur 4, vil den væsentlige adsorptionskapacitet til organisk stof i de terrænnære dele af overjorden, og den begrænsede dynamik i nedtrængning af organisk stof, medføre en reduceret mobilitet af kviksølv. I underjorden vil mobiliteten af kviksølv dog være betydende.

I sandjorden jf. den konceptuelle model i figur 4, vil den noget større dynamik i nedtrængningen af organisk stof resultere i en større mobilitet af kviksølv mod grundvandet.

Kviksølvs mobilitet i jord er overordentlig kompleks, og styret af en lang række forskellige faktorer som stoffets oxidationstrin, pH-værdien i jorden, tilstedeværelsen af komplekserende forbindelser og tilstedeværelsen af organisk stof.

Det må på dette grundlag vurderes, at kviksølv under alle givne forhold vil kunne mobiliseres og udvaskes, og at kviksølv på denne baggrund under alle givne forhold vil kunne udgøre en væsentlig risiko i forhold til nedsivning til grundvandet.

Cobolt

Cobolt regnes almindeligvis for svagt mobilt i jord, og den lave $\log K_d$ værdi i tabel 4 understøtter denne vurdering.

Adriano (1986) angiver forekomster af Cobolt i almindelige jorde i moderate koncentrationer med et niveau omkring 8 mg/kg TS. Der er ikke et dansk kvalitetskriterium for indhold af cobolt i grundvand, og der kan på denne baggrund ikke vurderes en mobilitet i forhold til naturlig udvaskning og baggrundsniveau.

Cobolt indgår bl.a. i vitamin B12, og er på denne baggrund en nødvendig bestanddel af foder til dyr og mennesker. På denne baggrund må det forventes, at et kvalitetskriterium for grundvand vil ligge på et relativt højt niveau.

Der er generelt ikke fundet særlig mange oplysninger om cobolt, og datagrundlaget for en vurdering må på denne baggrund vurderes som spinkelt.

På dette spinkle faglige grundlag vurderes det, at cobolt under ikke-sure jordbundsforhold kun udgør en mindre risiko i forhold til nedsivning til grundvandet, hvorimod cobolt under sure jordbundsforhold vil kunne udgøre en større risiko for grundvandet.

Tin

Tin regnes almindeligvis for rimelig immobil i jord, og den moderat til høje $\log K_d$ værdi i tabel 4 understøtter denne vurdering.

Adriano (1986) angiver forekomster af Tin i almindelige jorde i moderate koncentrationer med et niveau omkring 1 mg/kg TS. Med et kvalitetskriterium i grundvand på 10 µg/l vil den beregnede mindsteværdi for en K_d skulle være omkring 100 svarende til en $\log K_d$ værdi på 2,0. Sammenlignes denne beregnede mindsteværdi for en fordelingsskoefficient med den forventede medianværdi, ses mindsteværdien at være væsentligt lavere end medianværdien af resultater fra undersøgelser af jord.

Adriano (1986) angiver, at tin kan danne methylerede forbindelser, og i samfundet anvendes organotinforbindelser, der vides at være toksikologisk vigtige. Organotinforbindelserne er omfattet af vurderingen af organiske stoffer.

Der er generelt ikke fundet særlig mange oplysninger om tin, og datagrundlaget for en vurdering må på denne baggrund vurderes som spinkelt.

På dette spinkle faglige grundlag vurderes det, at tin under ikke-sure jordbundsforhold kun udgør en mindre risiko i forhold til nedsivning til grundvandet, hvorimod tin under sure forhold vil kunne udgøre en større risiko for grundvandet.

Andre stoffer

Indledning

Stoflisten i kapitel 1 omfatter et par væsentlige grupper af stoffer, der naturligt ligger udenfor de øvrige grupper. Disse grupper er cyaniderne og gruppen af arsen og arsenforbindelser, og det er i dette projekt valgt at medtage antimon, idet dette stof har et kemisk slægtskab med arsen.

Stofspecifikke vurderinger

Det er valgt at foretage vurderingerne af disse grupper af stoffer på en måde tilsvarende gennemgangen af tungmetallerne.

For hver af stofferne omfattet af vurderingerne i dette kapitel er der foretaget en beregning af mindsteværdier for K_d baseret på naturlige baggrundskoncentrationer for totalt indhold af stofferne og på kvalitetskriteriet til det enkelte stof i grundvand.

Resultaterne af disse beregninger er vist i nedenstående tabel 5.

Stof	Naturlig jordkonc.	GKK	Beregnet mindsteværdi		DK Ler	DK Sand	Median
	mg/kg TS		$\mu\text{g/l}$	K_d	Log K_d	Log K_d	
Arsen	5	8	625	2,8			3,4
Antimon	0,2	2	100	2,0			2,4
Cyanid	0,2	50	4	0,6			-

Tabel 5: Baggrundsniveauer for en række stoffer i danske jorde, samt grundvandskvalitetskriterier, beregnede mindsteværdier for fordelingskoefficienter og eksempler på fordelingskoefficienter fra litteraturen. (Miljøstyrelsen, 1996; adriano, 1986, Miljøstyrelsen, 2009; US-EPA, 2005)

De angivne log K_d værdier i tabel 5 er eksperimentelt bestemte, og medianværdien angivet i sidste kolonne (US-EPA, 2005) dækker for flere af stoffer over en ganske stor variation i log K_d værdierne.

Det må som udgangspunkt forventes, at log K_d værdien er høj, hvor jorden er basisk, leret og indeholder meget organisk kulstof, mens log K_d værdien er lav, hvor jorden er sur, sandet og indeholder lidt organisk kulstof.

Arsen og arsenforbindelser

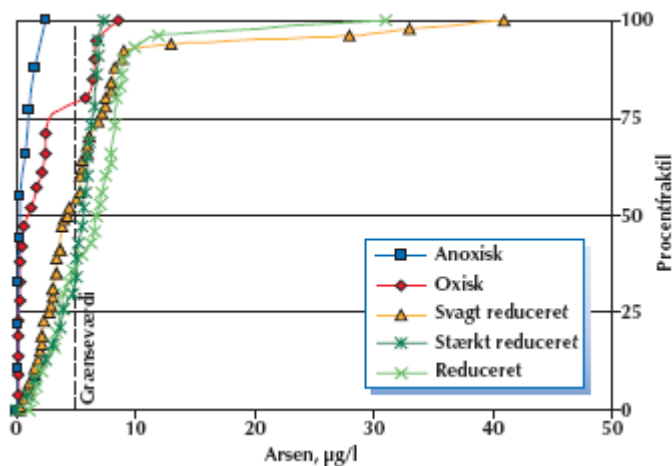
Arsen regnes almindeligvis for rimeligt immobilt i jord, og den moderate til høje $\log K_d$ værdi i tabel 5 understøtter denne vurdering.

Arsen forekommer i danske jorde i relativt moderate koncentrationer med et niveau omkring 5 mg/kg TS. Med et kvalitetskriterium for grundvand på 8 $\mu\text{g/l}$ vil den beregnede mindsteværdi for K_d skulle være omkring 625 svarende til en $\log K_d$ værdi på 2,8. Sammenlignes denne beregnede mindsteværdi for en fordelingskoefficient med den forventede medianværdi, ses mindsteværdien at være væsentligt lavere end den forventede medianværdi.

Arsen forekommer i oxidationstrin +3 og +5, der begge danner oxyanioner.

Der er med baggrund i en sænket kravværdi til arsen i drikkevand i de senere år kommet fokus på forekomsten af arsen i grundvand, og herunder belysning af årsager til mobilisering og kilder til forureninger med arsen.

Århus Amt har i en rapport belyst en lang række faktorer betydning for mobiliteten af arsen, hvor den prækvartære overflade er fedt ler (Århus Amt, 2002). Baseret på en lang række af kemiske analyser af råvand til vandværker ses generelt, at en del af de oxiderede vandtyper indeholder arsen i koncentrationer over grænseværdien for drikkevand, mens ingen af et forholdsvis lille antal anoxiske vandtyper indeholder arsen i koncentrationer over grænseværdien. I de svagt til stærkt reducerede vandtyper ses omkring halvdelen af råvandsprøverne at indeholde arsen over grænseværdien for drikkevand. Fordelingen af råvandsprøverne fremgår af figur 9.



Figur 9: Fordeling af arsen i råvand i forhold til redox-zoner (Århus Amt, 2002)

Århus Amt (2002) har ved statistisk analyse af de anvendte data konkluderet, at den observerede mobilitet under oxiderede forhold er knyttet til stigende pH værdi af råvandet, samt stigende indhold af sulfat og fosfor. Generelt ses et højt indhold af arsen under svagt reducerende og reducerende forhold, mens de stærkt reducerende forhold i grundvandet alene har indhold af arsen omkring grænseværdien for drikkevand.

GEUS har i en rapport belyst den generelle viden om årsager til forhøjede indhold af arsen i danske kalkmagasiner (GEUS, 2009). Det fremgår af rapporten, at der generelt ikke træffes høje indhold af arsen i grundvand med ilt og/eller nitrat, og det synes at være en forudsætning for tilstedeværelsen af høje indhold af arsen, at der forekommer opløst reduceret jern i råvandet.

Adriano (1986) angiver, at arsen i jord oftest findes som immobile jern III og aluminium forbindelser. Ved stigende pH værdier eller ved reduktion af jordens jernforbindelser ses mobilisering af arsen, der formentlig også hænger sammen med forøget mobilitet af arsen ved reduktion fra arsen V til arsen III.

Sammenfattende må det på denne baggrund vurderes, at immobilisering af arsen til jern III og aluminiumforbindelser generelt vil medføre, at arsen ikke udgør en risiko for grundvandet, men det skal dog understreges, at reduktion af arsen fører til en øget mobilisering, og arsen vil derfor vil kunne udgøre en væsentlig risiko for grundvandet.

Antimon og antimonforbindelser

Antimon regnes almindeligvis for rimeligt immobilt i jord, og den moderate $\log K_d$ værdi i tabel 5 understøtter denne vurdering.

Der er generelt ikke fundet særlig mange oplysninger om antimon, og datagrundlaget for en vurdering må på denne baggrund vurderes som spinkelt.

Antimon formodes at forekomme i danske jorde i relativt lave koncentrationer med et niveau omkring 0,2 mg/kg TS. Med et kvalitetskriterium i grundvand på 2 µg/l vil den beregnede mindsteværdi for K_d skulle være omkring 100 svarende til en $\log K_d$ værdi på 2,0. Sammenlignes denne beregnede mindsteværdi for en fordelingskoefficient med den forventede medianværdi, ses mindsteværdien at være væsentligt lavere end den forventede medianværdi.

Adriano (1986) angiver viden om antimons opførsel i jord som nul. Antimon er imidlertid kemisk beslægtet med arsen og phosphor, og vurderes på denne baggrund at være bundet til jern og aluminiumsforbindelser i jorden.

Sammenfattende må det vurderes, at antimon kan være mobilt under en række almindeligt forekommende forhold, og at antimon dermed anses for almindeligvis at kunne udgøre en væsentlig risiko i forhold til nedsivning til grundvandet.

Cyanider

Cyanider er forbindelser, der indeholder en cyanogruppe – CN, hvori indgår en trippelbinding mellem kulstof og kvælstof. Til denne gruppe hører de uorganiske cyanider (CN⁻) og thiocyanater (SCN⁻), samt organiske stoffer med en funktionel cyanogruppe, der også kaldes nitriler. I dette afsnit vil kun de uorganiske cyanider blive vurderet, idet nitrilerne vurderes sammen med de organiske stoffer.

Cyanider forekommer i ganske lave koncentrationer i siltede og lerholdige jorde, og baggrunds niveauet må forventes at ligge omkring 0,2 mg/kg TS i danske jorde. Med et kvalitetskriterium i grundvand på 50 µg/l vil der teoretisk være krav om en K_d værdi omkring 4 svarende til en $\log K_d$ værdi på 0,6. Der er ikke fundet oplysninger om fordelingsskoefficienter for cyanid, men adsorptionen må forventes at være lav med baggrund i den negative ladning.

Generelt danner cyanidionen komplekser med såvel jern III (ferri) som jern II (ferro), og dannelsen af disse komplekser er med til at formindske mobiliteten af cyanider i jord betragteligt (Miljøstyrelsen, 1996). Under svagt sure forhold og hvor redoxmiljøet ændres til reducerede forhold vil jerncyaniderne dog omdannes til ferrocyanidforbindelser, der generelt er mere mobile end de tilsvarende ferricyanidforbindelser.

Cyanider kan nedbrydes og mineraliseres i jord og grundvandsmiljøet og kan udgøre både en kvælstofkilde og en kulstofkilde (Miljøstyrelsen, 1996). Omsætningen af cyanider sker hovedsagelig under aerobe forhold, mens det må forventes at omsætning under anaerobe forhold sker langsom og ufuldstændigt.

Sammenfattende må det vurderes, at cyanid i høj grad vil kompleksbindes til jordens indhold af jern og alene ved høje koncentrationer, under sure forhold eller ved fravær af jernforbindelser vil kunne være mobilt i jorden. Det vurderes på baggrund af mobiliteten af cyanider, at cyanider almindeligvis kun vil udgøre en mindre risiko i forhold til nedsivning til grundvandet.

Der er kun fundet få oplysninger om thiocyanater skæbne i jord og grundvand. Thiocyanat vil ofte være tilstede som ferrikomplekser i jorden (Miljøstyrelsen, 1996), hvor mobiliteten må forventes at være nogenlunde som for cyanidkomplekserne. Salte af thiocyanat er dog generelt let opløselige i vand, men omdannes såvel aerobt som anaerobt (Gagnon et al., 2004).

Sammenfattende må det fastslås, at den foreliggende viden om thiocyanaters skæbne i jord er for spinkelt til at kunne vurdere risikoen for grundvandet af dette stof. Men på baggrund af kompleksdannelsen og potentialet for såvel aerob som anaerob omdannelse vurderes det, at thiocyanater almindeligvis kun vil udgøre en mindre risiko i forhold til nedsivning til grundvandet.

Referencer

- Adriano, D.C. (1986)
Trace Elements in the Terrestrial Environment
Springer-Verlag.
- Appelo, C.A.J.; Postma, D. (2005)
Geochemistry, Groundwater and Pollution.
Second Edition – A.A. Balkema Publishers, Leiden, The Netherlands
- Berthelsen, M.; Fenger, J. ed. (2005)
Naturens kemi – Processer og påvirkninger
Gyldendal
- Chomycia, J.C.; Hernes, P.J.; Harter, T. (2008)
Land Management Impacts on Dairy-Derived Dissolved Organic Carbon in
Ground Water.
Journal of Environmental Quality – volume 37 – pp. 333-343, 2008
- Freeze, A; Cherry, J. (1979)
Groundwater
Prentice Hall Inc. Upper Saddle River, New Jersey
- Gagnon, I.; Zagury, G.J.; Deschênes, L. (2004)
Natural Attenuation Potential of Cyanide in Groundwater Near a SPL Landfill.
Ecole Polytechnique – Montreal
Hjemmeside besøgt den 15 januar 2010 - <http://www.polymtl.ca/>
- GEUS (2007)
Grundvand. Status og udvikling 1989 - 2006
- GEUS (2009)
GEO-vejledning 6 – Kemisk grundvandskortlægning
UDKAST Vers 20090814
- McCarthy, J.F.; Zachara, J.M. (1989)
Subsurface transport of contaminants.
Environmental Science & Technology. Vol. 23, No.5, 1989
- McCarthy, J.F.; McKay, L.D. (2004)
Colloid Transport in the Subsurface: Past, Present, and Future Challenges.
Vadose Zone Journal. No. 3, pp. 326 – 337, 2004

Miljøstyrelsen (1996)

Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand: Bind 1 og Bind 2

Udgivet af Miljøstyrelsen i serien – Projekt om jord og grundvand nr. 20

Miljøstyrelsen (2009)

Liste over kvalitetskriterier i relation til forurenede jord og kvalitetskriterier for drikkevand – Opdateret oktober 2009.

REACH corrigendum (2007)

Annex XIII

Criteria for the identification of persistent, bioaccumulative and toxic substances, and very persistent and very bioaccumulative substances.

Schwarzenbach, R.P.; Gschwend, P.M.; Imboden, D.M. (2003)

Environmental Organic Chemistry

Second Edition – Wiley Interscience – A John Wiley & Sons, Inc., Publication

US – EPA (2005)

Partition Coefficients for Metals in Surface Water, Soil and Waste.

EPA/600/R-05/074

By: Allison, J.D.; Allison, T.L.

Århus Amt (2002)

Arsen i Grundvandet – et fænomen i de tertiære begravede dale?

Ed: Birgitte Hansen, Richard Thomsen, Lærke Thorling og Brian Sørensen



Miljøministeriet
By- og Landskabsstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø

Telefon 72 54 47 00
blst@blst.dk
www.blst.dk