

MILJØBELASTENDE URENHEDER I HANDELSGØDNING

ENVIRONMENTALLY HARMFUL IMPURITIES IN MINERAL FERTILIZERS

DJF RAPPORT MARKBRUG 144 · NOVEMBER 2009
PETERSEN, J., ØSTERGAARD, L.F. & CHRISTENSEN, B.T. (RED.)



DET JORDBRUGSVIDENSKABELIGE FAKULTET

AARHUS UNIVERSITET



H																						He
Li	Be												B	C	N	O	F					Ne
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl					Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		Ga	Ge	As	Se	Br					Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		In	Sn	Sb	Te	I					Xe
Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		Tl	Pb	Bi	Po	At					Rn
Fr	Ra	89-103																				
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

MILJØBELASTENDE URENHEDER I HANDELSGØDNING

ENVIRONMENTALLY HARMFUL IMPURITIES IN MINERAL FERTILIZERS

Petersen, J. ¹⁾, Østergaard, L.F. ²⁾ & Christensen, B.T. ¹⁾ (*Red*)

¹⁾ Institut for Jordbrugsproduktion og Miljø
Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet
Aarhus Universitet
Postboks 50
8830 Tjele

²⁾ Sektor for Foder og Gødning
Plantedirektoratet
Skovbrynet 20
2800 Kgs. Lyngby

Rapporterne indeholder hovedsagelig forskningsresultater og forsøgsopgørelser rettet mod danske forhold. Endvidere kan de beskrive større samlede forskningsprojekter eller fungere som bilag til temamøder.

Rapporterne udkommer i serierne:
Markbrug, Husdyrbrug, Havebrug.

Forsideillustration: Det Periodiske System med alkalimetaller (orange), alkaliske jordmetaller (gul), overgangsmetaller (rød), andre metaller (lys grøn), ikke-metaller (grøn) og ædelgasser (turkis), samt lantanider (sandfarvet) og actinider (violet).

Abonnenter opnår 25% rabat, og abonnement kan tegnes ved henvendelse til:

Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet
Aarhus Universitet
Postboks 50, 8830 Tjele
Tlf. 8999 1028

Alle publikationer kan bestilles på nettet:
www.agrsci.au.dk

Tryk: www.digisource.dk
ISBN 87-91949-42-4

Forord

Den danske lovgivning vedrørende handelsgødning har lige siden den første lov fra 1899 primært haft til hensigt at sikre forbrugeren, at gødningen indeholdt den deklarerede mængde næringsstoffer. Indhold af andre stoffer har således ikke været inddraget i gødningskontrollen. Lovgivningen på miljøområdet betyder imidlertid, at der i lighed med en række andre lande er indført grænseværdier for cadmium (Cd) i handelsgødning. Med Gødningsloven fra 2007 er der eksplicit indført hensynet til miljøet, idet gødning ved normal brug ikke må have en skadelig virkning for menneskers, dyrs eller planters sundhed eller for miljøet.

I juni 2007 iværksattes et projekt med det formål at afklare omfanget af miljøbelastende urenheder i handelsgødning, der aktuelt markedsføres i Danmark. Projektet blev støttet økonomisk af Direktoratet for FødevarerErhverv, Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri. Projektet blev gennemført i et samarbejde mellem Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet (DJF) ved Aarhus Universitet og Plantedirektoratet. Denne rapport er baseret på resultater fra projektet.

Projektgruppen har bestået af Jens Petersen og projektleder Bent T. Christensen, Institut for Jordbrugsproduktion og Miljø, DJF, og en række medarbejdere fra Sektor for Foder og Gødning, Plantedirektoratet. Marianne Cleemann har koordineret Plantedirektoratets aktiviteter, hvor Troels Knudsen har forestået prøvetagning og udvalg af gødninger til analyser. Robert Fedder har stået for den tekniske gennemførelse af element analyserne, Søren Friis-Wandall har udført PAH-analyserne, og Lars Frøsig Østergaard har foretaget databearbejdning og sammenskrivning. Henrik Dammand Nielsen, Carsten Haugsted og Niels Ellermann, alle Plantedirektoratet, har deltaget som observatører i projektgruppens møder.

Bent T. Christensen

November 2009

Indhold

1	Sammendrag	7
1.1	Analyse af faglitteratur	7
1.2	Nationale grænseværdier i andre lande	9
1.3	Analyse af gødningsprøver udtaget i Danmark	10
1.4	Analyse af variansbidrag	12
1.5	Konklusioner	12
1.6	Perspektiver for regulering	13
2	Summary	15
3	Miljøbelastende urenheder i handelsgødning – baggrund og litteraturstudier	19
3.1	Fremstilling af handelsgødning	19
3.1.1	Kvælstofgødninger (N)	19
3.1.2	Kaliumgødninger (K)	20
3.1.3	Fosforgødninger (P)	20
3.2	Indhold af miljøbelastede urenheder	21
3.3	Gennemgang af centrale undersøgelser	23
3.4	Specielt om cadmium, selen og flour	27
3.4.1	Cadmium	27
3.4.2	Selen	28
3.4.3	Flour	29
3.5	Lanthanider og isotoper	30
3.5.1	Radioaktive elementer	30
3.5.2	Potentielle effekter af radionukleider	33
3.6	Andre forhold	34
3.6.1	Blandingsgødninger og formuleringer	34
3.6.2	Gødninger med mikronæringsstoffer	35
3.6.3	Industrielle restprodukter	36
3.6.4	Gødninger til brug i økologisk certificeret produktion	36
3.7	Diskussion	37
3.7.1	Præsentationsform og repræsentativitet	37
3.7.2	Indkredsning af gødningstyper og miljøbelastende urenheder	37
3.8	Referencer	38
4	Nationale grænseværdier for miljøbelastende urenheder i handelsgødning	43
4.1	Metode	43
4.2	Resultat af forespørgslen	43
4.3	Konklusion	48
4.4	Referencer	50
5	Analyse af udvalgte gødninger forhandlet i Danmark	51
5.1	Materialer og metoder	51
5.1.1	Udvalgte prøver og analyseparametre	51
5.1.2	Analysemetoder og kvalitetskontrol	53

5.2	Resultater og diskussion.....	54
5.2.1	Generelt om grænseværdier.....	54
5.2.2	Stofgruppe I (As, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, V og Zn).....	55
5.2.3	Stofgruppe II (Th, Tl og U).....	72
5.2.4	Stofgruppe III (PAH - polyaromatiske hydrocarboner)	74
5.3	Konklusion	74
5.4	Referencer	75
6	Variation i indholdet af urenheder knyttet til analyse og prøvetagning	77
6.1	Materialer og metoder	77
6.2	Resultater og diskussion.....	80
6.2.1	Variation ved neddeling, forbehandling og analyse – Repeterbarhed.....	80
6.2.2	Variation mellem delprøver i et underparti – Reproducerbarhed.....	81
6.2.3	Variationen mellem underpartier.....	83
6.2.4	De enkelte varianser og deres indbyrdes bidrag.....	86
6.3	Konklusion	88
7	Miljøbelastning og risikovurdering	89
7.1	Økotoksikologisk vurdering.....	89
7.2	Dyrkningsjorden som ressource.....	91
7.3	Sammenligning med tilførsel fra andre kilder	92
7.4	Forbrug af handelsgødning	95
7.5	Konklusion	96
7.6	Referencer	97

1 Sammendrag

Bent T. Christensen¹⁾, Lars Frøsig Østergaard²⁾ og Jens Petersen¹⁾

¹⁾ Institut for Jordbrugsproduktion og Miljø, DJF

²⁾ Sektor for Foder og Gødning, Plantedirektoratet

Indledningsvis blev der gennemført en afsøgning og bearbejdning af den internationale faglitteratur på området med henblik på at afgrænse problemfeltet, herunder identificere såvel gødningstyper som urenheder, der kunne påkalde sig særlig interesse. Desuden blev der indhentet oplysninger om reguleringer i andre EU lande og i udvalgte lande udenfor EU med henblik på at afdække kritiske stoffer og fastsætte grænseværdier. Endelig blev der søgt indhentet oplysninger fra gødningsindustrien, specielt med henblik på identifikation af hjælpestoffer, der anvendes under gødningsfremstillingen.

Resultatet af denne aktivitet dannede grundlag for analyser af udvalgte gødninger, som Plantedirektoratet tidligere havde udtaget i kontroløjemed. Derudover blev der indsamlet nye prøver af gødningstyper, som kunne forventes at udgøre et særligt problemfelt.

1.1 Analyse af faglitteratur

I publikationer fra 1960-80'erne var fokus rettet mod forekomsten af Cd, Hg og Pb, idet disse elementer ikke har planteernæringsmæssig betydning og er stærkt uønskede af sundheds- og miljømæssige årsager. Cu og Zn har også påkaldt sig betydelig opmærksomhed, dels på grund af deres rolle i planternes ernæring, men også fordi høje koncentrationer af disse elementer er uønskede. Inden for de seneste 20-30 år har udviklingen af mere avanceret måleudstyr med større kapacitet, lavere detektionsgrænser og større præcision betydet, at nyere publikationer sædvanligvis rapporterer forekomsten af en meget lang række elementer.

Oplysninger om de i litteraturen analyserede gødningsprøvers oprindelse og strategien for prøvernes udtagning er for de fleste undersøgelser vedkommende særdeles mangelfuld. Det anføres sjældent, om de analyserede prøver er repræsentative for gødningsforbruget i et givent område, om prøverne bevidst er taget fra partier, der kunne tænkes for at have særlige indhold af urenheder, eller om det alene er praktiske hensyn, der har bestemt hvilke prøver, der er blevet analyseret. Derfor kan resultaternes repræsentativitet for det samlede gødningsforbrug sjældent belyses nærmere.

Den foreliggende litteratur viser en overordentlig stor variation i indhold af urenheder ikke alene mellem forskellige gødningstyper, men også mellem forskellige undersøgelser af de samme gødningstyper. Litteraturen viser klart, at der for en given gødningstype kan være meget forskellige indhold af diverse urenheder afhængigt af gødningens oprindelsessted og mar-

kedsområde. Der kan således ikke for en given gødningstype opstilles universelle standarder med hensyn til indholdet af et givent element.

Forekomsten af miljøbelastende urenheder i gødningstyper, der alene indeholder N eller K synes at være begrænset. Langt hovedparten af det N, der i dag anvendes i gødninger, stammer fra fiksering af luftens indhold af N, mens forbruget af N gødning fra aflejringer (f.eks. Chilesalpeter) er ubetydeligt i Danmark. K udvindes helt overvejende fra salthorste, hvor indholdet af urenheder sædvanligvis er begrænset.

Den helt dominerende kilde til handelsgødningens indhold af miljøbelastende urenheder kan henføres til den råfosfat, der er udgangspunktet for fremstilling af P gødninger. Omfanget af urenheder varierer med råfosfatens oprindelse og forarbejdning. Således er indholdet langt større i råfosfat fra sedimentter af marin oprindelse end i råfosfat af vulkansk oprindelse. Globalt set hidrører omkring 80% af den i gødningsindustrien benyttede råfosfat fra sedimentære aflejringer med stærkt varierende indhold af urenheder. Disse følger generelt med P over i gødningsproduktet med mindre der foretages en specifik oprensning for et givent uønsket element (som f.eks. Cd). Afhængigt af oprindelsessted vil anvendelse af råfosfat som gødning (f.eks. i økologisk produktion) kunne medføre en utilsigtet tilførsel af miljøbelastende urenheder.

En enkelt undersøgelse har vist, at indholdet af urenheder i flydende NPK gødninger er mindre end i faste NPK gødninger, men denne sammenhængen bør afprøves yderligere før der kan drages mere generelle konklusioner.

For gødninger af NS typen vil S-komponenten kunne tilføre gødningen urenheder, afhængigt af S-kildens oprindelse. Litteraturen viser desuden, at mikronæringsstofformuleringer og gødninger indeholdende næringsstoffer, der er oprenset fra industrielle restprodukter, kan indeholde betydende mængder urenheder. Tilsvarende kan gælde for NPK gødninger med mikronæringsstoffer, samt for gødningsprodukter, som kan anvendes ved økologisk certificeret produktion (f.eks. vinasse). Der kunne imidlertid ikke identificeres litteratur på sidstnævnte område.

Koncentrationen af miljøbelastende urenheder synes generelt at være lavere i gødninger, der markedsføres i Skandinavien end i gødninger udtaget i de øvrige EU-lande (EU-15). Variationen i indholdet mellem gødningstyper og indenfor den samme gødningstype må dog forventes at være betydelig, også for gødninger der markedsføres i Danmark.

De hyppigst analyserede elementer er kendetegnet ved deres akutte giftighed i forhøjede koncentrationer (Cu, Zn, Cr, Se, Ni), ved deres ophobning i fødekæden og giftighed ved akkumulering (Co, Cd, Mo, Pb) eller ved deres erkendte carcinogene effekt (As, Cd, Co, Ni).

Gødningernes indhold af radioaktive stoffer (specielt ^{40}K og henfaldsserierne for ^{238}U og ^{232}Th) vurderes at være primært af arbejdsmiljømæssig interesse i forbindelse med produktion, distribution og oplagring, hvor det sikkerhedsmæssige perspektiv er knyttet til indånding af radioaktive gasser og støvpartikler.

I gødningsproduktionen anvendes en række hjælpestoffer for at forbedre produktionens rentabilitet og gødningens kvalitet i relation til ensartet fordeling af samgranulerede næringsstoffer, mindsket støvdannelse, samt gødningens opbevarings-, transport- og sprederegenskaber. Overfladebehandling af gødningskorn involverer typisk blandinger af olier, som kan indeholde polyaromatiske hydrocarboner (PAH) med carcinogent potentiale. Ved produktion af gødninger med langsom frigivelse af næringsstofferne kan der anvendes stoffer (f.eks. polyacrylnitril og polysulfon), som har en meget lav omsættelighed i jorden. Det har ikke været muligt at få indsigt i hvilke hjælpestoffer gødningsindustrien anvender og i hvilke mængder.

1.2 Nationale grænseværdier i andre lande

Langt den største mængde handelsgødning i EU reguleres af Gødningsforordningen, der ikke foreskriver grænseværdier for urenheder i gødning. Kun en mindre del af den anvendte gødning reguleres af national lovgivning, som kan foreskrive grænseværdier. På baggrund af en forespørgsel udsendt til kontakter i 29 lande (herunder alle EU lande undtagen Danmark og Rumænien) blev der modtaget svar fra 25 lande. Mellem 11 og 17 lande har nationale grænseværdier for en eller flere af elementerne Cd, Pb og Hg, mens mellem 6 og 9 lande har grænseværdier for As, Cr, Cu, Ni og Zn. Det bemærkes, at Danmark, Finland, Sverige og Østrig overfor EU har notificeret grænseværdier for Cd, hvorved disse nationale grænseværdier gælder for al gødning, der forhandles i de pågældende lande. Otte lande angiver, at der ikke haves national lovgivning til kontrol af miljøbelastende urenheder i handelsgødning. Kun Østrig har fastsat nationale grænseværdier for urenheder af organisk (herunder PAH, PCB og dioxin) eller radioaktiv karakter (^{137}Cs).

Det er karakteristisk for de modtagne tilbagemeldinger, at der er endog meget stor forskel på de grænseværdier, som de forskellige lande sætter for et givent element. Det afspejler blandt andet, at grundlaget for fastsættelsen af grænseværdier er meget heterogent. Det kan ikke udelukkes, at hensyn til national gødningsproduktion og til hvilke indhold, der rent praktisk er opnåelige, kan spille en rolle ved fastsættelsen af grænseværdier. Realpolitiske overvejelser kan have påvirket afvejningen mellem handels- og producentinteresser samt hensyn til fødevarerikkerhed og miljøstandard.

Undersøgelsen af grænseværdier i andre landes lovgivning viser, at der ikke umiddelbart kan peges på generelle og internationalt accepterede grænseværdier for miljøbelastende urenheder i handelsgødning. Alene for Cd synes der at være en begyndende konsensus om niveauet for en grænseværdi, uden at det dog endnu har været muligt at beslutte noget herom i EU.

Det pågående arbejde i EU-regi tager udgangspunkt i etablering af fælles grænseværdier for As, Cd, Cr(VI), Hg, Ni og Pb, primært med det formål at kunne afsløre iblanding af affaldsprodukter i gødninger. Grænseværdierne fastlægges ikke ud fra risikoanalyser, men sådan, at de kan overholdes ved brug af tilgængelige og fornuftige råvarer.

1.3 Analyse af gødningsprøver udtaget i Danmark

Der blev i alt udvalgt 145 gødningsprøver, som tidligere var indsamlet i forbindelse med den officielle kontrol af gødning markedsført i Danmark i perioden 2006-2008. På grundlag af litteraturstudiet skete udvælgelsen efter to kriterier, dels gødninger med oprindelse udenfor Norden og dels gødninger med et højt indhold af fosfor med oprindelse udenfor området omkring Kola-halvøen. De udvalgte prøver var fordelt på fosforholdige gødninger (P, 9; NP, 9; PK, 33; NPK, 27), svovlholdige kvælstofgødninger (S, 39), kaliumholdige gødninger (K, 23) og blandinger af mikronæringsstoffer (M, 5). Derudover blev der udtaget 88 prøver til belysning af variationen mellem underpartier. Disse var fordelt på otte prøver fra hvert af 11 underpartier af 6 forskellige NPK og P gødninger. Til analyser for PAH blev der yderligere medtaget fire urea-baserede gødninger, som alene indeholder N.

Gødningernes indhold af As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se, V og Zn blev analyseret med ICP-OES (induktivt koblet plasma optisk emissions spektrometri) efter våddestruktion. Indhold af Hg, Th, Tl og U blev analyseret på samme ekstrakt. Th, Tl og U blev efterfølgende kvantificeret ved ICP-MS (induktivt koblet plasma masse spektrometri) analyse, mens indhold af Hg blev analyseret med CV-AAS (kolddamps atomabsorptions spektrometri). Indhold af flourid blev analyseret med en fluorid-selektiv elektrode efter saltsur ekstraktion. Indhold af PAH blev bestemt som 16 enkeltkomponenter ved væskechromatografi efterfulgt af massepektrometri. Analysemetoderne er valideret for selektivitet, måleområde, linearitet, detektionsgrænse, nøjagtighed og præcision ved certificerede reference materialer, samt ved anvendelse af laboratoriekontrol- og blankprøve for hver analyse-batch.

For K og S gødninger uden indhold af P var indholdet af miljøbelastende urenheder meget lavt. Således havde hovedparten af de henholdsvis 39 S-holdige og 23 K-holdige gødninger (hidrørende fra henholdsvis 7 og 9 importører) et indhold af urenheder, der lå under detektionsgrænsen for analysemetoderne. Der blev målt indhold af Cr, Ni og Pb, som ligger langt under de grænseværdier, der er implementeret i andre lande. Koncentrationen af urenheder var også meget lavt i vinasse, der kan anvendes ved økologisk certificeret produktion. Kainit markedsføres ikke i Danmark og er derfor ikke medtaget i undersøgelsen

For de undersøgte mikronæringsstoffgødninger (M) blev der ligeledes fundet meget lave indhold af urenheder, idet det bemærkes at undersøgelsen alene baserer sig på 5 gødningsprøver. Der blev målt koncentrationer af Cr, Ni og Pb, som var væsentlig under andre landes grænseværdier.

I overensstemmelse med resultater fra tidligere publicerede internationale undersøgelser viser de her gennemførte analyser af gødninger markedsført i Danmark, at forekomsten af urenheder helt overvejende er knyttet til P-komponenten i handelsgødning. For P-holdige gødninger skelnes mellem fire typer (P, NP, PK og NPK), men samtidig bemærkes det, at der indenfor hver gødningstype er betydelige forskelle på, hvilke urenheder der optræder, samt i hvilken koncentration de forekommer.

For gødninger af P-typen (P-gødninger) uden indhold af andre makronæringsstoffer fandtes generelt en høj koncentration af Cd, Cr, F, V og Zn. Indholdet af Cd var for alle de 9 analyserede gødninger over grænsen for det maksimalt tilladte indhold i Danmark (110 mg Cd/kg P). Indholdet af As, Hg, Ni og Pb var væsentligt under de i EU-regi foreslåede grænseværdier.

Overordnet set var indholdet af miljøbelastende urenheder lavere for NPK-gødninger end for enkeltgødninger af P-typen, men resultaterne dækker over store variationer mellem de markedsførte produkter. Således fandtes der f.eks. relativt høje koncentrationer af Cr (3 gødninger med 300-500 mg Cr/kg) og Ni (7 gødninger med > 120 mg Ni/kg). Det gennemsnitlige indhold af Cd var tæt på den danske grænseværdi, og for 2 ud af de 27 analyserede prøver overskrides den danske grænseværdi.

De undersøgte NP-gødninger har overordnet set et lavere niveau af miljøbelastende urenheder end P- og NPK-gødningerne, men igen med stor forskel mellem enkelte gødninger. I to NP-gødninger fandtes således væsentlig højere koncentrationer af de fleste elementer. Den danske grænseværdi for Cd indhold blev overskredet for to af de i alt ni undersøgte NP-gødninger.

Gruppen af PK-gødninger var i forhold til NP- og NPK-gødningerne væsentlig mere homogen med hensyn til indhold af urenheder. Der var generelt et højt niveau af Cd, og fem af de i alt 33 gødninger overskred den danske grænseværdi for Cd. Derudover var indholdet af urenheder relativt lavt set i forhold til P-gødninger, og på niveau med de reneste NPK- og NP-gødninger.

Analyser for indhold af Th, Tl og U blev gennemført på i alt 53 prøver udvalgt fra gødningstyperne P, NP, PK, NPK og K. Indholdet af disse elementer var generelt lavt i enkeltgødninger af K-typen og for hovedparten var indholdet af Th og U under detektionsgrænsen. Det maksimale Tl indhold var typisk væsentligt under den tyske grænseværdi (1 mg/kg) for alle gødningstyper. Indholdet af U var væsentlig højere i enkeltgødninger af P-typen end i de øvrige P-holdige gødningstyper.

I alt 39 gødningsprøver blev analyseret for indhold af PAH'er. For 14 prøver var indholdet under metodens detektionsgrænse. For de øvrige prøver var middelværdien 6 og 11 µg/kg (beregnet som summen af 16 PAH'er) for henholdsvis gruppen af gødninger uden P (type N, K, S, M) og P-holdige gødninger. Det maksimale indhold (125 µg/kg) i de her undersøgte gødningsprøver var langt under den østrigske grænseværdi for summen af 6 PAH'er i gødning (6 mg/kg).

1.4 Analyse af variansbidrag

Laboratorievariationen, der omfatter variationen ved prøveddeling, forbehandling og selve analysen, var generelt tilfredsstillende lav, dog bidrog NPK-gødninger væsentlig til variationen for elementerne As, Co, Cr, Cu og Ni. Endvidere var Cu klart det element, der var vanskeligst at bestemme. Laboratorievariationen var sammenlignelig og på niveau med den interne repeterbarhed, hvilket viser, at kvaliteten af de gennemførte analyser var særdeles tilfredsstillende. I forhold til den interne reproducerbarhed omfattede delprøvevariationen også den variation, der var knyttet til udtagning af delprøverne på gødningslager, herunder inhomogenitet i underpartiet. Netop dette forhold kan forklare, hvorfor variationen for delprøver udtaget indenfor et underparti var større end den interne reproducerbarhed.

Endvidere blev der foretaget en nærmere undersøgelse af bidraget fra nedenstående tre varianser, hvilket er relevant med henblik på udformning af et eventuelt fremtidigt prøvetagningsprogram for miljøbelastende urenheder i handelsgødning:

- Laboratievarians (neddeling, forbehandling og analyse på laboratorium)
- Delprøvevarians (mellem delprøver ved udtagning = indenfor et underparti), og
- Underpartivarians (mellem underpartier = indenfor et gødningsparti)

Denne opdeling af den samlede varians peger på, at der ved udtagning af prøver til analyse for miljøbelastende urenheder, der følger P-kilden (As, Cd, F, V, Zn og til dels Cu) bør fokuseres på udtagninger af prøver fra flere underpartier, mens der for urenheder, som relaterer sig til Fe-indholdet (Co, Cr og Ni), og antages at hidrøre fra selve produktionsprocessen, bør udtages flere delprøver fra underpartiet. Et parti gødning er officielt defineret som et til Plantedirektoratet anmeldt produkt, uanset om råvarerne udskiftes i den periode, hvor produktet markedsføres, mens et underparti gødning er defineret som en hvilken som helst delmængde af et gødningsparti.

1.5 Konklusioner

Indholdet af miljøbelastende urenheder i de her undersøgte handelsgødninger udviser en meget stor variation, der langt overvejende er knyttet til gødningernes indhold af P. For et betydeligt antal af de P-holdige gødninger (typerne P, NP, PK og NPK) blev der fundet et Cd indhold, der overskred den danske grænseværdi for dette element (110 mg Cd/kg P). Det er værd at bemærke, at der indenfor de fire typer af P-holdige gødninger blev fundet meget stor variation i det P-relaterede Cd-indhold. Således var Cd-indholdet i en række NPK- og NP-gødninger meget lavt eller endda helt under analysemetodens detektionsgrænse, mens der for andre gødninger indenfor samme type fandtes et indhold, der var markant over den danske grænseværdi.

For flere NPK gødningsprodukter overskred koncentrationen af Ni den i EU-regi foreslåede grænseværdi (120 mg Ni/ kg). Desuden blev der i gødninger af P-typen fundet relativt høje værdier for Cd, Cr, F, V, Zn og U. Derimod var koncentrationen af As, Hg og Pb i alle analyserede prøver væsentligt under de i EU-regi foreslåede grænseværdier.

Der var ikke væsentlige indhold af urenheder knyttet til gødningernes N, K og S komponenter. Indholdet af PAH'er i de analyserede gødninger var lavt.

1.6 Perspektiver for regulering

En vurdering af risikoen knyttet til miljøbelastningen hidrørende fra urenheder udbragt med handelsgødning bør, udover urehedernes erkendte øko- og humantoksikologiske egenskaber og deres skæbne i agroøkosystemet, også inddrage både den nuværende og fremtidige anvendelse af en given lokalitet. Det er derfor væsentligt at anlægge en bredere og mere fremadrettet opfattelse af lokalitetens sårbarhed, herunder det forhold, at dyrkningsjorden kan betragtes som en ikke-fornybar ressource.

Virningen af tilførte urenheder på jordens frugtbarhed eller kvalitet må betragtes som stort set irreversibel. Enhver risikovurdering af miljøbelastningen knyttet til anvendelse af handelsgødning vil derfor skulle medtage overvejelser baseret på forsigtighedsprincipper. Derfor vil en risikovurdering uvægerligt indeholde et væsentligt islæt af politisk stillingtagen.

Såfremt vurderingen af miljøbelastningen hidrørende fra brug af handelsgødning skal omsættes i regelsæt indeholdende grænseværdier for specifikke urenheder bør det ske som fælles regelsæt for EU området, idet en national regulering alene vil få effekt for en mindre del af den gødning, der markedsføres i Danmark.

2 Summary

Environmentally harmful impurities in mineral fertilizers

Petersen, J.¹⁾, Lars Frøsig Østergaard²⁾ and Bent T. Christensen¹⁾

¹⁾ Department of Agroecology and Environment, Faculty of Agricultural Science (DJF), Aarhus University

²⁾ Department of Feedingstuffs and Fertilizers, The Danish Plant Directorate

The marketing of mineral fertilizer has been subject to legislative control of nutrient content since the beginning of the 20th century in most European countries. Later, environmentally concerns have introduced legislative thresholds for environmentally harmful impurities. In Denmark a threshold on cadmium in phosphorus fertilizers was issued by statutory order from the Ministry of Environment in 1989 (110 mg Cd/kg P). Today, there is a debate in the EU on setting common thresholds for impurities in mineral fertilizer. This study investigates the occurrence of impurities in mineral fertilizers marketed in Denmark.

The literature reveals a large variation in the content of environmentally harmful elements in terms of both the origin and the market region of the fertilizer. The number of elements analysed has increased with improvements in analytical techniques and detection limits. Several recent papers describe in detail the analysis of mineral fertilizers but without describing the sampling strategy of the analysed samples with regard to origin and market representativeness. Straight N- and K-fertilizers appear to have the lowest concentration of harmful elements. For P-containing fertilizers, both the origin and the processing of phosphate ore affect the concentration of these elements. Arsenic (As), cadmium (Cd), cobalt (Co), chromium (Cr), copper (Cu), molybdenum (Mo), manganese (Mn), nickel (Ni), lead (Pb), selenium (Se) and zinc (Zn) are the elements that received most attention. These elements are characterized by acute toxicity (Cu, Zn, Cr, Se and Ni), accumulation in the food chain and accumulated toxicity (Co, Cd, Mo and Pb) or perceived carcinogenic effect (As, Cd, Co and Ni).

About half of the European countries have introduced legislative thresholds for Cd, Hg and Pb, and a quarter to a third of them has thresholds for As, Cr, Cu, Ni and Zn. The thresholds vary considerable, reflecting a heterogeneous basis for setting up threshold values. Thus, widely accepted thresholds for impurities in mineral fertilizers have not yet been established.

To analyse the occurrence of impurities in mineral fertilizers marketed in Denmark, a subset of 145 samples was selected from the 809 samples collected during 2006-08 by The Danish Plant Directorate in the official annual control of nutrient content. The subset of samples where impurities were likely to occur was established using two criteria in the selection: (i) fertilizers produced outside Scandinavia and (ii) P-rich fertilizers excluding those originating from the Kola Peninsula. The samples represent straight and complex phosphorus fertilizers

(types P, 9; NP, 9; PK, 33; NPK, 27), sulphur-containing nitrogen fertilizer (type S, 39), straight potassium fertilizer (type K, 23) and multi-micronutrient fertilizers (type M, 5). The fertilizers were analysed for As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se, vanadium (V) and Zn using ICP-OES and in the same sample digest the elements thorium (Th), thallium (Tl) and uranium (U) were analysed using ICP-MS and mercury (Hg) by CV-AAS. Fluoride (F) was analysed using a fluoride selective electrode in an acid solution. The concentrations of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) were also analysed.

The type S- and K-fertilizers (without P) were very low in impurities and in most cases, concentrations were below the detection limits (Figure 5.1). For Cr, Ni and Pb, the concentration was in all cases below the threshold introduced in other European countries. This was also true for multi-micronutrient fertilizers (M-type).

The occurrence of impurities was associated with the P component of the fertilizers. We have to distinguish between the different types of P-fertilizer, but a substantial variation in the occurrence of elements and their concentration was recorded within each type. Straight P-fertilizer had a high concentration of Cd, Cr, F, V and Zn, and the P-related concentration of Cd exceeded the Danish threshold for all nine fertilizers. The concentration of As, Hg, Ni and Pb was below the thresholds proposed by EU.

The concentration of impurities in NPK-fertilizers was generally well below that of the straight P-fertilizer but showed a large variation (three fertilizers contained 300-500 mg Cr/kg and seven fertilizers >120 mg Ni/kg). The Cd-content was close to the Danish threshold, and two of the 27 fertilizers exceeded the threshold.

Seven of the nine NP-fertilizers had concentrations of impurities below the P- and NPK-fertilizer, but for two NP-fertilizers, the concentrations of most elements were significantly higher. Thus, the Danish P-related Cd threshold was exceeded for these two NP-fertilizers. The PK-fertilizers are more homogenous and the concentration of impurities was comparable with the NPK- and NP-fertilizers low in impurities. Nevertheless, five of the 33 PK-fertilizers exceeded the Danish P-related Cd threshold.

The elements Th, Tl and U were analysed in 53 of the 145 selected fertilizers representing P-, NP-, PK-, NPK- and K-fertilizers. The concentration of these elements was low in the straight K-fertilizers and, in general, below the detection limit for Th and U. The concentration of Tl was well below the current German threshold of 1 mg/kg.

The results are given by element in Figure 5.2 as mean, standard error of mean, median and maximum for each fertilizer type. In general, the concentration of As, Cd, U, V and Zn were linearly related to the P concentration ($R^2 > 0.79$, Figure 5.5), and for NPK-fertilizers the concentration of Co, Cr and Ni were linearly related to the iron (Fe) concentration of the fertilizer ($R^2 > 0.89$, Figure 5.6).

Organic environmentally harmful impurities may originate from the fertilizer production process or from the coating on the fertilizer granules, but this issue is only rarely given attention. We measured the concentration of PAH in 39 samples, and 14 were below the detection limit. The maximum of 125 µg/kg was well below the Austrian threshold of 6 mg/kg.

A separate sampling programme examined the three sources of variance: laboratory analysis, sub-sampling (within batch) and batch sampling (within fertilizer type). Eight sub-samples were taken from 11 batches representing six fertilizer types to estimate the sub-sample and batch variance. The laboratory variance, which was estimated analysing three sub-samples eight times, contributes the least to the total variance. For triple super-phosphate, the batch sampling for the elements related to the P-content (As, Cd, F, V and Zn) accounts for the largest contribution to the variance, and a similar pattern was recognized for the NPK-fertilizer (Figure 6.1). Sub-sampling contributes most to the total variance for Fe-related elements (Co, Cr and Ni) in the NPK-fertilizer. For the triple super-phosphate, the sub-sample variance also contributes significantly for Co and Ni. This illustrates that future sampling strategy may be adapted to the element and fertilizer type, particularly taking into account the raw materials used to produce the fertilizers.

A future sampling strategy for control should clearly include NPK-fertilizers due to their potential concentrations of impurities and their widespread use. Despite the smaller consumption of NP- and PK-fertilizers, these fertilizers should be included in a control programme because of their potential high concentration of impurities. Although the highest concentrations were obtained for straight P-fertilizers, their very low consumption does not necessitate a particular effort in a future control programme. The fertilizers of type S and K may be excluded in the control of impurities even with a widespread use of type S-fertilizers.

In conclusion, the content and concentration of environmentally harmful impurities in mineral fertilizers marketed in Denmark varies significantly, but most of the variation is related to the P-concentration. Several P-containing fertilizers had a content of Cd that exceeds the Danish P-related Cd threshold, whereas some of the NPK- and NP-fertilizers had a Cd-concentration below the detection limit. The P-containing fertilizers account for 40% of the annual consumption of fertilizers in Denmark.

Several NPK-fertilizers exceeded the proposed EU threshold of 120 mg Ni/kg, and straight P-fertilizers had high concentration of Cd, Cr, F, V, Zn and U. In contrast, the concentration of As, Hg and Pb were well below the proposed EU threshold. Significant contents of impurities were not found to be related to any of the fertilizer components N, K or S.

Risk assessment of environmental harmful impurities in mineral fertilizers should include consideration of present and future land use besides the eco- and human-toxicology aspects. Thus, a wider and forward pointing view of the lands vulnerability has to be considered, including the perspective that soil is a non-renewable resource.

The effect of impurities on soil fertility and quality are general speaking irreversible. Any risk assessment of the environmental impact caused by the use of mineral fertilizers may therefore include the principle of precaution. Thus, the risk assessment may inevitably imply a considerable proportion of political decisions.

Setting specific thresholds for impurities in mineral fertilizers is an issue for the European community as national regulations take effect only for a minor proportion of mineral fertilizers at the national markets.

3 Miljøbelastende urenheder i handelsgødning – baggrund og litteraturstudier

Jens Petersen og Bent T. Christensen

Institut for Jordbrugsproduktion og Miljø, DJF

En række stoffer forekommer som urenheder eller utilsigtede følgestoffer i handelsgødning. Disse kan stamme fra enten råmaterialerne eller fra selve fremstillingsprocessen. Da urenhederne tilføres landbrugsjorden sammen med næringsstofferne, bliver koncentrationen af urenhederne og deres mulige langsigtede påvirkning af planter, dyr, mennesker og miljø derfor afgørende for, om disse også er uønskede i den vegetabiliske produktion. Ofte benyttes begrebet tungmetaller om (uønskede) miljøbelastende urenheder, men begrebet er ikke veldefineret, og et tungmetal er ikke nødvendigvis giftigt, ligesom et ikke-(tung)metal kan være belastende i miljømæssig sammenhæng. Endvidere kan miljøbelastende urenheder være af organisk karakter.

Den gennemgåede litteratur er meget heterogen med hensyn til omfang, kvalitet, metode og format af publicering. Endvidere findes en del af litteraturen ikke i sædvanlig tilgængelig form, men har alene kunnet hjemtages ved personlig kontakt til forfattere og udenlandske institutioner.

De benyttede analysemetoder har udviklet sig betydelig gennem de sidste 20-30 år, bl.a. med større kapacitet, lavere detektionsgrænser og højere præcision. Denne analysetekniske udvikling er ikke nærmere behandlet i dette litteraturstudie, idet formålet alene har været at indkredse gødningstyper og miljøbelastende urenheder, som det ville være relevant at inddrage i den i kapitel 5 omtalte undersøgelse af gødninger forhandlet i Danmark.

3.1 Fremstilling af handelsgødning

3.1.1 Kvælstofgødninger (N)

Udgangspunktet for fremstilling af kvælstofgødninger er primært ammoniak syntese ved binding af atmosfærisk N_2 , hvilket i princippet giver et produkt uden mineralske urenheder. Ammoniak benyttes direkte ved gødningsfremstillingen eller omdannes til amid (ved reaktion med CO_2) eller nitrat (ved reaktion med O_2). I amidgødninger kan der forekomme urenheder fra CO_2 -kilden, stammende fra afbrænding af fossile kilder. Kun en ubetydelig del af de markedsførte N-gødninger, f.eks. Chilesalpeter, udvindes fra kvælstofholdige aflejringer, hvor indhold af urenheder kunne forventes at være af betydning.

3.1.2 Kaliumgødninger (K)

Kaliumforekomster er for 95% vedkommende dannet som udfældning af salte i forbindelse med inddampning og udtørring af søer og have. I Mellem- og Østeuropa samt i Nordamerika findes geologiske forekomster, mens inddampning af saltholdigt vand i dag foregår i aride egne. I den reneste form findes K i KCl med 52% K, men flere salte består af K- og Mg-klorider og -sulfater med en koncentration varierende fra 13 til 21% K. Endvidere forekommer Na og Ca også almindeligvis i saltene, der er krystalliseret efter deres opløselighed og udvindes lagvis fra f.eks. salthorste.

Udfældning af K-salte er kemisk set en renere proces end sedimentationsprocessen for fosforforekomster, og forekomsten af urenheder i K-gødning må derfor forventes at være mindre end i fosforgødninger. Blandt flere typer handelsgødning fandt Raven & Loeppert (1997) de højeste koncentrationer af Rb og Br i kaliumgødninger, hvilket tilskrives disse elementers kemiske lighed med henholdsvis K og Cl.

3.1.3 Fosforgødninger (P)

Produktion af P-holdige gødninger beslaglægger 90% af den udvundne råfosfat. Ved tilsætning af svovlsyre, alternativt salpetersyre, dannes fosforsyre, der benyttes til fremstilling af P-holdige gødninger, dvs. P-, NP-, PK- og NPK-gødninger. Ved tilsætning af yderligere råfosfat til fosforsyren fremstilles triplesuperfosfat. Fremstillingen af de enkelte P-gødninger (fosforsyre, superfosfat, monocalciumfosfat, triplesuperfosfat) afgøres af blandingsforholdet mellem råfosfat, syre (svovlsyre, fosforsyre) og vand (se f.eks. Saueia & Mazzilli, 2006). Som et restprodukt ved fremstillingen af P-gødninger fremkommer gips.

Langt det meste råfosfat (80%) er af sedimentær oprindelse, 17% er af vulkansk oprindelse, mens resten hidrører fra sedimentære rester og guano aflejringer (Zapata & Roy, 2004). De sedimentære aflejringer findes primært i USA, Østen og Marokko, mens råfosfat med vulkansk oprindelse primært findes i det tidligere Sovjetunionen, Canada, Sydafrika, Brasilien, Finland og Zimbabwe (McCellan & Van Kauwenbergh, 2004). Tolv lande udvinder 92% af den samlede produktion af råfosfat, og de tre største (USA, Kina og Marokko) står for 64% af produktionen (Van Kauwenbergh, 1999).

Ved handel med fosforsyre og ved fremstilling af gødninger af P-typen stipuleres et P-koncentration på minimum 12%, hvilket kræver ca. 13% P i råfosfaten. Denne koncentration kan opnås ved at vaske, sigte, afkalke, samt ved magnetisk separation og flotation (Zapata & Roy, 2004). Omfanget af urenheder i P-gødninger varierer med råfosfatens oprindelse og forarbejdning, samt gødningens fremstillingsmetode, hvor andre råstoffer (svovlsyre), afsmitning i knuseanlæg, samt anvendelse af hjælpestoffer kan bibringe gødningen miljøbelastende urenheder.

Apatit er den mest benyttede råfosfat til fremstilling af P-gødninger. Apatit har den generelle struktur $\text{Ca}_{10}\text{X}_2(\text{PO}_4)_6$, hvor X står for klorid, flourid, carbonat eller hydroxyl. Ved ionbytning kan $(\text{PO}_4)^{3-}$ erstattes med $(\text{VO}_3)^{3-}$, $(\text{AsO}_4)^{4-}$, $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{CO}_3)^{3-}$ eller $(\text{SO}_4)^{2-}$, mens Ca kan erstattes med Mg, Mn, Sr, Pb, Na, Cd, Y, Zn, U, Th eller lanthanider (grundstofferne 57-71 i 6. periode, se rapportens forside).

Generelt følger urenhederne i råfosfaten med P over i først den oprensede apatit og efterfølgende i fosforsyren og derfra videre til gødningsprodukterne. Dette gælder dog ikke for Ba og Sr som stort set ikke findes i fosforsyren, og for Sr's vedkommende fældes sammen med Ca i gipsen (Gabe & Rodella, 1999). Van Kauwenbergh (1999) anfører, at 16 elementer i råfosfat kan have sundhedsskadelig virkning. De hyppigst forekomne er As, Cd, Cr, Pb, Se, Hg, U og V. Den sedimentære råfosfat har den største koncentration af elementerne Cd, Cr, Se, Hg, U og V (for Cd ca. 15 gange højere end i vulkansk råfosfat), mens koncentrationen af As og Pb er størst i vulkansk råfosfat. IMPHOS (2008) beskriver ligeledes højere koncentration af As og Pb i vulkansk råfosfat i forhold til sedimentært råfosfat, mens det omvendte er gældende for Cr, Hg, Ni og Cd. Det anføres, at der er store variationer indenfor begge grupper.

Tidligere har Thomas-fosfat været anvendt som P-gødning. Thomas-fosfat er et restprodukt fra jernindustrien, og kan derfor indeholde en del miljøbelastende urenheder.

3.2 Indhold af miljøbelastende urenheder

Litteraturen fra før 1958 vedrørende miljøbelastende urenheder i gødninger er gennemgået af Swaine (1962), som opregner 58 elementer og klassificerer deres betydning (Tabel 3.1). I forhold til Swaine (1962) inddrager Van Kauwenbergh (1999) Cd og Hg, som er uønskede i landbruget i kraft af deres ophobning i fødekæden og deres akkumulerende giftighed, der først er erkendt efter Swaine's sammenstilling.

Swaine (1962) anfører, at nogle af de 'nødvendige' og 'tvivlsomme' elementer også kan optræde med uønsket effekt, idet de kan være skadelige under visse omstændigheder. Senesi et al. (1999) har samme opregning af nødvendige elementer som Swaine (1962), men tilføjer V og medtager ikke F. Dette kan ses i Tabel 3.2, hvoraf det fremgår, at flere af de essentielle elementer bliver giftige i høje koncentrationer. Angivelsen af koncentrationsniveauer, hvor de essentielle elementer bliver giftige, er imidlertid behæftet med usikkerhed. Endvidere anfører Senesi et al. (1999) ikke basis for den giftige koncentration, f.eks. om det for planter er pr. kg jord, i frisk plantemasse eller tørstof, og om det for dyr er pr. kg foder, legemsvægt eller specifikt organ. Tabel 3.2 er gengivet efter Senesi et al. (1999), der i forhold til den oprindelige tabel hos Adriano (1986) kun opdaterer tabellen med enkelte oplysninger. Bortset fra disse forbehold fremgår det klart af Tabel 3.2, at elementerne må vurderes individuelt med hensyn til miljøbelastende effekt.

Tabel 3.1 Klassificering af elementernes landbrugsmæssige betydning (Swaine, 1962). De understregede elementer angiver Van Kauwenbergh (1999) som sundhedsskadelige.

Betydning i landbruget (planteavl)			Bestemt lejlighedsvis			
Nødvendige	Skadelige	Tvivlsomme	Usikker landbrugsmæssig virkning			
B	<u>As</u>	Ba	Ag	Ge	Pr	Ti
Co	<u>Cr</u>	Ga	Au	Hf	Pt	Tl
Cu	Ni	Li	Be	<u>Hg</u>	Re	W
F	<u>Pb</u>	Ra	Bi	In	Ru	Y
I		Rb	<u>Cd</u>	Ir	Sb	Yb
Mn		Sc	Ce	La	Sm	Zr
Mo		Sr	Cs	Nb	Sn	
<u>Se</u>		<u>U</u>	Dy	Nd	Ta	
Zn		<u>V</u>	Eu	Os	Te	
			Gd	Pd	Th	

Tabel 3.2 Elementernes betydning for planter og dyr i terrestrisk miljø. Efter Senesi et al. (1999), som med enkelte tilføjelser har tabellen fra Adriano (1986). Se i øvrigt tekst.

Element	Essentielle eller gavnlige for		Potentielt toksiske		Bemærkninger
	Planter	Dyr	Planter	Dyr	
As	-	+	+	+	Potentielt carcinogen
B	+	-	+		Store artsforskelle
Ba	-	?			Relativt ugiftigt
Be	-	-	+	+	Carcinogen
Bi	-	-	+	+	Relativt ugiftigt
Cd	-	-	+	+	Ophobes i fødekæden, carcinogen, Itai-itai *
Co	+	+	+	+	Relativt ugiftigt, ophobes i fødekæde, carcinogen
Cr	-	+	+		Artsdannelse, Cr ⁶⁺ meget giftig, carcinogen
Cu	+	+	+		Giftig >20 mg/kg
F	-	+	+		Akkumulativ giftighed, fluorose
Hg	-	-		+	Ophobes i fødekæde, akkumulativ giftighed
Mn	+	+	+ (pH<5)		Blandt de mindst giftige elementer
Mo	+	+		+	Ophobning i planter, giftig for dyr >20 mg/kg
Ni	-	+	+	+	Giftig for planter >50 mg/kg, carcinogen
Pb	-	-	+	+	Kumulativ gift
Sb	-	-		+	Relativ ugiftig
Se	+	+	+	+	Giftig for planter >50 mg/kg
Sn	-	+		+	Relativ ugiftig
Ti	-	?			Relativ ugiftig, muligvis carcinogen
Tl	-	-		+	
V	+	+	+	+	Giftig for planter >10 mg/kg, meget giftig for dyr, ophobning, carcinogen
W	-	-			Meget sjældent
Zn	+	+	+	+	Giftig >200 mg/kg

* Japansk for av-av-syge. Overrisling af rismarker med flodvand, der opstrøms havde været benyttet i mineindustrien, gav i begyndelsen af 1900-tallet alvorlige Cd-forgiftning af befolkningen. Forgiftningen bevirker, at nyrerne udskiller uforholdsmæssigt meget Ca, hvilket giver knogleskørhed og anledning til mange knoglebrud.

3.3 Gennemgang af centrale undersøgelser

Ved gennemgangen af litteraturen blev der identificeret analyseresultater for 330 forskellige gødninger, der kan henføres til en af otte gødningstyper (Tabel 3.3). Flere referencer benytter de samme gødningsprøver til analyse af forskellige elementer, hvorved summen i Tabel 3.3 bliver større end 330. Her foretages en kort beskrivelse af centrale referencer, og der afsluttes med en oversigt over den hyppighed, hvormed de enkelte elementer er analyseret. Det antages i denne projektsammenhæng, at analysehyppighed udtrykker graden af fokus på det enkelte element aggregeret ved elementernes potentielle skadelige effekter og deres forekomst i gødningsprodukter. Andre forhold kan dog spille ind jf. afsnit 3.4.3.

Stenström & Vahter (1974) analyserede indholdet af Cd og Pb i N-, P-, PK-, NPK- og S-gødninger, i alt 21 prøver af de mest almindelige svenske gødninger, plus en norsk gødning. De gødninger, der udelukkende indeholdt N havde klart det laveste koncentration af Cd og Pb.

Lee & Keeney (1975) analyserede indholdet af Cd og Zn i 21 prøver af handelsgødning, der formodentlig var indsamlet i Wisconsin. Heraf var seks prøver af NPK-gødninger med samme deklaration, enten fra forskellige producenter eller produceret på forskellige tidspunkter. Variationen i koncentrationen af Cd indenfor disse seks gødningspartier var af samme størrelse som variationen mellem NPK-gødninger med forskellige deklarationer. Derimod var variationen i Zn-koncentrationen væsentlig lavere mellem de seks gødningsprøver med samme deklaration end mellem samtlige 21 gødningsprøver.

Gunnarsson (1983) analyserede otte elementer (Cd, Hg, Pb, Ni, Zn, Cu, Cr og Co) i otte gødninger, der havde været på det svenske marked i begyndelsen af 1970'erne. Gunnarsson (1983) benytter samme betegnelser for gødninger som Stenström & Vahter (1974), men det er ikke klart, om der er tale om analyse af de samme prøver.

Senesi et al. (1979) og Senesi & Polemio (1981) undersøgte 32 handelsgødninger, enten som enkeltgødninger eller samgranulerede NPK-gødninger, indsamlet på det italienske marked. Det generelle indtryk var, at urenhederne findes i P-holdige gødninger, mens der i gødninger med alene N eller K kun blev fundet lave koncentrationer. Senesi et al. (1983, 1988) undersøgte 48 handelsgødninger, og der er formodentlig tale om, at (nogle af) gødningerne fra de to første undersøgelser går igen i disse referencer, men det fremgår ikke klart. Under alle omstændigheder omtaler de fire Senesi-referencer forskellige elementer, og disse undersøgelser er sammendraget i Senesi et al. (1999), der giver resultater for As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sc, Se, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn og Zr.

Charter et al. (1993, 1995) undersøgte 72 P-gødninger, og 25 K-gødninger forhandlet i Iowa for indhold af As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Li, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, W og Zn. Koncentrationen af disse elementer i P-gødningerne fandtes at variere betydeligt, og koncentrationen i P-

gødninger var generelt større end i K-gødninger. Dog kunne Rb ikke detekteres i P-gødningerne, men blev derimod fundet i K-gødninger (Charter et al., 1993). Triplesuperfosfat havde en højere koncentration af Se end monoammonium (MAP) og diammoniumfosfaterne (DAP), hvilket formodentlig skyldes tilsætning af råfosfat til fosforsyren ved fremstillingen af triplefosfaten, mens MAP og DAP fremstilles af fosforsyren (Charter et al., 1995).

Tabel 3.3 Oversigt over antal undersøgte prøver for de enkelte gødningstyper.

Kilde	Fosfor- syre	Super- fosfat*	MAP/DAP NP **	NPK- gødning	PK- gødning	N- gødning	K- gødning	Mikronærings- gødning
Stenström & Vahter (1974)		3	2	7	4	2		
Lee & Keeney (1975)			2	19				
Gunnarsson (1983)		1	1	5	1			
Senesi et al. (1979) ¹⁾		5	3	9		12	3	
Senesi & Polemio (1981) ¹⁾		5	3	9		12	3	
Senesi et al. (1983) ²⁾		7	7	18		11	5	
Senesi et al. (1988) ²⁾		7	7	18		11	5	
Charter et al. (1993) ³⁾		24	23/25				25	
Charter et al. (1995) ³⁾		24	23/25					
Mermut et al. (1996)			4	4		3		
Raven & Loeppert (1997)		2	2/2			4	4	
Gabe & Rodella (1999)	5	6	3	4				8
McBride & Spiers (2001)		2		5	3	4	1	
Saltali et al. (2005)		2	2	2		9	1	
Otero et al. (2005)				13	1	7	1	5
Total	5	88	134	113	9	75	48	13

* Både superfosfat og triplesuperfosfat

** Hvor det er muligt, er antallet for MAP/DAP (monoammoniumfosfat/diammoniumfosfat) angivet

1), 2) og 3) Referencer med samme nummer benytter samme prøvemateriale, men beskriver forskellige elementer. Sandsynligvis benytter referencerne 1) og 2) i en vis udstrækning også samme prøvemateriale.

Mermut et al. (1996) undersøgte 15 elementer (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, La, Tl, Pb, Bi, Th og U) i 11 typer handelsgødning, formodentlig indsamlet i Saskatchewan, Canada. Forekomsten af disse elementer var knyttet til P-indhold, idet de tre gødninger uden P havde meget lave koncentrationer, i gennemsnit mindre end ¼ af koncentrationen i P-gødninger.

Raven & Loeppert (1997) analyserede 35 elementer (Ag, As, Ba, Be, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Eu, Fe, Hf, Hg, La, Lu, Mn, Nd, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sr, Ti, Tl, U, V, Yb, Zn, og Zr) i prøver af handelsgødning, råfosfat, kalk, kompost og spildevandsslam indsamlet i Texas. Der blev fundet vekselvirkning mellem elementerne og produkterne, men generelt faldt koncentrationen af urenheder i følgende orden: Råfosfat > spildevandsslam > P-gødning > kompost og kalkprodukter > K-gødninger > N-gødninger.

Gabe & Rodella (1999) analyserede 12 elementer (B, Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Co, Cd, Cr, Pb, Ba og Sr) i 60 brasilianske gødninger og jordforbedringsmidler. Udover urenheder i P-gødninger peger undersøgelsen på urenheder i mikronæringsgødninger.

McBride & Spiers (2001) analyserede 25 elementer (Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Tl, U, V, og Zn) i 15 gødninger og fire kalkningsmidler, der formentlig er indsamlet i Nordamerika, men nærmere oprindelse kan ikke fastslås. Også her peges på P-holdige gødninger, som den gødningstype med den højeste koncentration af miljøbelastende urenheder (specielt Cd, U, As, og Mo, men også Cr, Ni, Pb, Zn, Be, Li, Co og Sb), mens N-gødninger uden P havde meget lave koncentrationer.

Saltali et al. (2005) analyserede syv elementer (Cd, Pb, Ni, Fe, Cu, Zn og Mn) i 16 gødninger, som formentlig har været forhandlet i Tyrkiet. Koncentrationen af de undersøgte elementer var højere i P-holdige gødninger end i ikke-P-holdige gødninger, specielt for Cd, hvor der var op til en faktor 40 i forskel. Enkelte af N-gødningerne og K-gødningen havde en koncentration af Fe og Zn, der var væsentlig højere end de øvrige N-gødninger.

Otero et al. (2005) præsenterer resultater for 45 af 51 analyserede elementer (Au, Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Br, C, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Hf, Hg, Ir, K, La, Lu, Mg, Mn, Mo, N, Na, Nd, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, W, Y, Yb og Zn) i 27 gødninger fra grovvareleverandører i Spanien. Koncentrationen af urenheder i flydende NPK-gødninger var meget lav sammenlignet med koncentrationen i faste NPK-gødninger. Indholdet af urenheder afhang desuden af udgangsmaterialet, idet lanthanider, Sr, Ba, Th fandtes i P-holdige gødninger baseret på carbonat-PO₄, mens der for P-gødninger baseret på fosforit-PO₄ fandtes høje koncentrationer af Cd, U og As. Nogle af de sidstnævnte gødninger havde en Cd koncentration, der overstiger grænseværdien i flere europæiske lande. Otero et al. (2005) gør endvidere opmærksom på, at koncentrationen af U, As, og Cr kan være 10-50 gange højere end for Cd.

På grundlag af disse referencer er elementerne grupperet efter analysehyppighed (Tabel 3.4). Grupperne er heterogene med hensyn til elementernes egenskaber, og enkelte referencer vægter i visse tilfælde hårdt, bl.a. Charter et al. (1993, 1995). Elementer, der er analyseret i mere end 150 gødningsprøver, svarende til ca. halvdelen af de i litteraturen fundne analyser af handelsgødninger, er kendetegnet ved akut giftighed i høje koncentrationer (Cu, Zn, Cr, Se og Ni), ophobning i fødekæden og giftighed ved akkumulering (Co, Cd, Mo og Pb) eller carcinogen effekt (As, Cd, Co og Ni). Undtaget herfra er Mn og Fe, der ikke tillægges væsentlig giftighed.

Tabel 3.4 Elementer analyseret i gødninger opdelt efter antal gødningsprøver. Antallet af gødningsprøver korresponderer med Tabel 3.3.

Antal gødningsprøver	Elementer analyseret
<50	Be, Y, Hf, Au, Cl, Br, Th og Lanthanider
50-99	Sc, Ti, Zr, V, Ag, Hg, B, Sn, Sb, Bi, U
100-149	Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, W, Al
150-200	Mo, Mn, Fe, Se, As
>200	Rb, Sr, Ba, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb

I relation til elementernes fysiske og kemiske egenskaber, indikeret ved deres placering i det periodiske system (se rapportens forside), synes der ikke at være et entydigt mønster. Dog er elementer, der falder indenfor overgangsmetallerne i 4. periode (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) og 12. gruppe (IIB med Zn, Cd, Hg) ofte analyseret. Blandt de øvrige elementer er Pb (andre metaller), As (halvmetal) og Se (ikke-metal), samt alkalimetaller (1. gruppe, IA med Li, Rb, Cs) og jordalkalimetaller (2. gruppe, IIA med Be, Sr og Ba) også ofte analyseret i handelsgødninger.

Udover de ovenfor og i Tabel 3.3 omtalte referencer skal nævnes yderligere to nyere undersøgelser, der belyser forekomsten af miljøbelastende urenheder i handelsgødninger forhandlet i EU.

Marks (1996) analyserede 87 fosforholdige gødninger og 11 råfosfater for indhold af As, Ca, Cr, Cu, F, Hg, Mo, Ni, Pb, Se og Zn. Koncentrationen af urenheder var relateret til P-koncentrationen, og der var en tendens til at indholdet var lavere i flydende end i faste gødninger, hvilket indikerer oprensning under fremstillingen. Det har ikke været muligt at henføre de undersøgte gødninger til en af de i Tabel 3.3 nævnte grupper.

Smolders & Nziguheba (udateret) præsenterer resultater for elementerne, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb og Zn i 196 P-holdige gødninger udtaget i EU-15 lande. Gødninger er udvalgt efter det kriterium, at de skulle være repræsentative for markedet i de enkelte lande. Desværre giver Smolders & Nziguheba (udateret) ikke nærmere oplysninger om de udvalgte P-holdige gødninger, herunder indhold af øvrige makronæringsstoffer, jf. Tabel 3.3. Imidlertid har Smolders venligst stillet det grundlæggende datamateriale til vores rådighed, og på grundlag af primært P-koncentrationen har det været muligt at henføre analyseresultaterne til gødninger af typerne P, NPK, NP og PK, jf. nærmere omtale i kapitel 5. Af Smolders og Nziguheba (udateret) fremgår det, at gødninger forhandlet i Skandinavien typisk har lavere koncentration af miljøbelastende urenheder end gødninger udtaget i de øvrige EU-15 lande.

Blandt de af Smolders og Nziguheba (udateret) analyserede prøver var 10 prøver udtaget i Danmark af Plantedirektoratet i 2004 (Tabel 3.5). Variationen er i nogen udstrækning knyttet til gødningernes P-koncentration, men ikke udelukkende, jf. ovenstående afsnit om P-gødninger. Endvidere er det tydeligt, at variationen er så stor, at en gennemsnitsbetragtning ikke vil være meningsfyldt.

En beregning af i hvilket omfang disse elementer tilføres landbrugsjorden vil kræve kendskab til forbruget af de enkelte gødninger pr. arealenhed, samt kendskab til det samlede forbrug af gødningerne. Dette ser Nziguheba & Smolders (2008) bort fra og beregner, bl.a. på grundlag af Tabel 3.5, en gennemsnitlig årlig tilførsel på 0,5 g Cd/ha, 3,4 g Ni/ha, 0,5 g Pb, 11,1 g Zn/ha, 8,5 g Cr/ha og 1,2 g As/ha for dansk landbrugsjord i omdrift. En vurdering af, hvorvidt disse værdier er uønskede høje vil kræve kendskab til indholdet i jorden, tilførsel via andre kilder, bortførsel med afgrøden og tab til miljøet, samt elementernes effekt i jorden, miljøet

og på befolkningen via indtag af primære og sekundære landbrugsprodukter. I relation til opstilling af jordkvalitetskriterier i Danmark giver Scott-Fordsmand & Pedersen (1995) samt Jensen et al. (1997) en gennemgang den økotoksikologiske betydning af en række miljøbelastende elementer (Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Tl og Zn) og organiske forbindelser. Se endvidere kapitel 7 for yderligere betragtninger ved fastsættelse af den miljøbelastende virkning af urenheder i handelsgødninger.

Tabel 3.5 Koncentrationen af elementer i P-holdige mineralske gødninger udtaget i Danmark af Plantedirektoratet i 2004 (Smolders & Nziguheba, udateret).

Gødning	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Cd mg/kg	As mg/kg	Co mg/kg	P g/kg
NPK 21-3-10+Mg,S	9,6	2,7	7,7	<0,4	26,0	0,7	1,0	1,2	28
NPK 21-3-10+Mg,S	4,4	7,3	3,1	2,6	15,1	<0,4	6,3	0,9	27
NPK 21-3-10+Mg,S	3,9	9,5	2,7	3,1	9,1	<0,4	12,2	0,5	26
PK 0-4-21+Mg,S,Cu	22,1	1024	19,4	3,6	103,9	5,0	4,0	<0,4	51
PK 0-3-20+Mg,S	14,2	103,0	6,4	1,4	42,4	1,4	3,3	0,4	37
NPK 5-7-25+Mg,S	186,4	9,3	194,9	1,1	124,5	6,2	6,7	10,3	65
NPK 8-11-20+S	149,1	6,0	26,3	0,5	207,2	9,7	6,9	1,1	105
NP-17-8-0+S	26,9	12,4	8,8	5,0	51,4	1,8	14,6	1,6	71
NP-20-9-0+S	135,8	3,0	14,9	1,0	130,8	8,8	4,1	<0,4	78
NPK 5-4-21+Mg,S	77,4	13,0	79,9	2,6	57,0	3,2	2,8	5,5	42

3.4 Specielt om cadmium, selen og flour

Som supplement til den generelle beskrivelse af elementernes påvirkning af planter og dyr i Tabel 3.2 og gennemgang af de centrale referencer i foregående afsnit, knyttes der her nogle uddybende kommentarer til elementerne cadmium, selen og flour.

3.4.1 Cadmium

Cadmium er det eneste element, hvor dansk lovgivning fastsætter en grænseværdi for handelsgødninger, jf. Miljøministeriets bekendtgørelse af 5. april 1989 om indhold af cadmium i fosforholdig gødning. I forbindelse med forarbejderne til EU-forordning vedrørende Cd i handelsgødninger har medlemslandene udarbejdet forskellige rapporter. For Danmark har Miljøstyrelsen udarbejdet en risikovurdering for Cd-akkumulering som følge af Cd-holdige handelsgødninger (Larsen et al., 2000). Heri regnes på tre scenarier: 1) gennemsnitlig Cd-koncentration i gødning forhandlet i Danmark (36 mg Cd/kg P), 2) den danske grænseværdi for Cd i handelsgødninger (110 mg Cd/kg P), og 3) gennemsnitlig Cd-koncentration i gødning forhandlet i EU (140 mg Cd/kg P). Det konkluderes, at der ved scenarium 1 ikke sker en akkumulering af Cd i dansk landbrugsjord, mens der ved scenarium 3 vil ske en akkumulering, specielt i Østdanmark, mens der i Vestdanmark vil ske en øget udvaskning af Cd som en følge af lavere reaktionstal og større afstrømning (nedbør og jordtype). Handelsgødning udgør

sammen med spildevandsslam de væsentligste potentielle kilder til Cd akkumulering i dansk landbrugsjord (Larsen et al., 2000).

I råfosfat varierer Cd/P forholdet mellem 1 og 640 mg Cd/kg P afhængig af råfosfatens oprindelse, og under fremstilling af P-gødning sker der ingen separering, hvilket betyder, at Cd følger med P over i gødningen, medmindre der sker en specifik oprensning i forbindelse med fremstillingen af gødningen. På grundlag af Tabel 3.5 kan Cd/P forholdet i gødninger beregnes til 25-112 mg Cd/kg P (maksimum for NP20-20-0+S gødningen).

3.4.2 Selen

Det har siden midten af 1970erne været praksis at tilsætte Se til foder. Dette skyldes, at Se er et essentielt næringsstof i husdyrproduktionen, og at seleniveauet i danske foderafgrøder generelt anses for at være for lavt i forhold til dyrenes fysiologiske behov. Derimod antages Se ikke at have betydning for afgrødernes vækst.

Plantedirektoratet modtog i juli 2005 anmeldelse om markedsføring af Se-beriget handelsgødning. Anvendelse af Se-beriget handelsgødning var en væsentligt ændring af den hidtidige danske praksis, hvorfor Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri i foråret 2006 anmodede om en udredning vedrørende Se-anvendelse i danske landbrug (Christensen et al., 2006).

Tidligere undersøgelser (gennemført i 1960erne og 1970erne før introduktion af Se-tilskud til foder) viser, at indholdet af Se i pløjelaget varierer betydeligt (0,1-1,4 mg Se/kg jord), og det gennemsnitlige indhold var 0,34 mg Se/kg jord, hvilket svarer til ca. 1 kg Se/ha.

Christensen et al. (2006) beregnede, at Se tilført med handelsgødning vil udgøre mellem 30 og 90% af den samlede Se-tilførsel til marken ved fuld substitution af bedriftens forbrug af traditionel handelsgødning med Se-berigede gødningstyper. En fuldstændig substitution må dog anses for mindre sandsynlig. Ved almindelig anvendelse af granuleret handelsgødning anslås det, at 10% af den tilførte Se optages af afgrøden, mens 90% efterlades i jorden og ikke kan tillægges eftervirkning. Planteoptaget kan vekselvirke med svovl, fosfor og udbragt husdyrgødning. Ved udbringning af Se i vækstperioden og ved bladgødskning kan der opnås større planteoptag. Anvendelse af Se-beriget handelsgødning må forventes at give anledning til større variation i afgrødernes Se-indhold.

Generelle markbalancer antyder en årlig akkumulering på mellem 0,4 og 8,3 g Se/ha. Ved fuld substitution med Se-beriget handelsgødning (10 mg Se/kg gødning) øges akkumuleringen til mellem 2,2 og 12,3 g Se/ha. Resultater vedrørende tab fra marken er fragmentarisk og de kan vanskeligt overføres til danske forhold. Christensen et al. (2006) vurderer, at det samlede årlige tab ved fordampning, nedvaskning og overflade afstrømning udgør <1 til 4,5 g Se/ha.

Christensen et al. (2006) skønner, at fuld substitution med Se-beriget handelsgødning ikke umiddelbart vil påvirke vandmiljøets generelle tilstand, og grænseværdierne for Se i drikkevand forventes ikke overskredet ved normal brug af handelsgødning. En vedvarende akkumulering af Se i jorden forekommer imidlertid miljømæssigt uhensigtsmæssigt, da Se kan akkumuleres i fødekæden. En overskridelse af Miljøstyrelsens (2009) økotoksikologiske jordkvalitetskriterium på 20 mg Se/kg jord må anses for uønsket. Der haves dog ikke kendskab til omfanget af lokaliteter, der allerede overskrider jordkvalitetskriteriet, bl.a. fordi indholdet af Se i jord varierer betydeligt.

3.4.3 Flour

Flour har ingen erkendt betydning for plantevækst, men er et essentielt sporstof for dyr og mennesker. Selinus et al. (2005) anfører et anbefalet dagligt indtag på henholdsvis 3-4 mg F for personer over 14 år og 0,01 mg F for børn under ½ år, samt et øvre tolerabelt dagligt indtag på respektivt 10 mg F og 0,7 mg F. Der er således et meget snævert interval mellem under- og overforsyning med F. Et større vedvarende indtag af F kan give anledning til flourosis (deformation af tænder og knogler), specielt for individer i vækst. Drøvtyggere er mest følsomme over for et højt indtag af flour, mens fjerkræ er mindre følsomt.

Selvom det længe har været erkendt, at der er et kritisk samspil mellem F indtag og mennesker og dyrs sundhedstilstand (Selinus et al., 2005), og at indholdet af F i P-gødninger kan udgøre mere end 3% (McLaughlin et al., 1996) og dermed optræder i en koncentration, der er endog væsentlig højere end de øvrige gødningsrelaterede urenheder, er analyser af indholdet af F meget sjældent medtaget i multi-element undersøgelser af handelsgødning (se afsnit 3.3). Dette fravær af F analyser må tilskrives analysetekniske forhold, idet F, som tilhører Gruppe VII (halogener), med hensyn til analysemetodik afviger fra de øvrige elementer, der forekommer som urenheder i gødning.

Udover indtag af drikkevand med et fra naturens side forhøjet indhold af F, er risikoen i jordbrugsmæssig sammenhæng for en for høj belastning med F især knyttet til græssende dyrs indtag af F-beriget jord eller indtag af græs forurennet med P-gødning. Virkningen af gødskning på indholdet af F i jord og afgrøder, samt virkningen af F på græssende fårs fysiologiske tilstand har været genstand for betydelig forskningsmæssig interesse i New Zealand og Australien (McLaughlin et al., 1996; Cronin et al., 2000; Grace et al., 2003; Loganathan et al., 2003, 2006, 2007). Det er blandt andet blevet påvist, at vedvarende tilførsel af P-gødning kan medføre en mærkbar stigning i jordens F indhold, der er proportional med såvel total P som plantetilgængeligt Olsen-P (Loganathan et al., 2003, 2006). Loganathan et al. (2007) fandt endvidere, at selvom tilførsel af F med P-gødning overvejende akkumuleredes i relativt uopløselige og immobile forbindelser i jorden kunne 4-22% af den tilførte F genfindes i en potentielt plantetilgængelig (resin-ekstraherbar) form. Dette tyder klart på at tilførsel af P-gødning er en kritisk faktor for belastningen af jord-plant systemet med F. De let-opløselige fraktio-

ner af F i jord var dog til stede i koncentrationer langt under, hvad der kan betragtes som potentielt phytotoksisk (Loganathan et al., 2006).

Et aktuelt kendskab til indholdet af F i de gødninger, der markedsføres i Danmark, synes på ovennævnte baggrund at være interessant og er derfor medtaget i denne undersøgelses analyseprogram.

3.5 Lanthanider og isotoper

Udover Swaine (1962) blev der identificeret to referencer, hvor indholdet af lanthaniderne La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb og Lu blev bestemt i handelsgødning. I litteraturen benyttes nogle gange den upræcise betegnelse REE (Rare Earth Elements) for lanthaniderne. I Texas undersøgte Raven og Loeppert (1997) 14 handelsgødninger, 2 råfosfater, 2 kalktyper, 4 organiske kilder og 2 slamtyper, og fandt de højeste koncentrationer af lanthaniderne i råfosfat eller i fosforgødninger.

I 27 handelsgødninger fra forhandlere i Spanien fandt Otero et al. (2005) de højeste koncentrationer af lanthanider i faste NPK-gødninger, mens koncentrationerne i enkeltgødninger af N-typen og flydende NPK-gødninger alle var under detektionsgrænsen. Forholdet La/Lu (første og sidste element i lanthaniderne), samt mønsteret i elementernes forhold til P har relation til den benyttede råfosfat. Dette udgør en del af det 'fingeraftryk', der kan benyttes til at bestemme oprindelsen af den råfosfat, der er anvendt ved fremstillingen af P-gødningen (Otero et al., 2005). I de samme gødninger undersøgte Vitòria et al. (2004) forekomsten af isotoperne ^{15}N (total), ^{15}N (nitrat), ^{18}O (nitrat), ^{34}S (sulfat), ^{18}O (sulfat), ^{13}C (total) og $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioen med henblik på karakterisering af gødningernes oprindelse. Specielt $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioen, der ikke fraktionerer ved forarbejdning af råfosfaten til gødning, men alene afhænger fra henfaldet af ^{87}Rb (halveringstid 4.7×10^{10} år), kan også benyttes til miljøstudier, hvor gødningernes bidrag til forurening af vandmiljøet undersøges. På grundlag af $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioen inddeler Sattouf et al. (2007) råfosfat i fire grupper: 1) Vulkansk råfosfat fra Rusland (Kola), 2) råfosfat fra Marokko, Israel, Tunesien, Algeriet og Syrien, 3) råfosfat fra USA og 4) råfosfat fra Senegal og Togo. For adskillelse af de Nordafrikanske råfosfater er $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioen imidlertid ikke tilstrækkelig, og Sattouf et al. (2007) foreslår brug af andre isotopratioer til dette formål. Der foreligger således et potentiale for at fastlægge oprindelsen af den råfosfat, der er anvendt til fremstilling af P-gødninger.

3.5.1 Radioaktive elementer

Radioaktive elementer udgør pga. af strålingsrisikoen en særskilt gruppe af miljøbelastende urenheder. Righi et al. (2005) fandt ingen forekomst af de radioaktive isotoper i U- og Th-henfaldsserierne i de N- og K-råmaterialer, der indgår i fremstillingen af NPK-gødninger

(Tabel 3.6). Derimod kan K-råvaren have et betydende indhold af ^{40}K (naturlig forekomst 0.012%, β - (89%) og γ - (11%) henfald med en halveringstid på 1.3×10^9 år). Der er ikke fundet litteratur, der giver grundlag for at belyse variationen i indholdet af ^{40}K mellem forskellige kaliumkilder på en systematisk måde.

De radioaktive isotoper ^{232}Th og ^{238}U og deres henfaldsprodukter, samt ^{40}K udgør de væsentligste radioaktive urenheder i råfosfat og fosforgødninger. Henfald sker både som α , β og γ -stråling, eller kombinationer heraf, og ofte med flere energiniveauer for hver henfaldstype (UNSCEAR, 1997). Nogle henfaldsprodukter i ^{232}Th og ^{238}U serierne er meget kortlivede (sekunder, minutter, dage), mens andre har halveringstider på tusinder af år. Når henfaldet af en kortlivet radionukleide kan antages at være proportionalt med henfaldet af den langlivede modernukleide betegnes dette som sekulær ligevægt. Denne antagelse om ligevægt udnyttes måleteknisk, idet det ofte er lettere at måle henfaldet af en kortlivet nukleid. Antagelsen om sekulær ligevægt er dog ikke altid opfyldt, og ved fortolkning af resultaterne er det derfor vigtigt, at inddrage den anvendte måleteknik.

Indholdet af radioaktive urenheder varierer betydeligt fra aflejring til aflejring (UNSCEAR, 1982; Conceição & Bonotto, 2006; Tufail et al., 2006), men også indenfor den enkelte aflejring (Saueia et al., 2005; Saueina & Mazzilli, 2006; Tabel 3.7). Lavest aktivitet af ^{238}U og ^{226}Ra (hhv. 40-90 og 30-70 Bq/kg) findes typisk i materiale udvundet på Kola-halvøen, mens koncentrationen kan være 10-100 gange højere i materiale fra andre kilder (UNSCEAR, 1982). Aktiviteten af ^{232}Th varierer mindre (op til 200 Bq/kg), og er oftest lavere end for ^{238}U og ^{226}Ra . Aktiviteten for ^{40}K varierer fra 10 til 200 Bq/kg i råfosfat. For ^{232}Th og ^{40}K er aktiviteten sammenlignelig med værdier, der observeres for jord (UNSCEAR, 1982). Lignende værdier for U- og Th-serierne findes i sammenstillinger af Conceição & Bonotto (2006) og Tufail et al. (2006), mens Conceição & Bonotto (2006) finder en aktivitet for ^{40}K helt op til 1300 Bq/kg. U er primært associeret til apatit, mens Th er knyttet til aluminium fosfat, hvilket er medvirkende til forskellige koncentrationer af urenheder i råfosfat (Tabel 3.7).

Under fremstillingen af fosforsyre sker der imidlertid en fraktionering, idet ^{238}U primært findes i fosforsyren, mens henfaldsproduktet ^{226}Ra typisk findes i gipsen, der er et biprodukt i gødningsfremstillingen ved anvendelse af svovlsyre til oplukning af råfosfaten (Tabel 3.6 og Tabel 3.7). Separation pga. henfaldsprodukternes forskellige fysiske og kemiske egenskaber betyder, at antagelse om sekulær ligevægt mellem radionukleiderne i U- og Th-serierne alene gælder for uforarbejdet råfosfat. Konsekvensen af dette er, at de mere enkle metoder, der baserer sig på denne antagelse, kun kan anvendes på uforarbejdet råfosfat, mens analyse af radionukleider i forarbejdede gødninger kræver mere avancerede analysemetoder, hvor henfaldet af de langlivede radionukleider bestemmes direkte. Endvidere separeres K fra P under gødningsproduktionen, og aktiviteten af ^{40}K falder til under detektionsgrænsen (Conceição & Bonotto, 2006).

Tabel 3.6 Radioaktivitet [Bq kg^{-1}] i råmaterialer og gødninger på et større anlæg i Italien. Resultater mindre end detektionsgrænsen er angivet med < (Righi et al., 2005)

Oprindelse	Produkt	K ^{40}K	U-serien			Th-serien		Ac-serien
			^{238}U	^{226}Ra	^{210}Pb	^{228}Ra	^{224}Ra	^{235}U
Italien	Ammoniumsulfat	22	<	<	<	<	<	<
Italien	Ammoniumnitrat	19	<	2	<	<	0,5	<
Italien	Salpetersyre	<	<	<	<	<	<	<
Italien	Dolomit	51	10	9	13	3	3	<
Italien	Kalk	120	19	20	20	5	5	<
Italien/Tyskland	Kaliumsulfat	13000	<	<	<	<	<	<
Israel/Jordan	Kaliumklorid	15400	<	<	<	<	<	<
Marokko	Råfosfat	33	1200	1360	1150	22	20	70
Marokko	Ammoniumfosfat	33	1400	11	110	2	2	76
Marokko	Fosforsyre	21	1700	5	14	<	4	100
Færdigvare	NPK	4000	} 370	120	210	4	4	23
Færdigvare	NP	28						

Tabel 3.7 Radioaktivitet [Bq kg^{-1}] i råmaterialer (12 prøver), gødninger (18 prøver) og gips (12 prøver) fra tre anlæg i Brasilien (Saueina & Mazzilli, 2006).

Fabrik	Produkt	U-serien					Th-serien		
		^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{226}Ra	^{210}Pb	^{232}Th	^{228}Ra	^{228}Th
A	Råfosfat	1361	1323	1354	1195	1310	413	346	387
	Superfosfat	920	936	836	720	1084	217	196	190
	Triplefosfat	848	869	743	546	904	206	157	189
	Gips	48	59	782	744	1061	226	242	217
B	Råfosfat	376	527	291	212	409	332	316	338
	Superfosfat	433	410	349	10	<19	446	197	285
	Triplefosfat	273	329	286	105	141	401	189	295
	Gips	37	65	50	186	182	86	152	125
C	Råfosfat	484	585	578	361	543	395	320	392
	Superfosfat	650	713	164	9	33	105	99	68
	Triplefosfat	688	739	244	5	<19	145	72	79
	Gips	49	50	293	344	347	204	219	189

Endvidere viser Tabel 3.6, at produkter med kalkvirkning kan indeholde elementer fra U- og Th-serierne, men med betydelig mindre aktivitet end i handelsgødninger. Raveen & Loeppert (1997) påpeger, at kalkholdige produkter kan indeholde relativ høje koncentrationer af toksiske elementer (uden dog at nævne specifikke elementer), og at kalk således kan have potentiel miljømæssig betydning under visse omstændigheder.

Det er karakteristisk for referencerne vedr. radioaktivitet i råfosfat og gødning, at målemetoden er meget omhyggeligt beskrevet, mens prøvernes antal og oprindelse kun er sporadisk beskrevet.

3.5.2 Potentielle effekter af radionukleider

Effekten af radioaktive elementer bør vurderes ud fra, om der er tale om ekstern eller intern strålingsrisiko, og om den interne strålingsrisiko er forårsaget af indånding eller indtagelse. Ved produktion, transport og opbevaring af gødning kan der forekomme ekstern strålingsrisiko, samt intern risiko i forbindelse med indtagelse og indånding af radioaktiv støv samt indånding af radioaktiv gas. Bl.a. Ioannides et al. (1997) påviste væsentlig forøget stråling fra radongas (Rn) i gødningslagre, mens tilførsel til dyrkningsjorden kun giver et beskedent bidrag til den naturlige baggrundsstråling. Det betyder, at en bestemt gruppe mennesker kan være udsat for en forøget strålingsrisiko, mens befolkningen i almindelighed ikke vil blive påvirket (Pfister & Pauly, 1980; Reghi et al., 2005b). Ved beregning af dosis indregnes opholdstiden ved kilden og en strålingsfaktor. Reghi et al. (2005b) finder, at den eksterne stråling og radongas på en italiensk gødningsfabrik udgør de væsentligste bidrag til den samlede dosis, mens inhalation og indtagelse af støv kun har beskednen betydning. I modsætning hertil fandt Olszewska-Wasiolek (1995) under polske forhold dels en 2-3 gange så høj strålingsdosis og dels, at støv udgjorde et langt større bidrag til den samlede dosis. Muligvis er dosisbidraget fra inhalation af støv overestimeret pga. antagelser om støvpartiklernes størrelse. I Sverige fandt Gäfvert et al. (2001) kun en beskednen strålingsdosis, idet arbejderne kun opholder sig i produktionen i kortere perioder. Kim et al. (2006a, 2006b) undersøgte partikelstørrelsesfordelingen i støv i proces-, lager- og udskibningsområdet på seks fosforgødningsfabrikker i Florida, og fandt bl.a. en overvægt af ^{210}Pb i de mindste støvpartikler (aerosoler) som følge af henfald af ^{222}Rn , og at kendskab til partikelstørrelsesfordelingen har betydning ved modelberegning af den samlede dosis.

Begrænsning af ekstern strålingsdosis kan ved oplagring af gødninger indeholdende P eller K på gødningslagre i handelsleddet og på bedrifter ske ved opbevaring af gødningen i rum, hvor der ikke er daglig adgang. Endvidere kan intern strålingsdosis fra P-holdige gødninger reduceres ved udluftning af lagerrummet for begrænsning af ophobning af radongas. Intern strålingsdosis forårsaget af støv ved håndteringen af P-holdige gødningen kan undgås ved brug af åndedrætsværn.

Pga. separationen af radionukleider under fremstillingen af fosforgødninger, ændres deres relationen til gødningens fosforindhold. Således findes der ingen sammenhæng mellem ^{226}Ra og P (Ioannides et al., 1997; Righi et al., 2005a), ^{210}Pb og P (Righi et al., 2005a), men en pæn lineær sammenhæng mellem ^{238}U , ^{235}U og P (Righi et al., 2005a).

En generel forøgelse af strålingsrisikoen for den samlede befolkning kan ske ved indtagelse af fødevarer og vand, der er påvirket af urenhedernes transport gennem fødekæden og nedsvining til drikkevandsmagasiner. På baggrund af indholdet af radioaktive elementer i brasilianske P-gødninger beregnede Saueia & Mazzilli (2006) den langsigtede strålingsrisiko ved indtagelse af fødevarer og konkluderede, at det radioaktive bidrag fra P-gødninger er helt for-

svindende lille. Derimod påpeger Righi et al. (2005a), at der på lang sigt kan være hidtil ukendte effekter forbundet med anvendelse af gødning indeholdende radioaktive nukleider.

3.6 Andre forhold

Udover makronæringsstoffer og de medfølgende urenheder kan mineralske gødninger indeholde potentielt miljøbelastende stoffer, der tilsat med henblik på håndtering af gødningerne. Desuden kan specielle forhold enten begrunde anvendelse af mikronæringsstofgødninger, eller begrunde begrænset anvendelse af mineralske gødninger.

3.6.1 Blandingsgødninger og formuleringer

Kiiski (2004) gennemgår problemer med mikronæringsstoffer i blandingsgødninger. Ved tilsætning af mikronæringsstoffer til NPK-gødninger (samgranulerede gødninger) opnås den mest ensartede fordeling, når de er indarbejdet i de enkelte gødningskorn. De kemiske reaktioner under produktionen reducerer imidlertid andelen af vandopløseligt mikronæringsstof i den færdige gødning. For at opretholde tilgængeligheden af mikronæringsstofferne, kan der i stedet foretages en mekanisk blanding, og herved kan der fremstilles en gødning, hvor mikronæringsstofferne er afstemt efter behovet i den pågældende mark. Ulempen er imidlertid, at der kan ske en afblanding under produktionen og den efterfølgende håndtering og udbringning, hvilket resulterer i en uensartet fordeling af mikronæringsstofferne. Risikoen for afblanding kan modvirkes ved brug af ensartet kornstørrelse og specielt udstyr. En tredje mulighed er at coate gødningskornene med mikronæringsstoffer, forudsat at coatingen kan holde til transport og omladninger, og ikke slides af med støvdannelse til følge. Ved prøvetagning og analyse af gødninger med mikronæringsstoffer skal der tages højde for disse forhold.

Udover mikronæringsstoffer kan handelsgødninger tilsættes hjælpestoffer i form af fyldstoffer og stoffer til overfladebehandling af kornene. I forbindelse med undersøgelse af gødnings sprederegenskaber er forskellige formuleringer undersøgt for gødningsindustrien, men der har ikke foreligget oplysninger om, hvorledes gødningskornene har været behandlet (K. Persson, pers. komm.).

Overfladebehandling (coating) benyttes for at forbedre gødningskornenes fysiske og termiske stabilitet, samt i visse tilfælde at give gødningen farve. En af de væsentligste fordele herved er, at gødningen kan håndteres som materiale i frit flow, og det forhindres, at gødningen bager sammen. Formulering og mængde af den anvendte overfladebehandling varierer, men består typisk af en organisk blanding af olier og aminer som kemisk/hydrofobisk barriere, samt 'inert' mineralsk pulver (talkum) som fysisk barriere mellem gødningskornene (Ohlsson, 2000). Da der er tale om overfladebehandling kan der for mennesker, som kommer i kontakt med gødning være (en formodentlig begrænset) sundhedsmæssig risiko forbundet med hånd-

tering af gødning, dels ved direkte hudkontakt og dels ved indånding af støv. De anvendte olier kan imidlertid indeholde polycykliske aromatiske hydrocarboner (PAH'er), der kan være carcinogene.

Til overfladebehandling af gødningskornene med henblik på kontrol af næringsstoffernes frigivelse fra kornene, kan der anvendes stoffer som polyolefin, polyethylen, polystyren, polyacrylamid eller lignin (c.f. Tomaszewska & Jarosiewicz, 2002). Overfladebehandlingen øger endvidere gødningskornenes stabilitet, hvorved kornstørrelsesfordeling, og dermed gødningens sprederegenskaber, opretholdes. Mens coatingsmidlet cellulose acetat er biologisk nedbrydeligt, kan polyacrylnitril og polysulfon have nedbrydningstider på flere år (c.f. Jarosiewicz & Tomaszewska, 2003). Akelah (1996) giver en systematisk oversigt over anvendelse af coating i en lang række af landbrugets hjælpepestoffer, men medtager naturligvis ikke de seneste års landvindinger vedrørende formuleringer.

Der findes en del nyere referencer vedrørende kinetikken i forbindelse med frigivelse af næringsstoffer fra coatede gødningskorn (Tomaszewska & Jarosiewicz, 2002; Jarosiewicz & Tomaszewska, 2003), fortrinsvis indenfor den industrikemiske litteratur (Al-Zahrani, 2000; Ibrahim & Jibril, 2005; Pérez-García et al., 2007), men der er ikke fundet litteratur vedrørende coatingsmidlernes persistens i jorden og deres eventuelle miljøeffekt. Der haves ikke kendskab til hvilke coatingsmidler og i hvilket omfang disse benyttes til de i Danmark forhandlede gødninger.

3.6.2 Gødninger med mikronæringsstoffer

Til mikronæringsstoffer henregnes Fe, Mn, Zn, Cu, B og Mo (Finck, 1982; Mengel & Kirkby, 1982), mens Cl, Si, Co og V under visse omstændigheder kan være vigtige elementer (Mengel & Kirkby, 1982). Mikronæringsstofferne er karakteriseret ved at være essentielle i lave koncentrationer, men kan i høje koncentrationer være miljøbelastende.

I otte mikronæringsgødninger med bl.a. B, Mn, Cu og Zn fandt Gabe & Rodella (1999) samtidig en høj koncentration af Cd og Pb i flere af gødningerne, og koncentrationen var væsentligt højere end i P-holdige gødninger (både enkeltgødninger og i NPK-blandingsgødninger) og kalk. I enkelte mikronæringsgødninger blev der også fundet en høj koncentration af Co, Cr, Ba og Sr.

I dag forhandles der i Danmark flere NPK-gødninger med deklareret indhold af mikronæringsstoffer, som bestemmes i forbindelse med gødningskontrollen. Derimod analyseres der ikke for indhold af ikke-deklarerede mikronæringsstoffer.

3.6.3 Industrielle restprodukter

Såfremt mikronæringsstoffer i gødninger hidrører fra restprodukter fra industrien, kan der være en betydelig risiko for, at gødningerne indeholder andre metaller som urenheder, endog i signifikante koncentrationer. I Zn-gødninger fremstillet på grundlag af industrielle biprodukter fandtes høje koncentrationer af Cd, Ni og Pb (Mortvedt, 1985). En lignende risiko for urenheder kan være knyttet til gødninger med makronæringsstoffer, f.eks. i K-gødninger baseret på filterstøv fra cementproduktion, og i P-gødninger baseret på Thomasslagge.

Også agroindustrielle restprodukter kan efter raffinering eller efter udnyttelse af energipotentialt fremstå som gødningsmidler, f.eks. askeprodukter efter afbrænding af halm og husdyrgødning. Til en gødskningsmæssig anvendelse af disse produkter er der typisk knyttet en indberetningspligt, enten til kommunen eller til Plantedirektoratet. Hvorvidt agroindustrielle restprodukter indeholder urenheder er ikke undersøgt her, og vil i første omgang kræve en gennemgang af de af myndighederne modtagne indberetninger, som i nogle tilfælde også omfatter analysecertifikat for det anvendte produkt.

3.6.4 Gødninger til brug i økologisk certificeret produktion

EU-forordning nr. 2092 af 24. juni 1991 om økologiske produktionsmetoder tillader anvendelse af en række ikke-økologiske gødningsstoffer og jordforbedringsmidler i certificeret økologisk landbrugsproduktion, herunder enkelte mineralske gødninger. Disse er karakteriseret ved at være råmaterialer, der ikke har gennemgået en bearbejdning, hvor eventuelle urenheder kan være rensset fra jf. de foregående afsnit.

Umiddelbart må blødt råfosfat og aluminiumcalciumfosfat anvendes i økologisk planteavl, dog fastsætter EU-forordningen det maksimale indhold af Cd til 210 mg Cd/kg P. Endvidere må jernværksslagge, tidligere kaldet Thomasfosfat, anvendes efter Plantedirektoratets forudgående anerkendelse af behovet, men der er ingen krav til Cd-indholdet.

Kaliumråsalt (kainit og sylvinit) samt kaliumsulfat må anvendes efter Plantedirektoratets forudgående anerkendelse af behovet. Som kaliumkilde må endvidere anvendes vinasse, der er et agroindustrielt restprodukt, som kan forekomme i både en flydende og en mere fast form. Den faste form, der har en kalklignende konsistens, fremkommer ved tilsætning af gips. Afhængig af gipsens oprindelse kan urenheder introduceres ad denne kanal, jf. afsnittet om P-gødninger.

Tilsvarende må magnesiumsulfat (kiserit) og calciumklorid anvendes som hhv. Mg- og Ca-gødninger efter Plantedirektoratets forudgående anerkendelse af behovet. Naturligt forekommende carbonater må anvendes frit til øgning af jordens reaktionstal.

Anvendelsen af uforarbejdede produkter frembyder en risiko for direkte indførsel af miljøbelastende urenheder i den økologiske produktion. En ensidig anvendelse af uforarbejdede gødningsprodukter vil eventuelt kunne få betydning for belastningen af den enkelte mark.

3.7 Diskussion

3.7.1 Præsentationsform og repræsentativitet

Den her valgte præsentationsform baserer sig på analysehyppighed som et aggregeret udtryk for elementernes potentielle miljøbelastning og deres forekomst i gødningsprodukter. Der har været overvejet en række alternative præsentationsformer, men ingen af disse blev fundet egnet. En gennemgang af hvert enkelt element vil ikke give en tilstrækkelig oversigt. En beskrivelse af elementernes potentielle skadelige effekter kræver omfattende øko- og humantoksikologiske afvejn timer, idet der for hvert element kan optræde forskellige typer af effekter, jf. Tabel 3.2. Endelig vil en sammenstilling af koncentrationer af miljøbelastende urenheder i forskellige gødningstyper baseret på udenlandske undersøgelser alene ikke give operationel viden om indhold i gødninger på det danske marked.

Et vigtigt usikkerhedsmoment er gødningsprøvernes repræsentativitet. Der er en betydelig variation i de foretagne gødningsanalyser både i tid og rum, hvilket fremgår af Tabel 3.3 og beskrivelsen af de enkelte referencer. Grundlaget for udvælgelse af gødningsprøverne er imidlertid oftest fraværende, ligesom der ikke angives variation i forbindelse med prøvetagning.

I forbindelse med sammenstilling af analyseresultater for miljøbelastende urenheder i råfosfat fandt Van Kauwenbergh (1999), at der ikke kunne foretages en systematisk vurdering af usikkerheder og detektionsgrænser, idet de benyttede analysemetoder kun var overfladisk beskrevet, og i nogle tilfælde helt udeladt af referencerne. Et tilsvarende problem vedrørende beskrivelsen af ekstraktions- og analysemetoder vurderes at foreligge ved flere referencerne omtalt i Tabel 3.3. I modsætning hertil er metoder til bestemmelse af radioaktive elementer nøje beskrevet i de gennemgåede referencer, men også her er beskrivelse af prøvernes oprindelse mangelfuld. På begge områder er der endvidere sket en betydelig udvikling af analysemetoderne i det tidsrum, som de gennemgåede referencerne dækker over, hvilket bl.a. har givet lavere detektionsgrænser.

3.7.2 Indkredsning af gødningstyper og miljøbelastende urenheder

Ud fra produktionsprocesserne og de foreliggende gødningsanalyser tegner der sig imidlertid et billede af, at forekomsten af miljøbelastende urenheder i handelsgødninger hidrører fra råvarer til fremstilling af P-holdige gødninger, og kun i mindre omfang K-holdige gødninger. Specielt den komplekse krystalstruktur for fosfater og de processer, der er knyttet til sedimen-

tære aflejringer, giver mange muligheder for urenheder, der typisk følger med over i de færdige gødningsprodukter.

Litteraturen peger på en række elementer, som kan have uønskede effekter, og disse elementer er analyseret relativt ofte. Forskellige elementer har forskellige effekter og forekomster, hvilket gør det vanskeligt at foretage en præcis afgrænsning og klar definition af en gruppe af elementer. De typiske elementer henregnes ofte til tungmetaller, f.eks. Cd og Pb, men omfatter også halv-metaller som As, hvilket indebærer, at begrebet tungmetal ikke er dækkende. Endvidere kan miljøbelastende urenheder ikke afgrænses alene til elementer i det periodiske system, men omfatter også organiske forbindelser, der f.eks. kan tilføres gødningen i forbindelse med coating af gødningskornene med henblik på håndtering og spredsegenskaber.

For radionukleiderne synes udfordringerne omkring deres forekomst primært at være knyttet til arbejdsmiljøet og i mindre grad til miljøet i og omkring den dyrkede jord.

Enkelte gødninger anvendes under specielle forhold (gødninger med mikronæringsstoffer) eller i specielle produktionsgrene (økologi), og i disse situationer kan der være særlige grunde til, at forekomst af miljøbelastende urenheder er uønsket.

Det kan konkluderes, at forekomsten af høje koncentrationer af miljøbelastende urenheder i handelsgødning indkredses sig til P-holdige gødninger og mikromineralgødninger, mens enkeltgødninger bestående af N ikke påkalder sig opmærksomhed. De elementer, der påkalder sig størst opmærksomhed kan indkredses til: As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Pb, Se og Zn. Dog kan der for K-holdige gødninger tilføjes Rb, Sr og Ba samt den radioaktive isotop ⁴⁰K. Endelig synes F's potentielle rolle som miljøbelastende urenhed at være overset i de fleste undersøgelser, formentlig af analysemetodiske årsager.

3.8 Referencer

- Adriano, D.C. (1986) Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, New York. 533 pp.
- Akelah, A. (1996) Novel utilizations of conventional agrochemicals by controlled release formulations. *Materials Science and Engineering C* 4, 83-98.
- Al-Zahrani, S.M. (2000) Utilization of Polyethylene and Paraffin Waxes as Controlled Delivery Systems for Different Fertilizers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39, 367-371.
- Charter, R.A., Tabatabai, M.A. & Schafer, J.W. (1995) Arsenic, molybdenum, selenium, and tungsten contents of fertilizers and phosphate rocks. *Communication in Soil Science and Plant Analysis* 26 (17&18), 3051-3062.
- Charter, R.A., Tabatabai, M.A. & Schafer, J.W. (1993) Metal contents of fertilizers marketed in Iowa. *Communication in Soil Science and Plant Analysis* 24 (9&10), 961-972.

- Christensen, B. T., Jørgensen, V., Larsen, T., Poulsen, H.D., Strandberg, T. & Sørensen, P. (2006) Selenanvendelsen i dansk landbrug. Danmarks JordbrugsForskning, DJF-rapport Markbrug nr. 125, 62pp.
- Conceição, F.T. da & Bonotto, D.M. (2006) Radionuclides, heavy metals and fluorine incidence at Tapira phosphate rocks, Brazil, and their industrial (by) products. *Environmental Pollution* 139, 232-243.
- Cronin, S.J., Manoharan, V., Hedley, M.J. & Loganathan, P. (2000) Fluoride : A review of its fate, bioavailability, and risks of fluorosis in grazed-pasture systems in New Zealand. *New Zealand Journal of Agricultural Research* 43, 295-321.
- Finck, A. (1982) *Fertilizers and Fertilization*. Verlag Chemie, Basel. 438pp.
- Gabe, U. & Rodella, A.A. (1999) Trace Elements in Brazilian Agricultural Limesones and Mineral Fertilizers. *Communication in Soil Science and Plant Analysis* 30 (5-6), 605-620.
- Gärfvert, T., Holm, E. & Roos, P. (2001) Radionuclide fluxes at a plant manufacturing dicalcium phosphate for domestic animal. *Journal of Environmental Radioactivity* 54, 61-73.
- Grace, N.D., Loganathan, P., Hedley, M.J. & Wallace, M.J. (2003) Ingestion of soil fluorine: its impact on the fluorine metabolism and status of grazing young sheep. *New Zealand Journal of Agricultural Research* 46, 279-286.
- Gunnarsson, O. (1983) Heavy metals in fertilizers – Do they cause environmental and health problems? *Fertilizers and Agriculture* 85, 27-42.
- Ibrahim, A.A. & Jibril, B.Y. (2005) Controlled Release of Paraffin Wax/Rosin-Coated Fertilizers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 2288-2291.
- IMPHOS (2008) Position on the issue Of Heavy Metals in Phosphates and Phosphates Fertilizers. The World Phosphate Institute (IMPHOS), April 2008, 3 p plus 18 p Annex.
- Ioannides, K.G., Mertsimekis, T.J., Papachristodoulou, C.A. & Tzialla, C.E. (1997) Measurements of natural radioactivity in phosphate fertilizers. *The Science of the Total Environment* 196, 63-67.
- Jarosiewicz, A. & Tomaszewska, M. (2003) Controlled-Release NPK Fertilizer Encapsulated by Polymeric Membranes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 413-417.
- Jensen, J. Kristensen, H.L. & Scott-Fordsmand, J.J. (1997) *Soil Quality Criteria for Selected Compounds*. Working Report No. 83, 134 pp, Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen (ISBN 87-7810-893-4).
- Larsen, H.S., Tyle, H. & Hansen, O.C. (2000) Cadmium in fertilisers – Risks from cadmium accumulation in agricultural soils due to the use of fertilisers containing cadmium. *Miljøstyrelsen* October 2000, 96 pp.
http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/reports/denmark_en.pdf
- Lee, K.W. & Keeney, D.R. (1975) Cadmium and zinc additions to Wisconsin soils by commercial fertilizers and wastewater sludge application. *Water, Air and Soil Pollution* 5, 109-112.
- Loganathan, P., Hedley, M.J., Grace, N.D., Lee, J., Cronin, S.J., Bolan, N.S. & Zanders, J.M. (2003) Fertiliser contaminants in New Zealand grazed pasture with special reference to cadmium and fluorine: a review. *Australian Journal of Soil Research* 41, 501-532.

- Loganathan, P., Gray, C.W., Hedley, M.J. & Roberts, H.C. (2006) Total and soluble fluorine concentrations in relation to properties of soils in New Zealand. *European Journal of Soil Science* 57, 411-421.
- Loganathan, P., Liu, Q., Hedley, M.J. & Gray, C.W. (2007) Chemical fractionation of fluorine in soils with a long-term phosphate fertilizer history. *Australian Journal of Soil Research* 45, 390-396.
- Marks, M.J. (1996) Survey of the trace contaminants in phosphatic fertilisers. CSG – Commissioned R&D – Experiment report for MAFF, CSO201/CS0202. 28 pp.
- McBride, M.B. & Spiers, G. (2001) Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. *Communication in Soil Science and Plant Analysis* 32 (1&2), 139-156.
- McCellan, G.H. & Van Kauwenbergh, S.J. (2004) World phosphate deposits. In: Zapata, F. & Roy, R.N. (tech. eds.) *Use of Phosphate Rocks for Sustainable Agriculture*. FAO, Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin 13.
<ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/007/y5053e/y5053e00.pdf>
- McLaughlin, M.J., Tiller, K.G., Naidu, R. & Stevens, D.P. (1996) Review: the behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers. *Australian Journal of Soil Research* 34, 1-54.
- Mengel, K. & Kirkby, E.A. (1982) *Principles of Plant Nutrition*. International Potash Institute, Schweiz. 655pp.
- Mermut, A.R., Jain, J.C., Li Song, Kerrich, R., Kozak, L. & Jana, S. (1996) Trace Element Concentrations of Selected Soils and Fertilizers in Saskatchewan, Canada. *Journal of Environmental Quality* 25, 845-853.
- Miljøstyrelsen (2009) Liste over kvalitetskriterier i relation til forurennet jord og kvalitetskriterier for drikkevand. Miljøstyrelsen, oktober 2009,
<http://www.mst.dk/Kemikalier/Klassificering+og+risikovurdering/Graensevaerdier/02350600.htm>
- Mortvedt, J.J. (1985) Plant uptake of heavy metals in zinc fertilizers made from industrial by-products. *Journal of Environmental Quality* 14, 424-427.
- Kim, K.P., Wu, C.-Y., Birky, B., Nall, W. & Bolch, W. (2006a) Characterization of Radioactive Aerosols in Florida Phosphate Processing Facilities. *Aerosol Science and Technology* 40, 410-421.
- Kim, K.P., Wu, C.-Y., Birky, B. & Bolch, W. (2006b) Influence of particle size distribution on inhalation doses to workers in the Florida phosphate industry. *Health Physics* 91 (1), 58-67.
- Kiiski, H. (2004) Micronutrient inclusion in fertilisers: safety and compatibility. Proceedings no. 546 from the International Fertiliser Society, York, UK.
- Nziguheba, G. & Smolders, E. (2008) Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. *Science of the Total Environment* 390, 53-57.
- Ohlsson, A. (2000) Fertiliser Coatings. Proceedings No. 453 from the International Fertiliser Society, York, UK.

- Olszewska-Wasiolek, M. (1995) Estimates of the occupational radiological hazard in the phosphate fertilisers industry in Poland. *Radiation Protection Dosimetry* 58 (4), 269-276.
- Otero, N., Vitòria, L., Soler, A. & Canals, À. (2005) Fertiliser characterisation: Major, trace and rare earth elements. *Applied Geochemistry* 20, 1473-1488.
- Pérez-García, S., Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M., González-Pradas, E. & Flores-Céspedes, F. (2007) Controlled Release of Ammonium Nitrate from Ethylcellulose Coated Formulations. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 3304-3311.
- Pfister, H. & Pauly, H. (1980) External radiation exposure due to natural radionuclides in phosphate fertilizers in the Federal Republic of Germany. P. 447-467. In: Seminar on the radiological burden of man from natural radioactivity in the countries of the European Communities. CEC report V/2408/80 (1980).
- Righi, S., Luciali, P. & Bruzzi, L. (2005a) Health and environmental impacts of a fertilizer plant – Part I: Assessment of radioactive pollution. *Journal of Environmental Radioactivity* 82, 167-182.
- Raven, K.P. & Loeppert, R.H. (1997) Trace Element Composition of Fertilizers and Soil Amendments. *Journal of Environmental Quality* 26, 551-557.
- Righi, S., Luciali, P. & Bruzzi, L. (2005b) Health and environmental impacts of a fertilizer plant – Part II: Assessment of radioactive exposure. *Journal of Environmental Radioactivity* 82, 183-198.
- Saltali, K., Mendil, D.A. & Sari, H. (2005) Assesment of Trace metal Contents of Fertilizers and Accumulation Risk in Soils, Turkey. *Agrochimica*, 49 (3-4), 104-111.
- Saueia, C.H.R. & Mazzilli, B.P. (2006) Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity* 89, 229-239.
- Saueia, C.H., Mazzilli, B.P. & Fávaro, D.I.T. (2005) Natural radioactivity in phosphate rock, phosphogypsum and phosphate fertilizers in Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 264 (2), 445-448.
- Sattouf, M., Kratz, S., Deimer, K., Rienitz, O., Fleckenstein, J., Schiel, D. & Schnug, E. (2007) Identifying the origin of rock phosphate and phosphorus fertilizers through high-precision measurement of the strontium isotopes ^{87}Sr and ^{86}Sr . *Landbauforschung Völkenrode* 57, 1-11.
- Scott-Fordsmand, J.J. & Pedersen, M.B. (1995) Soil Quality Criteria for Selected Inorganic Compounds. Working Report No. 48, 200 pp, Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen (ISBN 87-7810-415-7).
- Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J.A., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U. & Smedley, P. (2005) Essentials of Medical Geology – Impacts of the Natural Environment on Public Health. Elsevier Academic Press, London, 812 pp.
- Senesi, N. & Polemio, M. (1981) Trace element addition to soil by application of NPK fertilizers. *Fertilizer Research* 2, 289-302.

- Senesi, N., Polemio, M. & Lorusso, L. (1979) Content and distribution of arsenic, bismuth, lithium and selenium in mineral and synthetic fertilizers and their contribution to soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 10 (8), 1109-1126.
- Senesi, N., Polemio, M. & Lorusso, L. (1983) Evaluation of barium, rubidium and strontium contents in commercial fertilizers. *Fertilizer Research* 4, 135-144.
- Senesi, N., Padovano, G. & Brunetti, G. (1988) Scandium, titanium, tungsten and zirconium content in commercial inorganic fertilizers and their contribution to soil. *Environmental Technology Letters* 9, 1011-1020.
- Senesi, S.G., Baldassarre, G., Senesi, N. & Radina, B. (1999) Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere* 39, 343-377.
- Smolders, E. & Nziguheba, G. (udateret) Trace elements in mineral fertilizers used in Europe (EU15). Report to NiPERA, Contract 040603-c-KUL. Katholieke Universitet Leuven, upagineret.
- Stenström, T. & Vahter, M. (1974) Cadmium and Lead in Swedish Commercial Fertilizers. *Ambio* 3 (2), 90-91.
- Swaine, D.J. (1962) The Trace-element content of fertilizers. Tech. Comm. No. 52, Commonwealth Bureau of Soils, Harpenden, UK.
- Tomaszewska, M. & Jarosiewicz, A. (2002) Use of Polysulfone in Controlled-Release NPK Fertilizer Formulations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 4634-4639.
- Vitòtira, L., Otero, N., Soler, A. & Canals, À. (2004) Fertilizer Characterization: Isotopic Data (N, S, O, C and Sr). *Environmental Science and Technology* 38, 3254-3262.
- UNSCEAR (1977) United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation 1977 report to the General Assembly, with Annexes. (Annex B, p42-43).
- UNSCEAR (1982) United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation 1982 report to the General Assembly, with Annexes. (Annex C, p113-115).
- USEPA (1999) Background Report on Fertilizer Use, Contaminants and Regulations. United States, Environmental Protection Agency, Office of Pollution, Prevention and Toxics, Washington DC 20460, EPA 747-R-98-003. 396 pp incl. bilag.
- Van Kauwenbergh, S.J. (1999) Cadmium and other minor elements in world resources of phosphate rock. Proceedings from the International Fertilizer Society No. 400, York, UK. 40 pp.
- Zapata, F. & Roy, R.N. (2004) Introduction. In: Zapata, F. & Roy, R.N. (tech. eds.) Use of Phosphate Rocks for Sustainable Agriculture. FAO, Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin 13. <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/007/y5053e/y5053e00.pdf>

4 Nationale grænseværdier for miljøbelastende urenheder i handelsgødning

Lars Frøsig Østergaard

Sektor for Foder og Gødning, Plantedirektoratet

En grænseværdi for urenheder i mineralsk handelsgødning er et udtryk for at det pågældende stof er uønsket. Fastlæggelse af grænseværdier kan ske på basis af risikovurderinger, som kan variere mellem lande, hvilket kan give forskellige grænseværdier.

I EU sammenhæng reguleres langt den største mængde handelsgødning af Gødningsforordningen (Europa-parlamentets og Rådets Forordning nr. 2003/2003 af 13. oktober 2003 om gødninger), som ikke foreskriver grænseværdier for urenheder i gødning. Således reguleres kun en mindre del af den anvendte gødning af national lovgivning, som kan foreskrive grænseværdier. Imidlertid har Danmark, Finland, Sverige og Østrig overfor EU notificeret grænseværdier for Cd, hvorved disse nationale grænseværdier gælder for al gødning, der forhandles i de pågældende lande. Flere EU-lande har, i modsætning til Danmark, nationale grænseværdier for en række øvrige miljøbelastende urenheder, og i EU-regi påtænkes det at indføre grænseværdier for seks metaller for at imødegå, at der markedsføres gødning iblandet affaldsprodukter eller gødninger baseret på underlødige råvarer. Gødningsloven (2007) giver mulighed for at fastsætte grænseværdier for uønskede stoffer i gødninger forhandlet i Danmark.

4.1 Metode

Plantedirektoratet foretog i perioden juli til september 2007 en undersøgelse af nationale grænseværdier for indhold af uønskede stoffer i gødning med fokus rettet mod mineralske gødninger. En forespørgsel blev udsendt til kontaktpersoner i 29 lande: alle EU-lande (undtagen Danmark og Rumænien), Island, Norge, Rusland og USA. Der blev modtaget svar fra 22 lande, idet Slovakiet, Sverige, Ungarn og UK ikke har svaret, mens Estland, Frankrig og Rusland har svaret uden angivelse af relevant information om grænseværdier i mineralske gødninger. Parallelt hermed er der i EU-regi foretaget en lignende, men ikke identisk, forespørgsel (Anonym, 2007) om EU-landenes grænseværdier for tungmetaller i gødning, og derfra blev uddraget relevante grænseværdier for Sverige og Ungarn, mens data fra UK ikke umiddelbart har kunnet anvendes i denne sammenhæng.

4.2 Resultat af forespørgslen

En oversigt over nationale grænseværdier indhentet ved den af Plantedirektoratets foretagne forespørgsel fremgår af Tabel 4.1-Tabel 4.3. Seksten lande angiver grænseværdier for et eller

flere af elementerne As, Cd, Cr (eller Cr(VI)), Cu, Hg, Ni, Pb og Zn (Tabel 4.1). Tyskland, Ungarn, USA og Østrig har yderligere angivet grænseværdier for et eller flere af elementerne Co, Mo, Se, Tl og V (Tabel 4.2). Desuden angiver Østrig, som det eneste land ved denne forespørgsel, at der i den nationale lovgivning findes grænseværdier for uønskede stoffer af organisk og radioaktiv karakter (Tabel 4.3). Bulgarien, Cypern, Irland, Italien, Litauen, Luxembourg, Malta, Portugal og Spanien angiver ingen national lovgivning til kontrol af miljøbelastende urenheder i mineralske gødninger.

Flest lande (antal i parentes) har implementeret grænseværdier for Cd (16), Pb (11) og Hg (10), mens 5-9 lande har grænseværdier for As (9), Cr (7), Cu (5), Ni (8) og Zn (7). For elementerne Co, Mo, Se, Tl og V har kun 1-2 lande grænseværdier for mineralske gødninger.

I forespørgslen blev der endvidere udbedt information om risikobaserede undersøgelser eller tilsvarende data med henblik på at underbygge de nationale grænseværdier. Litauen har på baggrund af en risikobaseret undersøgelse af Cd-akkumulering i jorden konkluderet, at en grænseværdi på 40-60 mg Cd/kg P₂O₅ (90-140 mg Cd/kg P) er nødvendigt for at forhindre langtidsakkumulering på landbrugsarealerne. Tjekkiet har orienteret om en tjekkisksproget undersøgelse af niveauerne for Cd, Pb og Hg i jord og i gødning. Tyskland angiver, at relevante undersøgelser af tungmetaller kan findes på hjemmesiden www.fal.de, men søgninger på hjemmesiden har været resultatløse. USA har udført et stort risikobaseret studium af elementerne nævnt i Tabel 4.1 og Tabel 4.2 såvel som for den radioaktive isotop ²²⁶Ra (Anonym, 2000), som konkluderer, at det for gødninger, der anvendes i USA, primært er As, Pb og Zn i mikronæringsgødninger, som kan udgøre en helbredsrisiko.

Miljømyndighederne (EPA) har i USA ligeledes foretaget et risikobaseret studium dækkende landbrugsgødninger, og konkluderer blandt andet, at der ikke er nogen udpræget kræftisiko for mennesker udover fra As- eller dioxin-indholdet i nogle få produkter (Anonym, 1999). I EU er der ligeledes udført et studium af tungmetalbelastning fra mange forskellige kilder, blandt andet gødning, med henblik på at vurdere potentielle muligheder for at reducere miljøbelastningen (Anonym, 2005).

Der er generelt stor spredning på grænseværdier for samme element i forskellige lande (Tabel 4.1). Endvidere benyttes forskellige enheder, men enhed a og c (mg/kg gødning og mg/kg tørstof (TS)) kan betragtes under et, idet mineralske gødninger med god tilnærmelse kan antages at være vandfri og således bestå af 100% TS. På denne baggrund er median og middelværdier for hvert element beregnet nederst i Tabel 4.1. Holland og USA angiver grænseværdier for en lang række uønskede elementer som funktion af indholdet af det primære næringsstof i gødningerne. For en stor del af landenes vedkommende er grænseværdier for Cd ligeledes angivet i mg/kg P₂O₅. Dermed er grænseværdien en variabel parameter, hvilket formentlig er motiveret ud fra den forudsætning, at det er næringsindholdet i gødningen, der bestemmer den til afgrøderne udbragte mængde gødning. Generelt indeholder fosfatholdige mineraler

størstedelen af de uorganiske urenheder, hvilket formentlig er årsagen til, at grænseværdierne typisk angives i forhold til fosforindholdet udtrykt ved P_2O_5 .

Internationalt angives fosforindholdet som P_2O_5 , mens det i Danmark angives på basis af elementært P, hvilket er mere direkte og lettere at regne med ($2,3 \times \text{mg [element]}/\text{kg } P_2O_5 = \text{mg [element]}/\text{kg P}$). Med henblik på sammenligning af de forskellige grænseværdier, er de relative grænseværdier i Tabel 4.4 og Tabel 4.5 omregnet til absolutte værdier angivet i mg/kg gødning ved 2,2%, 10% og 30% P. Niveauet på 2,2% P svarer til 5% P_2O_5 og er valgt, da det typisk er den koncentration, hvorved der skelnes i de nationale lovgivninger, jf. Tabel 4.1. Niveauerne på 10% og 30% P dækker, sammen med 2,2% P, fosforindholdet i fosforgødninger på passende vis. Tabel 4.4 angiver grænseværdier for Cd i ni lande ved de tre ovennævnte fosforkoncentrationer, og Tabel 4.5 viser grænseværdier for 10 elementer i Holland og USA ved de tre samme fosforkoncentrationer.

Udover en relativ stor spredning i grænseværdier for de forskellige lande, er det påfaldende, at USA, der som et af de eneste lande angiver at have foretaget en omfattende risikobaseret undersøgelse, har fastsat væsentlig højere grænseværdier for de elementer, hvor sammenligning er mulig. Således er de relative grænser i USA for Hg, Ni og Pb omregnet til henholdsvis 5-69, 1.250-17.000 og 300-4.200 mg/kg for udvalgte P-niveauer, mens medianen for grænseværdier i de resterende lande er 1 mg Hg/kg og omkring 100 mg/kg for Ni og Pb (Tabel 4.1). For EU-landene ligger Grækenland generelt meget lavt, mens Holland har høje grænseværdier for As, Hg, Ni og Pb ved høje fosforkoncentrationen i gødningerne.

Variationen i grænseværdier kan blandt andet skyldes, at der tilføres forskellige mængde gødning per hektar som følge af forskelle i dyrkningsintensitet og jordbundsvilkår landene imellem. Det er ud fra denne forespørgsel ikke muligt at beregne belastningen per hektar landbrugsjord i de enkelte lande. Hensyn til industrien og hvilke koncentrationsniveauer, der er praktisk opnåelige for en specifik gødningstype, kan også spille en væsentlig rolle. Holland har for eksempel fastsat grænseværdierne parallelt med værdierne for jordbrugsmæssig anvendelse af spildevandsslam, hvilket kan være relevant forudsat, at grænseværdierne for slam-anvendelse er baseret på et solidt grundlag. Østrig baserer de fastsatte grænseværdier på studier og analyser af jord.

Tyskland har som det eneste land grænseværdier for det giftige tungmetal, Tl, og Tyskland har desuden valgt ikke at have en grænseværdi for total Cr, men kun for Cr(VI) forbindelser, der har væsentlig større giftighed end Cr(III) forbindelser. Kun Østrig har grænseværdier for en radioaktiv komponent, ^{137}Cs , og for fire organiske stofgrupper: polyaromatiske kulbrinter (PAH), dioxiner, polychlorerede biphenyler (PCB) og organochlorpesticider (OC-pesticider) (Tabel 4.3). Gødningsindustrien anvender blandt andet oliekomponenter til at 'coate' gødningen og derfor er der en formodning for forekomst af PAH-forbindelser i større eller mindre grad i mineralske gødninger.

Table 4.1 Absolute og relative grænseværdier for otte elementer i gødninger hovedsagligt af mineralsk herkomst.

Land	Gødningstype	Kommentar	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Enhed
Belgien	Mineralsk Gødning			90							a
Bulgarien		<i>ingen regler</i>									
Cypern		<i>ingen regler</i>									
Danmark	Mineralsk Gødning	>1% P	48								b
Finland	Mineralsk Gødning	>5% P ₂ O ₅	25	13 ^b	300	600	1	100	100	1500	c
		<5% P ₂ O ₅	25	1,5	300	600	1	100	100	1500	c
Grækenland	Gødning		4	12	300	200	2	30	50	750	c
Holland	P-gødning N-gødning K-gødning		375	31,3	1875	1875	18,8	2500	750	7500	b
			300	25	1500	1500	15	2000	600	6000	d
			200	16,7	1000	1000	10	1333	400	4000	e
Irland		<i>ingen regler</i>									
Island	Mineralsk Gødning			22							b
Italien		<i>ingen regler</i>									
Letland	N-gødning P-gødning					10					c
				60							c
	Org-Mineralsk Gødning		50	3		600	2	100	150	1500	c
Litauen		<i>ingen regler</i>									
Luxembourg		<i>ingen regler</i>									
Malta		<i>ingen regler</i>									
Norge	Mineralsk Gødning			44							b
Polen	Gødning		50	50			2		140		a
Portugal		<i>ingen regler</i>									
Slovenien	Mineralsk Gødning	>5% P ₂ O ₅		75					100		a
		<5% P ₂ O ₅		3					100		a
(fortsættes)											

(forsat)		ingen regler									
Spanien											
Sverige	Mineralsk Gødning		44								b
Tjekkiet	Mineralsk Gødning	>5% P ₂ O ₅	10	50 ^b	150	1	15				a
		<5% P ₂ O ₅	10	1	50	1	10				a
Tyskland	Ca og Ca-Mg Gødning		10	1,5	50	0,5	30				a
	Gødning		40		2 ^h	(70)	1	80	150	(1000)	c
Ungarn		<5% P ₂ O ₅		1/1,5 ⁱ							c
		>5% P ₂ O ₅		20/50 ^j							b
USA	Gødning		10	2	100	1	50	100			c
	Cd i P og NPK gødning			20							b
Østrig	Gødning		13	10		1	250	61	420		f
	Mineralsk Gødning		112	83		6	1900	463	(2900)		g
	Gødning			3	100	1	100	100			c
		>5% P ₂ O ₅		75 ^b	2500	1	100	100			c
	Median		18	7,5	150	400	100	100	1500		a, c
	Middel		23	26	428	347	83	89	1250		a, c

^a mg/kg

^b mg/kg P₂O₅

^c mg/kg TS

^d mg/kg N

^e mg/kg K₂O

^f mg/kg per 1% P₂O₅

^g mg/kg per 1% sum af mikronæringsstoffer

^h Cr(VI)

ⁱ Værdierne angiver grænseværdi for påbudt mærkning af gødningen/maksimalt indhold

Tal i parentes gælder ikke gødninger hvor pågældende element er deklareret

Tabel 4.2 Absolutte og relative grænseværdier for Co, Mo, Se, Tl og V i fire lande.

Land	Gødningstype	Kommentar	Co	Mo	Se	Tl	V	Enhed
Tyskland	Gødning					1		a
Ungarn	Mikronærings Gødning		50		5			a
USA	Gødning		136	42	26			b
	Gødning		(2228)	(300)	180			c
Østrig	Mineralsk Gødning	>5% P ₂ O ₅					4000	a

^a mg/kg TS

^b mg/kg per 1% P₂O₅

^c mg/kg per 1% sum af mikronæringsstoffer

Tal i parentes gælder ikke gødninger hvor pågældende element er deklareret

Tabel 4.3 Absolutte grænseværdier for organiske og radioaktive forbindelser i Østrig.

Land	Gødningstype	Kommentar	¹³⁷ Cs	PAHs	Dioxin	PCB	OC-Pesticid	Enhed
Østrig	Gødning		0.5 ^b	6	20	0,2	0,5	a

^a mg/kg

^b Bq/g

^c ng TEQ/kg

I EU er der på nuværende tidspunkt tale om at indføre grænseværdier for As, Cd, Cr(VI), Hg, Ni og Pb, og Den Europæisk Komite for standardisering (CEN, 2009) er blevet pålagt at udvikle analysemetoder for disse elementer. Grænseværdierne ønskes indført blandt andet for at forhindre, at affaldsprodukter blandes i gødninger. Forslag til grænseværdierne i EU-regi (Anonym, 2009) er indtil videre:

- 60 mg As/kg
- 3 mg Cd/kg for gødninger < 2,2% P, og 140 mg Cd/kg P for gødninger > 2,2% P
- 2 mg Cr(VI)/kg
- 2 mg Hg/kg
- 120 mg Ni/kg
- 150 mg Pb/kg.

4.3 Konklusion

Der er relativ stor variation i nationale grænseværdier for indhold af miljøbelastende urenheder i mineralske gødninger i de 25 lande, som har deltaget i denne forespørgsel. For halvdelen af landenes vedkommende er der enten ingen regulering eller kun grænseværdier for indholdet af Cd i gødningen. Overordnet set er Cd, Hg og Pb reguleret i 10-16 lande, mens 5-9 lande har grænseværdier for As, Cr, Cu, Ni og Zn.

I svarene på forespørgslen angives kun henvisninger til enkelte risikobaserede studier af effekten af miljøbelastende urenheder i gødning, og de mest omfattende studier er foretaget i

Tabel 4.4 Relative grænseværdier for Cd gældende i 10 lande omregnet til mg/kg gødning for tre fosforkoncentrationer.

	Danmark	Holland	Island	Norge	Sverige	Tjekkiet	Tyskland	Ungarn	USA	Østrig	Enhed
% P	48	31,3	22	44	44	50	20 ^a	20	10 ^b	75	mg/kg P ₂ O ₅
2,2	2,4	1,6	1,1	2,2	2,2	2,5	1,0	1,0	50	3,8	mg/kg
10	11,0	7,2	5,0	10,1	10,1	11,5	4,6	4,6	229	17,2	mg/kg
30	33	22	15	30	30	34	14	14	687	52	mg/kg

^a Grænseværdi for påbudt mærkning – Grænseværdien for maksimumindhold er 50 mg Cd/ kg P₂O₅

^b Enheden er mg/kg gødning per % P₂O₅

Tabel 4.5 Relative grænseværdier for miljøbelastende elementer i handelsgødning gældende i Holland og USA omregnet til mg/kg for tre fosforkoncentrationer.

	As	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Zn	Enhed
<i>Holland</i>											
% P	375		1875	1875	18,8		2500	750		7500	mg/kg P ₂ O ₅
2,2	19		94	94	0,9		125	38		375	mg/kg
10	86		429	429	4,3		573	172		1718	mg/kg
30	258		1288	1288	13		1718	515		5153	mg/kg
<i>USA</i>											
	13	136			1	42	250	61	5	420	mg/kg per % P ₂ O ₅
2,2	65	680			5	210	1250	305	25	2100	mg/kg
10	298	3114			23	962	5725	1397	115	9618	mg/kg
30	893	9343			69	2885	17175	4191	344	28854	mg/kg

USA, hvor kilderne til handelsgødning ikke er sammenlignelige med kilderne til de gødninger, der forhandles i Danmark. Østrig er det eneste land i denne undersøgelse, som har grænseværdier for udvalgte organiske stofgrupper i den nationale lovgivning. Den gennemførte forespørgsel peger ikke klart på hvilke stoffer, der bør inddrages i en undersøgelse af miljøbelastende urenheder i gødninger forhandlet i Danmark, endsige hvilke grænseværdier, der eventuelt bør fastlægges.

Introduktion af forpligtende grænseværdier for miljøbelastende urenheder i EU-gødninger, som dækker langt størstedelen af handelsgødningsforbruget i Danmark, vil imidlertid kræve initiativer på EU-niveau, f.eks. i form af et tillæg til Gødningsforordningen (2003). For gødninger, der ikke er omfattet af Gødningsforordningen (2003), vil nationale grænseværdier kun have en begrænset betydning for den samlede belastning af det dyrkede areal, idet disse gødninger udgør en mindre del af det samlede gødningsforbrug i Danmark. Nationale grænseværdier kan dog modvirke markedsføring af underlødige gødninger, der ikke er klassificeret som EU-gødninger.

4.4 Referencer

- Anonym (1999) Estimating Risk from Contaminations Contained in Agricultural Fertilizers, Draft Report, Aug, 1999. Office of Solid Waste, US EPA and Center for Environmental Analysis, RTI. EPA Contract number 68-W-98-0085, RTI Project number 92U-7200-017.
- Anonym (2000) [Health Risk Evaluation of Select Metals in Inorganic Fertilizers Post Application](#), Jan. 16, 2000. The Fertilizer Institute.
- Anonym (2005) Assessment and reduction of heavy metals input into agro-ecosystems, KTBL-Schrift 432, Reinheim, 2005, ISBN 3-7843-2176-3.
- Anonym (2007) EU-kommissionens arbejdsgruppe om gødning. Results of the Member State consultation on national limits for heavy metals in fertilisers (Excel-file update 2007.10.01).
- Anonym (2009) Oplysninger fra mødedokumenter i EU-kommissionens arbejdsgruppe om gødning, marts 2009.
- CEN (2009) <https://www.cen.eu/cenorm/homepage.htm>
- Gødningsforordning (2003) Europa-parlamentets og Rådets Forordning (EF) nr. 2003/2003 af 13. oktober 2003 om gødninger (EØS relevant tekst). EUT L 304 af 21.11.2003, s. 1-194 <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:304:0001:0194:DA:PDF>, med berigtigelse EUT L 267 af 12.10.2007, s. 23-23 <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:267:0023:0023:DA:PDF>
- Gødningsloven (2007) Lov nr. 318 af 31. Marts 2007 om gødning og jordforbedringsmidler m.v., jf. lovbekendtgørelse nr. 194 af 12. Marts 2009.

5 Analyse af udvalgte gødninger forhandlet i Danmark

Lars Frøsig Østergaard ¹⁾, Troels Knudsen ¹⁾, Søren Friis-Wandall ¹⁾ og Jens Petersen ²⁾

¹⁾ Sektor for Foder og Gødning, Plantedirektoratet

²⁾ Institut for Jordbrugsproduktion og Miljø, DJF

Til analyserne blev der foretaget en bevist udvælgelse af gødninger, der kunne formodes at have en betydende forekomst af urenheder. Prøver til analyse for mineralske urenheder blev på grundlag af litteraturstudiet udvalgt efter to kriterier, dels gødninger med oprindelse udenfor Norden og dels gødninger med et højt indhold af fosfor med oprindelse udenfor området omkring Kola-halvøen. Prøver til analyse for organiske urenheder blev udvalgt blandt dels organiske gødninger (urea) og dels kvælstofgødninger, der kunne være coatet med mineralsk olie. Dette betyder, at de analyserede prøver ikke er repræsentative for det aktuelle gødningsforbrug i Danmark, men er velegnede til at belyse eventuelle problemfelter.

5.1 Materialer og metoder

5.1.1 Udvalgte prøver og analyseparametre

Blandt 809 prøver udtaget af Plantedirektoratet i forbindelse med det officielle gødningstilsyn i 2006-08 blev der udvalgt 145 prøver til analyse for mineralske urenheder. De valgte gødningstyper og antallet af udtagne prøver fremgår af Tabel 5.1. I forbindelse med gødningstilsynets kontrolaktiviteter udtages for både faste og flydende gødninger 8 delprøver á 500 g, der på stedet blandes og neddeles til tre parallelle samleprøver, der overføres til polyethylenbeholdere. De to samleprøver tilgår Plantedirektoratets laboratorium som en A og B prøve, mens den tredje prøve overdages til ejeren af den gødning, hvorfra prøverne er udtaget.

De udvalgte gødningsprøver blev i dette analyseprogram opdelt på fire hovedgrupper: svovlholdige gødninger (type S), kaliumholdige gødninger (type K), mikronæringsstofgødninger uden makronæringsstoffer (type M), og fosforholdige gødninger, der alene var baseret på makronæringsstoffet P (type P) eller hvor P forekom i kombination med N og K (typerne NP, PK og NPK). Gødninger af typerne NP, PK og NPK var alle samgranulerede gødninger, bortset fra en enkelt mekanisk blandet NP-gødning. Typerne S, K og M omfattede udelukkende gødninger uden P, mens de fosforholdige gødninger kunne være tilsat makronæringsstoffet svovl samt mikronæringsstoffer. De fleste gødninger af PK-typen var tilsat Cu, mens de fleste NPK-gødninger er tilsat svovl. Betegnelsen P-gødning anvendes for gødninger af P-typen, mens betegnelsen P-holdige gødninger omfatter gødninger af typerne P, NP, PK og NPK.

Litteraturstudiet i kapitel 3 viste, at handelsgødning kan indeholde en lang række urenheder i form af ikke-deklarede elementer, hvoraf flere må anses for miljøbelastende. Ved analyse af

mineralske urenheder blev der udvalgt en række af de elementer, der hyppigst optræder i den gennemgåede litteratur. Desuden blev F medtaget pga. de specielle forhold, der er omtalt i afsnit 3.4.3. Således blev indholdet af arsen (As), cadmium (Cd), kobolt (Co), krom (Cr), kobber (Cu), fluorid (F), kviksølv (Hg), molybdæn (Mo), nikkel (Ni), bly (Pb), selen (Se), vanadium (V) og zink (Zn) bestemt i alle 145 udvalgte gødninger, mens thallium (Tl), thorium (Th) og uran (U) blev analyseret i 53 gødningsprøver.

Tabel 5.1 Oversigt over udvalgte gødningsprøver fordelt på forskellige grupper. I parentes er angivet antallet af prøver, som var gødningsopløsninger.

Hovedgruppe	Type		Antal prøver	
P, fosfor	P	P, rene fosforgødninger	9	
	NPK	NPK (inkl. Mg, Na, S, mikronæringsstoffer)	27	(1)
	NP	NP (inkl. Mg, mikronæringsstoffer)	9	(4)
	PK	PK (inkl. Mg, S, mikronæringsstoffer)	33	
S, svovl	S	Svovlholdige gødninger baseret på sulfater (magnesium- eller ammoniumsulfat (AS) o.a.) eller thiosulfat. N-kilden er ammoniumnitrat (AN), AS eller urea.	39	(3)
K, kalium	K	K, rene Kaliumgødninger baseret på kaliumsulfat, kaliumklorid eller vinasse. Kan anvendes som K-kilde i økologisk landbrug.	23	
Mikronæringsstoffer	M	Opløsninger af enkelte mikronæringsstoffer eller blandinger af mikronæringsstoffer.	5	(5)
Totalt antal prøver			145	(13)

Organiske urenheder i form af polyaromatiske hydrocarboner (PAH'er) blev analyseret i 39 prøver. De fleste prøver blev udvalgt blandt de ovenfor nævnte 145 prøver, men der blev også suppleret med enkelte andre gødninger, hvori PAH'er sandsynligvis ville forekomme. De analysere PAH'er (Tabel 5.2) er omfattet af henstilling fra EU-kommissionen (2005), og otte af PAH'erne findes tillige på den liste omfattende 16 PAH'er, som Environmental Protection Agency i USA har udarbejdet (cf. Windal et al., 2008).

Tabel 5.2 Polyaromatiske hydrocarboner (PAH) med miljøbelastende og carcinogene effekter analyseret i 39 prøver.

Benzo[c]fluorene	Benzo[a]pyrene (BaP) *
Cyclopenta[cd]pyrene (CPP)	Dibenzo[a,l]pyrene (DIP)
Benz[a]anthracene (BaA)	Benzo[ghi]perylene (BgP) *
Chrysene (CHR)	Dibenz[a,h]anthracene (DhA)
5-methyl chrysene (5MC)	Indeno[1,2,3-cd]pyrene (ICP) *
Benzo[j]fluoranthene (BjF)	Dibenzo[a,e]pyrene (DeP)
Benzo[b]fluoranthene (BbF) *	Dibenzo[a,i]pyrene (DiP)
Benzo[k]fluoranthene (BkF) *	Dibenzo[a,h]pyrene (DhP)

* Summen af disse fem PAH'er plus flouranthen indgår i den østrigske grænseværdi.

5.1.2 Analysemetoder og kvalitetskontrol

Elementerne As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se, V og Zn blev analyseret med induktivt koblet plasma optisk emissions spektrometri (ICP-OES) efter ekstraktion af ét gram prøve med aqua regia og kogning i 2 timer. Hydridgenereringsudstyr blev koblet til ICP-OES instrumentet for at forbedre detektionsgrænsen for Se. Elementerne Hg, Th, Tl, U analyseredes i samme ekstrakt, men for Hg var analysemetoden kolddamps atomabsorptions spektrometri (CV-AAS) og for Th, Tl og U anvendtes analyse med induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS). Fluorid blev analyseret med en fluorid selektiv elektrode efter ekstraktion af 0,2 gram prøve med 1 M saltsyre i 20 minutter ved rumtemperatur. Alle ekstraktioner blev foretaget på Plantedirektoratets laboratorium, hvor også målinger af elementer i stofgruppe I (jf. Tabel 5.3) blev foretaget, mens elementer i stofgruppe II blev målt på DTU/Risø. PAH'er (stofgruppe III) blev analyseret på Plantedirektoratet med massespektrometri efter separation med væskechromatografi (LC/MS/MS) på fem gram prøve ekstraheret med hexan i 16 timer ved rumtemperatur. Alle analyser af As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V og Zn blev udført som dobbeltbestemmelse.

Analysemetoden for elementerne i stofgruppe I og III er fuldt valideret for selektivitet, måleområde, linearitet, følsomhed, detektionsgrænse, nøjagtighed og præcision. Til kvalitetskontrol for stofgruppe I og II blev der i vid udstrækning anvendt certificerede reference materialer. Derudover analyseres en laboratoriekontrolprøve og en blankprøve i duplikat i hver analysebatch. I Tabel 5.3 er angivet detektionsgrænse (DG), intern repeterbarhed ($r(i)/2$), intern reproducerbarhed ($R(i)/2$) og genfindning af de certificerede værdier for referencematerialerne BCR 32 (Trace elements in a Moroccan phosphate rock) og NIST SRM 695 (Trace elements in a multi-nutrient fertilizer) for de validerede analysemetoder. Analyseusikkerheden med 95% konfidens bestemt som et led i valideringen er således analyseresultat $\pm r(i)/2$ under repeterbarhedsomstændigheder og analyseresultat $\pm R(i)/2$ under reproducerbarhedsomstændigheder. Indeks (i) betyder, at der er tale om intern repeterbarhed og reproducerbarhed, idet betingelserne for bestemmelse af repeterbarhed og reproducerbarhed ikke er opfyldt fuldt ud.

For elementerne i stofgruppe II (Th, Tl, og U) er der angivet detektionsgrænse og intern repeterbarhed, og for Th og U desuden genfindning af ikke-certificerede værdier i BCR 32. Det har ikke været muligt at finde relevante referencematerialer for Tl.

Tabel 5.3 Oversigt over analyseusikkerhed – se tekst. Alle værdier for detektionsgrænse og indhold i certificerede materialer er i mg/kg medmindre andet er angivet. Repeterbarhed, reproducerbarhed og genfindning er i %.

	Detektions- grænse, DG [mg/kg]	Repete- barhed, r(i)/2 [%]	Reproducer- barhed, R(i)/2 [%]	Genfindning i reference materialer (Certifice- ret værdi)	
				BCR 32	SRM 695
				[% (mg/kg)]	[% (mg/kg)]
Stofgruppe I					
As	1,0	3,4	5,7	94 (9,5±0,5)	95 (200±5)
Cd	0,2	1,6	5,9	105 (20,8±0,7)	99 (16,8±0,2)
Co	0,2	3,5	7,8	110 (0,59±0,06)	90 (65,3±2,4)
Cr	1,0	1,4	4,0	98 (257±16)	92 (244±6)
Cu	2,4	6,0	11	97 (33,7±1,4)	97 (1225±9)
F	8	4,3	6,4	100 (4,0%±0,06%)	-
Hg	0,01	1,9	6,0	-	94 (1,955±0,036)
Mo	1,0	5,9	9,9	-	101 (20,0±0,3)
Ni	2,2	3,3	5,4	99 (34,6±1,9)	99 (135±2)
Pb	0,7	4,2	10	-	101 (273±17)
Se	0,02	5,1	6,1	-	107 (2,1±0,1)
V	0,8	1,8	4,7	-	100 (122±3)
Zn	12	4,0	8,4	96 (253±6)	96 (3250±50)
Stofgruppe II					
Th	0,06	1,6	-	115 (2)*	-
Tl	0,002	1,0	-	-	-
U	0,03	2,4	-	100 (125)*	-
Stofgruppe III					
PAH	0,03 µg/kg	7,5	10	-	-

* Ikke-certificeret indhold

5.2 Resultater og diskussion

5.2.1 Generelt om grænseværdier

EU's Gødningsforordning (2003) indeholder ingen grænseværdier for miljøbelastende urenheder, men det påtænkes at indføre grænseværdier for seks elementer for at imødegå markedsføring af gødning iblandet affaldsprodukter eller gødninger baseret på underlødige råvarer. Mere end 90% af de forhandlede gødninger er omfattet af Gødningsforordningen (2003). Kun for den mindre andel gødninger, der ikke er omfattet af Gødningsforordningen (2003), kan nationale grænseværdier have en betydning. Undtaget herfra er dog grænseværdien for Cd i Danmark, Finland, Sverige og Østrig, idet disse lande har notificeret de nationale grænseværdier overfor EU, hvorved grænseværdien gælder for al gødning, der forhandles i de pågældende lande. Disse fire lande har fastsat grænseværdien på grundlag af et omfattende risiko-

vurderingsarbejde i 1990'erne. Det skal noteres, at den danske grænseværdi gælder for cadmium i mineralsk gødning indeholdende $\geq 1\%$ P.

Gødningsforordningen (2003) indeholder derimod deklara-tionsgrænser for mikronæringsstoffer. Opmærksomheden henledes imidlertid på, at mineralske urenheder i dette projekt ekstraheres ved kogning i 2 timer med konge-vand, som er en total analyse, mens Gødningsforordningen (2003) deklara-tionsgrænser relaterer sig til ekstraktion med fortyndet saltsyre, hvor kun den tilgængelige fraktion analyseres.

Efterfølgende sammenligninger af analyseresultaterne med eksisterende eller foreslåede grænseværdier skal derfor ses i sammenhæng med ovenstående.

5.2.2 Stofgruppe I (As, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, V og Zn)

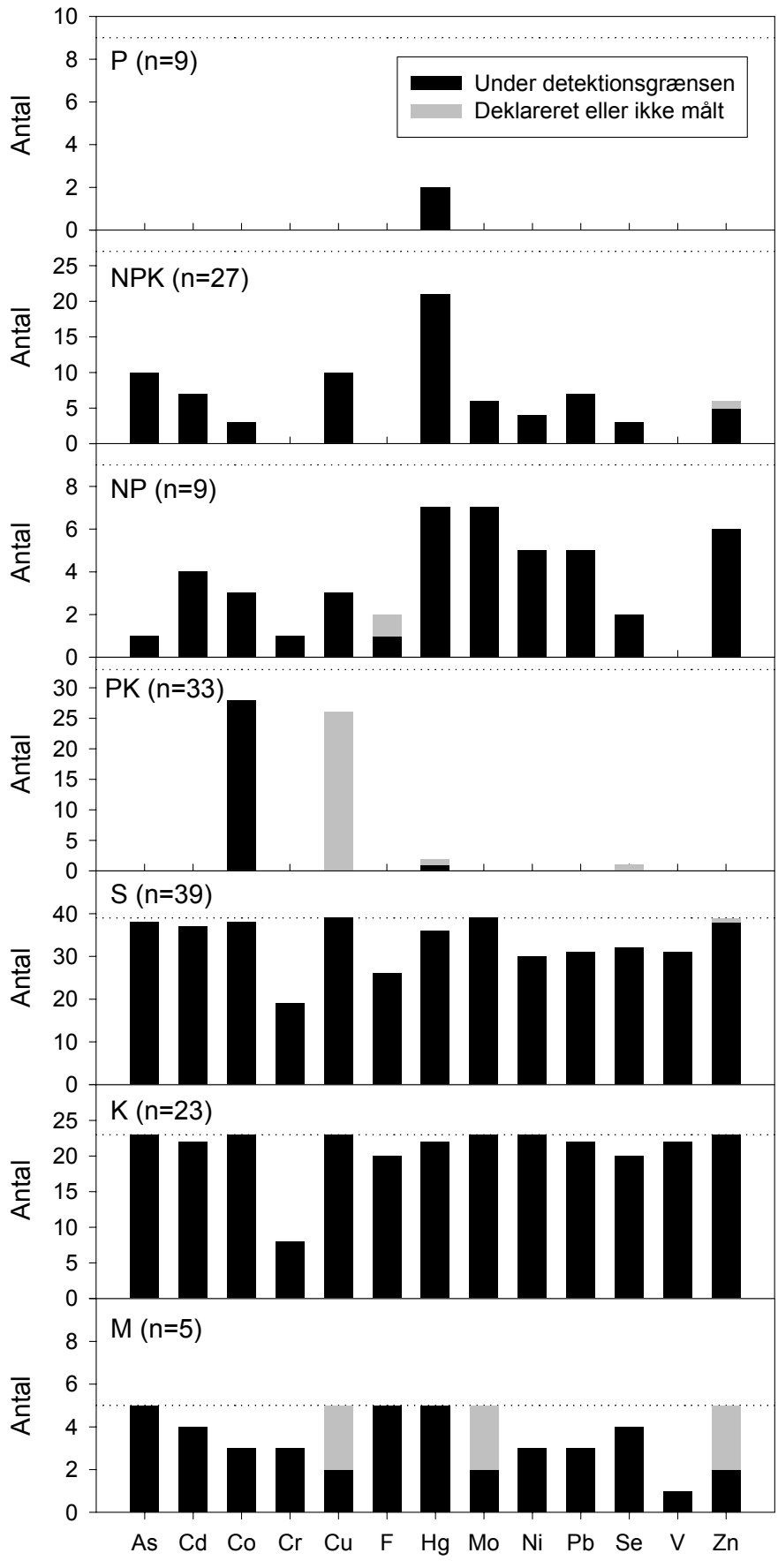
Indledningsvist skal det bemærkes, at af de i alt 1885 analyseresultater (145 gødninger og 13 elementer i stofgruppe I) var 46% af resultaterne under detektionsgrænsen (Figur 5.1). I 37 kombinationer var indholdet af Cu, Mo eller Zn deklareret, hvorfor disse analyseresultater er udeladt af den videre databearbejdning, og kun i tre tilfælde foreligger der ikke et analysere-sultat (Figur 5.1). Analyseresultaterne for de enkelte elementer præsenteres i Figur 5.2.

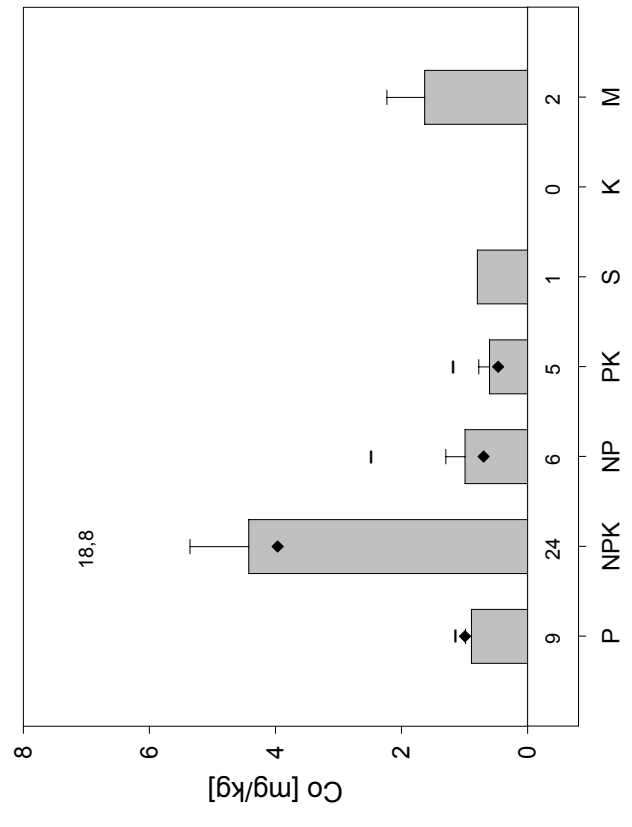
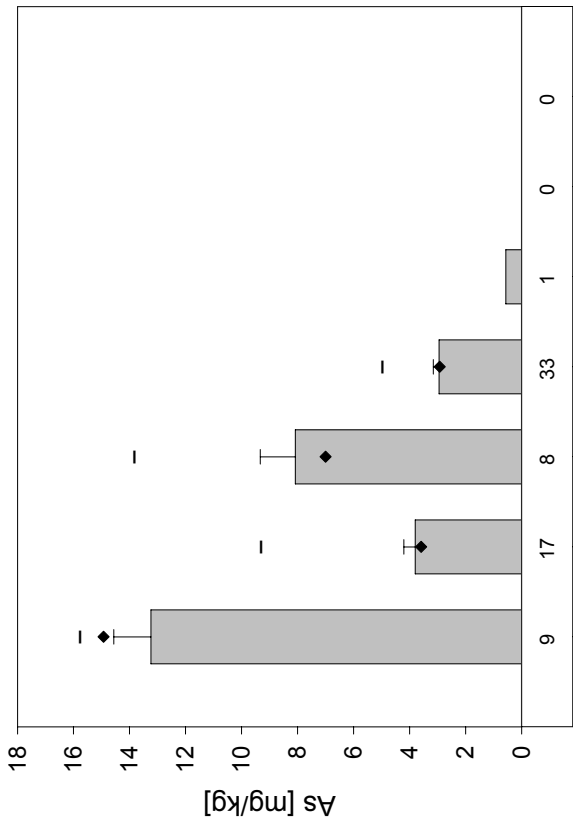
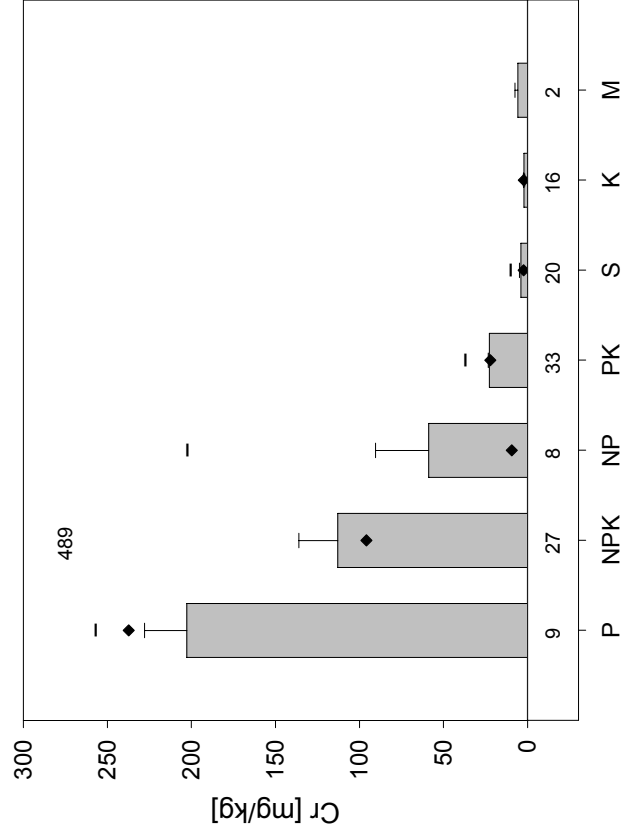
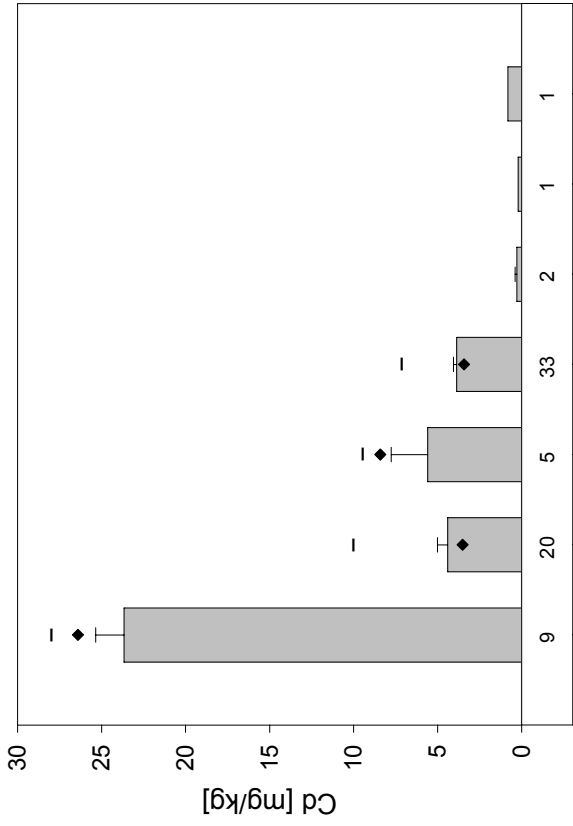
K- og S-gødninger

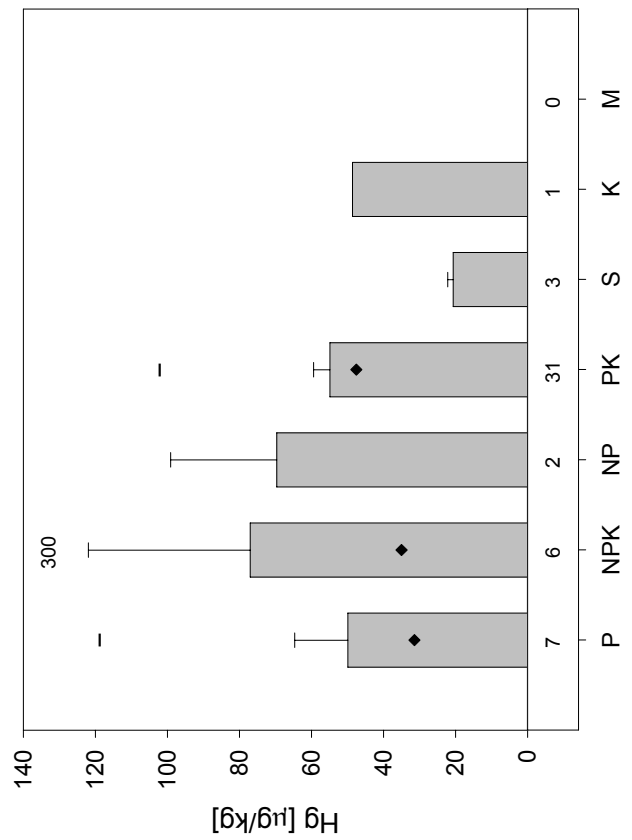
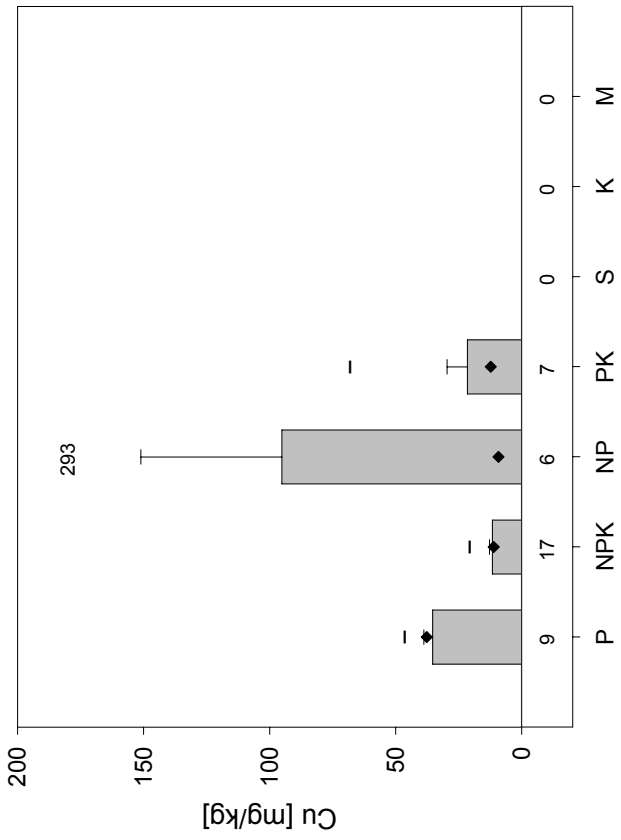
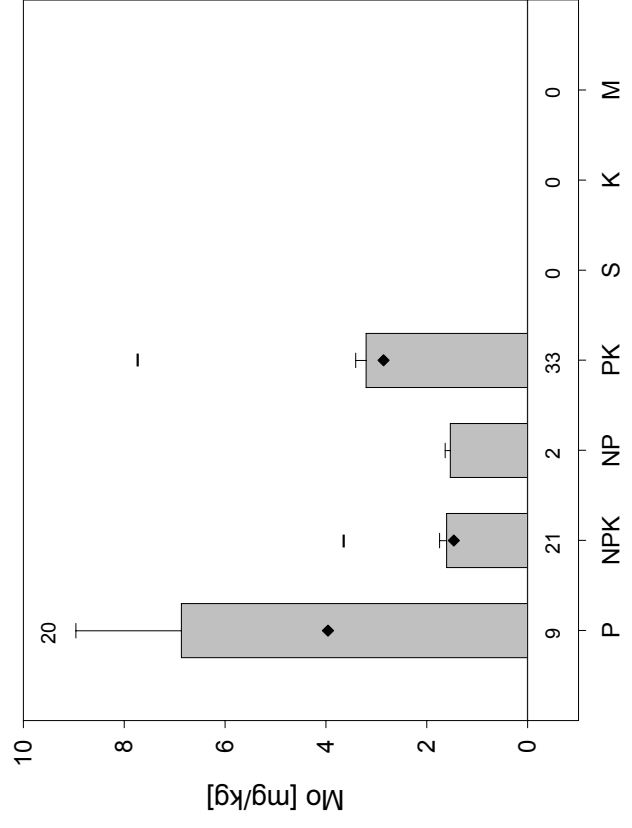
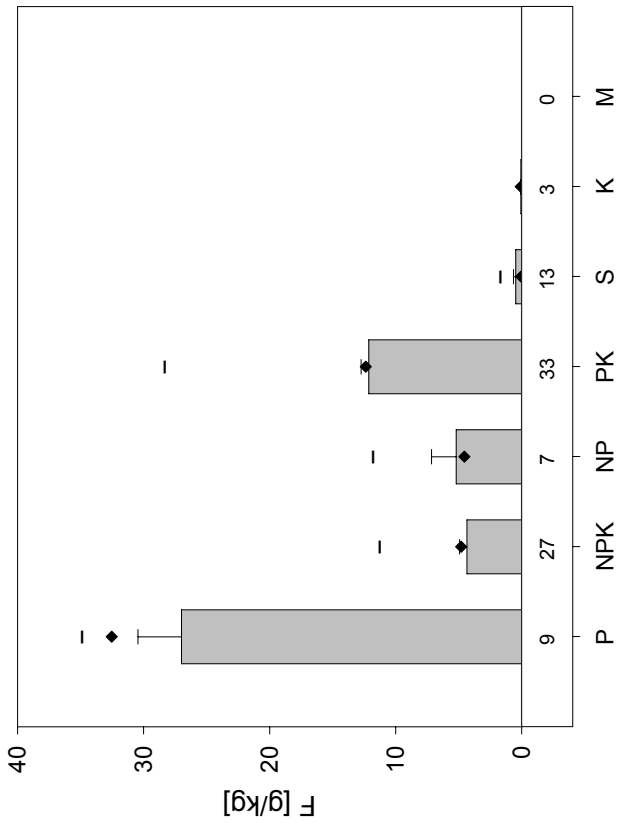
Gødninger af type K og S var karakteriseret ved en høj andel af resultater under detektionsgrænsen (Figur 5.1). For de prøver, hvor resultatet lå over detektionsgrænsen kan der konstateres en lav koncentration af Cr i 20 S-gødninger og 15 K-gødninger. Der blev ligeledes fundet en relativ lav koncentration af Ni og Pb i henholdsvis ni og otte gødninger af S-typen. Gødningstype K og S var repræsenteret af henholdsvis syv og ni importører, og der blev udtaget relativt mange gødningsprøver (62 i alt). Mineralske gødninger må generelt ikke anvendes i økologisk jordbrugsproduktion, men for K-gødninger kan der gives tilladelse efter begrundet behov.

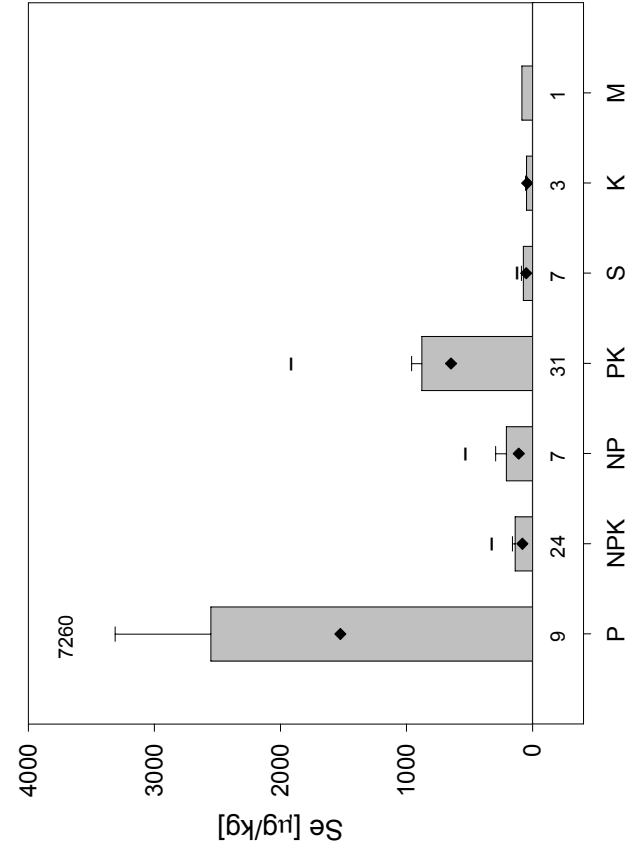
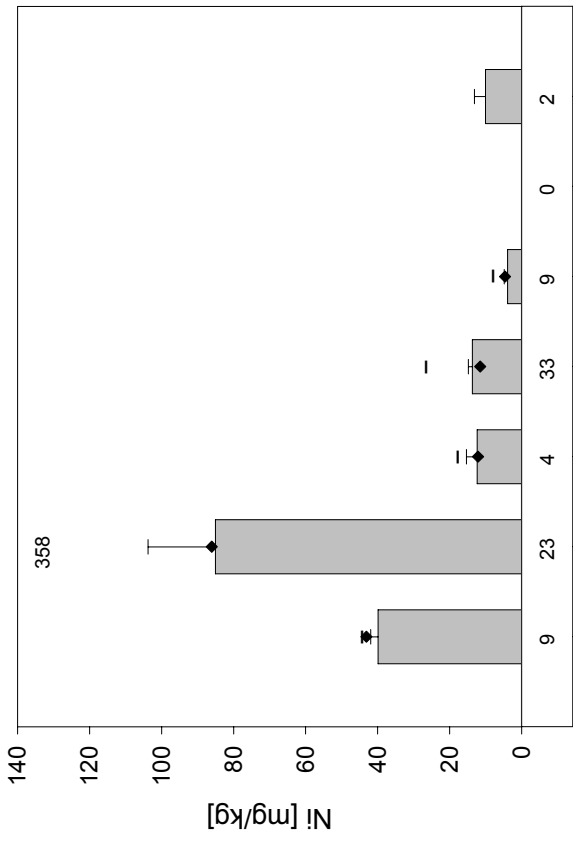
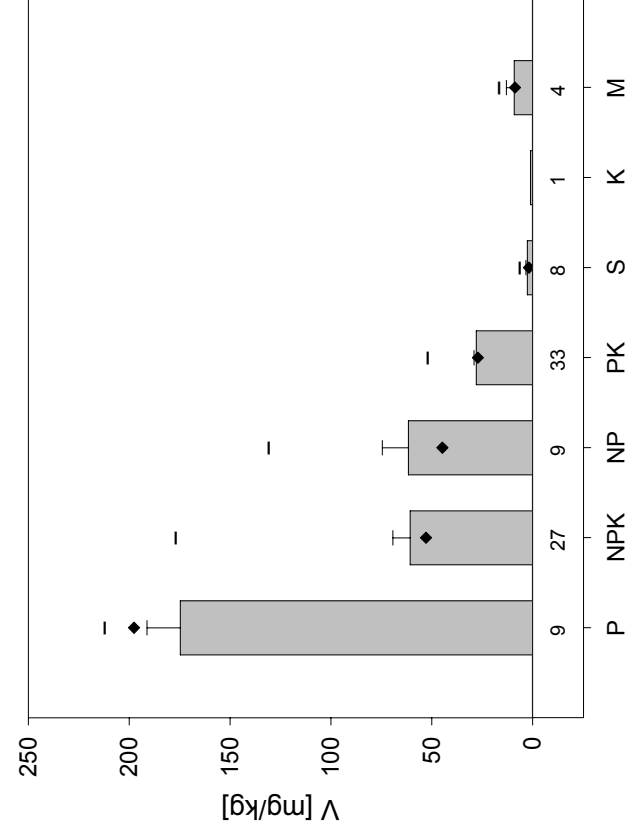
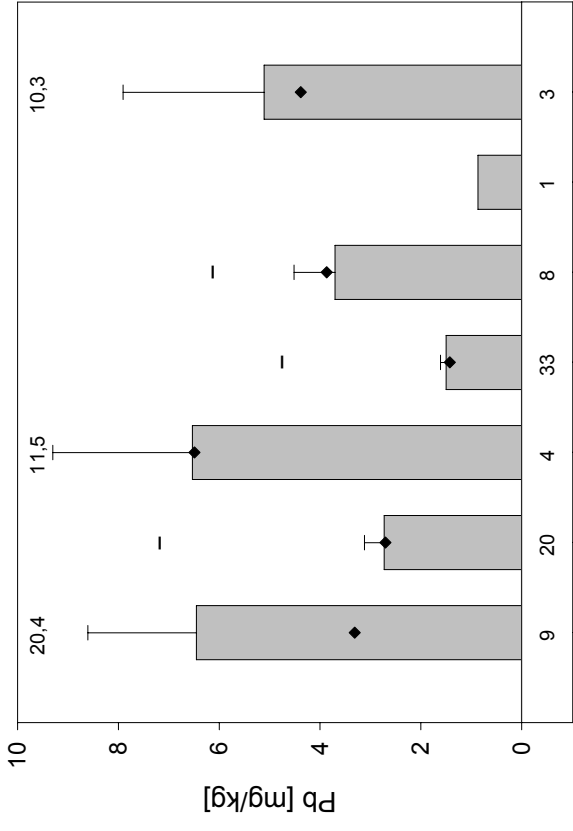
Figur 5.1 (Følgende side) Oversigt over antal prøver, hvor resultatet var enten under detektionsgrænsen, indholdet af det pågældende element var deklareret, eller indholdet ikke blev målt. For hver gødningstype er det totale antal af gødningsprøver (n) indikeret med en stiptet vandret linie.

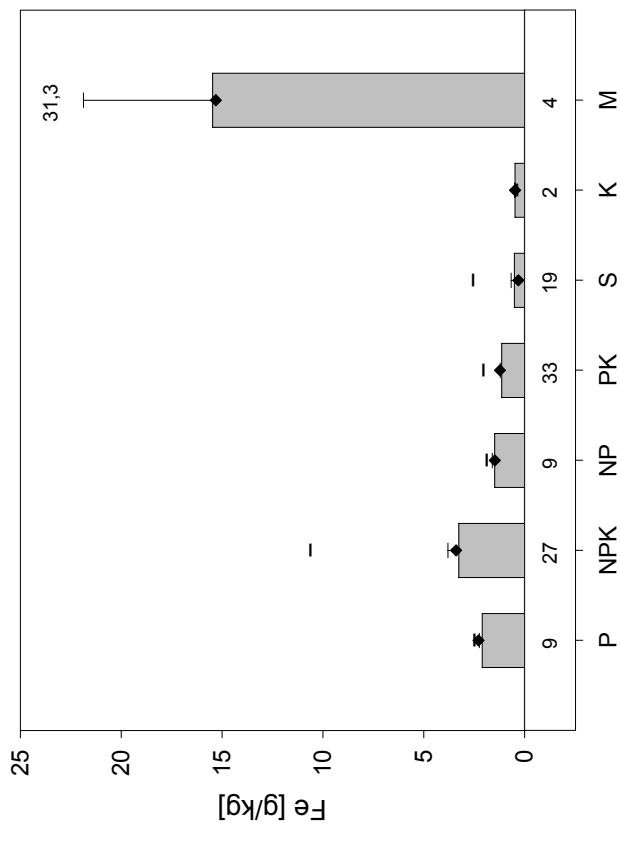
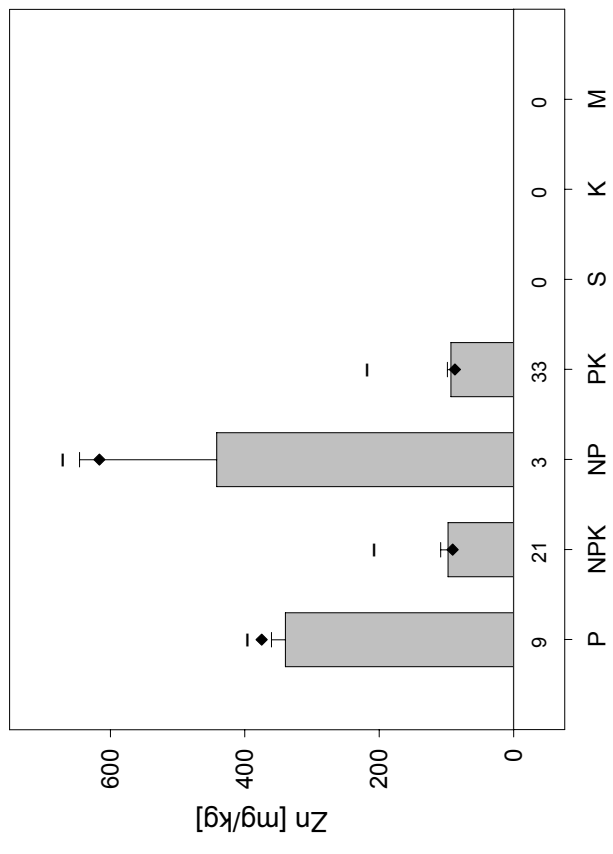
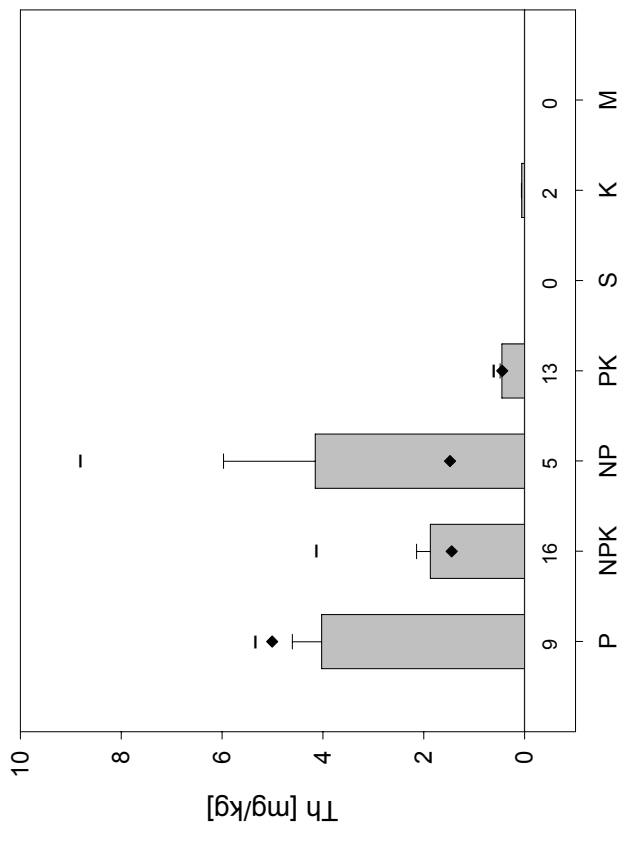
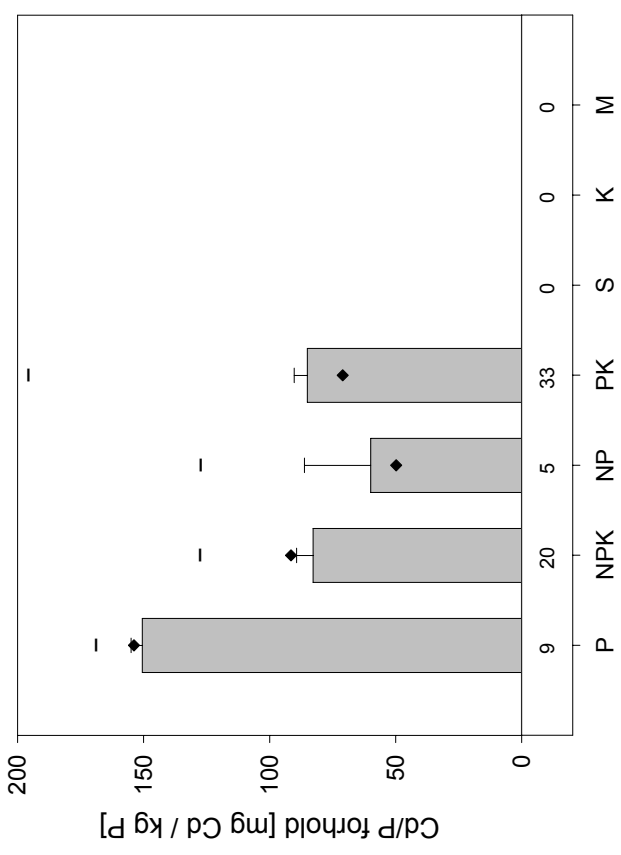
Figur 5.2 På de efterfølgende fem sider er resultaterne for hvert element i stofgruppe I og II angivet som middel (søjle), spredning på middeltallet (bar), median (punkt) og maksimum værdi (vandret streg eller værdi over søjlerne). I beregningerne blev der kun medtaget gødninger med et indhold over detektionsgrænsen, jf. Figur 5.1, hvilket indebærer, at analyseresultaterne for eventuelt deklarerede parametre (Cu, Mo og Zn) er udeladt. Antal observationer er angivet under hver søjle. Elementerne er vist i den rækkefølge de er omtalt i teksten.

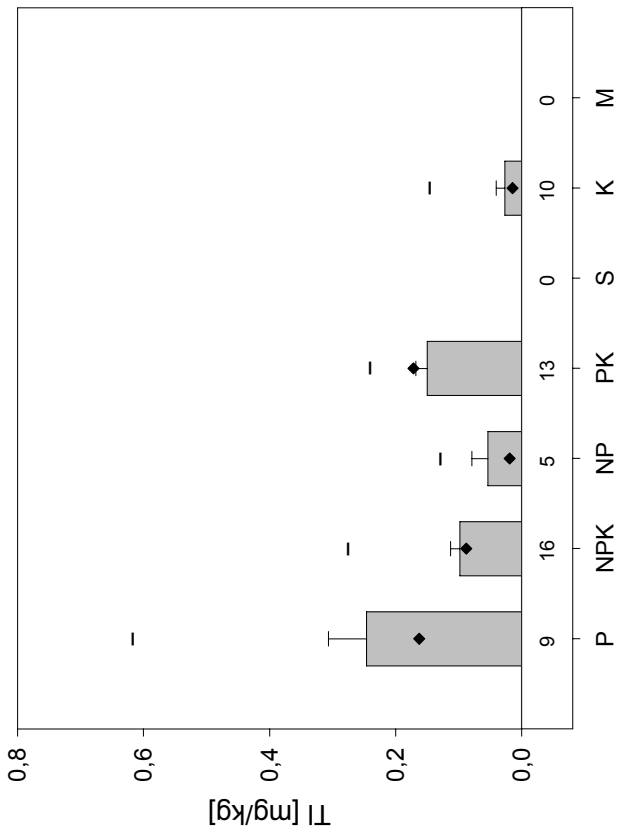
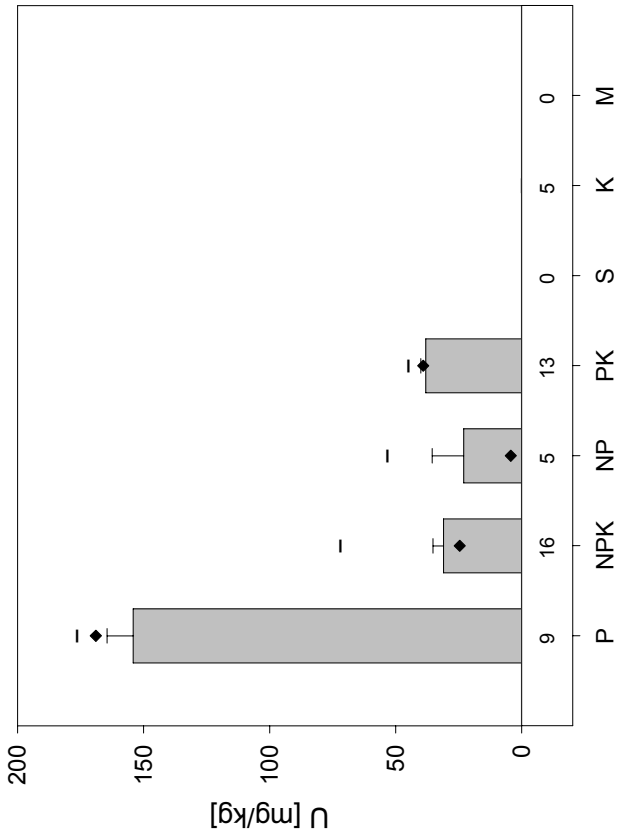












Mikronæringsstofgødninger

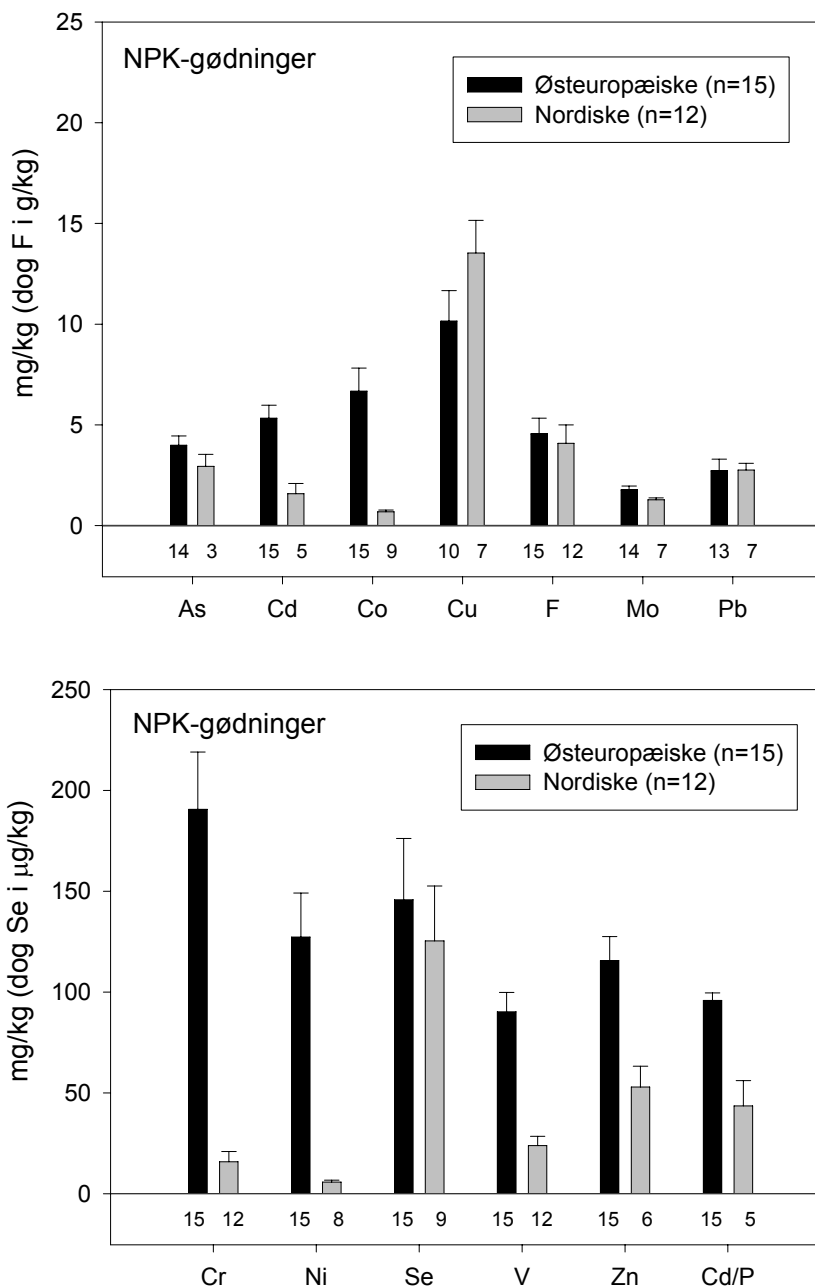
Der findes forholdsvis få mikronæringsstofgødninger på markedet, hvilket afspejles i det forhold, at resultaterne alene er baseret på analyse af fem gødninger. Fire gødningsprøver indeholdt V, hvoraf to prøver også indeholdt Co, Cr og Ni. Den ene af de to prøver indeholdt tillige Pb. I den ene af de to andre V-holdige prøver blev der fundet Cd, Pb og Se. For de undersøgte mikronæringsstofgødninger var koncentrationer relativt lave, i niveauet 1-15 mg/kg for V, Cd, Co, Cr, Ni og Pb, mens niveauet for Se var omkring 100 µg/kg.

P-holdige gødninger

De P-holdige gødninger blev underopdelt i fire typer: P-, NPK-, NP- og PK-gødninger. Type P og PK var karakteriseret ved, at alle prøver indeholdt elementer fra stofgruppe I, idet stort set ingen måleresultater var under detektionsgrænsen (Figur 5.1). Derimod var der for NPK- og NP-gødningerne resultater under detektionsgrænsen, dog ikke i samme omfang som for K- og S-gødningerne. Dette var også forventet, da elementerne i stofgruppe I primært forventes at hidrøre fra fosfatdelen i gødninger. Indenfor samme gødningstype og specielt indenfor gødninger af typerne NPK og NP, var der udprægede forskelle på forekomsten af elementerne og deres koncentration i de undersøgte gødninger.

Det blev tilstræbt at udtage prøver af P-typen fra partier af tripelsuperfosfat (TSP, 17-18% P). To af prøverne havde imidlertid et betydeligt lavere indhold af P (9-11%) og havde derfor ikke tripelsuperfosfats karakteristika, hvilket formentlig skyldes utilstrækkelig lagerstyring hos forhandleren (Knudsen, 2009). Alle elementer i stofgruppe I blev fundet i de ni gødninger af P-typen, der stammede fra tre forskellige importører. For P-gødningerne gælder det helt generelt, at indholdet af især Cd, Cr, F, V og Zn var højt, og den danske P-relaterede grænseværdi for Cd blev overskredet med knap 40% for alle ni gødninger. Forholdet Cd/P var stort set upåvirket af om det var TSP eller anden gødning af P-typen. Indholdet af As og Ni var væsentlig under de i EU-regi foreslåede grænseværdier, og indholdet af Hg og Pb var lavt og langt under de i EU-regi foreslåede grænseværdier. Co, Mo og Se var til stede i gødningerne i relativt lave niveauer. Indholdet af Hg, Mo, Pb og Se var 3-5 gange højere i de to gødningsprodukter, der adskiller sig fra TSP gødningerne, mens indholdet af de resterende miljøbelastende urenheder var en faktor 1,5-3 lavere end for TSP gødningerne.

De 27 prøver af NPK-typen stammede fra 11 forskellige importører. Fosforindholdet i prøverne varierede fra knap 2% til godt 10% og der var meget varierende indhold af N (5-22%), K (5-26%), S (2-13%) og mikronæringsstoffer. Overordnet set var koncentrationen af elementerne i stofgruppe I lavere end for gødninger af P-typen, men resultaterne for prøver af NPK-typen dækker over store variationer. For Co, Cr, og Ni var de største koncentrationer væsentlig højere end for gødninger af P-typen, og for Co og Ni var den gennemsnitlige koncentration i NPK højere end for gødninger af P-typen. For syv prøver af NPK-typen oversteg Ni-kon-



Figur 5.3 Koncentration af elementer i gødninger af NPK-typen af østeuropæisk (n=15) og nordisk (n=12) oprindelse. Enheden for koncentrationen på ordinaten er g/kg (F), µg/kg (Se), og mg/kg gødning for øvrige elementer, mens Cd/P forholdet er i mg Cd/kg P. Enheden på ordinaten er 10 gange større på nederste delfigur i forhold til øverste. Det aktuelle antal prøver med værdier over detektionsgrænsen er angivet under hver søjle.

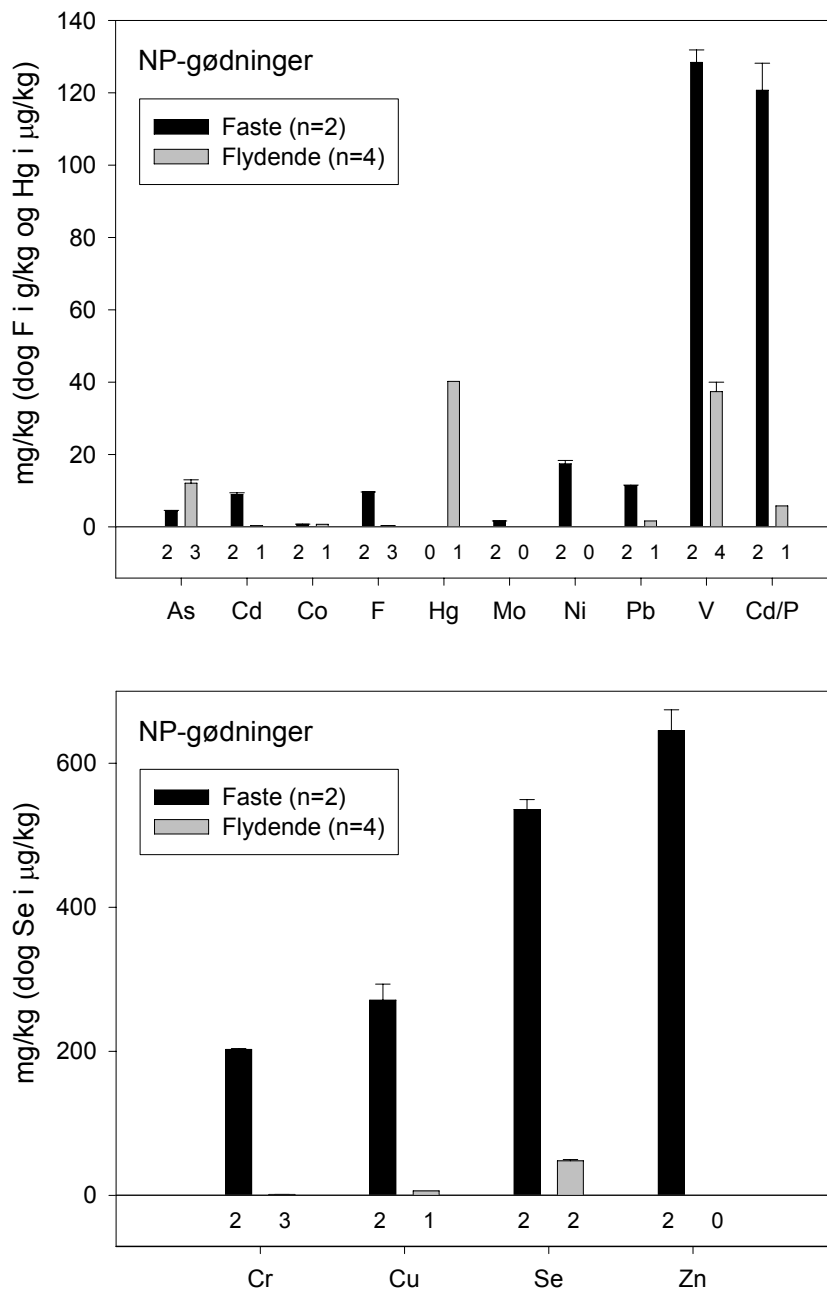
centrationen den i EU-regi foreslående grænseværdi på 120 mg/kg. For tre NPK-gødninger fra forskellige importører var Cr-koncentrationen på 300-500 mg/kg og yderligere 12 gødninger havde en koncentration på 90-175 mg Cr/kg. For de øvrige 12 NPK-gødninger, der i deres oprindelse kan henføres til nordiske producenter (Figur 5.3), som primært anvender en P-kilde

af vulkansk herkomst, fandtes koncentrationer af Co, Cr og Ni på henholdsvis 0,7; 15 og 6 mg/kg, hvilket for Cr og Ni er væsentligt lavere end den gennemsnitlige koncentration i gødninger af P-typen. Gødninger af NPK-typen med de højeste koncentrationer af Cd, Co, Cr, Ni og V kan overvejende henføres til østeuropæisk oprindelse (Figur 5.3). Årsagen til de markante forekomster af miljøbelastende urenheder er formodentlig anvendelse af andre og mindre rene P-kilder, men kan også hidrøre fra NPK-gødningernes øvrige komponenter. Datamaterialet giver imidlertid ikke mulighed for en nærmere analyse af dette. For gødninger af NPK-typen fandtes der ingen prøver med høje koncentrationer af As, Cu, Hg og Pb, og for en del prøver var koncentrationen under metodernes detektionsgrænser. I en enkelt gødningsprøve, der ellers ligger på et lavt niveau med hensyn til de øvrige elementer i stofgruppe I, fandtes en koncentration på 0,3 mg Hg/kg, hvilket er maksimum i denne undersøgelse. Både dette Hg-niveau og en koncentration på 7 mg Pb/kg er væsentlig under de i EU-regi foreslåede grænseværdier.

Der blev undersøgt ni prøver af NP-typen med et fosforindhold på 6-19%, og overordnet set var koncentrationen af urenheder lavere end for gødninger af P-typen og på niveau med nordiske gødninger af NPK-typen. Dog adskiller to af gødningsprøverne sig markant fra de øvrige syv NP-gødninger. Denne variation kan illustreres ved sammenligning af fire flydende gødninger af typen NP 17-9 eller NP 19-7 tilsat svovl og bor med to faste gødninger af typen NP 13-6. De flydende gødninger stammer fra samme importør, mens de faste gødninger stammer fra én anden importør. De fire flydende NP-gødninger havde relative lave koncentrationer af elementer i stofgruppe I (Figur 5.4), og minder derfor en del om gødninger fra S-typen. Hovedparten af elementerne i stofgruppe I fandtes ikke i de flydende gødninger i koncentrationer over detektionsgrænsen. Dog blev der fundet omkring 10 mg As/kg og 40 mg V/kg i de flydende gødninger, hvilket er omkring 20-40 gange højere end for gødninger fra S-typen. I modsætning hertil minder indholdet i de faste NP-gødninger om gødninger af P-typen. I den udstrækning analyseresultaterne for de flydende gødninger lå over detektionsgrænsen var koncentrationen af Cd, Cr, F, Pb, Se og V i de faste NP-13-6 gødninger generelt 5-100 gange højere end i de flydende gødninger. Tilsvarende lå koncentrationen af Mo, Ni og Zn betydeligt højere end detektionsgrænsen, der må benyttes som sammenligningsgrundlag, idet disse elementer alle var under detektionsgrænsen i alle fire flydende gødninger. Dette viser, at en underinddeling af P-gødninger i fire typer (P, NPK, NP og PK), der bl.a. er benyttet i Figur 5.2, ikke er et tilstrækkeligt kriterium med henblik på at tage højde for den store heterogenitet i gødningernes indhold af miljøbelastende urenheder.

Gødninger af PK-typen var en del mere homogene end gødninger af NPK- og NP-typen. De 33 undersøgte gødninger stammede fra seks importører og var alle PK 3-20 eller PK 4-21 med eller uden S, Mg og Cu. Gødningernes indhold af P (3-6%) og K (19-22%) var relativt konstant, mens indholdet af Ca (5-14%), Mg (0,1-4%), Na (0,3-4%) og S (6-15%) var mere varierende. Koncentrationen af elementer i stofgruppe I var relativt lavt sammenlignet med de øvrige P-holdige gødninger. Gødninger af PK-typen kan for de fleste elementers vedkommende sammenlignes med nordiske NPK-gødninger og flydende NP-gødninger. Dog var

koncentrationen af F og Mo ca. dobbelt så høje, og Se ca. 5 gange højere, i gødninger af PK-typen som i NPK- og NP-typerne, men omvendt lavere end i gødninger af P-typen. Blandt de undersøgte PK-gødninger blev der i fem gødninger fra fire importører fundet Cd i koncentrationer, der overskred den danske P-relaterede grænseværdi for Cd med op til 80%. Derudover fandtes As, Cr, Mo, Ni, Pb, Se, V og Zn i alle 33 gødninger, men uden de store forskelle mellem de enkelte gødninger, som det var tilfældet for gødninger af typen NP og NPK.



Figur 5.4 Koncentration af elementer i faste (n=2) og flydende (n=4) gødninger af NP-typen. Enheden for koncentrationen på ordinaten er g/kg (F), µg/kg (Hg og Se), og mg/kg gødning for alle øvrige elementer, mens Cd/P forholdet er i mg Cd/kg P. Enheden på ordinaten er 5 gange større på nederste delfigur i forhold til øverste. Det aktuelle antal prøver med værdier over detektionsgrænsen er angivet under hver søjle.

Sammenligning med grænseværdier

For alle ni gødninger af P-typen blev den danske P-relaterede grænseværdi overskredet, mens der for typerne NPK (2), NP (2) og PK (5) fandtes enkelte eksempler på overskridelse af grænseværdien. I de tilfælde, hvor grænseværdien blev overskredet lå det gennemsnitlige niveau for Cd/P forholdet på 141 mg Cd/kg P, med et maksimum på 197. Benyttes i stedet den i EU-regi foreslåede P-relaterede grænseværdi svarende til 140 mg Cd/kg P overskred otte gødninger af P-typen og to af PK-typen grænseværdien med et gennemsnitligt Cd/P forhold på 157. Ingen af de 68 ikke-P holdige gødningsprøver overskred den i EU-regi foreslåede absolute grænseværdi for Cd på 3 mg/kg.

I et datamateriale fra Smolders & Nziguheba (udateret) omfattende 196 P-holdige gødninger forhandlet i Europa blev prøverne, bl.a. på grundlag af P-koncentrationen, identificeret til gødninger af henholdsvis P-, NPK-, NP- og PK-typen (jf. Tabel 5.1). I dette materiale blev den danske P-relaterede grænseværdi overskredet for 40% af prøverne med et gennemsnitlig Cd/P forhold på 152 og et maksimum på 400 mg Cd/kg P. Ved anvendelse af den i EU-regi foreslåede grænseværdi blev denne overskredet for 20% af prøverne.

Ingen af de 145 danske gødningsprøver var i nærheden af at overskride den i EU-regi foreslåede grænseværdier på 60 kg As/kg, 2 mg Hg/kg eller 150 mg Pb/kg. Derimod overskred syv gødningsprøver af NPK-typen grænsen på 120 mg Ni/kg med i gennemsnit 188 mg Ni/kg og et maksimum på 358 mg Ni/kg. Ingen prøver i datamaterialet fra Smolders & Nziguheba (udateret) overskred grænseværdierne for As, Ni og Pb.

Flere lande i EU har nationale grænseværdier for Cr, Cu og Zn startende ved henholdsvis 50, 100 og 375 mg/kg, jf. Tabel 4.1 og Tabel 4.5. Idet en sammenligning af analyseresultaterne for de enkelte gødningstyper med grænseværdierne i de enkelte lande i høj grad vil afhænge af gødningernes P-indhold, foretages her alene en simpel sammenligning med de laveste grænseværdier. Alle ni undersøgte gødninger af P-typen, 16 NPK-gødninger og 2 NP-gødninger overskred grænseværdien for Cr, og i disse 27 prøver blev der fundet en gennemsnitlige Cr-koncentration 190 med et maksimum på 490 mg/kg. Såfremt en grænseværdi for Cr havde været gældende i Danmark ville der have tale om en væsentlig overskridelse for et ikke uvæsentlig antal prøver. Fire gødninger af P-typen overskred den laveste grænseværdi og havde en gennemsnitlig Zn-koncentration på 390 mg/kg. Denne overskridelse er imidlertid uvæsentlig, idet grænseværdien typisk er højere for P-gødninger. For de to faste 13-6 NP-gødninger, der er vist i Figur 5.4 og nærmere omtalt i den tilhørende tekst, var den gennemsnitlige koncentration af Cu og Zn høj, henholdsvis 270 og 675 mg/kg, hvilket var lige under den Hollandske grænseværdi for en gødning med 6% P, jf. Tabel 4.5. Også i datamaterialet fra Smolders & Nziguheba (udateret) overskred indholdet af Cr i gødningerne grænseværdien på 50 mg/kg væsentligt, både mht. antal prøver og koncentration (Tabel 5.4), mens den laveste grænseværdi for Zn blev overskredet i 10% af prøverne (Tabel 5.4). Ungarn har grænseværdier for Co på 50 mg/kg og Se på 5 mg/kg i gødninger af type K og M, og Østrig har en grænseværdi for V på 4000 mg/kg i P-holdige gødninger.

Tabel 5.4 Overskridelse af laveste nationale grænseværdier i gødningsprøver analyseret af Smolders & Nziguheba (udateret). Desuden er angivet antal overskridelser af den P-relaterede grænseværdi for Cd, dels den danske og i parentes den i EU-regi foreslåede P-relateret grænseværdi for Cd.

	Prøver totalt	Overskridelse af grænseværdi			
		Cr	Cu	Zn	Cd/P
Antal					
P	46	41		9	31 (19)
NPK	97	32	2	3	24 (12)
NP	30	14		5	13 (5)
PK	21	12	(1)	2	9 (5)
I alt	194	99	3	19	77 (41)
Koncentration					
Grænseværdi *		50	100	375	110 (140)
Middel		161	430	640	152 (178)
Maksimum		500	444	1470	400
Enhed		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg Cd/kg P

* Laveste grænseværdi uden hensyntagen til gødningernes P-indhold.

Mark (1996) undersøgte 98 P-holdige gødninger forhandlet i England og Wales. Ingen af disse overskred de i EU-regi foreslåede grænseværdier for Hg, Ni eller Pb. Nogle prøver overskred både den danske og den i EU-regi foreslåede P-relaterede Cd grænseværdi, idet maksimum var 425 mg Cd/kg P. Også for As, Cr, Cu, Se og Zn overskred nogle (få) prøver de ovenfor omtalte grænseværdier, men det er på grundlag af Mark (1996) ikke muligt at beregne omfanget.

Ovenstående grænseværdier beskriver den maksimale koncentration for miljøbelastende urenheder i gødninger. Imidlertid er en række af elementer også nødvendige for planteproduktionen, jf. Tabel 3.2, og de optræder derfor også som næringsstoffer. EU's gødningsforordning (2003) beskriver en deklarationsgrænse for mikronæringsstofferne B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo og Zn tilsat til en gødning (Tabel 5.5). Forekommer mikronæringsstofferne derimod normalt i de råvarer, der tilfører makronæringsstofferne (N, P, K) og sekundærnæringsstofferne (Ca, Mg, Na, S), er deklareringsgrænsen frivillig, forudsat at disse mikronæringsstoffer er til stede i mængder, der mindst er lig med deklarationsgrænsen. For gødninger af type M var indholdet af Co deklareret, og for Cu, Mo og Zn enten deklareret eller under detektionsgrænsen. For de øvrige undersøgte gødninger var indholdet af Co, Cu og Mo under deklarationsgrænsen, dog undtagen for Cu i de to faste NP-gødninger, der er nærmere omtalt under afsnittet om P-gødninger. I samtlige gødninger af P-typen, otte gødninger af NPK-typen, otte gødninger af PK-type, samt i de to omtalte NP-gødninger var koncentrationen af Zn så høj, at indholdet kunne deklareres. Hertil bemærkes, at de gennemførte analyser blev udført med kongevandsekstraktion med henblik på bestemmelse af totalindholdet, mens EU gødningsforordningen (2003) deklarationsgrænser relaterer sig til ekstraktion med fortyndet saltsyre, hvor alene den tilgængelige fraktion bestemmes.

De NPK-gødninger, der kunne have været deklareret for Zn indeholder også Fe i koncentrationer tæt på deklarationsgrænsen. For flydende makronæringsstoffgødninger er det væsentligt at skelne mellem gødninger til udbringning på jorden og bladgødninger, idet deklarationsgrænsen for bladgødninger af betydeligt lavere for Cu, Zn og Fe. I fire flydende NP-gødninger blev der fundet 0,12% Fe. Disse gødninger, der tidligere er omtalt med meget lave koncentrationer af elementer i stofgruppe I, er makronæringsstoffgødninger til udbringning på jorden, og indholdet er derfor under deklarationsgrænsen (Tabel 5.5).

Tabel 5.5 Gødningsforordningens (2003) deklarationsgrænse for mikronæringsstoffer ved ekstraktion med fortyndet saltsyre.

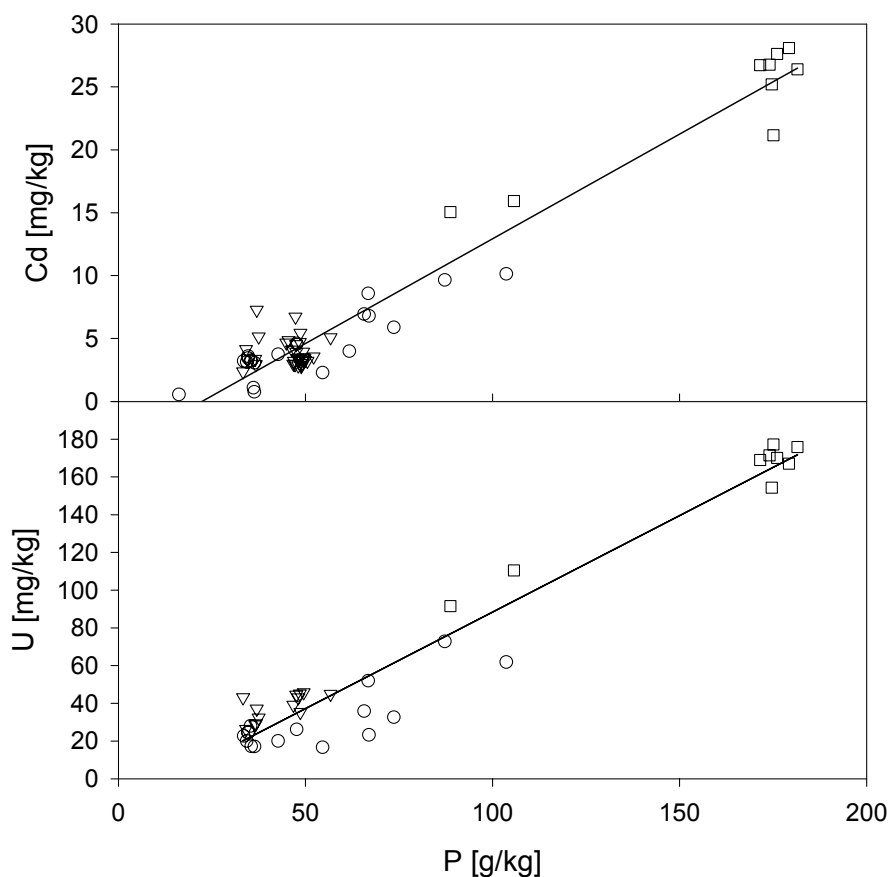
	Enhed	Gødninger til udbringning på jorden (Faste og flydende <i>makronæringsstof</i>)	Gødninger til bladgødning (Flydende <i>makronæringsstof</i>)	<i>Mikronæringsstoffgødninger</i> (Faste og flydende)
Co	[mg/kg]	20	20	200
Cu	[mg/kg]	100	20	5000
Mo	[mg/kg]	10	10	200
Zn	[mg/kg]	100	20	5000
Fe	[%]	0,5	0,02	2,0

Relation mellem miljøbelastende elementer og makronæringsstoffer

Den tydeligste sammenhæng mellem et miljøbelastende element og makronæringsstoffer findes for P-holdige gødninger. Da gødninger af NP-typen var meget heterogene (Figur 5.4 med tilhørende omtale) udelades disse af yderligere beregning af sammenhænge. Den bedste relation til P-koncentrationen blev fundet for koncentrationen af Cd og U (Figur 5.5), efterfulgt af As, Cu, V og Zn (Tabel 5.6). For F og Th var sammenhængen mere usikker og for de øvrige elementer var sammenhængen ringe ($R^2 < 0,34$)

Endvidere findes der sammenhæng mellem koncentrationen af miljøbelastende elementer og Fe-koncentrationen. Da gødninger af type M er tilsat Fe, udelades denne gødningstype af beregningerne. Beregninger afgrænses yderligere til gødninger af NPK typen, da variationsbredden for Fe i de øvrige gødninger er for snæver til regressionsberegninger. For koncentrationen af Co, Cr og Ni i NPK-gødninger var der en god relation til Fe-koncentrationen (Figur 5.6), mens sammenhængen var ringe for alle øvrige elementer (Tabel 5.7). Kun tre af de 27 NPK-gødninger havde deklareret indhold af Cu (2) og Zn (1), og disse er udeladt af beregningerne.

Der er ikke foretaget nærmere analyse af samvariation af miljøbelastende elementer, idet etablering af en kausal sammenhæng kræver kendskab til oprindelsen af de anvendte råstoffer og produktionsmetoden. En opdeling af gødningerne efter markonæringsstof ikke er et



Figur 5.5 Koncentrationen af Cd og U i relation til P-koncentrationen for gødninger af P (□), NPK (○) og PK (▽) typen. Data for regressionslinjen er givet i Tabel 5.6.

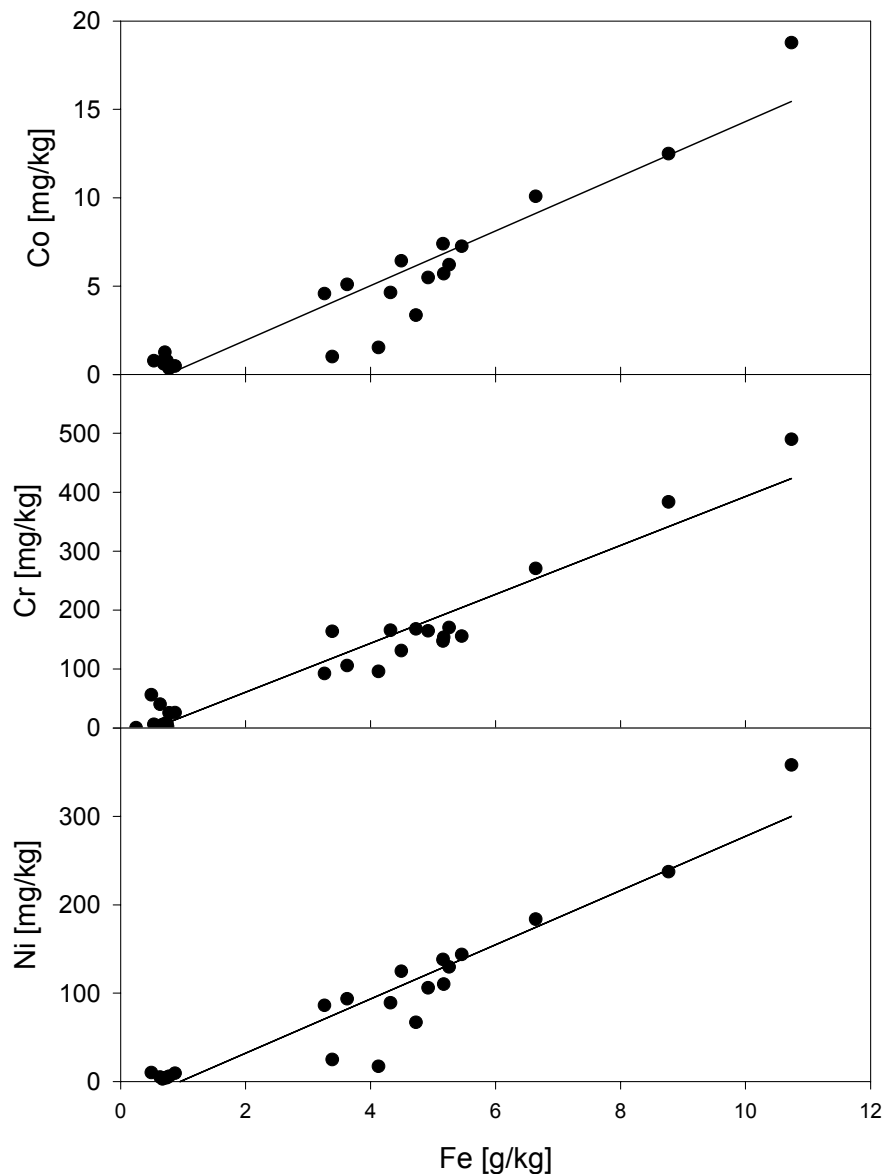
Tabel 5.6 Relation mellem koncentrationen af miljøbelastende elementer [mg/kg gødning, for F dog g/kg] og P-koncentrationen [g/kg] i gødninger af typerne P, NPK og PK. For radionukleiderne er kun analyseret et udvalg af prøver og for de øvrige elementer har resultater mindre end detektionsgrænsen reduceret antal observationer fra maksimum på 69. For Co, Hg, Mo, Ni, Pb, Se og Tl var $R^2 < 0,11$.

Element	n	R^2	P-værdi	Hældning \pm standardfejl [$\times 10^{-3}$]
As	59	0,85	***	86 4,8
Cd	62	0,94	***	166 5,1
Cr	69	0,34	***	1404 238
Cu	31 ¹⁾	0,85	***	202 15
F	69	0,56	***	152 17
Th	38	0,74	***	28 2,8
U	38	0,95	***	1023 41
V	69	0,79	***	1214 76
Zn	63 ²⁾	0,88	***	2093 98

* $P < 0,05$, ** $P < 0,01$, *** $P < 0,001$

¹⁾ To gødninger af NPK-typen og 26 gødninger af PK-typen havde deklareret indhold af Cu. Endvidere havde en gødning af PK-typen et højt Cu-indhold (70 mg/kg), hvilket dog ikke udløste krav om deklARATION, jf. Tabel 4.4, men observationen er udeladt.

²⁾ En gødningsprøve af NPK-typen havde deklareret indhold af Zn.



Figur 5.6 Koncentrationen af Co, Cr og Ni i relation til Fe-koncentrationen for gødninger af NPK typen. Data for regressionslinjen er givet i Tabel 5.7.

Tabel 5.7 Relation mellem koncentrationen af miljøbelastende elementer [mg/kg gødning] og Fe-koncentrationen [g/kg gødning] i gødninger af NPK-typen. For flere elementer har resultater mindre end detektionsgrænsen reduceret antallet af observationer fra maksimum på 27. For Cd, Cu, F, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Th, Tl og U fandtes $R^2 < 0,31$ og insignifikante estimater.

Element	n	R^2	P-værdi	Hældning ±standardfejl
As	17	0,43	**	0,4 0,12
Co	24	0,89	***	1,5 0,12
Cr	27	0,93	***	41,5 2,2
Ni	23	0,90	***	30,7 2,2
V	27	0,34	**	9,2 2,6
Zn	21	0,19	*	8,0 3,8

* $P < 0,05$, ** $P < 0,01$, *** $P < 0,001$

tilstrækkeligt inddelingskriterium. Dog synes der at være en vis samvariation for Cd, U og Zn, for Co, Cr og Ni, samt for Mo og Se. Tilsvarende regressionsberegninger af sammenhængen mellem koncentrationen af elementer og P-koncentrationen er foretaget på 194 gødningsprøver af typen P, NPK, NP og PK fra Europa (Smolders & Nziguheba, udateret). Den bedste sammenhæng blev fundet for Cd, Cr, Ni og Zn, men sammenhængen i den europæiske undersøgelse (Tabel 5.8) var betydeligt svagere end i den her gennemførte undersøgelse (Tabel 5.6). Dette kan skyldes, at den europæiske undersøgelse omfattede et bredere udsnit af producenter og råvarer. I den europæiske undersøgelse kunne landet, hvor gødningsprøven var udtaget, forklare en del af variationen, og i visse tilfælde var der også vekselvirkning mellem P-koncentration og land for prøvetagning. I forhold til gødninger forhandlet i Skandinavien var koncentrationen af miljøbelastende elementer generelt 2-4 gange højere i gødninger forhandlet i Syd- og Mellemeuropa. Forskelle mellem regioner giver ikke selvstændig mening, men kan have relation til gødningsproducenternes hensyntagen til nationale grænseværdier og geografiske forskelle i producenteres råvareleverandører.

Tabel 5.8 Relation mellem koncentrationen af miljøbelastende elementer [mg/kg gødning] og P-koncentrationen [g/kg gødning] i 194 gødninger af typerne P, NPK, NP og PK. Beregnet på data fra Smolders & Nziguheba (udateret).

Element	n	R ²	P-værdi for effekter			Gennemsnitlig hældning ±standardfejl [$\times 10^{-3}$]	
			P-konc.	Land	P-konc. \times Land		
As	187	0,04	**	-	-	32	11
Cd	145	0,46	***	*	-	103	11
Co	102	<0,01	ns	-	-		
Cr	194	0,49	***	*	***	930	115
Cu	189	0,27	***	**	-	97	17
Ni	190	0,41	**	*	*	110	19
Pb	173	<0,01	ns	-	-		
Zn	191	0,43	***	*	*	1318	173

ns Ikke signifikant, * P<0.05, ** P<0.01, *** P<0.001

- Udeladt af variansanalyse pga. manglende signifikans

De gennemsnitlige estimater for relationen til P-koncentrationen var i den europæiske undersøgelse lidt mindre end i den danske, men af samme størrelsesorden. Dog blev den lidt overraskende sammenhæng mellem Ni og P i Tabel 5.8 ikke genfundet i den her gennemførte undersøgelse af gødninger fra det danske marked.

Den svage korrelation mellem koncentrationerne af As og P henholdsvis Pb og P i den europæiske undersøgelse kan hænge sammen med råfosfatens oprindelse og kvalitet. Råfosfat af vulkanske oprindelse indeholder gennemsnitlig set relativt mere As og Pb end råfosfat af sedimentær oprindelse, mens den sedimentære råfosfat på verdensplan udgør 80% af forbruget. En eventuel sammenhæng mellem elementer, der er karakteristiske for vulkansk råfosfat, og P-koncentrationen vil således blive tilsløret. Endvidere har forarbejdning af råvaren betydning

for i hvilken udstrækning de enkelte elementer overføres til gødningsprodukterne. Mens de fleste elementer overføres med >95%, bliver omkring 75% af Pb fældet i gipsen (IMPHOS, 2008), hvilket også bidrager til at sløre Pb-P sammenhængen. Udover opdeling af NPK-gødningerne i nordisk og østeuropæisk oprindelse (Figur 5.3) har det ikke været muligt at opdele gødningerne efter den benyttede råfosfat, hverken i den europæiske eller i denne undersøgelse.

5.2.3 Stofgruppe II (Th, Tl og U)

I alt 53 gødningsprøver af type P (9), NPK (16), NP (5), PK (13) og K (10) blev udvalgt på baggrund af koncentrationen af elementer i stofgruppe I og delvist under hensyntagen til dækning af forskellige gødningstyper og importører. Selvom gødninger af type K har et lavt indhold af elementerne i stofgruppe I, blev disse gødningsprøver medtaget ved analysen med henblik på at belyse, hvorvidt et eventuelt indhold af Tl kunne stamme fra den kaliumråvare, der indgår ved produktion af NK- og NPK-gødningerne. Svovl- og mikronæringsstofgødninger forventes repræsenteret af NPK, NP og PK gødningerne, der i vid udstrækning indeholder både S og mikronæringsstoffer. De fundne koncentrationer af elementer i stofgruppe II i relation til gødningstyper er vist i Figur 5.2.

K-gødninger

Indholdet af Th, Tl og U i gødninger, der alene er baseret på makronæringsstoffet K, var lavt og for hovedparten af gødningerne var niveauet af Th og U under detektionsgrænsen. Der kan detekteres Tl i alle 10 gødningsprøver, hvilket formentlig skyldes at detektionsgrænsen er en faktor 15-30 lavere end for Th og U. Indholdet af Tl er maksimalt 0,15 mg/kg i de 10 prøver, hvilket er syv gange lavere end den tyske grænseværdi for dette element, jf. kapitel 4.

P-gødninger

Alle de analyserede P-holdige gødninger indeholdt Th, Tl og U i koncentrationer over detektionsgrænsen. For gødninger, der alene er baseret på P (type P), blev alle ni prøver (jf. Tabel 5.1) analyseret for Th, Tl og U. Der blev fundet et relativt højt niveau af U, mens niveauet af Th og Tl var henholdsvis omtrent 30 og 1000 gange lavere. De to TSP-gødninger med underindhold af P (også omtalt i under P-holdige gødninger, afsnit 5.2.2) adskiller sig væsentlig fra TSP-gødningerne ved, at indholdet af Th og U var 2-3 gange lavere, mens indholdet af Tl var 3-4 gange højere. Således blev koncentrationen af Th, Tl og U i de to prøver bestemt til henholdsvis 1,2; 0,6 og 100 mg/kg.

Lidt mere end halvdelen af NPK-gødningerne blev analyseret for elementer i stofgruppe II. For de undersøgte 16 NPK-gødninger var indholdet af Th, Tl og U væsentlig lavere end for gødninger af type P (Figur 5.2).

Ud af de i alt ni NP-gødninger i Tabel 5.1 blev der undersøgt fem faste gødninger, som alle havde større eller mindre indhold af elementer i stofgruppe I. Overordnet set var indholdet af Tl og U lavt i forhold til P- og NPK-gødninger, men for de to NP 13-6 gødninger, der også havde relativ høje koncentrationer af elementer i stofgruppe I, fandtes indholdet af U og Tl at være henholdsvis ca. 50 og 0,1 mg/kg. Det er 10-30 gange mere end de øvrige tre faste NP-gødninger, og niveauet minder mere om Tl og U indholdet i NPK-gødningerne. Omvendt fandtes de højeste niveauer af Th, 8-9 mg/kg, i denne undersøgelse i to andre NP-gødninger (en NP 20-10 og en NP 18-9 gødning).

Omkring en tredjedel af PK-gødningerne blev analyseret for elementerne i stofgruppe II. I de undersøgte 13 PK-gødninger minder niveauerne af Th, Tl og U om niveauet for NPK-gødningerne.

De i denne undersøgelse fundne indhold af Tl er i overensstemmelse med Lottermoser & Schomberg (1993) og Lottermoser (2009), der også fandt en betydelig variation mellem forskellige gødninger, idet det generelle niveau for NPK-gødninger var mellem 0,05 og 0,78 mg Tl/kg gødning. I overensstemmelse med nærværende undersøgelse viser litteraturen større indhold af Th end af Tl. For NPK-gødninger fandt Otero et al. (2005) mellem 1 og 7 mg Th/kg, mens indholdet af Th i gødninger, der alene indeholdt N, S og K var under detektionsgrænse (< 0,2 mg/kg). Tilsvarende resultater blev fundet af Lottermoser (2009), der med en lavere detektionsgrænse (< 0,05 mg/kg) også fandt en KCl gødning med 0,5 mg Th/kg gødning.

Indholdet af U var væsentligt større i P-gødninger end i NPK-, NP- og PK-gødninger. I modsætning hertil fandt Lottermoser (2009) stort set samme niveau i alle typer P-holdige gødninger, idet kun en enkelt triplesuperfosfat (TSP) indeholdt 183 mg U/kg gødning. Ligeledes fandt Otero et al. (2005) og Rafsanjani et al. (2008) relativt lave niveauer af U i NPK-, PK- og NP-gødninger (typisk <40-60 mg U/kg), mens indholdet af U i P-gødninger var 81 mg U/kg. Tilsyneladende er U indholdet i de her målte P-gødninger relativt store, mens indholdet i de øvrige P-holdige gødninger er på niveau med U indhold rapporteret i litteraturen.

For gødninger af P-, NPK- og NP-typerne var der samlet set en god sammenhæng mellem koncentrationen af Th, og især U, til koncentrationen af P (Figur 5.5 og Tabel 5.6).

5.2.4 Stofgruppe III (PAH - polyaromatiske hydrocarboner)

Indholdet af PAH'er blev analyseret i 39 prøver, hvoraf 31 blev udvalgt blandt de 145 gødningsprøver beskrevet i Tabel 5.1. Prøverne var fordelt på 17 P-holdige gødninger, tre K-gødninger, 13 S-gødninger og to M-type gødninger. Derudover blev der udtaget fire urea-gødninger, der alene er baseret på makronæringsstoffet N (type N).

Der findes kun et lavt indhold af PAH'er i de analyserede gødninger, og for gruppen af gødninger uden P fandtes for 12 ud af 22 gødninger et indhold af PAH'er der er lavere end detektionsgrænsen på 1 µg/kg. Middelindholdet i de resterende gødninger var 6 µg/kg, hvilket er en faktor tusind mindre end den østrigske grænseværdi, der beregnes som summen af seks PAH'er, hvoraf de fem indgår i denne undersøgelse, jf. Tabel 5.2.

For de P-holdige gødninger fandtes PAH'er i 15 ud af 17 gødninger. Selvom niveauet for summen af PAH'er i de P-holdige gødninger var 24 µg/kg og dermed væsentlig forøget i forhold til de ikke P-holdige gødninger, er det generelle koncentrationsniveau lavt og i gennemsnit 250 gange lavere end den østrigske grænseværdi.

5.3 Konklusion

En undersøgelse af 145 prøver udtaget blandt mineralske gødninger forhandlet i Danmark i perioden 2006-08 viser, at der blandt de P-holdige gødninger findes koncentrationer af Cd og Ni, som overskrider den gældende danske grænseværdi for Cd på 110 mg Cd/kg P og den i EU sammenhæng foreslåede grænseværdi for Ni på 120 mg/kg. Derudover findes relativt høje niveauer for Cr, ikke-deklareret Cu, F, V, U og ikke-deklareret Zn i de P-holdige gødninger, mens indholdet af elementerne As, Co, Hg, Mo, Pb, Se, Th og Tl er mere end en faktor 10 lavere. De højeste koncentrationer af elementerne As, Hg og Pb fundet i denne undersøgelse er væsentlig under de i EU-regi foreslåede grænseværdier.

Indholdet af miljøbelastende urenheder i gødninger fremstillet af K- og S-salte såvel som i mikronæringsstoffgødninger (typerne K, S og M) var lavt og i de fleste tilfælde under analysemetodernes detektionsgrænse. For gødninger af M-typen er denne konklusion dog alene baseret på få gødninger. I forbindelse med økologisk jordbrugsproduktion kan der, under visse betingelser, gives tilladelse til anvendelse af type K-gødninger. Pga. det meget lave indhold i disse gødninger vil denne anvendelse ikke give anledning til en væsentlig tilførsel af urenheder.

Resultaterne tyder på, at summen af PAH'er er højere i P-holdige gødninger end i gødninger, der ikke indeholder P. Det lave niveau giver imidlertid ikke anledning til at differentiere mellem hverken gødningstyperne eller de enkelte PAH-forbindelser.

Selvom forekomst af miljøbelastende urenheder i stor udstrækning kan relateres til P-indholdet, betyder den store variation i de målte koncentrationer indenfor gødninger af NPK- og NP-typerne, at indholdet af makronæringsstoffer i gødningerne ikke er et tilstrækkeligt kriterium for udpegning af gødninger med et potentiel højt indhold af urenheder. I den udstrækning det er muligt, bør det overvejes om også formuleringen af gødningen og oprindelsen af den medgåede råfosfat kan inddrages ved udformning af en eventuel fremtidig kontrolindsats.

5.4 Referencer

- Anonym (2003) Europaparlamentets og Rådets forordning (EF) nr. 2003/2003 af 13. oktober 2003 om gødninger. L304/1-196.
- EU-kommissionen (2005) Kommissionens henstilling af 4. februar 2005 om yderligere undersøgelser af bestemte levnedsmidlers indhold af polycykliske aromatiske hydrocarboner. EUT L 34 af 8.2.2005, s. 43–45. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:034:0043:0045:DA:PDF>
- Gødningsforordning (2003) Europa-parlamentets og Rådets Forordning (EF) nr. 2003/2003 af 13. oktober 2003 om gødninger (EØS relevant tekst). EUT L 304 af 21.11.2003, s. 1-194 <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:304:0001:0194:DA:PDF>, med berigtigelse EUT L 267 af 12.10.2007, s. 23-23 <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:267:0023:0023:DA:PDF>
- IMPHOS (2008) Position on the issue Of Heavy Metals in Phosphates and Phosphates Fertilizers. The World Phosphate Institute (IMPHOS), April 2008, 3 p plus 18 p Annex.
- Knudsen, T. (2009) Kontrol af gødning – Analyseresultat 2008. Plantedirektoratet, Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri. 50p. <http://pdir.fvm.dk/Kontrolresultater.aspx?ID=3498>
- Lottermoser, B.G. (2009) Trace metal enrichment in sugarcane soils due to the long-term application of fertilizers, North Queensland, Australia: geochemical and Pb, Sr, og U isotopic compositions. Australian Journal of Soil Research 47, 311-320.
- Lottermoser, B.G. & Schomberg, S. (1993) Thallium content of fertilizers: environmental implications. Fresenius Environmental Bulletin 2, 53-57.
- Mark, M.J. (1996) Survey of the trace contaminants in phosphatic fertilisers. Experiment report for MAFF CSO201/CS0202. 28 p.
- Otero, N., Viòria, L., Soler, A. & Canals, A. (2005) Fertiliser characterization: Major, trace and rare earth elements. Applied Geochemistry 20, 1473-1488.
- Rafsanjani, M.H., Kratz, S., Fleckenstein, J. & Schnug, E. (2008) Solubility of uranium in fertilizers. Landbauforschung Völkenrode 58, 231-234.
- Smolders, E. & Nziguheba, G. (udateret) Trace elements in mineral fertilizers used in Europe (EU15). Report to NiPERA, Contract 040603-c-KUL. Katholieke Universitet Leuven, upagineret.

Windal, I., Boxus, L. & Hanot, V. (2008) Validation of the analysis of the 15+1 European-priority polycyclic aromatic hydrocarbons by donor-acceptor complex chromatography and high-performance liquid chromatography-ultraviolet/fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 1212, 16-22.

6 Variation i indholdet af urenheder knyttet til analyse og prøvetagning

Jens Petersen ¹⁾, Lars Frøsig Østergaard ²⁾ og Asger Roer Pedersen ³⁾

¹⁾ Institut for Jordbrugsproduktion og Miljø, DJF

²⁾ Sektor for Foder og Gødning, Plantedirektoratet

³⁾ Institut for Genetik og Bioteknologi, DJF

Ved gennemgangen af forskelle mellem gødningstyperne i kapitel 5 er der set bort fra den variation som følger af prøvetagning og analyse. I dette kapitel foretages dels en sammenligning af variationen med både reproducerbarhed og repeterbarhed, og dels bestemmes den relative betydning af følgende tre varianser:

- Laboratorievarians (neddeling, forbehandling og analyse på laboratorium)
- Delprøvevarians (mellem delprøver ved udtagning = indenfor et underparti)
- Underpartivarians (mellem underpartier = indenfor et gødningsparti)

Et *parti* gødning er officielt defineret som et til Plantedirektoratet (PD) anmeldt produkt karakteriseret ved et PD-identifikationsnummer, uanset om råvarerne udskiftes i den periode, hvor produktet markedsføres. Et *underparti* gødning er defineret som en hvilken som helst delmængde af det pågældende produkt, det være sig en skibsladning, en bunke hos en forhandler, eller den del af en bunke som prøvetageren kan nå.

En nærmere analyse af størrelsen af ovenstående tre varianser er relevant i relation til vurdering af analyseresultaterne i kapitel 5. Desuden er bestemmelse af de enkelte variansers bidrag til den samlede varians relevant med henblik på udformning af et eventuelt fremtidigt prøvetagningsprogram for miljøbelastende urenheder.

6.1 Materialer og metoder

Til belysning af variationen som følge af prøvetagning (indenfor et underparti) blev der udtaget 8 uafhængige delprøver fra hvert af 11 udvalgte underpartier (Tabel 6.1). Delprøverne blev udtaget systematisk med ensartet indbyrdes afstand mellem prøvetagningspunkterne fra den del af underpartiet, der var umiddelbart tilgængelig for prøvetageren. For de faste gødninger blev delprøverne udtaget med et ca. 1,5 m lang prøvetagningsspyd, der blev ført vandret ind i underpartiet. Delprøverne á ca. 500 g blev overført til prøvebeholdere af polyethylen. Det antages, at der ikke forekom afsmitning fra hverken prøvetagningsudstyr eller prøvebeholdere.

Indledningsvis blev identiteten af de 88 delprøver fastslået ved deres indhold af makronæringsstoffer. I enkelte tilfælde (3 delprøver i underparti H (NPK 5-7-25) og 2 delprøver i underparti I (NPK 12-4-14), jf. antal observationer angivet i Tabel 6.3), fandtes der signifikante

afvigelser mht. indholdet af P og K mellem de otte delprøver. Disse få afvigende delprøver var klart ikke af samme gødningstype som de øvrige, og er derfor udeladt af variationsberegningerne. Otte af de 11 underpartier stammer fra tre gødningspartier (Tabel 6.1), og dermed er det også muligt at belyse variationen indenfor et gødningsparti (underpartivariation). Alle prøver blev analyseret for indhold af urenheder som beskrevet i kapitel 5.

Variationen som følge af neddeling, forbehandling og analyse på laboratorium blev belyst ved udvælgelse af én af de 8 delprøver fra tre forskellige gødninger (Tabel 6.1). Fra prøvebeholderen med den udvalgte delprøve, der består af ca. 500 g gødning, blev der udtaget otte 1-grams parallelprøver til forbehandling og analyse.

I beregningerne er der som hovedregel udelukkende medtaget koncentrationer, som er større end tre gange detektionsgrænsen (i.e. kvantifikationsgrænsen). Herved begrænses selve måleusikkerhedens bidrag til den variation, der ønskes belyst.

Som udgangspunkt blev det antaget, at resultaterne var normalfordelte. Stikprøvevarianserne $s_{laboratorium}^2$, $s_{delprøver}^2$ og $s_{underpartier}^2$ blev beregnet for henholdsvis parallelle analyser i laboratorium, delprøver og underpartier.

Med henblik på dels at sammenligne laboratorievariationen med repeterbarheden ($r(i)/2$) og delprøvevariationen med reproducerbarheden ($R(i)/2$), begge fra Tabel 5.3, og dels at sammenligne variationen for de enkelte elementer, blev der beregnet et relativt 95% konfidensinterval (R95KI):

$$R95KI = t_{1-\alpha/2, n} \times \sqrt{\frac{s^2}{n}} / \bar{x}, \text{ hvor}$$

værdien for $t_{1-\alpha/2, n} \cong 2,3$ for $\alpha=0,05$, $n=8$, og konfidensintervallet blev normeret i forhold til den målte middelkoncentration (\bar{x}). De relative konfidensintervaller for de enkelte elementer er aggregeret til et gennemsnitlig relativt konfidensinterval beregnet som et kvadratisk gennemsnit, hvorved høje værdier for R95KI tillægges større vægt end ved aritmetisk gennemsnit.

Den samlede varians på en gødningsprøve (σ^2) kan beskrives ved summen af de tre varianser: variansen ved analyse i laboratorium, prøvetagningsvariansen for delprøver og variansen mellem underpartier:

$$\sigma^2 = \sigma_{laboratorium}^2 + \sigma_{delprøve}^2 + \sigma_{underparti}^2$$

For gødninger, hvor der haves estimater for alle tre stikprøvevarianser, kan de enkelte varianser beregnes som:

Tabel 6.1 Oversigt over prøver udtaget fra seks gødningspartier til belysning af variation ved analyse og prøvetagning.

Gødningsparti	<i>Laboratorievvariation</i>			<i>Delprøvevariation</i>		<i>Underpartivariation</i> (variation mellem underpartier = variation indenfor parti) ($n \geq 2$ underpartier)
	(variation i laboratorium mellem parallelprøver ved forbehandling og analyse = variation indenfor delprøve) ($n=8$ analyser af en delprøve fra et underparti)			(variation mellem delprøver = variation indenfor underparti) ($n=8$ delprøver fra et underparti)	Antal underpartier og anonymiseret betegnelse	
Tripelsuperfosfat (TSP)	+			+	2 (A, B)	+
Råfosfat				+	1 (C)	
Enkelt superfosfat (SSP)				+	1 (D)	
NPK 5-7-25	+			+	4 (E, F, G, H)	+
NPK 12-4-14				+	2 (I, J)	+
NPK 8-11-20	+			+	1 (K)	
I alt					11	

Tabel 6.2

Tabel 6.3

$$\sigma_{\text{laboratorium}}^2 = s_{\text{laboratorium}}^2$$

$$\sigma_{\text{delprøve}}^2 = s_{\text{delprøver}}^2 - \frac{s_{\text{laboratorium}}^2}{n_{\text{parallelanalyser}}}$$

$$\sigma_{\text{underparti}}^2 = s_{\text{underpartier}}^2 - \frac{s_{\text{delprøver}}^2}{n_{\text{delprøver}}}, \text{ hvor}$$

$n_{\text{parallelanalyser}}$ og $n_{\text{delprøver}}$ er antallet af observationer, der ligger bag den tilhørende stikprøvevarians. Den relative betydning af de enkelte varianser for usikkerheden på analyseresultatet kan herefter beregnes i forhold til den samlede varians, σ^2 .

6.2 Resultater og diskussion

Størrelsen af stikprøvevariansen afhænger af koncentrationsniveauet for de enkelte elementer og derfor giver en direkte sammenligning mellem elementer ingen mening. I stedet beregnes det relative konfidensinterval, der giver mulighed for sammenligning med repeterbarhed og reproducerbarhed, men også mellem elementer. Isolering af de enkelte varianskomponenter giver mulighed for at beregne deres relative bidrag til den samlede varians.

6.2.1 Variation ved neddeling, forbehandling og analyse – Repeterbarhed

Resultaterne for de otte parallelprøver var normalfordelte for alle kombinationer af gødningsparti og analyseret element. For Cd, Cr, F, Hg, Mo, Ni, Se, V og Zn var variationen mellem de otte parallelle laboratorieprøver udtaget fra én gødningsprøve meget lav, med et gennemsnitligt relativt konfidensinterval mellem 1-6% (Tabel 6.2). For As og Cu var der for to ud af tre gødninger en væsentlig større variation som følge af neddelings- og analyseproceduren i laboratoriet. Dette giver sig udslag i et gennemsnitligt relativt konfidensinterval, der er væsentlig over 10% (ikke vist). Der var generelt ikke den store variation mellem de otte udtagne parallelprøver, men netop for As og Cu gav én prøve ud af de otte parallelprøver anledning til et væsentlig afvigende resultat i forhold til de resterende syv parallelprøver. En simpel test for afvigende resultater (Grubbs Outlier test) viste, at der i 3 ud af de 4 tilfælde var tale om et afvigende resultat (en outlier). Tilsvarende blev der for Co og Ni i TSP fundet et afvigende resultat.

Under normale omstændigheder vil en stor afvigelse mellem dobbeltbestemmelser medføre fornyet analyse af prøven. Medtages de seks omtalte outliers i beregningerne vil det svare til laboratorievariation før kvalitetskontrol af analysedata, og estimeret for et relativt konfidensinterval vil blive for bredt. Et reelt billede af laboratorievariation efter datakontrol opnås ved udladelse af de seks outliers. Herved reduceres de relative konfidensintervaller for As, Co, Cu og Ni, og det gennemsnitlige relative konfidensinterval bliver <8% for alle elementer (Tabel 6.2).

Laboratorievariationen dækker over en kombination af usikkerheden som følge af neddeling af prøven i laboratoriet og usikkerheden af de anvendte analysemetoder (destruktion, ekstraktion og apparatfejl ved selve målingen). Den benyttede fremgangsmåde til bestemmelse af et relativt konfidensinterval for laboratorievariationen er i princippet identisk med bestemmelsen af $r(i)/2$, og derfor forventes ingen større forskelle. Selvom både konfidensintervallet og $r(i)/2$ er behæftet med en ukendt usikkerhed, peger værdierne i Tabel 6.2 på, at det beregnede gennemsnitlige relative konfidensinterval er større end $r(i)/2$ for elementerne As, Co, Cr, Cu og Ni. Årsagen kan i alle tilfælde henføres til gødning af NPK-typen, specielt NPK5-7-25. Det bemærkes, at bestemmelse af Cu er klart vanskeligere end de øvrige metaller.

Tabel 6.2 Laboratorievariation. Relative konfidensintervaller for 13 elementer i 3 gødningsprøver ved ottefoldigt analyse ($n=8$ hvor andet ikke er anført). Stort bogstav i parentes er gødningens identifikation og middelkoncentrationen for de analyserede underpartier er angivet i Tabel 6.4. Relativt konfidensinterval (kvadratisk gennemsnit) er angivet til sammenligning med den interne repeterbarhed, $r(i)/2$, jf. Tabel 5.3.

Element	Gødningstype og betegnelse			Relativt konfidensinterval (gennemsnit)	Repeterbarhed $r(i)/2$
	TSP (A)	NPK 5-7-25 (G)	NPK 8-11-20 (K)		
As	1,2	11 *	5,6 *	6,9	3,4
Cd	1,0	1,6	1,4	1,4	1,6
Co	2,6 *	2,8	7,0	4,6	3,5
Cr	0,7	4,3	2,5	2,9	1,4
Cu	7,8 *	9,8	6,2 *	8,1	6,0
F	3,0	1,3	0,9	2,0	4,3
Hg	2,5	-	-		1,9
Mo	5,4	<	<		5,9
Ni	1,7 *	2,8	5,5	3,7	3,3
Pb	6,2	<	<		4,2
Se	2,8	-	-		5,1
V	0,9	1,1	1,5	1,2	1,8
Zn	5,6	1,0	1,5	3,4	4,0

* Relativt konfidensinterval beregnet uden outliers ($n=7$)

- Ikke analyseret

< Mindre end kvantifikationsgrænse ($=3 \times$ detektionsgrænse)

6.2.2 Variation mellem delprøver i et underparti – Reproducerbarhed

Variationen mellem delprøver udtaget fra et underparti kan bl.a. benyttes til at belyse reproducerbarheden. For 32 af de i alt 143 kombinationer af 11 underpartier og 13 elementer kan variationen ikke beregnes, da dels Hg og Se ikke er analyseret i alle underpartier, og dels, at analyseresultaterne for Co, Mo, Pb og Se i visse tilfælde ligger under kvantifikationsgrænsen,

dvs. mindre en 3 gange detektionsgrænsen. Blandt de resterende 111 kombinationer kunne analyseresultaterne for otte delprøver antages at være normalfordelte for 75% af kombinationerne. Manglende normalfordeling gør sig især gældende for Cu, samt for underparti E (NPK5-7-25), og til dels også for underpartierne F og H (også NPK5-7-25) samt underparti A (TSP). Manglende normalitet synes ikke at være knyttet til bestemte elementer, der f.eks. er relateret til enten P eller Fe, jf. kapitel 5. I den videre beskrivelse af delprøvevariationen indenfor underpartier ses der imidlertid bort fra manglende normalfordeling.

Der kan konstateres stor forskel på variationen for et givent element i de 11 forskellige underpartier, og brede relative konfidensintervaller er i nogen udstrækning sammenfaldende med manglende normalfordeling (Tabel 6.3). De i Tabel 6.3 beregnede relative konfidensintervaller er foretaget efter udelukkelse af outliers, jf. afsnit 6.1, idet målet her er at belyse variationen indenfor et underparti, der klart er af samme vare. Under normal prøvetagning med henblik på almindelig kontrol vil prøvetagningsvariationen, omfattende delprøvevariationen indenfor underparti, blive udjævnet ved dannelse af en fællesprøve på basis af flere delprøver.

For de fleste elementer (As, Cd, Co, Cr, F, Hg, Ni, V og Zn) var det gennemsnitlige relative konfidensinterval 13% eller mindre. Konfidensintervallet for Se er alene beregnet på baggrund af resultater fra to underpartier (TSP), hvoraf det ene (underparti B) viser en stor variation. For underparti B (TSP) fandtes også et stort relativt konfidensinterval for Mo og Pb. Udelades dette underparti fra beregningerne bliver det gennemsnitlige relative konfidensinterval også $<13\%$ for disse tre elementer.

For Cu, hvor variationen er undersøgt i alle 11 underpartier, fandtes for de tre underpartier E, F og G (NPK5-7-25) en meget stor variation (relativt konfidensinterval $>45\%$). Det er ikke umiddelbart klart, hvorfor netop Cu (og til dels også Zn) udviser så stor variation for disse underpartier af NPK5-7-25. Det gennemsnitlige relative konfidensinterval for Cu kan beregnes til 16% for de resterende otte underpartier. Dette peger på betydelig inhomogenitet og deraf følgende vanskeligheder ved udtagning af prøver til bestemmelse af Cu, specielt for visse gødningspartier.

Da variationen angives som relative konfidensintervaller er den gennemsnitlige koncentration af elementer i de otte delprøver fra de 11 underpartier givet i Tabel 6.4. Disse koncentrationeniveauer er også gældende for variationerne i Tabel 6.2.

De gennemsnitlige relative konfidensintervaller for delprøvevariationen indenfor et underparti (Tabel 6.3) er 2-5 gange større end variationen under repeterbarhedsbetingelser (Tabel 6.2). Enkelte gødninger bidrager væsentlig til det gennemsnitlige relative konfidensinterval beregnet for underpartier, men der er tale om bidrag fra forskellige gødninger afhængig af det analyserede element. Endvidere kan store bidrag ikke relateres til lave koncentrationer (Tabel 6.4).

$R(i)/2$ er bestemt under reproducerbarhedsbetingelser i laboratorium, dvs. analyserne er udført over flere dage af forskellige laboranter og ved brug af forskellige kemikalier og standardrækker etc. Derimod omfatter delprøvevariationen også prøvetagningsvariationen, dvs. reproducerbarheden ved selve prøvetagningen, men ikke reproducerbarheden i laboratorium, idet analyserne er udført samme dag, dvs. under samme betingelser. Inddragelsen af reproducerbarheden ved prøvetagning i variationen vil øge det relative 95% konfidensinterval ($R95KI$) i forhold til $R(i)/2$, mens ændring af betingelserne fra reproducerbarhed til repeterbarhed for analysen i laboratorium vil reducere $R95KI$ i forhold til $R(i)/2$. Således er de to størrelser i Tabel 6.3 ikke helt sammenlignelige, da de ikke dækker over samme variationer. Det kan konstateres, at $R95KI$ gennemgående er op til en halv gang større end $R(i)/2$, for As, Cu og Se dog 2-3 gange større. Dette betyder, at variationen ved udtagningen af delprøverne på gødningslager har bidraget væsentligt, og denne variation tilskrives hovedsageligt inhomogenitet indenfor underpartierne.

Det bemærkes, at den beregnede delprøvevariation er mindre end prøvetagningsvariationen, der også omfatter andre årsager til variation, herunder risikoen for, at et underparti er forurenet med gødning af en anden type, jf. afsnit 6.1, hvor enkelte delprøver er udeladt pga. afvigende indhold af makronæringsstoffer.

6.2.3 Variationen mellem underpartier

Mens de beregnede gennemsnitlige relative konfidensintervaller til sammenligning med henholdsvis reproducerbarheden og repeterbarheden er baseret på tilnærmelsesvis samme antal observationer, er dette ikke tilfældet for underpartivariationen (jf. Tabel 6.1). Desuden haves kun få observationer for hvert underparti, hvilket betyder, at konfidensintervallerne bliver meget brede.

Endvidere kan et gennemsnitligt relativt konfidensinterval for variationen mellem underpartier ikke sammenlignes med nogen kendt størrelse, som det var tilfældet med variationen i laboratorium og mellem delprøver. Resultaterne antyder imidlertid, at der kan være stor forskel mellem underpartier, især for Cu. Dette betyder, at et gødningsparti ikke kan repræsenteres ved prøvetagning og analyse af et enkelt underparti. Med henvisning til definitionen af et gødningsparti kan det forekomme, at de indgående råvarer udskiftes i den periode, hvor produktet markedsføres. Dette kan selvsagt påvirke gødningens indhold af miljøbelastende urenheder, der er knyttet til råvaren, specielt P-kilden.

Tabel 6.3 Delprøvevariation. Relative konfidensintervaller for 13 elementer i op til 8 delprøver udtaget fra 11 underpartier af gødninger. Underpartierne er angivet som gødningstype og identifikation for underparti. Stort bogstav i parentes er gødningens identifikation og middelmålingen er angivet i Tabel 6.4. Relativt konfidensinterval (kvadratisk gennemsnit) er angivet til sammenligning med den interne laboratoriereproducerbarhed, $R(i)/2$.

	TSP			Råfosfat			SSP			NPK							Relativt konfidensinterval (gennemsnit)	
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)	(L)	(M)	(N)	(O)	(P)	(Q)	
	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
n=	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
As	2,0	5,5	4,2	2,4	17*	5,1	16	17	19	20	3,3	12,6	5,7					
Cd	3,4	4,1	14*	2,7	6,7*	8,3*	0,8	1,4	3,1	3,9	2,5	5,9	5,9					
Co	18*	17*	-	-	10*	8,6	4,1	4,3	2,5	2,8	12	10,5	7,8					
Cr	1,6	8,0	6,4	1,8	7,3*	12	5,5	5,2	3,1*	3,9	1,3	6,1	4,0					
Cu	30*	4,8	12	5,8	76*	47*	55*	24*	14	5,4	12	34	11					
F	2,6	5,9	5,4	5,3	26*	8,4	1,0	11*	5,6	2,8	2,3	9,7	6,4					
Hg	2,0	16	9,6*	5,2	-	-	-	-	-	-	-	9,7	6,0					
Mo	5,2	26	16	3,0	-	-	-	-	-	-	-	15,6	9,9					
Ni	3,5*	2,0	14*	2,6	10*	8,8	3,9	3,5*	2,5	3,1	7,0	6,7	5,4					
Pb	4,4	26	20*	-	-	-	-	1,7	-	-	-	16,6	10					
Se	3,1	26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18,3	6,1					
V	4,1*	5,0	8,2	2,8	4,7*	8,9*	0,9	2,3*	3,1	1,8	2,4	4,7	4,7					
Zn	2,6*	3,5	11	3,2	20*	21*	12	2,2	10	2,3	3,7	10,7	8,4					

* Analyseresultaterne for de otte delprøver kan ikke antages at være normalfordelte.

Tabel 6.4 Gennemsnitlig koncentration for 13 elementer i delprøver udtaget fra 11 underpartier af gødninger. Enheden er mg/kg, for F dog g/kg. Stort bogstav i parentes er gødningens identifikation i denne undersøgelse.

	TSP			Råfosfat			SSP			NPK													
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)	
As	16	13	5,4	7,5	4,2	5,5	4,5	7,2	3,4	3,9	4,3												
Cd	19	24	13	17	5,5	4,6	5,5	4,2	3,0	3,3	12												
Co	0,8	0,8	<	<	15	15	15	16	8,0	8,8	2,2												
Cr	243	210	51	54	267	270	280	275	196	228	189												
Cu	54	34	17	19	17	15	15	45	11	9,9	8,0												
F	34	28	20	22	2,1	1,8	1,8	1,3	1,1	1,2	3,8												
Hg	0,032	0,028	0,087	0,048	-	-	-	-	-	-	-												
Mo	3,2	5,4	17	19	<	<	<	<	<	<	<												
Ni	38	38	31	35	300	310	312	326	166	175	56												
Pb	4,8	5,3	16	<	<	<	<	3,7	<	<	<												
Se	1,4	2,0	-	-	<	<	<	<	-	-	-												
V	196	181	75	99	79	72	80	64	82	97	153												
Zn	246	287	217	246	103	119	105	191	82	78	222												

- ikke analyseret

< mindre end kvantifikationsgrænse (= 3 × detektionsgrænse).

6.2.4 De enkelte varianser og deres indbyrdes bidrag

For to gødninger, NPK5-7-25 og triplesuperfosfat (TSP), blev stikprøvevariansen bestemt på tre niveauer: laboratorium, delprøve og underparti. Herved er det muligt at beregne de enkelte variansers relative bidrag til den samlede varians. I enkelte tilfælde (Co, Ni og Pb i TSP, samt Co og Cr i NPK5-7-25) blev estimeret for underpartivariansen negativt. I disse tilfælde er underpartivariansen sat til nul, og den relative fordeling er beregnet alene på basis af laboratorievariansen og delprøvevariansen.

Et relativt stort bidrag fra laboratorievariansen til den samlede varians kunne skyldes, at koncentrationen af det pågældende element er tæt på metodens detektionsgrænse. Dette er imidlertid ikke tilfældet for de relative store bidrag fra laboratorievariansen, der ses i Figur 6.1 for TSP (Ni og Zn) og NPK5-7-25 (As, Co, Cr og Ni), men bidraget fra laboratorievariansen giver ikke anledning til bekymring, idet analyser i kontroløjemed gennemføres som dobbeltbestemmelser, og resultater, der afviger væsentlig i forhold til den forventede repeterbarhed $r(i)/2$, medfører fornyet analyse.

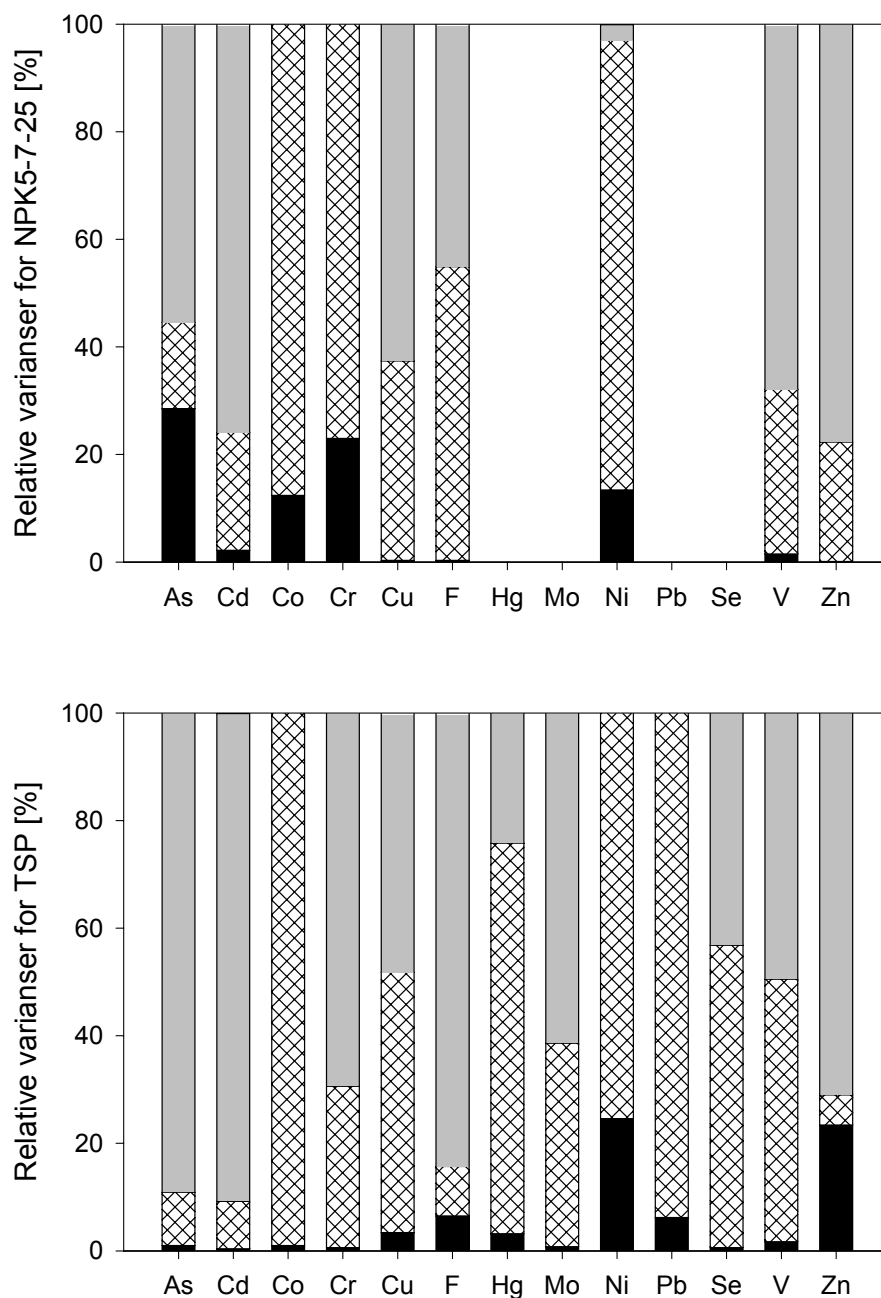
Med hensyn til den relative betydning af delprøvevariansen og underpartivariansen tegner der sig et billede af, at underpartivariansen betyder mest for As, Cd, F, V og Zn, specielt i TSP. Omvendt betyder delprøvevariansen mest for Co, Cr og Ni, især i den samgranulerede NPK5-7-25 gødning. Denne gruppering af elementerne genkendes fra kapitel 5, hvor den første gruppe er korreleret til P, mens den anden gruppe knytter sig til Fe. Lidt overraskende indtager Cu en mellemstilling, hvor bidraget fra underpartivariansen er af samme størrelse som delprøvevariansen.

Den relative betydning af varianserne for Hg, Mo, Pb og Se kunne pga. koncentrationer under detektionsgrænsen i NPK5-7-25 gødningen kun belyses i TSP gødningen. For Pb er bidraget fra delprøvevariansen størst, mens Mo og Se ligesom Cu indtager en mellemstilling. Koncentrationen af Hg var tæt på detektionsgrænsen og den relativ store betydning af delprøvevariansen skal tages med forbehold.

Resultaterne illustrerer, at prøvetagningsstrategien først og fremmest må afhænge af det/de urenheder, der ønskes undersøgt. Desuden har gødningstypen (procesgraden) og de indgående råvarekilder betydning. Her er kun undersøgt to gødningstyper, men det er klart, at betydningen af de enkelte variansbidrag bør inddrages ved fremtidige prøvetagninger. Endvidere synes et nærmere studium af varianserne og deres bidrag til den samlede varians påkrævet.

Relativ høje bidrag fra laboratorievariansen og delprøvevariansen må forventes i mekaniske blandingsgødninger, hvor afblanding kan ske ved omladning af varen. De her undersøgte gødninger er imidlertid en enkeltgødning (TSP) og en samgranuleret gødning (NPK5-7-25). I stedet må årsagen til delprøvevariationen formodentlig søges i produktionsprocessen, f.eks. i

forbindelse med tilsætning eller coating (jf. kapitel 3). Omvendt må underpartivariansen henføres til råvaren og variationer i denne, og typisk P-kilden (jf. kapitel 3).



Figur 6.1 Relativ betydning af de tre varianser: $\sigma^2_{laboratorium}$ (fyldt), $\sigma^2_{delprøve}$ (skraveret), $\sigma^2_{underparti}$ (grå) for to gødninger, NPK5-7-25 (øverst) og triplesuperfosfat (nederst).

Med henblik på bestemmelse af en gennemsnitlig koncentration i et underparti kan delprøvevariation imidlertid imødegås ved dannelse af en samleprøve på basis af flere delprøver. Ved tilsynskontrollen med gødninger består samleprøven af otte delprøver, der blandes og neddeles på prøvetagningsstedet. Antallet af delprøver må afstemmes efter den forventede varians.

Med henblik på f.eks. en risikovurdering kan der være behov for kendskab til den maksimale koncentration af en urenhed i et underparti. Her må der anlægges en anden prøvetagningsstrategi, og de enkelte delprøver må analyseres separat.

6.3 Konklusion

Usikkerheden ved neddeling, forbehandling og analyse i laboratoriet er helt generelt mindre end 5%, mens usikkerheden på middelkoncentrationen i et underparti gødning (f.eks. en bunke med gødning hos en forhandler) generelt er mindre end 13%. I forhold hertil øges usikkerheden på middelkoncentrationen i et parti gødning formentlig betydeligt, men det har ikke været muligt at estimere denne usikkerhed. Selvom det beregnede relative konfidensinterval for laboratorievariationen og delprøvevariationen for de enkelte elementer er større end den interne repeterbarhed henholdsvis den interne reproducerbarhed, viser resultaterne, at kvaliteten i analyserne er særdeles tilfredsstillende.

Resultaterne peger på, at der ved fremtidige prøvetagninger for miljøbelastende urenheder, der følger P-kilden (As, Cd, F, V, Zn og til dels Cu) bør fokuseres på udtagninger af prøver fra flere underpartier, mens der for urenheder, der skønnes at hidrøre fra produktionsprocessen (Co, Cr og Ni) bør udtages flere delprøver fra underpartiet. Prøvetagningsstrategien bør således tilpasses det/de elementer, der ønskes undersøgt.

7 Miljøbelastning og risikovurdering

Bent T. Christensen og Jens Petersen

Institut for Jordbrugsproduktion og Miljø, DJF

Vurdering af miljøbelastningen kan ske med forskellige tilgange. Den primære tilgang er en økotoxikologisk vurdering af, hvor meget jorden kan tåle af en given belastning uden konstaterbar påvirkning af dyre- og planteliv. På den ene side må dyrkningsjorden beskyttes mod tilførsel af miljøbelastende urenheder, men på den anden side må bidraget fra handelsgødning sammenlignes med bidragene fra andre kilder. Medfører risikovurderingen et behov for kontrol af urenheder i handelsgødning peges der afslutningsvis på hvilke gødningstyper, der med fordel kan fokuseres på ved en fremtidig kontrolindsats.

7.1 Økotoxikologisk vurdering

Den primære forskningsbaserede litteratur vedrørende planteoptagelse af miljøbelastende urenheder og urenhedernes effekt på plantevækst, jordflora og -fauna, mennesker og det omgivende miljø er ikke direkte inddraget i denne undersøgelse. Detaljerede og økotoxikologisk baserede gennemgange af en række miljøbelastende organiske forbindelser og uorganiske elementer med henblik på opstilling kriterier for jordkvalitet findes hos Scott-Fordsmand & Pedersen (1995), Jensen et al. (1997) samt Jensen & Sverdrup (2003). Det økotoxikologisk afledte kriterium for jordkvalitet for forurenede jord, der er fastlagt af Miljøstyrelsen (senest 2009), afspejler den største koncentration af et element i jordmiljøet, som ikke forventes at have nogen økologisk effekt (PNEC, Predicted No-Effect Concentration). Et for denne undersøgelse relevant uddrag af kriterier for jordkvalitet er medtaget i Tabel 7.1.

En risikovurdering af urenheder tilført med handelsgødning må dels baseres på generelle forhold, der vedrører de human- og økotoxikologiske aspekter af et givent element eller en given kemisk forbindelse, men også på forhold, der er knyttet til den lokalitet, som gødningen aktuelt anvendes på. På opdrag af den amerikanske gødningsindustri (The Fertilizer Institute, Washington DC) er der gennemført en relativt omfattende vurdering af sundhedsmæssige risici knyttet til anvendelse af handelsgødning (Anonym, 2000). Det blev i denne vurdering konkluderet, at anvendelse af handelsgødning ikke medfører en efterfølgende risiko for menneskers sundhed, idet det dog anføres at enkelte mikronæringsstofgødninger udviste et bekymrende højt indhold af As og Pb. Samspillet mellem sundhed og en række uorganiske elementer er behandlet i en mere grundlæggende fremstilling af Selinus et al. (2005).

Med hensyn til planteoptag, akkumulering i fødekæden og transportveje i økosystemet (f.eks. transport ved nedvaskning, partikelbåren transport, og fordampning) vil miljøbelastningen af en given urenhed på en given lokalitet være påvirket af geologiske, topografiske og klimatiske

Tablet 7.1 Jordkvalitetskriterier for forurenede jord og koncentrationer i jord, grænseværdier for urenheder i gødning, samt koncentrationer af urenheder fundet i denne undersøgelse, jf. kapitel 5. Koncentrationerne er angivet i mg/kg tørstof, medmindre andet er anført.

	As	Cd	Cd ¹⁾	Cr (total)	Cu	F	Hg	Mo	Ni	Pb	U	Zn
<i>Jordkvalitetskriterier (Scott-Fordsmand & Pedersen, 1995)</i>												
	2,0	0,3		50	30		0,1		10	50		100
<i>Jordkvalitetskriterier (Miljøstyrelsen, 2009)</i>												
	20	0,5		Cr ^{VI} 20 Cr ⁺³⁺⁶ : 500	500	20	1	5	30	40		500
<i>Jordkoncentrationer, middel (5%-95% fraktil) (Larsen et al., 1996; Jensen et al., 1996)</i>												
	3,3 (1-8)	0,16 (0,04-0,5)		10 (3-30)	7 (0,8-16)		0,04 (0,001-0,12)		5 (0,9-15)	11 (5-19)	3 ⁵⁾	27 (6-60)
<i>Slambekendtgørelsens (2006) grænseværdier</i>												
	25 ²⁾	0,8	100	100	1.000		0,8 (200 ¹⁾)		30 (2.500 ¹⁾)	120 (10.000 ¹⁾)		4.000
<i>Miljøministeriets fosforrelaterede grænseværdi (Anonym, 1989)</i>												
			110									
<i>Forslag til grænseværdier i EU-regi</i>												
	60	3	140	2	-		2		120	150		
		<2,2%P	>2,3%P	(mg Cr ⁺⁶ /kg)								
<i>Medianværdier for gødninger i denne undersøgelse</i>												
P	15	26	153	237	38	32.000	0,03	4,0	43 ³⁾	3,3	169	375
NPK	3,6	3,5	94	96	11	4.800	0,04	1,5	86 ⁴⁾	2,7	25	91
NP	7,0	8,4	50	9,3	9,2	7.100			12	6,5	4,3	616
PK	2,9	3,4	73	22	12	12.000	0,05	2,9	12	1,4	39	87
S				2,4		0			4,6	3,9		
K				2,2		100				4,4		
<i>Mikronæringsstoffer</i>												

1) mg/kg P

2) Private haver

3) alias ca. 260 mg/kg P

4) alias ca. 1900 mg/kg P

5) Jensen et al. (2001)

forhold (f.eks. jordtype, nedbør, afstrømning, atmosfærisk deposition), samt af driftstiltag (f.eks. afgrødevalg, kalkning), herunder brug af supplerende gødningskilder (f.eks. husdyrgødning, industri- og spildevandsslam). Dette bidrager til den betydelige variation, der findes i jordens total-indhold af diverse elementer (Tabel 7.1). Det bør i denne sammenhæng erindres, at en analyse for jordens totale indholdet af et givent element ikke giver indsigt i elementets biologiske tilgængelighed (og eventuelle skadevirkning) på en given lokalitet og heller ikke vil afspejle det forhold, at tilgængeligheden af en tilført mængde kan være forskellig fra den pulje af elementet, der er i jorden i forvejen (f.eks. Cr, hvor Cr(VI) har en langt større miljøbelastende virkning end andre oxidationstrin).

For visse elementer svarer koncentrationen i dyrkningsjorden til grænseværdien for jordkvalitetskriterier for forurennet jord. Således er de højeste koncentrationer i jord af Cd lig med grænseværdien, mens de højeste koncentrationer i jord af As, Ni og Pb er det halve af jordkvalitetskriterierne. Dette peger på, at disse elementer må ofres opmærksomhed. Endvidere bemærkes det for As og Hg, at Miljøstyrelsens nugældende jordkvalitetskriterie er 10 gange højere end vurderingen foretaget af Scott-Fordsmand & Pedersen (1995). Anvendes jordkvalitetskriterierne foreslået af Scott-Fordsmand & Pedersen (1995) bliver Hg også omfattet af de elementer, der skal ofres opmærksomhed.

7.2 Dyrkningsjorden som ressource

Udover hensynet til ovenstående mere umiddelbare økotoxikologiske og sundhedsmæssige aspekter for produktionsdyr og mennesker, bør tilførsel af uønskede elementer til dyrkningsjorden også vurderes ud fra et mere bredt hensyn til den langsigtede beskyttelse af dyrkningslaget, idet jordbunden reelt kan betragtes som en ikke-fornybar ressource. Med dette udgangspunkt har EU Kommissionen fremsat forslag til rammedirektiv om beskyttelse af jordressourcen (Kommissionen for de Europæiske Fællesskaber, 2006). I dette forslag er udgangspunktet, at udviklingen i jordressourcens tilstand har stor betydning for beskyttelsen af overfladevand, grundvand, naturtilstand og biodiversitet, samt for fødevarer sikkerhed og sundhed.

I relation hertil kan jordens frugtbarhed defineres som jordens evne til vedvarende at understøtte en jordbrugsmæssig planteproduktion, der er forsvarlig med hensyn til omfang, kvalitet, rentabilitet og påvirkning af det omgivende miljø (Christensen, 2000), hvor en ændring i jordens frugtbarhed kan betragtes som enten reversibel eller irreversibel. Tilførsel af de miljøbelastende elementer, som er genstand for analyse i dette projekt, må klart betragtes som en irreversibel ændring, idet elementerne altovervejende bindes i dyrkningslaget og ikke kan fjernes igen

Beskyttelse af jordressourcen mod u hensigtsmæssig akkumulering af miljøbelastende urenheder kommer til udtryk i grænseværdier for indholdet i de 'produkter' dyrkningsjorden tilføres (Tabel 7.1). Slambekendtgørelses (2006) grænseværdier fungerer i kombination med mæng-

de- og tidsmæssige restriktioner som en beskyttelse. Tilsvarende fungerer den danske fosforrelaterede grænseværdi for Cd som en beskyttelse ved anvendelse af handelsgødning (Anonym, 1989). Også de i EU-regi foreslåede grænseværdier må tages som udtryk for beskyttelse af jordressourcen mod u hensigtsmæssig akkumulering af urenheder i dyrkningsjorden.

Beskyttelsen af jordressourcen må sammenholdes med tidshorizonten for tilbageholdelse af et givent miljøbelastende element i dyrkningslaget og inddrages i vurderingen af miljøbelastningen, idet produktionsmæssige og miljømæssige betingelser for anvendelsen af et dyrket areal kan ændres fundamentalt over en relativt kort årrække. Således har vedligeholdelse af jordens reaktionstal stor betydning for bindingen af en række elementer, hvorfor en ændring i kalkningspraksis eller et fuldstændigt ophør af kalkning kan få afgørende betydning for elementernes plantetilgængelighed og mobilitet (se f.eks. Sanders et al., 1986). Tilsvarende fundamentale ændringer i jordmiljø kan ske ved ændrede afvandingsforhold og hvis landbrugsmæssigt udnyttede arealer overgår til anden anvendelse, f.eks. skovrejsning eller vådområde, eller får status af naturareal.

7.3 Sammenligning med tilførsel fra andre kilder

Med udgangspunkt i en bredere forståelse af risikoen ved en given miljøbelastning, jf. afsnit 7.2, vil det være relevant at betragte tilførslen af urenheder med handelsgødning i forhold til det samlede bidrag fra andre kilder, samt dyrkningslagets aktuelle indhold af disse elementer og forbindelser.

Tabel 7.2 viser en sammenstilling af resultater fra analyser af husdyrgødning rapporteret i litteraturen. En 'gennemsnitlig' værdi er skønnet under hensyntagen til antallet af bagvedliggende analyser, geografisk oprindelse, samt referencens alder. Med udgangspunkt i denne værdi for indholdet af elementer i husdyrgødning, og under antagelse om tilførsel af 1500 kg tørstof/ha, svarende til 30 tons gylle med 5% tørstof, kan tilførslen af de enkelte elementer beregnes (Tabel 7.3). På tilsvarende vis er tilførslen af de enkelte elementer beregnet med udgangspunkt i middelværdier for P-gødninger og tilførsel af 20 kg P/ha. Det skal understreges, at disse forudsætninger er grove gennemsnitsbetragtninger alene med henblik på at fremkomme med størrelsesorden på tilførsel af miljøbelastende urenheder.

Det fremgår af denne sammenligning (Tabel 7.3), at anvendelse af husdyrgødning vil dominere tilførslen af Cu, Ni, Pb, Se og Zn. Dette er i overensstemmelse med tidligere undersøgelser (Bak et al., 1997 (også vist i Tabel 7.3); Gräber et al., 2005; Christensen et al., 2006). For Cu og Zn tilført med svinegylle fandtes specielt en stigning i den lettere tilgængelige fraktion (Hansen et al., 2005). Sammenligningen indikerer også at anvendelse af husdyrgødning kan udgøre det største bidrag med hensyn til As, Hg og Mo. Omvendt vil anvendelse af ovennævnte handelsgødning dominere tilførslen af Cd, Cr og V.

Tabel 7.2 Indhold af udvalgte elementer (mg/kg tørstof) i forskellige typer af husdyrgødning. De anførte værdier er enten simpelt gennemsnit eller median værdier for et varierende antal prøver i de forskellige referencer. Endvidere er angivet de værdier, der er benyttet til videre beregning i Tabel 7.3.

Gødningstype	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	V	Zn	Ref.
Kvæggødning	1,3	0,2	2,5	4,6	139	0,02	2,5	8	2,2	3,0	6,8	191	1
Fjerkrægødning	20,6	0,3	0,4	3,7	450		0,9	5		5,5		399	2
Kvæggødning	0,3	0,3	2,1	6,6	51		3,5	6	4,1	0,6	2,9	164	3
Svinegødning	0,8	0,5	4,0	6,9	282		5,3	13	1,9	3,4	4,2	1156	
Fjerkrægødning	0,1	0,4	1,7	10,7	66		3,3	9	5,4	1,4	7,8	314	
Svinegylle		0,3			640	0,3		9				770	4
Kvæggylle		0,2			100	0,4		9				280	
Kvæggylle		0,6	1,8	3,0				8	4,2				5
Svinegylle		0,7	1,4	12,2				15	3,4				
Fjerkrægødning		0,8	0,7	5,5				13	2,2				
Minkgødning		0,4	1,2	2,3				3	4,6				
Kvæggylle	1,4	0,3		5,6	62			5	5,9			209	6
Svinegylle	1,7	0,3		2,8	351			10	2,5			575	
Fjerkrægødning	9,0	0,4		17,2	97			5	3,6			378	
Svinegylle	0,5	0,1		16,5	710		5,2	25	6,8	15,0		6	7
Anvendt i Tabel 7.3	4	0,5	2	7	275	0,3	3	9	4	4,5	5	400	

1) Nordøstlige USA (McBride & Spiers, 2001)

2) Alabama USA (Kpoblekoua et al., 2002)

3) Østrig (Sager, 2007)

4) Danmark (Møller et al., 2007)

5) Danmark (Kofoed & Kjellerup, 1984)

6) England og Wales (Nicholson et al., 1999)

7) Danmark (Boutrup et al., 1998)

Tabel 7.3 Beregnet tilførsel af urenheder med husdyrgødning og handelsgødning. Desuden værdier fra national opgørelse fra første halvdel af 1990'erne (Bak et al., 1997).

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	V	Zn	Ref.
<i>Beregnet tilførsel [g/ha/år]</i>													
Husdyrgødning	6	0,75	3	11	405	0,45	5	14	6	7	8	600	1
Handelsgødning													
20 kg P/ha i TSP	1,7	2,9	0,1	26	4,2	0,003	0,4	4,8	0,4	0,2	22	42	2
100 kg N/ha i NPK	1,8	1,8	2	48	5,5	0,02	0,8	43	1,4	0,04	27	46	
<i>National opgørelse, tilførsel [g/ha/år]</i>													
Atmosferisk afsætning	1,8	0,62		3,2	15	0,65		3,2	26			85	3
Handelsgødning	1,3	0,25		3,3	67	<0,01		0,61	0,26			4,3	
Kalk		0,6		<1	3	<0,01		4,0	<3			13,0	
Svinegylle		0,56		11,6	609			15,6	3,7			871	
Slam	5,0	0,54		67	670	0,53		20	80			2680	
Slid på overfladen				5-26				2					
<i>National opgørelse, indhold i dyrkningslaget [g/ha]</i>													
	18.900	860		54.500	35.100	200		28.400	54.900			136.000	3

1) Beregnet på basis af Tabel 7.2 under antagelse om tilførsel af 1.500 kg husdyrgødningstørstof/ha

2) Beregnet på basis af middelværdier for P-gødning (Figur 5.2 og Tabel 7.1) og tilførsel af 20 kg P/ha TSP (18%P) henholdsvis 100 kg N/ha i NPK (20%N)

3) Bak et al. (1997)

En opgørelse på nationalt plan af forskellige kilders bidrag til jordens indhold af udvalgte uorganiske elementer er vist i Tabel 7.3. Sammenholdes ovennævnte tilførsler med det totale indhold i dyrkningslaget ses det ved en gennemsnitsbetragtning, at de årlige tilførsler med handelsgødning er beskedne.

Det gælder dog ikke tilførslen af F med ovennævnte handelsgødning. Jordkvalitetskriteriet for F (uorganisk flourid) er ansat til 20 mg F/kg jord (Miljøstyrelsen, 2009), svarende til 50 kg F/ha, mens det totale indhold af F anslås til 150 – 350 mg F/ kg jord (McLaughlin et al., 1996; Cronin et al., 2000; Selinus et al., 2005) svarende til 500 – 1000 kg F/ha. Med udgangspunkt i en vedvarende årlig tilførsel af 20 kg P/ha i P-gødning (med 32 g F/kg gødning, se Tabel 7.1) vil jorden blive tilført ca. 3,6 kg F/ha. Denne ikke helt uvæsentlige problemstilling synes ikke at være behandlet i litteraturen i forbindelse med miljøbelastende urenheder i handelsgødninger.

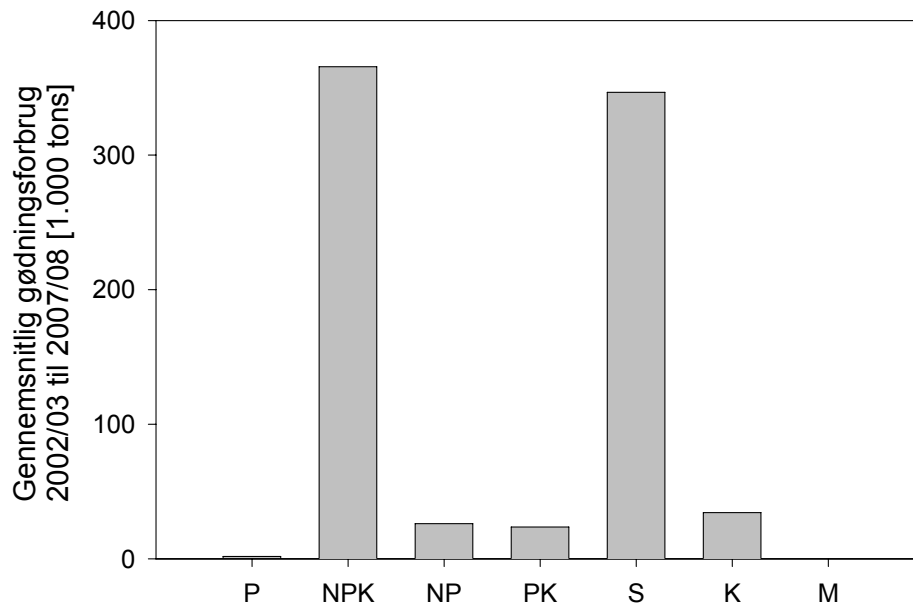
7.4 Forbrug af handelsgødning

I afsnit 7.1-7.3 er skitseret størrelsesordener for tilførsel af miljøbelastende urenheder i handelsgødning, og der er ikke taget hensyn til variationer i hverken gødningernes indhold eller den dyrkede jord. Selvom en gennemsnitsbetragtning antyder, at den årlige tilførsel er beskedne i forhold til jordens indhold, så kan en vedvarende tilførsel af gødninger med stort indhold af urenheder til arealer med høj sårbarhed medføre en uacceptabel miljøbelastning ved ophobning af urenheder. En nærmere analyse ligger udenfor rammerne af dette projekt.

På grundlag af de målte koncentrationer af urenheder og forbruget af handelsgødning (Figur 7.1) er der alene foretaget en indledende vurdering af, hvilke gødningstyper der bør fokuseres på ved en eventuel fremtidig kontrolindsats.

Den store andel af gødninger af NPK-typen og denne gødningstypes indhold af miljøbelastende urenheder peger på, at en eventuel fremtidig kontrolindsats bør koncentrere sig om denne gødningstype. Der bør imidlertid også fokuseres på gødninger af NP- og PK-typerne, da der blandt disse typer forekommer gødninger med meget høje koncentrationer. Selvom koncentrationen er højest i gødninger af P-typen giver de lave nationale forbrug ikke grundlag for en særlig intensiv kontrolindsats.

På trods af en stort forbrug af gødninger af S-type, kan disse, samt gødninger af K-typen, nedprioriteres i en fremtidig kontrolindsats. Forbruget af gødninger af M-typen er beskedent sammenlignet med de øvrige gødningstyper, men kan i enkelte tilfælde have høje koncentrationer af miljøfremmede urenheder, og gødningstypen kan ikke helt udelades af en fremtidig kontrolindsats.



Figur 7.1 Forbruget af handelsgødninger i Danmark, gennemsnit af seks sæsoner 2002/03 - 2007/08 (Plantedirektoratets gødningsstatistik, 2009). Herudover forbruges 123.000 tons N-gødninger uden andre makronæringsstoffer.

7.5 Konklusion

En vurdering af risikoen knyttet til miljøbelastningen hidrørende fra urenheder udbragt med handelsgødning bør ikke alene baseres på urenhedernes erkendte øko- og humantoksikologiske egenskaber og deres skæbne i agroøkosystemet (binding, tab, plantetilgængelighed), men bør også inddrage den anvendelse af en given lokalitet, der allerede finder sted eller kan forventes at finde sted på længere sigt. Det er derfor væsentligt at anlægge en bredere og mere fremadrettet opfattelse af lokalitetens sårbarhed, herunder at jorden kan betragtes som en ikke-fornybar ressource.

Virkingen af tilførte urenheder på jordens frugtbarhed eller kvalitet må betragtes som stort set irreversibel. Enhver risikovurdering af miljøbelastningen knyttet til anvendelse af handelsgødning vil derfor skulle medtage overvejelser baseret på forsigtighedsprincipper. Derfor vil en risikovurdering uvægerligt indeholde et væsentligt islæt af politisk stillingtagen.

Såfremt vurderingen af miljøbelastningen hidrørende fra brug af handelsgødning skal omsættes i regelsæt indeholdende grænseværdier for specifikke urenheder bør det ske som fælles regelsæt for EU området. Med henvisning til indledningen i kapitel 4 vil en national regulering alene få effekt for en mindre del af den gødning, der markedsføres i Danmark.

7.6 Referencer

- Anonym (1989) Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 223 af 5. april 1989 om indhold af cadmium i fosforholdig gødning.
- Anonym (2000) Health Risk Evaluation of Select Metals in Inorganic Fertilizers Post Application – Prepared for The Fertilizer Institute (TFI) January 16, 2000. The Wienberg Group Inc., 1220 Nineteenth Street, NW, Suite 300, Washington DC (draft version, 56 pp. + bilag).
- Bak, J., Jensen, J., Larsen, M.M., Pritzl, G. & Scott-Fordsmand, J.J. (1997) A heavy metal monitoring-programme in Denmark. *The Science of the Total Environment* 207, 179-186.
- Boutrup, S., Erichsen, P.C., Wiggers, L. & Jensen, C.A. (1998) Miljøfremmede stoffer i Århus Amt –fase 2 og 3, 1997-1998. Teknisk Rapport, Århus Amt, Natur- og Miljøkontoret, Højbjerg (ISBN 87-7906-024-2), 98 pp. + bilag.
- Christensen, B.T. (2000) Hvad forstås ved begrebet jordens frugtbarhed. *Tidsskrift for Landøkonomi* 187, 276-279.
- Christensen, B.T., Jørgensen, V., Larsen, T., Poulsen, H.D., Strandberg, T. & Sørensen, P. (2006) Selenanvendelse i dansk landbrug. Danmarks JordbrugsForskning, DJF-rapport Markbrug, nr. 125, 62 pp.
- Cronin, S.J., Manoharan, V., Hedley, M.J. & Loganathan, P. (2000) Flouride : A review of its fate, bioavailability, and risks of flourosis in grazed-pasture systems in New Zealand. *New Zealand Journal of Agricultural Research* 43, 295-321.
- Gräber, I., Hansen, J.F., Olesen, S.E., Petersen, J., Østergaard, H.S. & Krogh L. (2005) Accumulation of copper and zinc in Danish agricultural soils in intensive pig production areas. *Danish Journal of Geography* 105, 15-22.
- Hansen, J.F., Olesen, S.E., Gräber, I., Petersen, J., Østergaard, H.S. & Poulsen, H.D. (2005) Anvendelse af kobber og zink i svineproduktion og akkumulering i jorden. Danmarks JordbrugsForskning, Grøn Viden Markbrug nr. 315, 6 pp.
- Jensen, J. & Sverdrup, L.E. (2003) Polycyclic aromatic hydrocarbon ecotoxicity data for developing soil quality criteria. *Review of Environmental Contaminant Toxicology* 179, 73-97.
- Jensen, J., Kristensen, H.L. & Scott-Fordsmand, J.J. (1997) Soil Quality Criteria for Selected Compounds. Working Report No. 83. Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen (ISBN 87-7810-893-4), 134 pp.
- Jensen, J., Bak, J. & Larsen, M.M. (1996) Tungmetaller i danske jorder. TEMA-rapport 1996/4 fra DMU, Danmarks Miljøundersøgelser, Miljø- og Energiministeriet. 37 pp.
- Jensen, P.H., Hansen, J.S. & Ulbak, K. (2001) Kræftisiko efter indtag af uran. *Ugeskrift for Læger* 163, (10) 1411.
- Kofoed, A.D. & Kjellerup, V. (1984) Tungmetalindhold i husdyrgødning. *Tidsskrift for Plan-teavl* 88, 349-352.

- Kommissionen for de Europæiske Fællesskaber (2006) Forslag til Europa-parlamentets og Rådets direktiv om rammebestemmelser om beskyttelse af jordbunden og om ændring af Direktiv 2004/35/EF. Bruxelles (KOM(2006) 232 endelig).
- Kpomblekoua, K., Ankumah, R.O. & Ajwa, H.A. (2002) Trace and nontrace element contents of broiler litter. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 33, 1799-1811.
- Larsen, M.M., Bak, J. & Scott-Fordsmand, J.J. (1996) Monitoring af tungmetaller i danske dyrknings- og naturjorder. Prøvetagning i 1992/1993. Fagligrapport fra DMU nr. 157, Danmarks Miljøundersøgelser. 78 pp.
- Loganathan, P., Liu, Q., Hedley, M.J. & Gray, C.W. (2007) Chemical fractionation of fluorine in soils with a long-term phosphate fertilizer history. *Australian Journal of Soil Research* 45, 390-396.
- McBride, M.B. & Spiers, G. (2001) Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 32, 139-156.
- McLaughlin, M.J., Tiller, K.G., Naidu, R. & Stevens, D.P. (1996) Review: the behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers. *Australian Journal of Soil Research* 34, 1-54.
- Miljøstyrelsen (2009) Liste over kvalitetskriterier i relation til forurennet jord og kvalitetskriterier for drikkevand. Miljøstyrelsen, oktober 2009, <http://www.mst.dk/Kemikalier/Klassificering+og+risikovurdering/Graensevaerdier/02350600.htm>
- Møller, H.B., Jensen, H.S., Tobiasen, L. & Hansen, M.N. (2007) Heavy metals and phosphorus content of fractions from manure treatment and incineration. *Environmental Technology* 28, 1403-1418.
- Nicholson, F.A., Chambers, B.J., Williams, J.R. & Unwin, R.J. (1999) Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales. *Bioresource Technology* 70, 23-31.
- Plantedirektoratet (2009) Danmarks forbrug af handelsgødninger 2007/08. 11 p.
- Sager, M. (2007) Trace and nutrient elements in manure, dung and compost samples in Austria. *Soil Biology and Biochemistry* 39, 1383-1390.
- Sanders, J.R., Adams, T.M. & Christensen, B.T. (1986) Extractability and bioavailability of zinc, nickel, cadmium and copper in three Danish soils sampled 5 years after application of sewage sludge. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 37, 1155-1164.
- Scott-Fordsmand, J.J. & Pedersen, M.B. (1995) Soil Quality Criteria for Selected Inorganic compounds. Working Report No. 48. Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen (ISBN 87-7810-415-7), 200 pp.
- Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J.A., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U. & Smedley, P. (2005) *Essentials of Medical Geology – Impacts of the Natural Environment on Public Health*. Elsevier Academic Press, London, 812 pp.
- Slambekendtgørelsen (2006) Miljøministeriets bekendtgørelse 1650 af 13.december 2006 om anvendelse af affaldsprodukter til jordbrugsformål.

RESUME

Denne rapport belyser forekomsten af miljøbelastende urenheder i handelsgødninger dels på baggrund af et litteraturstudie, og dels ved analyser af gødninger markedsført i Danmark. I alt blev der analyseret 145 gødningsprøver udtaget af Plantedirektoratet i forbindelse med det lovpligtige gødningstilsyn. Tillige beskrives nationale reguleringer og grænseværdier i andre lande.

Indholdet af urenheder i handelsgødninger varierede meget, også inden for samme gødningstype. Derfor kan gødninger med potentielt indhold af urenheder ikke udpeges på alene grundlag af gødningstypen. Variationen var overvejende proportional med gødningernes indhold af fosfor. Der var ikke knyttet væsentlige indhold af urenheder til gødningskomponenterne kvælstof, kalium og svovl. For et betydeligt antal af de analyserede fosforholdige gødninger blev den fosforrelaterede grænseværdi for cadmium overskredet.

Læs om forskningen, uddannelserne og andre aktiviteter på Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet, Aarhus Universitet på www.agrsci.au.dk, hvorfra du også kan downloade fakultetets publikationer og abonnere på det ugentlige nyhedsbrev