

Förändring över tid i koncentration av metaller i naturlig jord på Sørlandet i Norge

Anette Dahl

Master i lærerutdanning med realfag

Oppgaven levert: August 2009

Hovedveileder: Trond Peder Flaten, CHEM

Biveileder(e): Torunn Berg, CHEM

Eiliv Steinnes, CHEM

Förord

Arbetet med denna undersökning har varit otroligt inspirerande och lärorikt och det är många som förtjänar ett tack vid avslutningen av en masteruppsats och ett studium. Först av allt vill jag rikta ett stort tack till mina vägledare som har gett stöd i processen bakom detta arbete, - försteamanuensis Trond Peder Flaten, professor Eiliv Steinnes och professor Torunn Berg. Tack också till Toni Mikkola och Marit Nordløkken som har gett gott stöd vid användning av kartkonstruktions- och statistikprogram.

Sist, men absolut inte minst, vill jag rikta ett stort och varmt tack till mina vänner och min härliga och omtänksamma familj, - Lars, Timothy, Anthony och Leah. Vi har rest tillsammans på en knagglig väg under de sista åren och det har inte varit lätt alla gånger, men i slutänden har allt ändå ordnat sig till det bästa. Framförallt vill jag tacka Anthony för den fasta tro och beslutsamhet han har visat, både på mig i detta arbete och på sin egen väg tillbaka till ett normalt liv efter olyckan han råkade ut för. Utan er alla hade jag inte stått där jag står idag.

TUSEN TACK!

Trondheim, augusti 2009

Anette Dahl

Abstract

Natural surface soils in southernmost Norway were assayed during the summer 2008 for their concentrations of the metals lead, cadmium, copper and zinc. Except for copper, which is dominated by local point sources, these metals have all been associated with long range transport of atmospheric pollutants from other countries in Europe in a number of different scientific investigations.

Samples were collected from 50 different sampling sites that had also been investigated in earlier surveys, 1981-83 and 1995. The samples were taken from the humus layer at a depth of 2-5 cm. After digestion the samples were analyzed by ICP-MS and samples from the earlier investigations were reanalyzed to avoid possible methodical problems. This work presents the results from this investigation and also compares them with the results from the two earlier investigations. This gives a picture of the metal concentration in natural soil in southernmost Norway over time.

All four metals showed a clear decrease in concentration during the 25-year period. Lead had the largest decrease, followed by cadmium where the metals had decreased by more than half of the earlier concentration, 52,5 % and 51,7 % respectively. Zinc came next, with a decrease by 47,5 %, followed by copper with 42,3 %. The observed decrease in concentrations coincides with the general reduction trends of anthropogenic emissions in Europe during the last decades, which indicates that the main source of the measured metal concentrations is long-range transport of air pollutants from other parts of Europe.

The leaching rates of metals in natural soils can be affected by different mechanisms. The metals in this investigation differ in their chemical bonding-strength to humus, their essentiality for plants and their tendencies to accumulate in mycorrhiza. Together, these mechanisms can have a more restraining effect on some metals before others, which can influence the relative changes in concentration. Consequently lead, which despite its strong bonding to humus has an almost completely lack of the other restraining mechanisms, has the largest decrease in concentration while copper, which has the most restraining mechanisms, has the smallest decrease in concentration. The results also show the importance of long-term environmental investigations to identify measurable trends.

Sammandrag

Ytskiktet i naturlig jord på Sørlandet i Norge undersöktes sommaren 2008 med avseende på koncentrationer av metallerna bly, kadmium, koppar och zink. Förutom koppar, som domineras av lokala källor, har dessa metaller i många olika vetenskapliga undersökningar associerats till atmosfärisk långtransport av föroreningar från andra länder i Europa.

Det samlades in prover från 50 olika lokaliteter, vilka även undersökts vid två tidigare tillfällen, 1981-83 och 1995. Proverna togs från humusskiktet på ett djup av 2-5 cm. Efter uppslutning analyserades de med hjälp av HR-ICP-MS och prover från de tidigare undersökningarna reanalyserades för att minska eventuella metodiska problem. Detta arbete presenterar resultaten från undersökningen och ger också en jämförelse med resultaten från de två tidigare undersökningarna för att ge en bild av metallkoncentrationen i naturlig jord på Sørlandet över tid.

Samtliga fyra metaller visade en klar nedgång i koncentration under den aktuella 25-årsperioden. Bly hade minskat mest, tätt följt av kadmium där koncentrationen av båda metallerna hade minskat med över hälften, 52,5 % respektive 51,7 %. Därefter kom zink, med en minskning på 47,5 %, följt av koppar på 42,3 %. Den observerade nedgången av koncentrationerna sammanfaller med den generella neråtgående trenden för antropogena utsläpp i Europa under de senaste decennierna, vilket tyder på att huvudkällan till de uppmätta metallkoncentrationerna är långtransport av luftföroreningar från andra delar av Europa.

Hastigheten på urlakning av metaller i naturlig jord kan påverkas av olika mekanismer. De undersökta metallerna har bland annat olika kemisk bindningsstyrka i förhållande till humus, vissa av dem är essentiella för växter och ingår i en aktiv cirkulation och metallerna ackumuleras också i olika grad i mykorrhiza. Tillsammans kan dessa mekanismer verka mer återhållande för vissa metaller än för andra, vilket påverkar de relativa förändringarna i koncentration. Följaktligen har bly, som trots en stark bindning till humus nästan helt saknar de övriga återhållande mekanismerna, den största nedgången i koncentration medan koppar, med flest återhållande mekanismer, har den lägsta nedgången. Av undersökningen framgår också hur viktigt det är att förändringar av föroreningsnivåer i miljön undersöks över längre tid för att en mätbar trend ska kunna urskiljas.

Innehållsförteckning

1 INLEDNING	1
1.1 Bakgrund	1
1.2 Målsättning	1
2 TEORI	3
2.1 Metaller	3
2.1.1 Källor till metaller i atmosfären	4
2.1.2 Atmosfärisk långtransport av metaller	6
2.1.3 Processer för avsättning/deposition	8
2.2 Jord och metaller	10
2.2.1 Jord	10
2.2.2 Humusämnen	11
2.2.3 Bindningsmekanismer	12
2.2.4 Urlakning	13
2.2.5 Biotillgänglighet	14
2.2.6 ”Vaskulär pump”	15
2.3 ICP-MS - Induktivt kopplad plasma-masspektrometri	15
2.3.1 Generellt	15
2.3.2 Om metoden	16
2.3.3 Användningsområde	17
3 METOD	18
3.1 Studerat område	18
3.2 Prover	19
3.2.1 Insamling och preparering	19
3.2.2 Uppslutning	20
3.3 Kemisk analys	20
3.3.1 Analyserat material	20
3.3.2 Analys med HR-ICP-MS	21
3.4 Statistiska analyser	21
3.4.1 Standardavvikelse	21
3.4.2 Signifikanstest	21
3.5 Val av representativ isotop för kadmium	21
4 METODVÄRDERING	23
4.1 Fältarbete	23
4.2 Behandling och analys av prover	24
4.2.1 Uppslutning	24
4.2.2 Reanalys av äldre material	24
4.2.3 Reproducerbarhet	25
4.2.4 Referensmaterial	26
5 RESULTAT	28
6 DISKUSSION	30
7 KONKLUSION	36
Litteraturlista	37
Bilagor – index	44

1 INLEDNING

1.1 Bakgrund

Analys av koncentrationsförändringar över tid är viktigt för att koppla samman vetenskap och politiska processer. Tidstrenden är ett mätvärde som kan ligga till grund för värderingar när det gäller utveckling av strategier för att förbättra tillståndet i miljön. Ett sådant värde är relevant för såväl nya miljöprojekt som evaluering av tidigare projekt.

Studier av metalldeposition via atmosfären har visat att de sydligaste delarna av Norge exponeras för betydligt högre deposition av olika tungmetaller än de flesta andra delar av landet. Detta har sin bakgrund i att föroreningarna följer vanliga vindriktningar och nederbördsmonster och eftersom luftmassorna mest frekvent kommer från sektorerna sydväst till sydost om Birkenes mätstation på Sørlandet, innebär detta att föroreningarna har sitt ursprung i tätbefolkade och starkt industrialiserade områden i andra delar av Europa. Avsättning sker både genom torrdeposition och våtdeposition och metallerna interagerar förr eller senare ofta med det övre jordlagret där de binder till humus.

Under de sista 30 åren har det dokumenterats en generell nedgång av metallkoncentrationerna i denna form av långtransporterade föroreningar och det kan därför vara intressant att undersöka om detta har gett någon motsvarande effekt på koncentrationen av tungmetaller i det övre jordlagret på Sørlandet. Av de fyra undersökta metallerna är det bly som adsorberas starkast till humus, tätt följt av koppar. Därefter kommer zink och till sist kadmium med den svagaste adsorptionen. Med detta som grund kan man förvänta att bly och koppar ska ha den lägsta nedgången i koncentration om tillförseln av föroreningar till naturlig jord på Sørlandet skulle vara i avtagande.

1.2 Målsättning

Det har två gånger tidigare genomförts detaljerade undersökningar av ytskiktet på naturlig jord längs en gradient på Sørlandet i Norge med hänsyn på ackumulering av metallerna bly (Pb), kadmium (Cd), koppar (Cu) och zink (Zn). Den första undersökningen utfördes under perioden 1981-83 och den andra år 1995. Resultatet av den första undersökningen visar en

signifikant berikning av de undersökta metallerna i förhållande till de flesta andra delar av Norge (Steinnes *et al.*, 1989; 1997), medan den andra visar en generell minskning av koncentrationerna sedan den första undersökningen utfördes (Samstad, 1996).

Under sommaren 2008 samlades det in prover från 50 av de lokaliteter som undersökts vid de båda tidigare tillfällena. I detta arbete ska de insamlade proverna analyseras med avseende på innehåll av samma fyra metaller som vid de tidigare undersökningarna. Analyserna ska utföras med hjälp av högupplösande induktivt kopplad plasma masspektrometri (HR-ICP-MS), vilken är en känsligare metod än den som använts vid de tidigare undersökningarna (flam-AAS). För att kunna jämföra de olika analysmetoderna ska även ett visst antal tillfälligt utvalda prover från insamlingarna 1981-83 och 1995 analyseras på nytt.

Målet är att undersöka om det har skett någon förändring i koncentration av de fyra metallerna i humuslagret i naturlig jord på Sørlandet under den tidsrymd på 25 år som passerat sedan den första undersökningen utfördes.

För att nå målet har det setts närmare på följande punkter:

- Koncentration av Pb, Cd, Cu och Zn i humuslagret i naturlig jord år 2008.
- Jämförelse av genomsnittlig koncentration av de undersökta metallerna vid de tre undersökningstillfällena 1981-83, 1995 och 2008.
- Jämförelse av de två analysmetoderna AAS och HR-ICP-MS med hjälp av reanalys av äldre prover.

2 TEORI

2.1 Metaller

Ett uttryck som har använts i stor utsträckning för att beskriva metaller som förorenar miljön är tungmetaller (Walker *et al.*, 2006). Dessa metaller är viktiga i såväl industriella som biologiska sammanhang (Alloway, 1995a) och även om uttrycket inte är helt tillfredsställande ur kemisk synvinkel (Duffus, 2002; Hodson, 2004), så är det vida känt och använt. I Århusprotokollet under CLRTAP (*the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution*), som är en internationell överenskommelse för hantering av luftföroreningar, definieras tungmetaller som ”de metaller, eller i vissa fall metalloider, som är stabila och har en densitet som är större än 4,5 g/cm³ och deras föreningar” (Århusprotokollet, 1998).

Tungmetaller förekommer oftast i relativt låga koncentrationer och kallas därför även för spårmetaller (Alloway, 1995b). I de flesta fall är det först då mänsklig aktivitet släpper dem fria från den plats där de varit deponerade och relokaliserar dem till situationer där de kan orsaka skada för miljön som de blir föroreningar (Walker *et al.*, 2006).

Bly, koppar och zink är relativt vanliga ämnen i jordskorpan, medan kadmium förekommer mer sparsamt (Alloway, 1995b). Samtliga är chalcofila, vilket innebär att de har en affinitet för svavel, och detta gör att de ofta återfinns i sulfidmineraler i berggrunden. Det vanligaste oxidationstillståndet i miljökemiska sammanhang för alla metallerna är +2 (Alloway, 1995c; Baker och Senft, 1995; Davies, 1995; Kiekens, 1995). Kadmium är starkt associerat till zink i sin geokemi och båda metallerna har, förutom likheten i oxidationstillstånd och affinitet för svavel, även liknande jonstrukturer och elektronegativiteter. Detta gör att de ofta följs åt i geokemiska processer (Alloway, 1995c; Manahan, 2005). Det finns huvudsakligen fyra olika källor till metaller i det organiska ytlagret hos jord: (1) bioturbation; (2) vaskulär pump; (3) atmosfärisk tillförsel av marint ursprung; och (4) lufttransporterade föroreningar (Steinnes och Njåstad, 1995).

Koppar och zink är essentiella metaller i små koncentrationer men har vid högre koncentrationer istället en toxisk effekt. Bly och kadmium har däremot ingen känd biologisk funktion och kan ha negativa effekter på människors hälsa och miljö (Alloway, 1995a;

Manahan, 2005; Walker *et al.*, 2006; Pacyna *et al.*, 2009). De kan dessutom ackumuleras i miljön, vilket ökar risken för framtida negativa effekter (Ilyin *et al.*, 2008).

2.1.1 Källor till metaller i atmosfären

Atmosfäriska koncentrationer av metaller påverkas av bidrag från såväl naturliga som antropogena källor (Pacyna, 1986; Berg *et al.*, 1994). Den kemiska sammansättningen av partiklarna reflekterar deras ursprung, med hänsyn tagen till kemiska reaktioner som kan ha förändrat deras komposition (Manahan, 2005), och de kan således härledas till naturlig eller antropogen aktivitet.

Naturliga källor till tungmetaller i atmosfären kan framförallt vara vulkanisk aktivitet, flygsand, skogsbränder och havssalt (Pacyna, 1986). Av dessa är vulkanisk aktivitet den huvudsakliga källan och inbegriper såväl vulkanutbrott som varma källor och gejsrar. Massiva vulkanutbrott kan avge enorma mängder av partikulärt material till atmosfären (Alloway, 1995b; Kiekens, 1995; Manahan, 2005). För koppar och zink har det på global nivå uppskattats att storleken på utsläppen från naturliga källor är jämförbara med dem som kommer från antropogena källor (Pacyna, 2002).

Antropogena källor bidrar stort med bly, kadmium, koppar och zink till atmosfären. Det har uppskattats att antropogena utsläpp av bly är tio gånger större än utsläpp från naturliga källor på global nivå. På samma sätt har antropogena utsläpp av kadmium uppskattats till att vara två till tre gånger större än de naturliga utsläppen (Pacyna, 2002). Utsläppen tillförs atmosfären genom processer som sker vid höga temperaturer (Pacyna *et al.*, 2009), då metallerna förångas om temperaturen är tillräckligt hög. Ofta adsorberas de på, eller inkorporeras i, atmosfäriska partiklar som kommer från förbränningsprocesser och har en storlek som är mindre än 1 μm . Dessa partiklar kan bestå antingen av fast material eller vätskedroppar (Manahan, 2005).

Källorna till metaller varierar, men gemensamt för alla är att utsläppen påverkas av olika parametrar, som till exempel kontaminering av spårmetaller i råmaterial, metallernas fysiska och kemiska egenskaper, vilken teknologi som används i en viss industriell process samt typ och effektivitet hos kontrollutrustning (Pacyna *et al.*, 2009).

De huvudsakliga antropogena källorna för spårmetaller till atmosfären är:

- Gruvdrift och metallframställning
- Förbränning av fossila bränslen
- Produktion av energi och industriprodukter
- Söpfungförbränning

(Alloway, 1995b; Pacyna *et al.*, 2009)

Gruvdrift och metallframställning medför utsläpp av både damm och aerosoler som kan transporteras vidare i luft. De fyra undersökta metallerna har ofta ett samband med varandra. Till exempel släpper kopparsmältverk också ut stora mängder zink (Baker och Senft, 1995; Kiekens, 1995) och kadmium är ofta en biprodukt i produktionen av bly och zink (Alloway, 1995c; Nordberg och Nordberg, 2002; Järup, 2003).

Förbränning av fossila bränslen ger utsläpp av många olika spårmetaller över stora områden. Metallerna ackumulerades i de fossila bränslena då de formades och släpps fria till atmosfären i form av luftburna partiklar då materialet förbränns. Förbränning av bensin är den största källan till bly i miljön både på global nivå (Pacyna och Pacyna, 2001) och i Europa, men den relativa betydelsen i Europa har minskat under det sista decenniet. Detta har skett som en följd av att blytillsats i bensin gradvis har fasats ut sedan slutet av 1980-talet (von Storch *et al.*, 2003). Produktion av såväl energi som industriprodukter kräver bränsle, ofta i form av fossilt material, vilket i förbränningsprocessen producerar partiklar till atmosfären (Manahan, 2005).

Utsläpp från större punktkällor ställs under en alltmer effektiv kontroll, medan utsläpp från mindre källor i stort sett är okontrollerade. Detta är ett problem eftersom mindre källor ofta använder de sämsta och billigaste typerna av bränsle och till och med sopor för förbränning (Pacyna *et al.*, 2007; Berg *et al.*, 2008). Till exempel återanvänds sällan produkter som innehåller kadmium, utan dessa dumpas ofta tillsammans med hushållsavfall och förorenar atmosfären då soporna förbränns (Järup, 2003).

Utsläppsmönstren ser olika ut för bly och kadmium. Kadmium släpps huvudsakligen ut från punktkällor som till exempel smältverk, kraftverk och söpfungförbränningsanläggningar, medan bly till största delen kommer från utsläpp som berör hela områden, till exempel trafik (Pacyna *et al.*, 2009). Bidraget från mänsklig aktivitet i förhållande till det totala globala kretsloppet av

olika metaller kan beskrivas med hjälp av den antropogena berikningsfaktorn (AEF) (Walker *et al.*, 2006).

2.1.2 Atmosfärisk långtransport av metaller

Internationella överenskommelser

Partiklar som tillförs atmosfären med hjälp av olika processer vid höga temperaturer kan lätt transporteras över långa avstånd. Detta är ett problem på global nivå och det har därför bildats internationella överenskommelser med mål att minska utsläppen. I Europa är den dominerande överenskommelsen den tidigare nämnda CLRTAP som trädde i kraft 1983 efter förhandlingar inom ramen för FN:s ekonomiska kommission för Europa. Till detta har fogats flera protokoll, där Århusprotokollet för tungmetaller som trädde i kraft 2003 gäller specifikt för tungmetaller och prioriterar bly, kadmium och kvicksilver (UNECE, 1979; Århusprotokollet, 1998).

Atmosfäriska partiklar

Partiklar i atmosfären kan variera i storlek från cirka 0,5 mm och ner till molekylära dimensioner samtidigt som den kemiska kompositionen kan variera enormt (Manahan, 2005). De flesta tungmetaller släpps ut som komplexa partiklar, metallfragment, primära oxider eller salter. Efter att de släppts ut till atmosfären förändras metallernas speciering gradvis beroende på metallens egenskaper och den lokala miljön (Rühling och Tyler, 2001). Aerosoler är en benämning på partiklar som är mindre än 100 µm i diameter (Manahan, 2005) och då dessa har en storlek som är mindre än 1 µm i diameter svävar de fritt i luften (Eliassen *et al.*, 2002). Ju mindre partiklarna är och ju lägre densitet de har desto större är tendensen till att transporten sker över längre sträckor. Med mindre partiklar ökar även tendensen till fler skadliga effekter, bland annat för att de är svårare att avlägsna vid utsläppskontroll och för att de kan tränga djupare ner i lungorna hos människor och djur (Manahan, 2005; Klaassen, 2008). Bly, kadmium, koppar och zink är alla vanliga spårmetaller i atmosfären och då denna omgivning generellt oxiderande utgör metalloxiderna en stor grupp av de oorganiska partiklarna (Manahan, 2005).

Transport

Meteorologiska förhållanden spelar den största rollen för långtransporterade föroreningar, då de bestämmer såväl spridning och kemiska transformationer som transport och avsättning. Stora variationer i meteorologin kan orsakas av upphovet till luftmassor, vindstyrka, nederbördsmängd och topografi (Aas *et al.*, 2008a).

Transporten sker med hjälp av rörelser hos luftmassor och fysiska krafter, - värme, vind och övergång av vatten mellan olika faser. Dessa krafter bestämmer om föroreningar som släpps ut från en punktkälla kommer att stiga i atmosfären, förtunnas och spridas ut eller sjunka och deponeras i närheten av källan (Manahan, 2005). Höga skorstenar är ett viktigt medel för att reducera problemen vid lokala utsläpp. Bland annat beroende på meteorologiska förhållanden och höjd på skorstenen (Rühling och Tyler, 2001; Eliassen *et al.*, 2002) erhålls de högsta koncentrationerna av föroreningar på marknivå inom 1-3 km från utsläppet för att sedan minska exponentiellt med avståndet (Baker och Senft, 1995).

Uniforma och horisontalt homogena luftmassor rör sig i sidled och bildar vindar medan vertikala rörelser bildar luftströmmar. Både vindar och luftströmmar, och därmed också residens tiden i luft för aerosoler, kan påverkas av topografiska förhållanden och skapa stora variationer i deponering i ett land som Norge (Rühling och Tyler, 2001; Manahan, 2005; Aas *et al.*, 2008b). Det har visats att bly, kadmium och zink har ett liknande distributionsmönster på landsomfattande basis, med maximala koncentrationer i ytlagret hos naturlig jord inom ett område från kusten på 20-40 km. Detta korresponderar med den högsta deponeringen av orografisk nederbörd (Steinnes *et al.*, 1989), som bildas då fuktig luft pressas uppåt och avkyls på grund av jordytans topografi.

Kadmium är relativt flyktigt då det hettas upp till över 400°C, vilket gör att utsläppen till atmosfären blir betydande och transport kan ske över långa distanser (Alloway, 1995c; Nordberg och Nordberg, 2002). Även aerosoler med bly och zink kan transporteras långa sträckor (Davies, 1995; Opheim, 2007; Steinnes *et al.*, 2007a). Dessa tre metaller har alla en tydlig långtransporterad karaktär och agerar ofta som en enhetlig grupp med hög grad av interkorrelation (Steinnes *et al.*, 1989; Berg *et al.*, 1994; Steinnes *et al.*, 1997; 2007a). Koppar skiljer sig från de övriga tre metallerna genom att det har en relativt kort residens tid i

luftburna aerosoler (Baker och Senft, 1995), vilket kan bero på en relativt sett högre kokpunkt (Steinnes *et al.*, 1997).

Källområden

De områden som huvudsakligen bidrar med atmosfäriska föroreningar till södra Norge ligger i sektorn SO-S-SV om Birkenes mätstation på Sørlandet. Birkenes är lokaliserat till sydligaste delen av Norge, skilt från industrialiserade och tätbefolkade områden i Europa av Nordsjön och Skagerack, vilket innebär att atmosfäriska föroreningar huvudsakligen kommer från långtransporterade luftmassor som härrör från områden 500-1000 km bort (Amundsen *et al.*, 1992). En undersökning över tid av källan till atmosfäriskt nedfall av bly i Norge visade att de södra delarna av landet påverkades mest från de västra/centrala delarna av Europa runt 1975, medan Storbritannien blev ett mer signifikant källområde under 1980-talet. Från 2000-talet är påverkan störst från de östra delarna av Europa (Steinnes *et al.*, 2005b).

Den lokala industriella aktiviteten i det undersökta området är begränsad och befolkningstätheten är låg (Steinnes *et al.*, 1989; Geodata, 2009). Trots detta finns lokala källor som kan bidra till luftföroreningar, om än i relativt mindre grad. Bland de industrier som finns i området kan nämnas smältverket Xstrata Nickel i Kristiansand (tidigare Falconbridge) som är världens fjärde största nickelproducent och raffinerar nickel, koppar och kobolt (Steinnes *et al.*, 2007b; Xstrata Nickel, 2009a). Smältverket i Kristiansand står dock bara för en bråkdel av företagets totala produktion (Xstrata Nickel, 2009b). I området finns även Elkem Aluminium i Lista som är ett aluminiumsmältverk och Tinfos Jernverk i Kvinesdal som producerar mangan (SFT, 2001; Elkem, 2009; Tinfos Jernverk, 2009).

2.1.3 Processer för avsättning/deposition

De flesta tungmetaller, förutom kvicksilver i gasform, förekommer i partikulär form i atmosfären (Schroeder och Munthe, 1998). Dessa partiklar blir förr eller senare föremål för avsättning, vilken kan ske enligt två huvudsakliga mekanismer, - antingen genom torravsättning eller genom våtavsättning. Av dessa två är våtavsättning den viktigaste i Norge (Aas *et al.*, 2008b).

Torravsättning

Torravsättning av gaser eller partiklar bestäms huvudsakligen av rent fysiska processer. Avsättning av mindre partiklar kan ske efter att de har bundit till varandra så att en större partikel har bildats (Manahan, 2005). Ju större en partikel är ($>1-2 \mu\text{m}$ i diameter) och ju högre vindhastigheten är, desto större är sannolikheten för att en partikel ska avsättas genom torrdeposition. Detta beror på att massans tröghet påverkar så att partikeln inte klarar att följa med luftströmmarna. Det har visats att avsättningsytans struktur också spelar en roll, där en markerad struktur ger en större avsättning än släta ytor (Eliassen *et al.*, 2002).

Våtavsättning

Våtavsättning är den viktigaste avsättningsmekanismen för partiklar som har en diameter under $1 \mu\text{m}$. När det bildas nederbördsmoln, vilka kan sträcka sig vertikalt från några hundra meter och upp till 5000 m över marknivån, fungerar aerosolpartiklar som kondensationskärnor för de allt större dropparna. Utfällning av nederbörd sker genom att iskristaller som bildas i den översta delen av molnen tar upp underkylda vattendroppar och växer medan de faller genom den övre kalla delen av molnen. Då de når lägre nivåer smälter kristallen och tar upp flera molndroppar, ända tills storlek och hastighet har blivit så stor att droppen faller sönder i en kaskad av mindre droppar. De mindre dropparna fortsätter att både ta upp molndroppar och att färdas neråt. Under molnbasen kan det ske en viss förångning, men partiklar och lösliga gaser kan också tas upp. I de flesta fall är dock nederbördens kemiska sammansättning ungefär densamma som i nederbördsmolnen. Molndropparna i ett nederbördsmoln har oftast en livstid på 0,5-2 timmar (Eliassen *et al.*, 2002).

Episoder

Episoder är perioder med exceptionellt höga koncentrationer av luftföroreningar som associeras med speciella meteorologiska situationer. På Sørlandet kan detta innebära höga temperaturer och svaga, varma vindar från sydost och sydväst, det vill säga från tätt befolkade och industrialiserade områden i Europa. Under sådana episoder kan koncentrationerna av luftföroreningar vara 10-20 gånger högre än medelkoncentrationen för ett visst ämne. Under största delen av tiden är dock koncentrationsnivåerna av metaller i luft relativt låga på Sørlandet och helt jämförbara med bakgrundsnivån i övriga delar av Norge. Förekomsten av episoder kan förklara de årstidsvariationer som observerats och indikerar även att

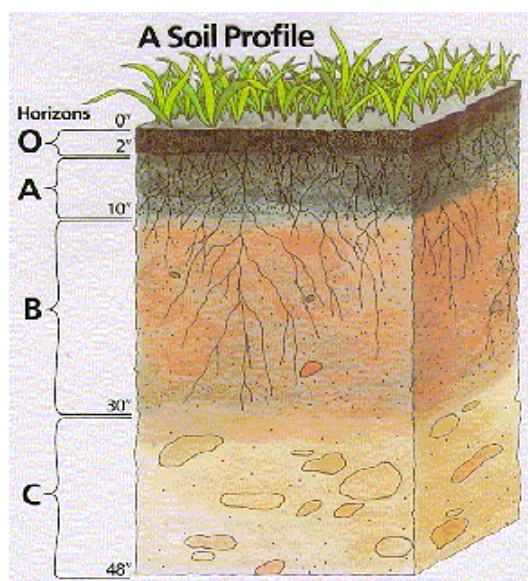
långtransport av föroreningar till södra Norge underlättas under höst och vår (Amundsen *et al.*, 1992).

2.2 Jord och metaller

2.2.1 Jord

Jord är en grundläggande komponent i terrestriska ekosystem, då den är nödvändig för såväl fortlevnad hos växter som nedbrytning och återvinning av död biomassa (Alloway, 1995d).

Den är ett komplext heterogent medium som består av mineraler, organiskt material, vatten och gaser (Alloway, 1995d; Manahan, 2005). Mineralerna kommer oftast från vittrande berggrund och sekundära mineraler medan organiskt material består av levande organismer, dött växtmaterial och humus i kolloidform (Alloway, 1995d). Ytlagret hos jord består oftast till största delen av organiskt material, speciellt i podsoljord (Eliassen *et al.*, 2002) som i denna undersökning. Ytlagret kan påverkas signifikant av luftburna grundämnen (Steinnes *et al.*, 1997) då det fungerar som ett filter som skyddar grundvattnet från tillskott av metaller med skadlig potential (Alloway, 1995a). Det har visats att koncentrationerna av metallerna bly, kadmium, koppar och zink, vilka ofta förknippas med långtransport av föroreningar, är starkt koncentrerade till det organiska ytskiktet hos jord (Tyler, 2004) och det finns en klar koppling mellan innehåll av organiskt material och metallkoncentration, där koncentrationen ökar med innehåll av organiskt material (Steinnes *et al.*, 1997). Metallkoncentrationer och



Figur 2.1. Schematisk jordprofil av podsoljord. Proverna i undersökningen togs från ett djup av 2-5 cm., vilket motsvarar ungefär den mellersta delen av O-horisonten (CMU, 2009).

andra parametrar kan således variera över korta avstånd, beroende på jordens naturligt stora variabilitet i struktur, morfologi och funktionalitet i både tid och rum (Wagner och Klein, 1995).

Podsol är den dominerande jordtypen i boreala skogar i Skandinavien. Jordtypen bildas lätt i kyligare områden med ett överskott av nederbörd, grovkornig jord och vegetation av ljung eller barrträd (Eliassen *et al.*, 2002). Denna jordtyp har en distinkt struktur som består av olika lager, vilka kallas horisonter, se figur 2.1. Överst finns en horisont med humus, vilken är 5 till 15 cm tjock och består av 60 till 95 % organiskt material (O-horisonten). Tjockleken på denna horisont varierar beroende på nedbrytningshastighet och storlek på primärproduktion (Brümelis *et al.*, 2002). Under detta finns ett blekjordslager (A), sedan en brun horisont kallad rostjord (B) och därefter en gradvis övergång till den oförändrade berggrunden (C) (Eliassen *et al.*, 2002; Steinnes *et al.*, 2005a).

I de sydligaste delarna av Norge har det tidigare visats att ytlagret hos naturlig jord är kraftigt berikat med de metaller som undersökts i detta arbete, jämfört med andra delar av landet (Steinnes *et al.*, 1989; 1997). Förhöjda koncentrationer av metaller i jord eller kombinationen av flera kontaminanter leder till en försämring av jordens funktioner (Kördel och Hund-Rinke, 2001) och kan innebära stress för ett ekologiskt system (Gjengedal, 1992).

2.2.2 Humusämnen

Humusämnen är organiska makromolekyler med hög molekylvikt som är resistenta mot degradering och bildas då mikroorganismer bryter ner dött växtmaterial. En av de absolut viktigaste egenskaperna hos dessa ämnen i miljösammanhang är deras naturliga förmåga att binda metalljoner, vilket gör att stora mängder av metaller kan ackumuleras (Alloway, 1995d; Manahan, 2005). De högsta koncentrationerna av bly, kadmium, koppar och zink finns följaktligen också i jordens ytskikt som är rikt på organiskt material (Tyler, 2004).

Humusämnen brukar ofta klassificeras i tre huvudgrupper på grund av sin löslighet. De tre grupperna är humin, som inte löses i vare sig sura eller basiska lösningar, humussyra, som löses i basiska lösningar och fulvosyra, som löses i både sura och basiska lösningar. Inom varje grupp finns generella likheter när det gäller ursprung och egenskaper, men gemensamt

för alla grupper är att de biodegraderas väldigt långsamt (Alloway, 1995d; Turner, 1995; Manahan, 2005).

2.2.3 Bindningsmekanismer

Metaller som deponerats kommer i de flesta fall att förr eller senare interagera med jord. De kemiska processer som dominerar och påverkar interaktioner mellan metaller och jord handlar om sorption av metaller från vätskefas till fast fas. Dessa processer kan antingen vara reversibla eller långsamt reversibla, vilket över kortare tid i praktiken kan innebära ”irreversibla” (Förstner och Gerth, 2001). Förmågan hos humusämnen att adsorbera joner påverkas starkt av pH-värde, relativa koncentrationer av närvarande joner och oxidation-reduktions förhållanden (Alloway, 1995d). Humus är svagt surt och i denna miljö förekommer bly, kadmium, koppar och zink oftast i form av katjoner (Alloway, 1995d; Manahan, 2005). Flera mekanismer kan vara inblandade i sorptionen av metalljoner, till exempel organisk komplexering, jonutbyte, specifik adsorption och medfällning, men trots att storleken på sorptionen kan mätas kan det vara svårt att bestämma vilken process som binder metaller i en viss jord (Alloway, 1995d).

Organisk komplexering sker ofta i samband med humusämnen i fast fas (Alloway, 1995d) där en stor andel av den totala molekylvikten hos humusämnena utgörs av funktionella grupper. De funktionella grupperna är ofta karboxyl-, hydroxyl-, och karbonylgrupper, vilka har förmåga att verka reducerande under vissa förhållanden så att protoner avlägsnas och metallkatjoner kan bindas. Den reducerande förmågan beror huvudsakligen på närvaron av quinone/hydroquinonegruppen som fungerar som oxidation-reduktionspar (Manahan, 2005).

Jonutbyte i jord refererar ofta till utbyte av katjoner mellan jordvätskan och den negativt laddade ytan på jordkolloider. Förmågan till katjonutbyte hos jorden kan uttryckas som CEC (*Cation Exchange Capacity*), vilken är antal milliekvivalenter av monovalenta katjoner som kan bytas ut per 100 g jord på torrviktsbasis. CEC kan variera beroende på tillstånd hos jorden (till exempel pH-värde), är reversibel samt påverkas av diffusion och adsorbentens affinitet för vissa joner framför andra. Denna affinitet bygger på oxidationstillstånd och grad av hydratisering, där ökande oxidationstillstånd och minskande hydratisering ger en större affinitet (Alloway, 1995d). Katjonutbyte är den mekanism som påverkar tillgängligheten av essentiella metaller för växter och typiskt för humus är en mycket hög kapacitet för detta utbyte (Manahan, 2005).

Specifik adsorption innebär att metallkationer byts ut mot ligander som är adsorberade till ytan på mineraler så att metallerna bildar delvis kovalenta bindningar till joner i mineralens struktur. Detta medför att metalljoner kan adsorberas i betydligt större utsträckning än vad som skulle kunna förväntas med hänsyn enbart tagen till jordens CEC (Baker och Senft, 1995), vilket påverkar metallernas biotillgänglighet (Alumaa, 2002). Både bly och koppar adsorberas specifikt i jord (Baker och Senft, 1995) men adsorptionen är samtidigt starkt beroende av jordens pH-värde, vilket i sin tur beror på vilken typ av jord som är aktuell då olika jordtyper har olika bufferkapacitet (Manahan, 2005). För de fyra undersökta metallerna är styrkan hos den specifika adsorptionen i minskande ordning: $Pb > Cu \gg Zn > Cd$, där den inbördes ordningen kan variera något beroende på jordtyp (Alloway, 1995d; Alumaa, 2002). Bly och koppar har i grunden samma benägenhet för adsorption, men av de två metallerna adsorberas bly starkast på grund av den relativt sett större jonstorleken. Metallkationer kan också diffundera in i vissa mineraler (Alloway, 1995d).

Medfällning av en metall sker simultant med utfällning av annat ämne då det finns någon form av bindning mellan dem. Detta kan ske genom vilken som helst mekanism och hastighet (Alloway, 1995d).

2.2.4 Urlakning

Urlakning av metaller från jord sker då metallkationer övergår från fast fas till vätskefas. Hastigheten på urlakningen varierar kraftigt och det har visats att den generellt sker långsammare i förorenad jord än i jord som inte förorenats (Tyler, 1978), under förutsättning att inga sura utsläpp sker (Tyler, 1978; Gjengedal, 1992). En förändring av pH-värdet påverkar nämligen metallspecieringen så att en "V-formad" urlakningskurva bildas, det vill säga större urlakning vid höga och låga pH-värden. Metallkoncentrationen kan förändras mer än 100 gånger mellan pH 2 och neutralt pH (Dijkstra *et al.*, 2004). Sørlandet i Norge tar generellt sett emot betydligt större mängder sur nederbörd än vad som är fallet i nordligare delar av landet (Aas *et al.*, 2008a), och detta tillsammans med jordens geografiska variation och vegetationens egenskaper kan ge en ökad urlakning (Gjengedal, 1992; Krosshavn *et al.*, 1993). Andra faktorer som kan påverka är omgivande biogeokemiska förhållanden i jorden, redoxstillstånd och alkalinitet (Förstner och Gerth, 2001).

Naturlig utspädning innebär att vatten som filtreras genom jorden transporterar joner, som kan vara lösta i vattnet eller svagt sorberade, nedåt i jordprofilen och därefter vidare till grundvattnet (Stone och O'Shaughnessy, 2005). Vattnet kan också föra med sig små kolloidala partiklar och organiska molekyler som har metaller bundna till sig (Jensen *et al.*, 1999). Torka med påföljande återfuktning kan bidra till en ökad urlakning av metaller, då mängden löst material tenderar att öka drastiskt efter en återfuktning (Klitzke och Lang, 2007). Detta bidrar till att även den fraktion som är identifierad som irreversibelt bunden generellt kan ses som potentiellt mobil över längre tidsperioder (Förstner och Gerth, 2001; Gerth *et al.* 2001). Transporten med vatten sker visserligen i relativt mindre utsträckning, men mer eller mindre kontinuerligt, och därför bidrar vatten över tid till en urlakning av metaller (Stone och O'Shaughnessy, 2005). Alla grupper av föroreningar tycks vara föremål för naturlig utspädning (Christensen *et al.*, 2001) vilket slutligen leder till "naturliga" koncentrationsnivåer (Gerth *et al.*, 2001).

Även om de bundna föroreningarna löses, är det inte säkert att de innebär någon risk för miljön om desorptionshastigheten är tillräckligt långsam för att utspädning eller andra mekanismer ska kunna hålla dem på en låg nivå. Utspädningen sker under förutsättning att grundvattnet är okontaminerat och hur stor den blir bestäms av desorptionshastigheten i relation till grundvattnets flödes hastighet (Förstner och Gerth, 2001).

2.2.5 Biotillgänglighet

I ekologisk riskbedömning är biotillgänglighet nyckelordet (Förstner och Gerth, 2001), där biotillgängligt material definieras som den del som är kemiskt tillgänglig för en organism (Kördel och Hund-Rinke, 2001). Biotillgängligheten för spårmetaller kan direkt kopplas samman med den kemiska specieringen, ofta genom de fria metalljonernas aktivitet (Turner, 1995).

Kemiska föreningar som är relativt olösliga är vanligen bundna till ytan på olika partiklar, till exempel humusämnen. I bundet tillstånd utgör de endast en potentiell risk för miljön och det är först då de övergår från fast fas till vätskefas som de blir biotillgängliga. Det är därför snarare fördelningen mellan dessa faser än jordens totala metallinnehåll som utgör en risk (Förstner och Gerth, 2001; Dijkstra *et al.*, 2004). I jord består den biotillgängliga delen av en

metall i allmänhet av koncentrationen i porvatten, även om det har visats att till exempel metaller som är associerade med sulfider och anoxiska sediment också är biotillgängliga (Förstner och Gerth, 2001). I porvatten finns dock även annat innehåll, till exempel organiskt material, som kan bilda komplex med metaller och på så sätt minska biotillgängligheten (Förstner och Gerth, 2001; Kördel och Hund-Rinke, 2001). En god uppskattning av biotillgänglighet kan erhållas genom analys av metaller i växter, eftersom de därifrån förs vidare in i näringskedjan (Gjengedal, 1992).

2.2.6 ”Vaskulär pump”

Metaller i jord kan, som tidigare nämnts, tas upp av växter med hjälp av katjonutbyte mellan jordpartiklar och växtrötter och metallerna transporteras sedan vidare uppåt i växten (Förstner och Gerth, 2001; Campbell och Reece, 2005). Denna transport från underliggande jordhorisonter och uppåt med påföljande återgång till jord med döda växtdelar kallas ofta för ”vaskulär pumpning” och är en naturlig process som kan berika ytskiktet i jord med metaller (Gjengedal, 1992; Steinnes och Njåstad, 1995; Donisa *et al.*, 2005). De metaller som i första hand tas upp på detta sätt är de som är essentiella för växterna, vilket innebär såväl koppar som zink, men även icke-essentiella metaller, som bly och kadmium, kan finnas i en växt (Gjengedal, 1992; Berthelsen *et al.*, 1995a; Campbell och Reece, 2005). Kadmium tas upp av växter, främst beroende på den kemiska likheten med zink (Nordberg och Nordberg, 2002; Manahan, 2005), medan bly tas upp endast i mindre grad från jord via rötter (Berthelsen *et al.*, 1995a).

2.3 ICP-MS - Induktivt kopplad plasma-masspektrometri

2.3.1 Generellt

Under de senaste åren har ICP-MS blivit en allt vanligare metod vid analys av spårelement. Tidigare dominerade flam-atomabsorptionsspektrometri (flam-AAS), men ICP-MS har flera fördelar jämfört med denna metod. Bland annat kan flera grundämnen och deras isotoper analyseras samtidigt, vilket går snabbare, det krävs mindre provvolym och metoden har en lägre detektionsgräns i förhållande till flam-AAS. Detektionsgränserna går ner under ppb-nivå, samtidigt som koncentrationer på ppm-nivå kan bestämmas. Utvecklingen från flam-AAS mot ICP-MS har gått via induktivt kopplad plasma-atomemissionsspektrometri (ICP-

AES). Dessa båda metoder liknar varandra på många sätt men ICP-MS har fördelen med lägre detektionsgränser (Thomas, 2004; Gellein, 2008).

2.3.2 Om metoden

Metoden grundar sig på att joner produceras av ett prov, som vanligtvis är i vätskeform. Provet pumpas in i ett pneumatiskt spraysystem där det i en nebulisator ombildas till aerosoler genom att det sker kollisioner mellan provet och tillförd argongas, se figur 2.2. Aerosolen är en blandning av droppar i olika storlek och de finaste dropparna, som innehåller 1-2 % av provet, separeras från de övriga och transporteras vidare till plasman via ett argonflöde. Plasman, som används som jonkälla, är en joniserad gas som bildas genom att tillräckligt med energi för att jonisera en argonatom tillförs via en gnista. Den elektron som frigörs kolliderar därefter med en molekyl från den inströmmande argongasen som för med sig provet, och denna tar under kollisionen emot tillräckligt med energi för att frigöra ännu en elektron, vilket ger en kedjereaktion. Den inledande gnistan underhålls med hjälp av ett magnetfält som produceras av en radiofrekvensgenerator, vilket gör att argongasen joniseras fortlöpande. Temperaturen på plasman, som uppnår cirka 10 000 K, upprätthålls dels av friktion och dels av kraft från radiofrekvensgeneratoren (Thomas, 2004).

Efter att jonerna från provet har producerats i plasman förs de vidare till en masspektrometer (MS) med hjälp av en tryckgradient. MS är en separationsmetod som grundar sig på olika joners förhållande mellan massa och laddning (m/z). Det finns två olika typer av massanalys som är vanliga vid användning av ICP-MS. Den ena är kvadrupolen (Q) och den andra är den magnetiska sektorn (*High Resolution*, HR). En kvadrupol består av fyra elektriskt laddade metallstavar som anordnats symmetriskt. Till varje stav överförs en kombination av spänning i form av radiofrekvens (RF) och direktström (DC) och detta skapar ett elektriskt fält inom området mellan stavarna. Beroende på förhållandet mellan RF och DC tillåter det elektriska fältet mellan stavarna passage av joner endast inom ett smalt område av förhållandet m/z , oftast runt 0,8 m/z . Genom att förhållandet RF/DC förändras på ett kontrollerat sätt kan kvadrupolen skanna hela det aktuella området och på så sätt tillåta passage av joner med allt högre värden på m/z . Kvadrupolen är såväl pålitlig som billig och nackdelen är främst förekomsten av interferens då två element har liknande värden på m/z . Den upplösning som erhålls är dock tillräcklig vid de flesta analyser och kvadrupolen (Q-ICP-MS) är därför den typ av massanalys som oftast används. Den andra typen av massanalys, den magnetiska

sektorn (HR-ICP-MS), klarar en upplösning som ligger över 10 000. Denna typ av analys bygger på att joner deflekteras av ett magnetiskt fält. Efter att jonerna passerat plasman accelereras de och rör sig genom en elektrisk sektor som fungerar som ett energifilter. Där deflekteras jonerna i ett plan av det magnetiska fältet och graden av deflektion ökar med ökande m/z . Denna metod gör det möjligt att separera joner med samma förhållande mellan massa och laddning, men med något olika energiinnehåll. Den främsta fördelen med denna typ av massanalys är möjligheten till en högre upplösning, vilket innebär fördelar vid problem med interferens. Däremot är tekniken dyrare och mindre användarvänlig jämfört med kvadrupolen (Ortega, 2002; Skoog *et al.*, 2004; Thomas, 2004; Gellein, 2008).

2.3.3 Användningsområde

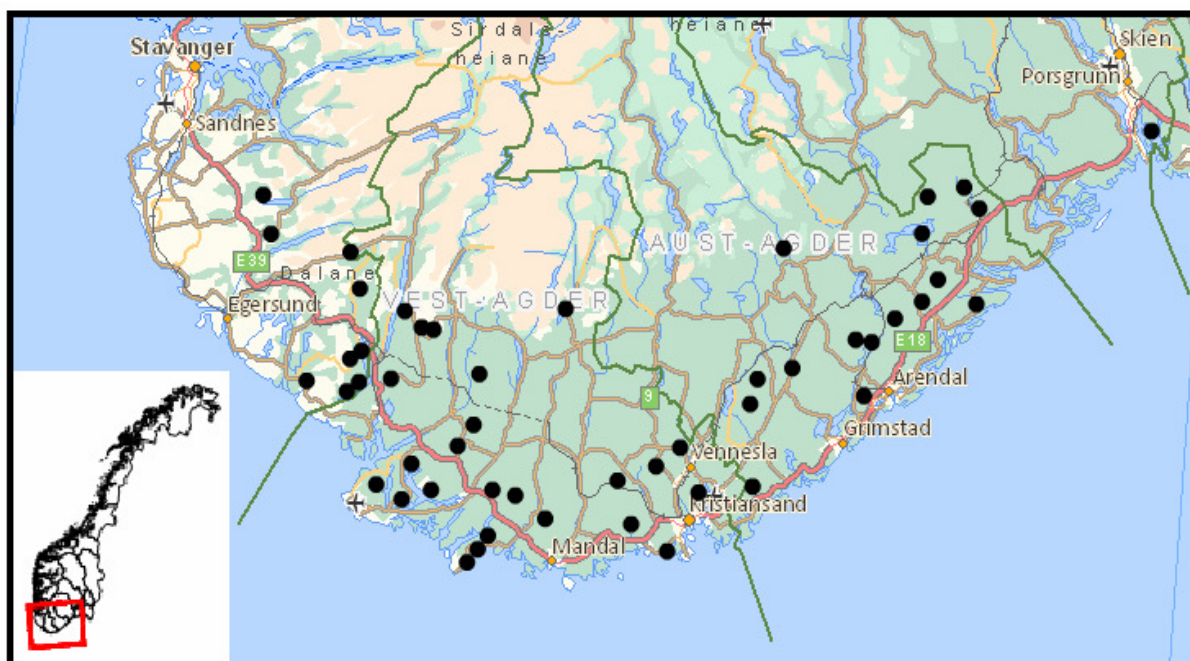
På grund av kombinationen av snabba multielementanalyser och låga detektionsgränser är ICP-MS en metod med ett stort användningsområde. Den är användbar i miljöundersökningar, där den bland annat kan användas för att analysera innehåll av olika grundämnen i vatten, jord, sediment, biologiska vävnader och luftpartiklar. Den största nackdelen med metoden är priset och med Q-ICP-MS kan även problem med interferens uppstå. Om HR-ICP-MS istället används förbättras dock upplösningen avsevärt (Ortega, 2002; Skoog *et al.*, 2004; Thomas, 2004; Gellein, 2008).

3 METOD

3.1 Studerat område

Under perioden 1981-83 samlades det in drygt 800 prover av humus från ett djup på 2-5 cm från olika lokaliteter på Sørlandet. Under 1995 gjordes en återinsamling av drygt 100 jordprover från samma lokaliteter. Med detta som bakgrund har nu 50 av de lokaliteter som undersökts två gånger tidigare valts ut för en andra återinsamling, se översiktskarta i figur 3.1. Avsikten med återinsamlingen är att se på metallinnehåll över tid.

Proverna är tagna på Sørlandet i Norge under perioden 13-17 augusti 2008 och inbegriper de sydligaste delarna av fylkena Rogaland, Aust-Agder, Vest-Agder och Telemark. Största delen av befolkningen i området är koncentrerad runt staden Kristiansand där också de flesta industrierna är belägna. Jordmånen är huvudsakligen podsol som härrör från berggrund bestående av granit eller gnejs (Steinnes *et al.*, 1989). En stor del av området täcks av blandskog bestående av bland annat tall, björk och ek. Provtagningslokaliteterna är samlade inom ett område som sträcker sig 40 km inåt land räknat från kusten, med två undantag (VA-219 och T-64) som ligger strax utanför detta område. Vid val av lokaliteter har det tagits hänsyn dels till geografisk fördelning och dels till största möjliga likhet i innehåll av humus mellan proverna.



Figur 3.1. Översikt över geografisk placering av de 50 undersökta lokaliteterna på Sørlandet. I nedre vänstra hörnet visas en karta över Norge där det undersökta området har markerats (Geodata, 2009).

3.2 Prover

3.2.1 Insamling och preparering

Syftet med insamlingen var att finna exakt samma lokalitet som använts vid de tidigare undersökningarna. Detta skedde med hjälp av professor Eiliv Steinnes som ansvarat för insamlingen 1981-83 och som också var med vid insamlingen 1995 och samma kartor i skala 1:50 000 som använts tidigare. Identifieringen av den aktuella lokaliteten graderades enligt en skala med tre steg – troligen, möjligen eller inte identifierad. Om inte exakt lokalitet kunde återfinnas togs provet där vegetation och tjocklek på humuslagret stämde bäst med tidigare noteringar. Det uppskattades dock att inga prover togs längre bort än 50 meter från den ursprungliga lokaliteten.

Punktproverna togs med hjälp av en jordborr som skruvades ner cirka 15 cm i jorden och förde med sig ett jordprov upp. Det övre lagret av provet som bestod av svagt nedbrutna växtdelar, förna, borstades bort genom lätt skrapning med baksidan av eggen på en lång kniv. Därefter avlägsnades de översta 2 cm av humusskiktet och ett prov med en tjocklek på cirka tre cm togs ut med hjälp av tumstock och en lång, vass kniv. Provtagning och hantering av proverna skedde under användning av nya engångshandskar av plast för varje prov och proverna placerades slutligen i en plastpåse som märktes med identifieringsnummer för lokaliteten. Provtagningen utfördes enligt standardiserad procedur SOP 2012 (EPA, 2000). Vid varje lokalitet togs fyra punktprover som senare samlades till ett prov, så kallat kompositprov (Rubio och Vidal, 1995; Popek 2003). För att förhindra korskontaminering mellan proverna rengjordes jordborret genom att det torkades av ordentligt med vitmossa mellan provtagningarna. Under fältarbetet förvarades proverna i en svart plastsäck i bagageutrymmet i en bil och efter transport till laboratoriet förvarades de mörkt och svalt i kylrum. Totalt samlades det in prover från 50 olika lokaliteter.

Proverna preparerades genom att det insamlade materialet först fick genomgå en torkningsprocedur. Humusproverna överfördes till papperspåsar, vilka placerades i dragskåp och torkades i rumstemperatur under sammanlagt 4 veckor. Därefter homogeniserades de fyra punktproverna från varje lokalitet genom att de tillsammans maldes ned i en mortel och till sist siktades genom ett finmaskigt nylonnät (2 mm). Den finfraktion (< 2 mm) som erhöles

placerades i burkar av polyetylen med skruvlock och användes vidare i den kemiska analysen. Preparering av proverna utfördes enligt internationell standard ISO 11464:2006.

3.2.2 Uppslutning

Uppslutning av humusproverna skedde med hjälp av mikrovågsteknik under högt tryck (Milestone UltraClave, EMLS, Leutkirch, Tyskland). Rör av PTFE (Polytetrafluoroethylene, Teflon) för användning i mikrovågsugn sköljdes två gånger med destillerat vatten. Därefter vägdes torra humusprover (0,7-0,9 g) noggrant in och vikten noterades. Salpetersyra (HNO₃) (14,6 ml, 50 % v/v ultrapur, Chem Scan AS) tillsattes varje rör. Vid varje dekomponeringstillfälle användes 14 rör till ett standardprogram för vegetation (se bilaga H) som innebar att temperatur och tryck ökades under cirka en timme till 250°C respektive 125 bar och hölls på denna nivå under cirka 8 minuter. Därefter kylades proverna successivt ner under ytterligare en timme.

Efter uppslutning förtunnades provlösningarna till 150 ml. Av de färdiga provlösningarna togs det ut ett mindre prov (cirka 14 ml) som lagrades i rumstemperatur tills analys med högupplösande induktivt kopplad plasma masspektrometer (HR-ICP-MS) kunde utföras.

3.3 Kemisk analys

3.3.1 Analyserat material

Samtidigt med de 50 proverna från 2008 reanalyserades prover från åtta tillfälligt utvalda lokalteter både från 1981-83 och 1995. För samma åtta lokalteter utfördes parallella analyser för materialet från 2008, vilket gav fyra paralleller för sju prover, samt två paralleller för ett av dem. För de övriga proverna utfördes en analys per prov. Även standard referensmaterial, bestående av två olika humusmaterial och ett material av teblad, analyserades med tre paralleller av varje. Till sist kontrollerades eventuell kontaminering genom att totalt 20 blindprover iordningställdes. Dessa följde samma procedur genom uppslutning och analys som övriga prover.

3.3.2 Analys med HR-ICP-MS

Koncentrationerna av Pb, Cd, Cu och Zn bestämdes med hjälp av en ELEMENT 2, *High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer* (HR-ICP-MS) från Thermo Scientific (Bremen, Tyskland). Det erhöles tillfredsställande data för de prover som analyserades. Blankprover behandlades identiskt och tillsammans med humusproverna. Samtliga analyser utfördes vid Institutt for Kjemi på NTNU i Trondheim av överingenjör Syverin Lierhagen.

3.4 Statistiska analyser

3.4.1 Standardavvikelse

Standardavvikelse ger information om spridningen av värden runt ett medelvärde och detta kan beräknas med utgångspunkt i en serie analyser. Relativ standardavvikelse uttrycks i procent (Langmyhr, 1987). Alla genomsnittsvärden med tillhörande standardavvikelser i undersökningen har beräknats med hjälp av Excel 2003.

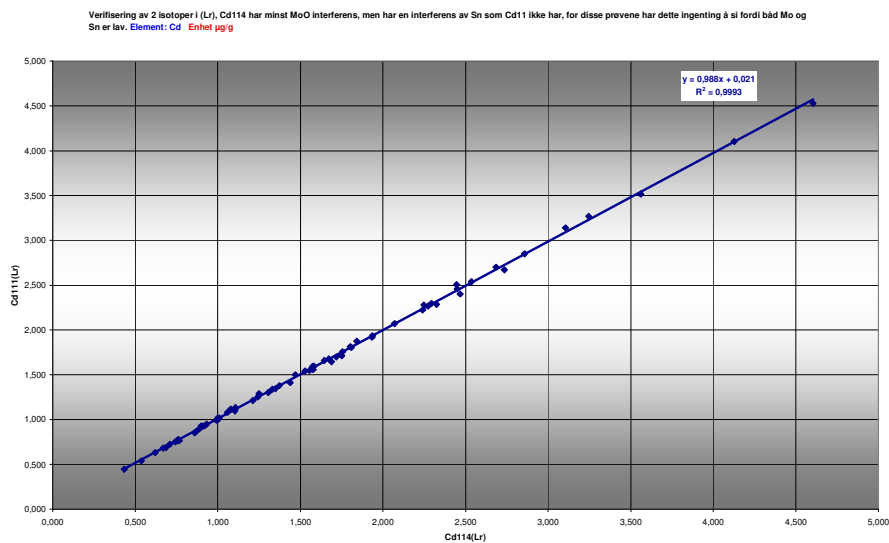
3.4.2 Signifikanstest

För en statistisk jämförelse av resultaten mellan de olika provtagningsstillfällena utfördes *Mann-Whitney U*-testen med hjälp av SPSS Statistics 17.0. Testen används för att undersöka om det finns systematiska fel i metoden (Skoog *et al.*, 2004) och är lämplig för en situation där före och efter ska jämföras, vilket i denna undersökning innebär innehåll av metaller i naturlig jord vid samma lokalitet före och efter den aktuella 25-årsperioden. *Mann-Whitney U*-testen är icke-parametrisk, vilken innebär att normalfördelning av resultaten inte är nödvändig (Graham, 1993). Testen är därför mer robust än en motsvarande parametrisk signifikanstest.

3.5 Val av representativ isotop för kadmium

Vid analysen med HR-ICP-MS erhöles tre olika resultat för kadmium. Isotopen Cd114 med låg upplösning valdes framför de andra (Cd114 MR och Cd111 LR), delvis på grund av att Cd114 är den vanligast förekommande isotopen och delvis för de bättre detektionsgränser

som fås vid låg upplösning. Korrelationen mellan de båda isotoperna med låg upplösning är mycket god, se figur 3.2.



Figur 3.2. Korrelationsdiagram for isotoperna Cd111 (LR) och Cd114 (LR).

4 METODVÄRDERING

4.1 Fältarbete

Vid den första detaljerade undersökningen av metallerna bly, kadmium, koppar och zink i naturlig ytjord i södra Norge (1981-83) noterades de maximala koncentrationerna inom ett område som låg 20-40 km från kusten (Steinnes *et al.*, 1989). De prover som har valts ut till denna undersökning ligger därför, med två undantag, inom detta område (se punkt 3.1).

Eftersom denna undersökning innebar en fortsättning på undersökningarna 1981-83 och 1995 var platserna utvalda på förhand och målet var att finna exakt samma lokaliteter som använts tidigare. Med hjälp av kartor där lokaliteterna markerats vid de tidigare undersökningarna kunde de flesta av de aktuella platserna återfinnas och graden av återfinnande noterades. Om lokaliteten inte kategoriserades som ”troligen identifierad” togs prover som var så lika de tidigare proverna som möjligt med hänsyn på vegetation, jordtyp och tjocklek på humusskikt. På de tre platser som inte kunde identifieras togs prover som uppskattningsvis låg maximalt 50 meter från den ursprungliga lokaliteten. Av de övriga lokaliteterna var 24 troligen och 23 möjligen identifierade. Detta innebär att cirka hälften av lokaliteterna kunde återfinnas med stor säkerhet, medan knappt hälften kunde återfinnas med något mindre säkerhet (bilaga A).

En numera vanlig och mer noggrann metod för att markera en plats är *Global Positioning System* (GPS), men på grund av att denna metod inte var aktuell vid tidigare insamlingar användes kartor även denna gång och några GPS-koordinater noterades inte. Professor Eiliv Steinnes som ansvarat för insamlingen 1981-83 och som också var med vid insamlingen 1995 fanns än en gång på plats.

I alla procedurer där jord ska analyseras finns ett problem med att få fram representativa prover, vilket beror på heterogeniteten och komplexiteten hos jord (Alloway, 1995d; Wagner och Klein, 1995; Popek, 2003). De flesta insamlingar av prover går därför ut på att samla in ett antal prover inom ett visst område och sedan lägga samman dessa till ett prov som får representera den aktuella lokaliteten (Ure, 1995), ett så kallat kompositprov. Detta är också den metod som användes i undersökningen.

Sammanfattningsvis var lokaliteter och insamlingsprocedur desamma som vid tidigare undersökningar och samma person som varit ansvarig för insamlingarna tidigare fanns på plats även denna gång. Trots att analysmetoden ändrats fanns en kontinuitet i övriga tillvägagångssätt som bidrar till en minskning av osäkerheten runt det slutliga resultatet.

4.2 Behandling och analys av prover

4.2.1 Uppslutning

Resultaten baseras på dekomponering av proverna med HNO_3 . Denna syra löser inte silikater eller kisel helt och det kan därför vara möjligt att det totala innehållet av metaller i proverna inte är representerat fullt ut. Den metod med mikrovågsteknik som användes i undersökningen är dock en av de bästa uppslutningsmetoder som finns tillgängliga på marknaden, vilket gör upplösningen betydligt mer fullständig än de metoder som använts tidigare. De tungmetaller som inte är bundna till silikater, det vill säga de flesta, löses dock i HNO_3 (Ure, 1995).

4.2.2 Reanalys av äldre material

Resultatet av reanalysen ger information om noggrannheten i analyserna, det vill säga var mätvärdena befinner sig i förhållande till accepterade värden (Graham, 1993; Skoog *et al.*, 2004). Resultatet visar att värdena för koncentrationerna varierade såväl mellan de båda metoderna AAS och HR-ICP-MS som mellan de olika metallerna, se tabell 4.1 samt bilaga C.

Tabell 4.1. Sammanställning av resultat från reanalys av material hämtat från tidigare insamlingar. Värdena anger genomsnittlig procentuell skillnad mellan värdena från reanalys med HR-ICP-MS och tidigare analys med AAS åren 1981-83 och 1995.

Metall	1981-83 (%)	1995 (%)
Bly	- 13,0	- 11,9
Kadmium	- 2,4	- 2,4
Koppar	- 1,7	- 3,2
Zink	18,5	14,7

Koncentrationen av bly hade den största genomsnittliga minskningen jämfört med AAS-resultaten från både 1981-83 och 1995, med resultat som var 13,0 % respektive 11,9 % lägre, men även kadmium och koppar hade minskat jämfört med både 1995 och 1981-83 om än i relativt mindre grad. Koncentrationen av zink hade däremot ökat med 18,5 % och 14,7 % jämfört med 1981-83 respektive 1995. Spridningen av de analysvärden som låg till grund för medelvärdet var något större för kadmium från 1995 och koppar från 1981-83 än för de andra metallerna. Genomsnittsvärdena från 1981-83 och 1995 visade en tendens att följa varandra för respektive metall.

Sammanfattningsvis indikerar resultaten att noggrannheten i analysen var tillfredsställande för kadmium och koppar då skillnaderna i koncentration var relativt små. För bly och zink var dock noggrannheten mindre bra.

En felkälla till avvikelserna mellan de båda analysmetoderna kan vara analysfel i proceduren vid AAS-analyserna eller vid HR-ICP-MS analysen. Dessutom kan interferens ha påverkat analysmetoderna i olika grad. En annan möjlighet är att den mer fullständiga upplösningen av humusmaterial med tekniken i denna undersökning, där temperaturen uppgår till 250°C (se punkt 3.2.2), kan ge högre värden än de dekomponeringsmetoder som använts vid tidigare undersökningar. Detta gäller speciellt då oorganiskt material också finns närvarande.

Samtliga resultat från de tidigare undersökningarna 1981-83 och 1995 har korrigerats enligt resultaten från reanalysen. Detta ger ett bättre underlag för jämförelse då eventuella analysfel inte påverkar det relativa förhållandet mellan resultaten från de tre undersökningstillfällena.

4.2.3 Reproducerbarhet

Reproducerbarhet är kopplat till precision, där en liten variation visar en god möjlighet att kunna reproducera ett försök eller en observation (Graham, 1993). I detta arbete är den relativa standardavvikelsen (RSD) för parallella uppslutningar ett mått på reproducerbarheten. Parallellerna är tagna från samma prov, vilket i sin tur är sammansatt av fyra punktprover tagna vid respektive lokalitet (se punkt 3.2.1).

Resultatet visar att reproducerbarheten, som omfattar hela den samlade proceduren från provtagning till analys, var mycket god. Detta framgår av tabell 4.2 som visar genomsnittlig RSD för mätningarna. Den goda reproducerbarheten innebär att materialet var tämligen homogent, vilket i sin tur beror på en noggrann behandling av proverna, till exempel vid siktning och ristning av proverna innan invägning. Relativ standardavvikelse för varje parallell och metall framgår av bilaga E.

Tabell 4.2. Genomsnittsvärden för relativ standardavvikelse (RSD) avseende parallella prover från åtta slumpvis utvalda lokaliteter. Även intervallen för den relativa standardavvikelsen anges.

Metall	Genomsnittlig avvikelse (RSD, %)	Intervall (%)
Bly	3,0	1,4 - 5,4
Kadmium	3,2	1,0 - 5,3
Koppar	2,3	0,7 - 4,5
Zink	3,1	1,4 - 5,6

4.2.4 Referensmaterial

För att mäta kvaliteten på analysen analyserades standard referensmaterial tillsammans med övriga prover. Mätvärdena från en sådan analys kan indikera närvaro av systematiska fel, men beroende på vilket referensmaterial som används kan det också hända att jämförbarheten med aktuella prover inte går att uppnå. I denna undersökning användes två olika referensmaterial av humus och ett av teblad. Resultaten av analyserna framgår av tabell 4.3 som visar en översikt över avvikelser från certifierade värden. Resultat för varje parallell samt certifierade värden presenteras i bilaga F.

Tabell 4.3. Resultat från analys av standard referensmaterial. Värdena anger procentuell avvikelse från certifierade värden i referensmaterialet för respektive referensmaterial och metall.

Referensmaterial	Pb (%)	Cd (%)	Cu (%)	Zn (%)
H2 - Humus	16,7	18,1	8,2	22,1
H3 - Humus	0,3	7,8	16,4	11,2
Tea leaves	-11,0	14,0	8,3	13,3

Avvikelseerna är huvudsakligen positiva, vilket innebär att uppmätta värden är högre än de certifierade, men för koncentrationen av bly i teblad gäller det motsatta. Det finns dock skillnader mellan de olika materialen. Vid en jämförelse av de båda humusmaterialen visar det sig att H2 har ungefär dubbelt så stora procentuella avvikelser som H3 för kadmium och zink och många gånger större för bly. För koppar är dock förhållandet det omvända, det vill säga att H3 har en dubbelt så stor avvikelse som H2. Resultaten för teblad liknar dem för humus, bortsett från bly.

Den genomsnittliga avvikelsen för samtliga referensmaterial är störst för zink som hamnar på drygt 15 %. Därefter kommer kadmium på drygt 13 % och koppar på cirka 11 %. Sist kommer bly med drygt 2 %. Den relativa standardavvikelsen för de olika parallellerna visar en god reproducerbarhet utan större avvikelser, men det bör märkas att antalet paralleller är litet.

Avvikelseerna är totalt sett förhållandevis höga, vilket är svårt att förklara men skulle kunna indikera att de uppmätta nivåerna av metaller i undersökningen är systematiskt för höga. Detta kan vara fallet framförallt för zink, som förutom de cirka 15 % högre värdena i förhållande till referensmaterialet också ligger drygt 16 % högre i reanalysen med HR-ICP-MS jämfört med tidigare resultat från analyser med AAS (tabeller 4.1 och 4.3).

En felkälla i sammanhanget kan dock vara densamma som nämnts ovan för reanalys av äldre material; att den mer fullständiga upplösningen av humusmaterial med tekniken i denna undersökning, där temperaturen uppgår till 250°C (se punkt 3.2.2), kan ge högre värden än de dekomponeringsmetoder som använts vid tidigare undersökningar, speciellt då oorganiskt material också finns närvarande. En viss del av avvikelseerna kan även härledas till den naturliga osäkerhet som ligger i det angivna värdet för respektive referensmaterial (bilaga F).

Osäkerheten i de relativt höga avvikelseerna motverkas av att resultaten från tidigare analyser har korrigerats i enlighet med resultaten från reanalysen med HR-ICP-MS. Detta gör att det relativa förhållandet mellan resultaten från de tre tidpunkterna ändå inte påverkas.

5 RESULTAT

Lokaliteternas vegetation beskrivs i bilaga A, där också möjligheten för att ha återfunnit samma lokalitet för provtagningen som vid tidigare tillfällen värderats utifrån en skala med tre kategorier. Provernas numrering utfördes enligt samma system som användes vid den första insamlingen 1981-83. Till grund för detta ligger till viss grad namnet på det fylke där proverna samlades in, - R (Rogaland), VA (Vest-Agder) och T (Telemark). De prover som samlades in 1981-83 benämns hädanefter enbart 1983.

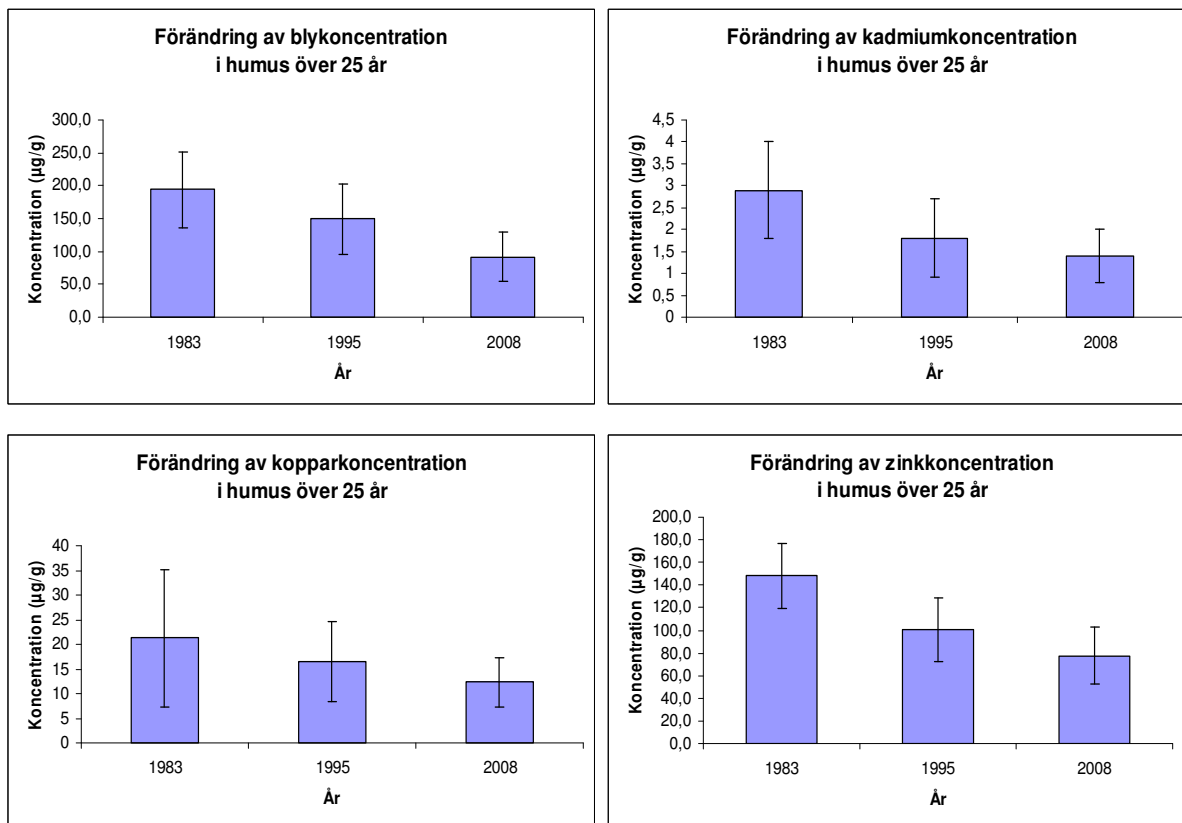
Från början hade 51 lokaliteter plockats ut för provinsamling men en av dem, VA-106, var helt förstörd på grund av vägbygge och utgick därför. Den statistiska analysen grundar sig följaktligen på totalt 50 insamlade prover och analysresultaten framgår av bilaga B.

En översikt över genomsnittsvärden för förändring av metallkoncentrationer i procent över den undersökta 25-årsperioden för de 50 humusproverna visas i sammanställningen i tabell 5.1. I figur 5.1 visas en grafisk sammanställning av resultaten från de tre olika undersökningarna 1983, 1995 och 2008. Underlaget för detta återfinns i bilaga D, där det även finns en sammanställning av koncentrationsområden för de olika undersökningarna.

Resultatet av signifikanstesten, vilken utförts som beskrivet under punkt 3.4.2 ovan, visas i tabell 5.2. Ju lägre värden som anges i tabellen desto högre är signifikansnivån, vilket innebär att den statistiska säkerheten för att en förändring har skett är större. För specifika värden se bilaga G.

Tabell 5.1. Procentuell förändring av metallkoncentration över en tidsperiod på 25 år. Värdena för 1983 och 1995 har korrigerats enligt resultat från reanalys med ICP-MS.

Metall	1981-83 - 1995 (%)	1995 - 2008 (%)	1981-83 - 2008 (%)
Pb	-22,8	-38,5	-52,5
Cd	-37,9	-22,2	-51,7
Cu	-22,1	-25,9	-42,3
Zn	-32,0	-22,8	-47,5



Figur 5.1. Förändring i koncentration av bly, kadmium, koppar och zink, med standardavvikelse, i humus på Sørlandet över en tidsperiod på 25 år. Värdena för 1983 och 1995 har korrigerats enligt resultat från reanalys av äldre prover med ICP-MS.

Tabell 5.2. Resultat av statistiskt uppmätta signifikansnivåer gällande skillnader i metallkoncentration hos humusprover mellan olika insamlingstillfällena. Vid undersökningen användes signifikanstesten *Mann-Whitney-U*. Resultatet av testen gav endast tre decimaler och ju lägre värdena är desto högre är signifikansnivån.

Insamlingsår	Pb	Cd	Cu	Zn
1983 vs. 1995	<0,001	<0,001	0,006	<0,001
1995 vs. 2008	<0,001	0,022	<0,001	<0,001
1983 vs. 2008	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

6 DISKUSSION

Klar nedgång

Koncentrationerna av de undersökta metallerna bly, kadmium, koppar och zink visar samtliga en klar nedgång i humuslagret hos naturlig jord på Sørlandet mellan åren 1983 och 2008. Nedgången har skett gradvis under den aktuella perioden (figur 5.1) och har varit störst för bly, tätt följt av kadmium, där koncentrationen av båda metallerna har minskat med över hälften, 52,5 % respektive 51,7 %. Därefter kommer zink, med en minskning på 47,5 %, följt av koppar som har minskat med 42,3 % (tabell 5.1). Samtliga nedgångar under 25-årsperioden är statistiskt klart signifikanta (tabell 5.2).

Nedgången för samtliga metaller i förhållande till den förra undersökningen 1995 är också signifikant, om än i mindre grad för kadmium (tabell 5.2, bilaga G) som har ett p-värde på 0,022 jämfört med <0,001 för de övriga metallerna. Nedgången för kadmium under den sista 13-årsperioden är med andra ord mindre signifikant, medan den är klart signifikant över 25-årsperioden som helhet. Med detta som exempel tydliggörs vikten av att undersöka förändringar i miljön över tid för att statistiskt hållbara förändringar ska kunna urskiljas.

Variationer och felkällor

De uppmätta koncentrationerna varierar för samtliga metaller, lokaliteter och insamlingstillfällena. Det finns exempel för enskilda prover där den neråtgående trenden inte bekräftas av resultaten för 1995, men där det ändå kan noteras en nedgång vid en jämförelse mellan 1983 och 2008 (bilaga D). Samma sak gäller i vissa fall även för värden från 2008, som kan vara högre än för 1995, men där en nedgång ändå kan noteras under 25-årsperioden i sin helhet. För ett fåtal lokaliteter kan det noteras en svag ökning istället för en minskning av koncentrationerna för vissa metaller. Detta gäller främst för koppar, vilket kan ha samband med att denna metall främst associeras med utsläpp från lokala punktkällor (Steinnes *et al.*, 1989; Berg *et al.*, 1994; Steinnes *et al.*, 1997; 2007a).

För samtliga prover finns det möjliga felkällor till humuslagrens uppmätta metallinnehåll som kommer av jordens naturliga heterogenitet och komplexitet i både tid och rum samt eventuella lokala variationer om proverna inte tagits på exakt samma plats vid de olika insamlingarna.

Det är även möjligt att det förekommer skillnader i behandling av proverna som kan härröras till att olika personer utfört undersökningarna. En annan felkälla som kan vara möjlig är felskrivning i resultatet i någon av de tidigare undersökningarna. Detta kan vara fallet för koncentrationen av bly i R-027 från insamlingen 1983, vilken ligger på en nivå som är tolv gånger högre än för 2008.

Neråtgående trend

Minskningen av metallkoncentration i humus över tid visar en god samstämmighet med andra undersökningar, vilka också pekar på en neråtgående trend för de aktuella metallerna. En undersökning av metallinnehåll i nederbörd på Sørlandet mellan 1976 och 2002 visar en starkt neråtgående trend för de undersökta metallerna bly, kadmium och zink (Berg *et al.*, 2003a), vilken har fortsatt även därefter (Aas *et al.*, 2008a). Under åren 1977 till 2005 kartlades atmosfäriskt nedfall av metaller i Norge med hjälp av mossanalyser och resultatet visar en stor och kontinuerlig nedgång i nedfallet av samtliga fyra undersökta metaller, med en speciellt kraftig nedgång på Sørlandet och för bly (Steinnes *et al.*, 2007a). Samma trend har visats för samtliga fyra metaller i undersökningar av atmosfäriskt nedfall i Sverige mellan 1968/70 och 1995. Nedgången var också här störst i de södra delarna av landet och för bly (Rühling och Tyler, 2001). Även i Europa har koncentrationerna av de undersökta metallerna i mossa minskat signifikant mellan 1990 och 2000 (Harmens *et al.*, 2007; 2008). Andra undersökningar av luft och nederbörd inom den aktuella tidsperioden visar också de på en generellt neråtgående trend (Amundsen *et al.*, 1992; Berg *et al.*, 2008).

Nedgången i nedfall av atmosfäriska föroreningar sammanfaller med att de antropogena utsläppen, och därmed också koncentrationerna i luft, i Europa har minskat kontinuerligt sedan toppnoteringarna i koncentration i slutet av 1960- och början av 1970-talet (Ilyin *et al.*, 2008; Pacyna *et al.*, 2009), men även variationer i utsläpp från naturliga källor kan spela en roll. Den generella neråtgående trenden när det gäller antropogena utsläpp har sin bakgrund i flera faktorer: Att blytillsats till bensin gradvis har tagits bort (von Storch *et al.*, 2003), att tekniken för utsläppskontroll har utvecklats och att delar av centrala och östra Europa gick över från centralstyrda ekonomiska system till marknadsekonomier i slutet av 1980-talet och i början av 1990-talet (Pacyna *et al.*, 2009). Att nedgången är störst för bly, kadmium och zink kan bero på att de agerar som en enhetlig grupp med hög grad av interkorrelation. Samtliga associeras med långtransport från andra delar av Europa och har därmed också liknande geografisk distribution (Steinnes *et al.*, 1989; Berg *et al.*, 1994; Steinnes *et al.*, 1997; 2007a).

Koppar

Koppar är den av de undersökta metallerna som har den lägsta minskningen (42 %) i humus över tid. Koppar skiljer sig från de andra metallerna i undersökningen genom att den, som nämnts tidigare, har en mycket svagare association till långtransport och istället huvudsakligen förknippas med lokala punktkällor inom, eller strax utanför, Norges gränser (Steinnes *et al.*, 1989; Berg *et al.*, 1994; Steinnes *et al.*, 1997; 2007a). Dessa punktkällor kan vara såväl antropogena som naturliga. Den största av de lokala antropogena källorna i denna undersökning är smältverket Xstrata Nickel i Kristiansand. Det har registrerats nedfall av koppar i området runt smältverket, men i relativt liten skala (Steinnes *et al.*, 2007b) och den mätbara effekten når i vilket fall som helst knappast längre än 100 km från källan (Steinnes *et al.*, 1997). Det har också visats att koppar har en medelhög berikning i nederbörd på Sørlandet (Berg *et al.*, 1994), vilket är på en lägre nivå än för de övriga tre metallerna.

Långtransport av luftföroreningar är huvudkällan

Att det är långtransport av luftföroreningar som är huvudkällan till förhöjda koncentrationer av metaller i jord på Sørlandet framkommer, förutom av den tydliga nedgången i koncentrationer i denna undersökning, även av flera undersökningar av luft, nederbörd, mossor och jord (till exempel Amundsen *et al.*, 1992; Steinnes *et al.*, 1997; Berg *et al.*, 2003a; 2003b; Steinnes *et al.*, 2007a; Aas *et al.*, 2008a) samt en undersökning av stabila blyisotopförhållanden i podsoljord i norska skogar. Blyisotopförhållanden är ett exakt verktyg för att bestämma föroreningar av bly i terrestriska ekosystem och resultatet av undersökningen visade att mellan 95 och 99 % av det bly som fanns i den organiska horisonten hos jord på Sørlandet kunde härröras från luftföroreningar. Även i de underliggande A och övre delen av B horisonterna dominerade denna källa (Steinnes *et al.*, 2005a). I en annan undersökning i de sydligaste delarna av Norge, där förhållandet mellan metaller i humuslagret och det ostörda undre jordlagret på cirka 60 cm djup beräknades, indikerade förhållandena i koncentration för bly, kadmium, koppar och zink en stark påverkan av långtransporterade luftföroreningar (Steinnes och Njåstad, 1995). Den antropogena effekten kan också ses i ett historiskt perspektiv genom jämförelser av metallkoncentrationer i yttjord och i bottensediment i sjöar. I en sådan undersökning i södra Sverige visades att innehållet av bly i jord hade ökat med 5-10 gånger sedan förindustriell tid (Johansson *et al.*, 1995).

Luftföroreningarna har sitt ursprung i atmosfärisk långtransport från tätbefolkade och starkt industrialiserade områdena i Europa (Amundsen *et al.*, 1992) och under episoder uppträder de här undersökta metallerna, vilka huvudsakligen kommer från antropogen verksamhet, i höga relativa koncentrationer (Amundsen *et al.*, 1992; Berg *et al.*, 1994). En jämförelse av metallkoncentrationer i nederbörd mellan Norge, Sverige, Frankrike, Irland, Skottland och Nordsjön visade att platserna exponeras för samma utsläppskällor i Europa och att det främst är de metaller som associeras med atmosfärisk långtransport, bly, kadmium och zink, som har jämförbara värden. De högsta nivåerna över Norge har uppmätts längs kusten på Sørlandet för att sedan avta norrut (Berg *et al.*, 1994) och en liknande undersökning i Sverige visar också på en nord-sydlig koncentrationsgradient för metaller som har koppling till atmosfärisk långtransport (Johansson *et al.*, 1995).

Sur nederbörd

Hastigheten på urlakning av vissa metaller har visats ske snabbare i de sydligare delarna av Norge jämfört med landet som helhet (Donisa *et al.*, 2005). Detta kan ha flera orsaker, som till exempel att den totala depositionen av metaller är högre, att omsättningen av humusmaterial är relativt större och sker vid högre årsmedeltemperaturer (Steinnes *et al.*, 2005a), eller att sur nederbörd deponeras i signifikant större mängder än i de nordligare delarna, trots en neråtgående trend (Aas *et al.*, 2008a).

Kadmium och zink är, på grund av sina relativt svaga bindningar till humus, de metaller av de fyra undersökta som är mest mottagliga för urlakning (Tyler, 1978; 1981) och det har också visats att dessa metaller får en ökad urlakning efter försurning (Gjengedal, 1992). Även bly och koppar påverkas, men i relativt mindre grad (Steinnes *et al.*, 1989). En undersökning av bly i naturlig jord på Sørlandet framställer dock sur nederbörd som den viktigaste anledningen till att en stor del av det bly som kommer från atmosfärisk deposition har förflyttats från den organiska horisonten och neråt i jordprofilen, till A- och B-horisonterna (Steinnes *et al.*, 2005a). Sammanfattningsvis har sur nederbörd en klar effekt på urlakning av metaller i jord (Gjengedal, 1992), och det är troligt att detta är en bakomliggande faktor till de minskade metallkoncentrationer över tid som framkommit i denna undersökning.

Mykorrhiza

Urlakning kan emellertid försenas av jordkomponenterna hos svamp, som tenderar att koncentrera vissa tillgängliga metaller i sin biomassa under jord. Koppar, som också binder starkt till humus (Tyler, 1978), ackumuleras starkt i mykorrhiza och både kadmium och zink visar en signifikant grad av ackumulering. Bly är däremot nästan helt uteslutet från ektomykorrhiza (Berthelsen *et al.*, 1995b). Detta fenomen korrelerar väl med resultatet från denna undersökning, där koncentrationsförändringen för bly var den största (- 52,5 %) och koncentrationsförändringen för koppar (- 42,3 %) var den minsta, och kan vara en bidragande orsak till förändringarna i koncentration över tid. En undersökning av hur kalhugning påverkar metallkoncentrationen i jord visade en signifikant ökning av urlakning från humuslagret av bly, medan kadmium, koppar och zink hölls kvar, troligen beroende på en hög ackumulering i ektomykorrhiza (Berthelsen och Steinnes, 1995).

Vaskulär pumpning

De metaller som har de relativt sett lägsta koncentrationsminskningarna över tid i denna undersökning är koppar och zink. En förklaring kan vara att båda metallerna är essentiella för växter och ingår i en aktiv cirkulation mellan jordens humuslager och olika växter, så kallad ”vaskulär pumpning” (Gjengedal, 1992; Steinnes och Njåstad, 1995; Donisa *et al.*, 2005). Detta gör att en relativt mindre del av metallerna i humus blir tillgänglig för urlakningsprocesser och den totala nedgången blir följaktligen mindre. Kadmium som har likheter med zink kemiskt sett ingår också i denna cirkulation. Bly tas däremot endast upp i mindre grad av rötterna hos olika växter (Berthelsen *et al.*, 1995a), vilket innebär att den del som är tillgänglig för urlakning blir större relativt sett och därmed kan den totala koncentrationen få en snabbare minskning. Bly är också den metall där koncentrationen under den studerade 25-årsperioden har minskat mest, trots att det är den av de fyra undersökta metallerna som binder starkast till humus och har visats ha en mycket lång residenstid i jord. Residenstiden kan dock påverkas av olika faktorer. I undersökningar som bygger på enkla antaganden om ”steady state” har residenstiden för bly beräknats till flera hundra år (Tyler, 1978), men i realiteten är ”steady state” sällan relevant. I andra studier där det har tagits hänsyn till förändringar i deponeringshastigheter visades medelresidenstiden vara 17-35 år och upp till 77 år på högre höjd, ur topografisk synvinkel (Miller och Friedland, 1994; Johnson *et al.*, 1995). Senare undersökningar har visat att residenstiden för bly ligger i området mellan dessa undersökningar, det vill säga 75-250 år (Bindler och Klaminder, 2006).

Sammanfattning

Med bakgrund i ovanstående diskussion kan man förvänta att koppar, som binder relativt starkt till humus, ackumuleras i hög grad i mykorrhiza och är en essentiell metall för växter ska vara den av de undersökta metallerna som teoretiskt sett lakas ur långsammast och detta stämmer väl med undersökningens resultat. Kadmium och zink, som båda har relativt svaga bindningar till humus, bör även de teoretiskt sett lakas ur tämligen lätt från humuslagret i naturlig jord, bland annat med hjälp av sur nederbörd. För zink motverkas dock detta av både vaskulär pumpning och ackumulering i mykorrhiza, medan det för kadmium till största delen är ackumulering i mykorrhiza som motverkar en snabb urlakning, även om vaskulär pumpning också spelar en viss roll men i mindre grad än för zink. Av dessa två metaller är det enligt undersökningen också kadmium som har den snabbare urlakningen. Bly har den högsta urlakningshastigheten av de undersökta metallerna, vilket inte stämmer med förväntningarna och kan ses som märkligt med tanke på den starka bindningen till humus. Men om det samtidigt tas hänsyn till de återhållande mekanismer som beskrivits ovan och som bly nästan saknar helt, blir nedgången relevant och signifikansen av de ovan beskrivna mekanismer som håller kvar metaller i jord blir tydlig.

Framtida scenario

Denna undersökning indikerar att koncentrationerna av bly, kadmium, koppar och zink i humusskiktet i naturlig jord på Sørlandet följer den generella neråtgående trenden av antropogena utsläpp i Europa. Atmosfäriskt nedfall från andra länder i Europa är fortfarande en dominerande källa till metaller i Norge, även om den neråtgående trenden inte längre är lika markerad (Steinnes *et al.*, 2007a). Det har tecknats ett framtidsscenario för Europa med hjälp av information om tidigare utsläpp och koncentrationer och detta tyder på generellt fortsatta reduktioner i utsläppen av de undersökta metallerna bly och kadmium år 2010. Det viktigaste verktyget för en ytterligare minskning av luftföroreningarna är förbättrade och långsiktiga övervakningsprogram (Pacyna *et al.*, 2009), men även en utökad introduktion av förnyelsebara energikällor i Europa kan bidra till en minskning av utsläppen från stora antropogena källor (Pacyna *et al.*, 2007).

Den mätbara effekten i jord följer sannolikt denna trend, om än med viss fördröjning beroende på metallernas respektive residensstider i jord. Det kan därför förväntas en ytterligare, men möjligen inte fullt lika markerad, nedgång i metallkoncentrationerna i ytskiktet hos naturlig jord på Sørlandet under de närmaste åren.

7 KONKLUSION

Ytskiktet i naturlig jord har i flera tidigare studier visat sig vara ett lämpligt medium för att påvisa ackumulering av metaller som härrör från atmosfärisk deposition. Detta arbete bekräftar de tidigare erfarenheterna och visar samtidigt hur viktigt det är att förändringar av föroreningsnivåer i miljön undersöks över längre tid för att en mätbar trend ska kunna urskiljas.

Resultatet av detta arbete visar en klar nedgång av koncentrationerna för samtliga fyra undersökta metaller i naturlig jord på Sørlandet under de sista 25 åren. Att nedgången är så tydlig indikerar starkt att det är långtransporterade atmosfäriska föroreningar från andra delar av Europa som är den huvudsakliga källan till metallerna, då nedgången korrelerar med den generella neråtgående trenden för såväl antropogena utsläpp som koncentrationer av metaller i luftmassor från Europa under de sista årtiondena. Att nedgången är störst för bly, trots att denna metall är den av de undersökta som binder starkast till humus, indikerar även att återhållande mekanismer för metaller i naturlig jord spelar en roll när det gäller den relativa urlakningshastigheten.

Litteraturlista

Aas, W., Solberg, S., Manø, S. och Yttri, K.E. (2008a): Overvåking av langtransportert forurenset luft og nedbør. Atmosfærisk tilførsel 2007. SPFO rapport 1033/2008. NILU OR 29/2008. 162 sider.

Aas, W., Hjellbrekke, A., Hole, L.R. och Tørseth, K. (2008b): Deposition of major inorganic compounds in Norway 2002-2006. NILU OR 72/2008. 53 sider.

Alloway, B.J. (1995a): Heavy metals in soils, 2nd ed, Blackie Academic and Professional, Glasgow, U.K., s. 3-9.

Alloway, B.J. (1995b): The origins of heavy metals in soils. I Alloway, B.J. (Ed.): Heavy metals in soils, 2nd ed, Blackie Academic and Professional, Glasgow, U.K., s. 38-57.

Alloway, B.J. (1995c): Cadmium. I Alloway, B.J. (Ed.): Heavy metals in soils, 2nd ed, Blackie Academic and Professional, Glasgow, U.K., s. 122-151.

Alloway, B.J. (1995d): Soil processes and the behaviour of metals. I Alloway, B.J. (Ed.): Heavy metals in soils, 2nd ed, Blackie Academic and Professional, Glasgow, U.K., s. 11-37.

Alumaa, P., Kirso, U., Petersell, V. och Steinnes, E. (2002): Sorption of toxic heavy metals to soil. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 204: 375-376.

Amundsen, C.E., Hanssen, J.E., Semb, A. och Steinnes, E. (1992): Long-Range Atmospheric Transport of Trace Elements to Southern Norway. *Atmospheric Environment*, 26A: 1309-1324.

Baker, D.E. och Senft, J.P. (1995): Copper. I Alloway, B.J. (Ed.): Heavy metals in soils, 2nd ed, Blackie Academic and Professional, Glasgow, U.K., s. 179-205.

Berg, T., Røyset, O. och Steinnes, E. (1994): Trace elements in atmospheric precipitation at Norwegian background stations (1989-1990) measured by ICP-MS. *Atmospheric Environment*, 28: 3519-3536.

Berg, T., Kallenborn, R., Manø, S. och Uggerud, H.T. (2003a): Tidstrender i atmosfæriske konsentrasjoner av tungmetaller og persistente organiske miljøgifter. SFT rapport 883/03. NILU OR 67/2003. 24 sider.

Tillgjengelig frå: <http://www.sft.no/publikasjoner/overvaking/1980/ta1980.pdf>

Berg, T., Hjellbrekke, A., Rühling, Å., Steinnes, E., Kubin, E., Larsen, M.M. och Piispanen, J. (2003b): Absolute deposition maps of heavy metals for the Nordic countries based on moss surveys. *TemaNord* 2003:505, Nordic Council of Ministers, København, Danmark, 35 sider.

Berg, T., Aas, W., Pacyna, J., Uggerud, H.T. och Vadset, M. (2008): Atmospheric trace metal concentrations at Norwegian background sites during 25 years and its relation to European emissions. *Atmospheric Environment*, 42: 7494-7501.

- Berthelsen, B.O. och Steinnes, E. (1995): Accumulation patterns of heavy metals in soil profiles as affected by forest clear-cutting. *Geoderma*, 66: 1-14.
- Berthelsen, B.O., Steinnes, E., Solberg, W. och Jingsen, L. (1995a): Heavy metal concentrations in plants in relation to atmospheric heavy metal deposition. *Journal of Environmental Quality*, 24: 1018-1026.
- Berthelsen, B.O., Olsen, R.A. och Steinnes, E. (1995b): Ectomycorrhizal heavy metal accumulation as a contributing factor to heavy metal levels in organic surface soils. *The Science of the Total Environment*, 170: 141-149.
- Bindler, R. och Klaminder, J. (2006): Beyond the peat: synthesizing peat, lake sediments and soils in studies of the Swedish environment. I Martini, I.P., Cortizas, A.M. och Chesworth, W. (eds.): *Peatlands: evolution and records of environmental and climate changes*, Elsevier, Amsterdam, Nederländerna.
- Brümelis, G., Lapina, L., Nikodemus, O. och Tabors, G. (2002): Use of the O horizon of forest soils in monitoring metal deposition in Latvia. *Water, Air and Soil Pollution*, 135: 291-309.
- Campbell, N.A. och Reece, J.B. (2005): *Biology*. 7th ed., Pearson Education Inc., San Francisco, U.S.A.
- Christensen, T.H., Bjerg, P.L. och Kjeldsen, P. (2001): Natural Attenuation as an Approach to Remediation of Groundwater Pollution at Landfills. I Stegmann, R., Brunner, G., Calmano, W. och Matz, G. (Eds.): *Treatment of contaminated Soil: Fundamentals, analysis, applications*, Springer Verlag, Berlin, Tyskland, s. 587-602.
- CMU - Central Michigan University (2009):
<http://www.cst.cmich.edu/users/Franc1m/esc334/images/origin%20of%20soil/profile.gif>
(Sist besökt 2009-04-04).
- Davies, B.E. (1995): Lead. I Alloway, B.J. (Ed.): *Heavy metals in soils*, 2nd ed, Blackie Academic and Professional, Glasgow, U.K., s. 206-223.
- Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L. och Comans, R.N.J. (2004): Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils: An Experimental and Modeling Study. *Environmental Science & Technology*, 38 (16): 4390–4395.
- Donisa, C., Steinnes, E. och Sjøbakk, T.E. (2005): Nitric-acid soluble fractions of 21 elements in Norwegian podzols: Factors affecting regional differences in vertical distribution. *Applied Geochemistry*, 20: 1258-1267.
- Duffus, J.H., (2002): Heavy metals – a meaningless term? *Pure and Applied Chemistry*, 74: 793-807.
- Eliassen, A., Abrahamsen, G., Brinck, P., Johannesen, T., Jonsson, B., Løbersli, E., Økland, R.H., Skyrud, T. och Fløisand, I. (2002): *Sur nedbør*. Landbruksforlaget, Oslo, Norge.

Elkem (2009): <http://www.ceramite.elkem.com/eway/default.aspx?pid=255&trg=Main> (Sist besökt 2009-06-18).

EPA – Environmental Protection Agency (2000):
<http://www.epa.gov/region09/toxic/noa/eldorado/pdf/EPA-ERT-SOIL-SOP-2012.pdf>
(Sist besökt 2009-08-17).

Förstner, U. och Gerth, J. (2001): Natural Attenuation – Non-Destructive Processes. I Stegmann, R., Brunner, G., Calmano, W. och Matz, G. (Eds.): Treatment of contaminated Soil: Fundamentals, analysis, applications, Springer Verlag, Berlin, Tyskland, s. 567-586.

Gellein, K. (2008): High resolution inductively coupled plasma mass spectrometry: Some applications in biomedicine. Ph. D. thesis, Department of Chemistry, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim, Norge, 26 sidor.

Geodata (2009): <http://demo01.geodata.no/flexviewer/> . Sist besökt 2009-08-12.

Gerth, J., Dankwarth, F. och Förstner, U. (2001): Natural Attenuation of Inorganic Pollutants – A Critical View. Ur Stegmann, R., Brunner, G., Calmano, W. och Matz, G. (Eds.): Treatment of contaminated Soil: Fundamentals, analysis, applications, Springer Verlag, Berlin, Tyskland, s. 603-616.

Gjengedal, E. (1992): Uptake and mobility of metals in naturally growing plant species in catchments subjected to long-term experimental changes in soil acidification. Ph. D. thesis, University of Trondheim, Norge, 187 sidor.

Graham, G.C. (1993): Data Analysis for the Chemical Sciences. A Guide to Statistical Techniques. VCH Publishers, U.S.A.

Harmens, H., Norris, D.A., Koerber, G.R., Buse, A., Steinnes, E. och Rühling, Å. (2007): Temporal trends in the concentration of arsenic, chromium, copper, iron, nickel, vanadium and zinc in mosses across Europe between 1990 and 2000. Atmospheric Environment, 41: 6673-6687.

Harmens, H., Norris, D.A., Koerber, G.R., Buse, A., Steinnes, E. och Rühling, Å. (2008): Temporal trends (1990-2000) in the concentration of cadmium, lead and mercury in mosses across Europe. Environmental Pollution, 151: 368-376.

Hodson, M.E. (2004): Heavy Metals – geochemical bogey men? Environmental Pollution, 29: 341-343.

Ilyin, I., Rozovskaya, O., Travnikov, O., Aas, W., Hettelingh, J.P. och Reinds, G.J. (2008): Heavy Metals: Transboundary Pollution of the Environment. EMEP Status Rapport 2/2008, 94 sidor. Tillgänglig från: http://www.emep.int/publ/emep2008_publications.html

Jensen, D.L., Ledin, A. och Christensen, T.H. (1999): Speciation of heavy metals in landfill-leachate polluted groundwater. Water Research, 33 (11): 2642-2650.

Johansson, K., Andersson, A. och Andersson, T. (1995): Regional accumulation pattern of heavy metals in lake sediments and forest soils in Sweden. *The Science of the Total Environment*, 160/161: 373-380.

Johnson, C.E., Siccama, T.G., Driscoll, C.T., Likens, G.E. och Moeller, R.E. (1995): Changes in lead biogeochemistry in response to decreasing atmospheric inputs. *Ecological Applications*, 5:813–822.

Järup, L. (2003): Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68:167-182.

Kiekens, L. (1995): Zinc. I Alloway, B.J. (Ed.): *Heavy metals in soils*, 2nd ed., Blackie Academic and Professional, Glasgow, U.K., s. 284-305.

Klaassen, C.D. (2008): *Toxicology. The Basic Science of Poisons*. 7th ed., McGraw Hill Companies Inc., U.S.A.

Klitzke, S. och Lang, F. (2007): Hydrophobicity of Soil Colloids and Heavy Metal Mobilization. *Journal of Environmental Quality*, 36: 1187-1193.

Krosshavn, M., Steinnes, E. och Varskog, P. (1993): Binding of Cd, Cu, Pb and Zn in soil organic matter with different vegetational background. *Water, Air and Soil Pollution*, 71: 185-193.

Kördel, W. och Hund-Rinke, K. (2001): *Ecotoxicological Assessment of Soils – Bioavailability from an Ecotoxicological Point of View*. I Stegmann, R., Brunner, G., Calmano, W. och Matz, G. (Eds.): *Treatment of Contaminated Soil*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, Tyskland, s. 161-177.

Langmyhr, F.J. (1987): *Elementære statistiske metoder for kjemisk analyse*. Universitetsforlaget AS, Norge.

Manahan, S.E. (2005): *Environmental Chemistry*. 8th ed., CRC Press, Boca Raton, U.S.A.

Miller, E.K. och Friedland, A.J. (1994): Lead migration in forest soils: Response to changing atmospheric inputs. *Environmental Science & Technology*, 28: 662-669.

Nordberg, M. och Nordberg, G.F. (2002): Cadmium. I Sarkar, B. (Ed.): *Heavy Metals in the Environment*, Marcel Dekker Inc., New York, U.S.A., s. 231-270.

Opheim, A.M. (2007): *Prioriterte miljøgifter; Status i 2005 og utslippsprognoser*. Statens Forurensningstilsyn. Rapport 2320/2007, 254 sidor.

Tillgjenglig frå: <http://www.sft.no/publikasjoner/2320/ta2320.pdf>

Ortega, R. (2002): *Analytical Methods for Heavy Metals in the Environment: Quantitative Determination, Speciation, and Microscopic Analysis*. I Sarkar, B. (Ed.): *Heavy Metals in the Environment*, Marcel Dekker Inc., New York, U.S.A., s. 35-68.

Pacyna, J.M. (1986): Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources. I Nriagu, J.O. och Davidson, C.I. (Reds.): Toxic Metals in the Atmosphere, John Wiley & Sons Inc., vol.17, s. 33-52.

Pacyna, J.M. och Pacyna, E.G. (2001): An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. Environmental Reviews, 9(4): 269-298.

Pacyna, J.M. (2002): Sources and Emissions. I AMAP Assessment 2002 -The Arctic Monitoring and Assessment Programme (Ed.): Heavy Metals in the Arctic, Oslo, Norge, kapitel 2, s. 5-10. Tillgänglig från:

<http://www.amap.no/documents/index.cfm?dirsub=/AMAP%20Assessment%202002%20-%20Heavy%20Metals%20in%20the%20Arctic>

Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Fudala, J., Strzelecka-Jastrzab, E., Hlawiczka, S., Panasiuk, D., Nitter, S., Pregger, T., Pfeiffer, H. och Friedrich, R. (2007): Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. Atmospheric Environment 41: 8557-8566.

Pacyna, J.M., Pacyna, E.G. och Aas, W. (2009): Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium. Atmospheric Environment, 43: 117-127.

Popek, E.P. (2003): Sampling and Analysis of Environmental Chemical Pollutants. A Complete Guide. Academic Press, San Diego, U.S.A.

Rubio, R. och Vidal, M. (1995): Quality assurance of sampling and sample pretreatment for trace metal determination in soils. I Quevauviller, P. (Ed.): Quality Assurance in Environmental Monitoring. Sampling and Sample Pretreatment, VCH Publishers Inc., New York, U.S.A., s. 157-178.

Rühling, Å. och Tyler, G. (2001): Changes in atmospheric deposition rates of heavy metals in Sweden. A summary of national Swedish surveys in 1968/70-1995. Water, Air and Soil Pollution: Focus 1: 311-323.

Samstad, G.R. (1996): Endringer over tid i tungmetallbelastning av naturlig jordsmonn på Sørlandet. Cand. Scient. thesis, Kjemisk Institutt, Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet, Trondheim, Norge, 50 sidor.

Schroeder, W.H. och Munthe, J. (1998): Atmospheric mercury – an overview. Atmospheric Environment, 29: 809-822.

SFT – Statens Forurensningstilsyn (2001): Undersøkelser av metaller ved 12 industristeder i Norge. <http://www.sft.no/Aktuelt/Nyheter/2001/Juni/Undersokelser-av-metaller-ved-12-industristeder-i-Norge/?cid=36692> (Sist besökt 2009-06-09).

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. och Crouch, S.R. (2004): Fundamentals of Analytical Chemistry, 8th ed., Thomson Learning, Belmont, U.S.A., s. 93, 840-848.

Steinnes, E., Solberg, W., Petersen, H.M. och Wren, C.D. (1989): Heavy Metal Pollution by Long Range Atmospheric Transport in Natural Soils of Southern Norway, Water, Air and Soil Pollution, 45: 207–218.

Steinnes, E. och Njåstad, O. (1995): Enrichment of metals in the organic surface layer of natural soil: identification of contributions from different sources. *Analyst* 120: 1479-1483.

Steinnes, E., Allen, R.O., Petersen, H.M., Rambæk, J.P. och Varskog, P. (1997): Evidence of large scale heavy-metal contamination of natural surface soils in Norway from long-range atmospheric transport. *The Science of the Total Environment*, 205: 255-266.

Steinnes, E., Sjøbakk, T.E., Donisa, C. och Brännvall, M.L. (2005a): Quantification of Pollutant Lead in Forest Soils, *Soil Science Society of America Journal*, 69: 1399-1404.

Steinnes, E., Åberg, G. och Hjelmseth, H. (2005b): Atmospheric deposition of lead in Norway: spatial and temporal variation in isotopic composition. *Science of the Total Environment*, 336: 105-117.

Steinnes, E., Berg, T., Uggerud, H. och Vadset, M. (2007a): Atmosfærisk nedfall av tungmetaller i Norge: Landsomfattende undersøkelse i 2005. Statens Forurensningstilsyn. Rapport 980/2007, 36 sider.

Tillgänglig från: <http://www.sft.no/publikasjoner/2241/ta2241.pdf>

Steinnes, E., Berg, T., Uggerud, H. och Vadset, M. (2007b): Nedfall av tungmetaller rundt norske industrier studert ved analyse av mose: Undersøkelse i 2005. Statens Forurensningstilsyn. Rapport 979/2007, 51 sider.

Stone, A.D. och O'Shaughnessy, J.C. (2005): Sorption, desorption and leaching transport of heavy metals in soils common to New England. I Calabrese, E.J., Kostecki, P.T. och Dragun, J. (Eds.): *Contaminated Soils, Sediments and Water*. Springer Science, Boston, U.S.A., s. 189-249.

Thomas, R. (2004): *An overview of ICP-Mass Spectrometry I: Practical guide to ICP-MS*. Marcel Dekker Inc., U.S.A.

Tinfos Jernverk (2009): <http://www.tinfosnizi.com/Commercial%20History.html> (Sist besökt 2009-06-18).

Turner, D.R. (1995): Problems in Trace Metal Speciation Modeling. I Tessier, A. och Turner, D.R. (Eds.): *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems. Vol.3, s. 149-203.

Tyler, G. (1978): Leaching rates of heavy metal ions in forest soil. *Water, Air and Soil Pollution*, 9: 137-148.

Tyler, G. (1981): Leaching of metal from the A horizon of a spruce forest soil. *Water, Air and Soil Pollution*, 15: 353-369.

Tyler, G. (2004): Vertical distribution of major, minor, and rare elements in a Haplic Podzol. *Geoderma*, 119: 277-290.

UNECE (1979): *Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution*: http://www.unece.org/env/lrtap/hm_h1.htm (Sist besökt 2009-07-27).

Ure, A.M. (1995): Methods of analysis for heavy metals in soils. I Alloway, B.J. (Ed.): Heavy metals in soils, 2nd ed., Blackie Academic and Professional, Glasgow, U.K., s. 58-102.

von Storch, H., Costa-Cabral, M., Hagner, C., Feser, F., Pacyna, J., Pacyna, E. och Kolb, S. (2003): Four decades of gasoline lead emissions and control policies in Europe: a retrospective assessment. *The Science of the total Environment*, 311: 151-176.

Wagner, G. och Klein, R. (1995): Sampling strategy in environmental monitoring of biological specimens. I Quevauviller, P. (Ed.): *Quality Assurance in Environmental Monitoring. Sampling and Sample Pretreatment*, VCH Publishers Inc., New York, U.S.A., s. 25-50.

Walker, C.H., Hopkin, S.P., Sibly, R.M. och Peakall, D.B. (2006): *Principles of Ecotoxicology*. 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, U.S.A.

Xstrata Nickel (2009a): <http://www.xstrata.com/operation/nikkelverk/> (Sist besökt 2009-06-06).

Xstrata Nickel (2009b):
<http://www.xstrata.com/media/news/2009/07/28/0700CET/200807280700.en.pdf> (Sist besökt 2009-07-30).

Århusprotokollet (1998):
<http://www.unece.org/env/lrtap/full%20text/1998.Heavy.Metals.e.pdf> (Sist besökt 2009-07-27).

Bilagor – index

Bilaga A: Översikt över lokalteter.....	I
Bilaga B: Analysresultat.....	III
Bilaga C: Reanalys	V
Bilaga D: Sammanställning av undersökningarna 1983, 1995 och 2008.....	VII
Bilaga E: Reproducerbarhet	XII
Bilaga F: Referensmaterial.....	XIII
Bilaga G: Signifikansberäkning	XIV
Bilaga H: Uppslutning.....	XV

Bilaga A: Översikt över lokaliteter

Tabell A1: Översikt över undersökta lokaliteter på Sørlandet i Norge med grad av identifiering samt typ av vegetation på platsen.

Provid.	Identifiering			Vegetation
	Trolig	Möjlig	Inte identifierad	
R-027		X		Blåbärsris, hög planterad tall
R-045	X			Blåbärsris och björk
R-060	X			Blåbärsris, ljungr och björk
R-061		X		Blåbärsris och tall
R-076			X	Blåbärsris
R-078		X		Blåbär, ljungr, tall och gran
R-085		X		Blåbärsris
R-099			X	Ljungr
R-106	X			Blåbär- och lingonris
R-120	X			Ljungr
R-124	X			Blåbärsris och gammal tall
R-125		X		Blåbär, ljungr, lingon, tall och gran
R-126	X			Blåbärsris, ljungr och tall
VA-002		X		Blåbärsris och ljungr
VA-006		X		Blåbärsris och ljungr
VA-020	X			Blåbärsris och ljungr
VA-029		X		Blåbärsris, ljungr, furu och ek
VA-034		X		Blåbärsris/ljungr
VA-041		X		Blåbärsris och tall
VA-045	X			Blåbärsris och tall
VA-053	X			Ljungr
VA-056		X		Ljungr och gräs
VA-059		X		Tall, björk och ek
VA-060	X			Blåbärsris och ljungr
VA-074			X	Ljungr
VA-084	X			Blåbärsris och tall
VA-088		X		Tall, ek, blåbärsris och konvaljer
VA-091		X		Blåbärsris och tall
VA-095	X			Ljungr
VA-105	X			Blåbärsris, tall och ormbunkar
VA-106		PLATSEN FÖRSTÖRD		
VA-117	X			Ljungr och myr
VA-127		X		Blåbärsris och tall
VA-168		X		Blåbärsris och tall
VA-173	X			Ljungr
VA-185		X		Blåbärsris och ljungr
VA-203	X			Tall och gran
VA-219	X			Blåbärsris och tall
T-007		X		Tall och ljungr
T-025	X			Blåbärsris, lingon, ljungr och tall
T-026	X			Blåbärsris och tall
T-036		X		Hygge med blåbärsris
T-047	X			Ljungr
T-050		X		Blåbärsris
T-059	X			Blåbärsris, asp, tall och gran
T-064		X		Ljungr

Tabell A1: Forts.

Provid.	Identifiering			Vegetation
	Trolig	Möjlig	Inte identifierad	
T-086		X		Blåbärsris och tall
T-120		X		Blåbärsris och odon
T-123	X			Blåbärsris och tall
T-141	X			Ljung
T-220	X			Blåbärsris i blandskog

Bilaga B: Analysresultat

Tabell B1: Översikt över analysresultat för metallerna bly, kadmium, koppar och zink. Materialet har i de flesta fall fördelats i två burkar per prov, - med märkning a och b och då inget annat angivits har provet tagits ur burk a. Vid jämförelse med tidigare undersökningar har resultatet från burk a parallell 1 använts. Parallella prover har markerats med grått.

Nr.	Lokalitet	Parallell	Pb208(LR)		Cd114(LR)		Cu65(MR)		Zn67(MR)	
			µg/g	RSD, %	µg/g	RSD, %	µg/g	RSD, %	µg/g	RSD, %
1	R-027	1	36,586	7,5	0,537	2,5	14,19	1,0	57,3	2,0
2	R-045	1	91,154	2,8	1,249	1,2	12,88	1,2	105,2	1,7
3	R-060	1	109,525	1,6	1,078	2,0	9,77	2,5	42,0	1,2
4	R-061	1	63,651	3,6	0,887	1,1	9,76	1,0	35,0	0,8
5	R-076	1	56,459	2,4	0,762	1,2	8,82	2,9	45,1	2,5
6	R-078	1	36,927	2,2	0,434	1,2	9,12	4,1	38,9	2,2
6	R-078	2	37,657	2,0	0,428	1,1	9,22	2,2	37,5	1,7
7	R-085	1	26,539	2,9	1,242	3,1	6,36	2,6	47,5	1,1
8	R-099	1	51,249	1,8	1,009	1,5	9,07	2,0	103,3	1,4
9	R-106	1	52,608	2,2	0,920	1,2	8,41	2,0	73,2	1,2
10a	R-120	1	135,304	2,3	3,106	1,1	16,54	1,6	101,8	1,5
10a	R-120	2	142,401	2,7	3,134	0,5	15,99	2,4	102,7	1,8
10b	R-120	1	140,955	1,9	3,172	0,6	16,97	1,4	103,5	0,9
10b	R-120	2	148,116	0,3	3,200	1,5	16,85	2,0	105,1	1,3
11	R-124	1	41,654	1,0	0,933	1,6	7,14	1,1	64,6	1,2
12	R-125	1	121,660	0,8	2,071	1,1	9,04	1,5	105,6	1,0
13	R-126	1	110,221	4,3	2,450	1,8	10,01	2,1	83,0	0,7
14	VA-002	1	54,028	4,0	0,622	8,2	11,74	0,6	53,1	0,9
15a	VA-006	1	110,657	1,2	1,439	0,3	11,11	2,1	62,7	2,8
15a	VA-006	2	108,301	1,0	1,391	1,2	11,25	1,2	59,6	1,5
15b	VA-006	1	110,686	2,6	1,361	1,6	11,05	0,7	60,2	2,0
15b	VA-006	2	101,336	4,9	1,273	1,6	10,76	2,0	60,3	1,7
16	VA-020	1	115,111	1,0	1,808	1,2	12,93	1,1	72,7	4,5
17	VA-029	1	87,395	1,8	0,768	0,7	32,89	0,2	38,6	1,0
18	VA-034	1	92,351	3,5	2,294	2,2	10,77	1,4	40,2	1,6
19	VA-041	1	37,558	10,8	0,991	2,7	11,96	0,9	56,8	1,1
20	VA-045	1	57,769	3,7	1,349	1,4	11,58	0,7	58,0	3,5
21	VA-053	1	163,921	2,1	2,857	0,6	19,52	1,7	129,2	1,7
22	VA-056	1	94,689	1,5	1,750	2,9	9,88	1,3	78,6	1,8
23	VA-059	1	90,464	1,9	1,001	1,3	16,42	0,8	110,6	0,8
24a	VA-060	1	142,746	1,8	1,841	0,2	13,65	0,9	89,6	6,2
24a	VA-060	2	140,154	2,8	1,950	1,7	13,44	0,8	96,7	0,9
24b	VA-060	1	138,069	2,2	1,861	1,8	13,57	2,2	94,5	0,4
24b	VA-060	2	145,741	0,8	1,880	2,3	13,64	2,3	96,4	2,7
25	VA-074	1	186,231	3,8	2,248	1,9	15,82	1,3	63,9	3,9
26a	VA-084	1	90,834	0,5	1,058	1,2	12,48	0,2	70,7	1,2
26a	VA-084	2	90,414	2,1	1,101	0,9	12,61	1,8	70,8	0,6
26b	VA-084	1	87,439	5,0	1,103	1,8	12,24	0,8	70,9	0,9
26b	VA-084	2	88,088	2,9	1,105	1,3	12,76	1,2	73,1	1,7
27	VA-088	1	88,366	3,0	0,998	0,4	32,49	0,8	80,7	2,2
28	VA-091	1	83,750	2,0	1,470	0,5	17,52	2,0	64,5	1,1
29	VA-095	1	126,121	2,7	2,447	1,2	10,83	0,4	92,7	1,5
30	VA-105	1	90,551	2,6	0,710	0,8	13,37	0,8	53,8	0,4
31	VA-117	1	90,069	1,1	2,241	1,3	8,91	2,0	141,6	1,4

Tabell B1: Forts.

Nr.	Lokalitet	Parallell	Pb208(LR)		Cd114(LR)		Cu65(MR)		Zn67(MR)	
			$\mu\text{g/g}$	RSD, %	$\mu\text{g/g}$	RSD, %	$\mu\text{g/g}$	RSD, %	$\mu\text{g/g}$	RSD, %
32a	VA-127	1	89,758	1,4	1,571	1,0	13,47	1,7	74,0	2,2
32a	VA-127	2	89,567	3,0	1,578	0,9	14,02	1,7	77,0	1,7
32b	VA-127	1	94,325	0,8	1,672	1,2	14,23	1,5	77,3	2,3
32b	VA-127	2	94,636	2,3	1,645	2,2	14,44	0,8	78,9	0,3
33	VA-168	1	89,763	0,4	1,936	1,0	9,50	0,9	65,1	1,1
34	VA-173	1	139,408	1,5	2,273	0,6	11,19	1,3	96,4	2,1
35	VA-185	1	139,855	1,7	1,764	1,6	13,26	0,6	103,7	2,9
36	VA-203	1	107,811	1,4	1,108	1,2	9,59	1,0	55,8	1,2
37	VA-219	1	27,794	0,1	0,686	1,5	9,21	2,6	72,3	1,6
38	T-007	1	81,190	0,6	1,756	0,9	12,99	1,6	86,5	1,6
39	T-025	1	94,338	1,2	1,689	1,0	10,00	0,7	110,3	1,4
40	T-026	1	121,595	1,2	1,556	0,6	9,81	4,5	91,7	0,2
41a	T-036	1	106,520	2,3	1,213	3,3	16,14	1,1	75,5	1,1
41a	T-036	2	103,859	1,8	1,180	0,6	15,33	0,5	70,4	1,0
41b	T-036	1	105,564	0,8	1,210	0,7	16,51	1,6	77,5	1,6
41b	T-036	2	109,651	1,1	1,316	0,8	16,28	1,8	80,5	0,4
42	T-047	1	82,148	2,7	0,899	1,4	12,97	0,9	73,1	2,8
43	T-050	1	106,163	0,4	0,906	2,6	9,04	1,5	134,7	1,1
44	T-059	1	58,781	0,6	1,574	0,5	14,08	3,5	101,9	0,7
45	T-064	1	148,292	1,1	0,743	1,6	9,34	1,2	79,4	2,2
46	T-086	1	27,718	0,9	1,094	1,1	6,40	1,3	60,0	0,7
47	T-120	1	97,937	1,8	1,305	3,0	9,04	3,2	109,4	2,6
48	T-123	1	93,774	0,6	0,670	1,7	17,43	1,6	69,5	2,2
49	T-141	1	156,702	1,8	1,583	3,1	10,48	0,6	89,0	1,3
50a	T-220	1	99,867	0,4	0,753	2,0	8,05	0,4	74,3	2,9
50a	T-220	2	88,599	2,5	0,663	1,7	8,00	0,5	68,2	2,7
50b	T-220	1	96,708	2,9	0,728	1,2	8,14	0,7	73,8	1,7
50b	T-220	2	91,527	0,6	0,718	2,3	8,79	0,2	77,6	1,5
Medelvärde			96,658		1,435		12,54		77,7	
Min. värde			26,539		0,428		6,36		35,0	
Max. värde			186,231		3,200		32,89		141,6	
Std.avvikelse			35,07		0,679		4,55		23,20	
Relativ std.avvik (%)			36,3		47,3		36,3		29,8	

Bilaga C: Reanalys

Tabell C1: Resultat av reanalys avseende koncentrationen av bly för de åtta tillfälligt utvalda proverna i vänstra kolumnen. Ursprunglig analys utfördes med AAS år 1983 respektive 1995 och reanalys med HR-ICP-MS i denna undersökning år 2008.

Pb (µg/g)	ICP-MS (1983)	AAS 1983	Skillnad (µg/g)	Skillnad (%)	ICP-MS (1995)	AAS 1995	Skillnad (µg/g)	Skillnad (%)
R-078	95,6	108,9	-13,3	-12,2	126,3	133,2	-6,9	-5,2
R-120	158,6	192,1	-33,5	-17,4	204,3	242,3	-38,0	-15,7
VA-006	188,5	211,2	-22,7	-10,7	167,3	195,1	-27,8	-14,2
VA-060	206,0	233,5	-27,5	-11,8	164,9	175,5	-10,6	-6,0
VA-084	221,1	245,2	-24,1	-9,8	123,7	139,4	-15,7	-11,3
VA-127	152,6	184,1	-31,5	-17,1	178,8	199,2	-20,4	-10,2
T-036	194,4	227,6	-33,2	-14,6	125,2	150,4	-25,2	-16,7
T-220	171,7	190,8	-19,1	-10,0	79,9	95,1	-15,2	-16,0
Medelvärde				- 13,0				- 11,9

Tabell C2: Resultat av reanalys avseende koncentrationen av kadmium för de åtta tillfälligt utvalda proverna i vänstra kolumnen. Ursprunglig analys utfördes med AAS år 1983 respektive 1995 och reanalys med HR-ICP-MS i denna undersökning år 2008.

Cd (µg/g)	ICP-MS (1983)	AAS 1983	Skillnad (µg/g)	Skillnad (%)	ICP-MS (1995)	AAS 1995	Skillnad (µg/g)	Skillnad (%)
R-078	1,8	1,9	-0,1	-5,3	1,5	1,5	0,0	0,0
R-120	2,5	2,6	-0,1	-3,8	3,2	3,3	-0,1	-3,0
VA-006	4,1	4,2	-0,1	-2,4	3,6	3,7	-0,1	-2,7
VA-060	4,6	4,6	0,0	0,0	2,7	2,6	0,1	3,8
VA-084	2,5	2,5	0,0	0,0	1,7	1,6	0,1	6,3
VA-127	2,7	2,8	-0,1	-3,6	1,4	1,4	0,0	0,0
T-036	2,3	2,4	-0,1	-4,2	1,3	1,5	-0,2	-13,3
T-220	1,9	1,9	0,0	0,0	0,9	1,0	-0,1	-10,0
Medelvärde				- 2,4				- 2,4

Tabell C3: Resultat av reanalys avseende koncentrationen av koppar för de åtta tillfälligt utvalda proverna i vänstra kolumnen. Ursprunglig analys utfördes med AAS år 1983 respektive 1995 och reanalys med HR-ICP-MS i denna undersökning år 2008.

Cu (µg/g)	ICP-MS (1983)	AAS 1983	Skillnad (µg/g)	Skillnad (%)	ICP-MS (1995)	AAS 1995	Skillnad (µg/g)	Skillnad (%)
R-078	11,4	12,7	-1,3	-10,2	13,6	14,0	-0,4	-2,9
R-120	11,2	11,8	-0,6	-5,1	16,0	16,4	-0,4	-2,4
VA-006	20,5	20,9	-0,4	-1,9	16,6	17,1	-0,5	-2,9
VA-060	23,6	24,5	-0,9	-3,7	15,9	16,7	-0,8	-4,8
VA-084	25,7	25,1	0,6	2,4	20,8	20,5	0,3	1,5
VA-127	24,9	22,6	2,3	10,2	25,4	25,6	-0,2	-0,8
T-036	16,1	16,3	-0,2	-1,2	13,5	15,0	-1,5	-10,0
T-220	13,7	14,3	-0,6	-4,2	8,5	8,8	-0,3	-3,4
Medelvärde				- 1,7				- 3,2

Tabell C4: Resultat av reanalys avseende koncentrationen av zink för de åtta tillfälligt utvalda proverna i vänstra kolumnen. Ursprunglig analys utfördes med AAS år 1983 respektive 1995 och reanalys med HR-ICP-MS i denna undersökning år 2008.

Zn (µg/g)	ICP-MS (1983)	AAS 1983	Skillnad (µg/g)	Skillnad (%)	ICP-MS (1995)	AAS 1995	Skillnad (µg/g)	Skillnad (%)
R-078	157,3	135,4	21,9	16,2	56,2	48,4	7,8	16,1
R-120	117,4	106,4	11,0	10,3	120,5	104,5	16,0	15,3
VA-006	160,7	134,1	26,6	19,8	113,8	96,5	17,3	17,9
VA-060	193,4	164,3	29,1	17,7	106,3	93,2	13,1	14,1
VA-084	185,3	151,8	33,5	22,1	91,0	82,5	8,5	10,3
VA-127	151,7	119,1	32,6	27,4	103,8	93,8	10,0	10,7
T-036	151,5	128,8	22,7	17,6	108,8	90,1	18,7	20,8
T-220	133,3	114,2	19,1	16,7	57,4	51,0	6,4	12,5
Medelvärde				18,5				14,7

Bilaga D: Sammanställning av undersökningarna 1983, 1995 och 2008

Tabell D1: Sammanställning av koncentration av bly i humusprover från Sørlandet över en tidsperiod på 25 år fördelat på tre undersökningstillfällen, - 1983, 1995 och 2008. Resultaten från de tidigare undersökningarna har korrigerats enligt resultat från reanalys med HR-ICP-MS i denna undersökning. Detta innebär att värdena från 1983 har korrigerats med – 13 % och värdena från 1995 med – 11,9 %.

Lokalitet	BLY (µg/g)		
	1981-83	1995	2008
R-027	462,2	63,4	36,6
R-045	211,3	179,8	91,2
R-060	194,7	196,4	109,5
R-061	132,8	225,6	63,7
R-076	157,4	65,4	56,5
R-078	94,7	117,3	36,9
R-085	171,3	94,6	26,5
R-099	196,4	197,3	51,2
R-106	134,9	206,8	52,6
R-120	167,1	213,5	135,3
R-124	178,5	220,6	41,7
R-125	278,2	183,1	121,7
R-126	190,4	204,5	110,2
VA-002	147,4	171,4	54,0
VA-006	183,7	171,9	110,7
VA-020	201,8	138,8	115,1
VA-029	135,6	86,5	87,4
VA-034	212,5	192,5	92,4
VA-041	286,1	112,9	37,6
VA-045	240,2	95,5	57,8
VA-053	256,6	152,2	163,9
VA-056	300,2	188,8	94,7
VA-059	182,1	137,2	90,5
VA-060	203,1	154,6	142,7
VA-074	215,3	151,4	186,2
VA-084	213,3	122,8	90,8
VA-088	147,9	143,0	88,4
VA-091	224,4	115,7	83,7
VA-095	255,5	283,6	126,1
VA-105	226,9	123,5	90,6
VA-117	202,4	286,7	90,1
VA-127	160,2	175,5	89,8
VA-168	196,5	105,1	89,8
VA-173	186,3	152,1	139,4
VA-185	154,2	202,1	139,9
VA-203	165,4	204,7	107,8
VA-219	84,4	60,8	27,8
T-007	186,3	188,3	81,2
T-025	200,3	160,3	94,3
T-026	168,5	136,2	121,6
T-036	198,0	132,5	106,5

Tabell D1: Forts. bly.

T-047	190,8	122,4	82,1
T-050	233,5	89,2	106,2
T-059	139,5	150,2	58,8
T-064	202,4	81,9	148,3
T-086	150,1	112,9	27,7
T-120	194,3	70,3	97,9
T-123	160,0	85,3	93,8
T-141	154,0	172,7	156,7
T-220	166,0	83,8	99,9
Medelvärde:	193,9	149,7	92,1

Tabell D2: Sammanställning av koncentration av kadmium i humusprover från Sørlandet över en tidsperiod på 25 år fördelat på tre undersökningstillfällen, - 1983, 1995 och 2008. Resultaten från de tidigare undersökningarna har korrigerats enligt resultat från reanalys med HR-ICP-MS i denna undersökning. Detta innebär att värdena från 1983 och 1995 båda har korrigerats med - 2,4 %.

KADMIUM (µg/g)			
Lokalitet	1981-83	1995	2008
R-027	1,5	0,8	0,5
R-045	3,5	2,4	1,2
R-060	2,4	3,3	1,1
R-061	2,0	1,7	0,9
R-076	2,0	1,0	0,8
R-078	1,9	1,5	0,4
R-085	1,2	0,7	1,2
R-099	2,5	2,6	1,0
R-106	2,9	2,1	0,9
R-120	2,5	3,2	3,1
R-124	2,0	2,2	0,9
R-125	2,5	3,4	2,1
R-126	3,9	3,2	2,5
VA-002	3,6	1,9	0,6
VA-006	4,1	3,6	1,4
VA-020	4,1	1,7	1,8
VA-029	1,0	1,5	0,8
VA-034	3,9	1,6	2,3
VA-041	5,0	1,1	1,0
VA-045	2,8	2,2	1,3
VA-053	3,6	2,0	2,9
VA-056	6,5	2,7	1,7
VA-059	2,4	1,4	1,0
VA-060	4,5	2,5	1,8
VA-074	2,9	1,6	2,2
VA-084	2,4	1,6	1,1
VA-088	1,5	0,7	1,0
VA-091	4,2	2,7	1,5
VA-095	5,1	3,7	2,4
VA-105	2,6	1,1	0,7
VA-117	2,9	4,7	2,2
VA-127	2,7	1,4	1,6
VA-168	4,5	0,9	1,9

Tabell D2: Forts. kadmium.

VA-173	3,4	2,0	2,3
VA-185	4,3	2,5	1,8
VA-203	3,5	1,2	1,1
VA-219	1,6	0,9	0,7
T-007	1,6	1,5	1,8
T-025	2,0	1,8	1,7
T-026	3,4	1,7	1,6
T-036	2,3	1,5	1,2
T-047	2,3	1,0	0,9
T-050	1,7	0,8	0,9
T-059	2,0	1,4	1,6
T-064	2,3	0,5	0,7
T-086	2,6	1,0	1,1
T-120	2,5	1,3	1,3
T-123	3,5	1,2	0,7
T-141	2,1	2,1	1,6
T-220	1,9	1,0	0,8
Medelvärde:	2,9	1,8	1,4

Tabell D3: Sammanställning av koncentration av koppar i humusprover från Sørlandet över en tidsperiod på 25 år fördelat på tre undersökningstillfällen, - 1983, 1995 och 2008. Resultaten från de tidigare undersökningarna har korrigerats enligt resultat från reanalys med HR-ICP-MS i denna undersökning. Detta innebär att värdena från 1983 har korrigerats med - 1,7 % och värdena från 1995 med - 3,2 %.

Lokalitet	KOPPAR (µg/g)		
	1981-83	1995	2008
R-027	47,4	16,6	14,2
R-045	19,1	14,8	12,9
R-060	17,0	16,3	9,8
R-061	17,1	18,6	9,8
R-076	13,2	7,4	8,8
R-078	12,5	13,6	9,1
R-085	14,7	13,6	6,4
R-099	18,7	16,6	9,1
R-106	13,4	14,7	8,4
R-120	11,6	15,9	16,5
R-124	15,1	16,0	7,1
R-125	21,0	12,8	9,0
R-126	15,5	15,1	10,0
VA-002	19,0	17,1	11,7
VA-006	20,5	16,6	11,1
VA-020	21,4	18,6	12,9
VA-029	92,2	38,5	32,9
VA-034	19,1	16,2	10,8
VA-041	43,6	17,1	12,0
VA-045	36,8	20,7	11,6
VA-053	17,5	50,5	19,5
VA-056	21,8	16,1	9,9
VA-059	19,6	15,1	16,4
VA-060	24,1	16,2	13,7
VA-074	15,2	19,6	15,8

Tabell D3: Forts. koppar.

VA-084	24,7	19,8	12,5
VA-088	59,7	44,5	32,5
VA-091	34,0	20,2	17,5
VA-095	21,4	17,5	10,8
VA-105	26,4	18,4	13,4
VA-117	17,1	13,9	8,9
VA-127	22,2	24,8	13,5
VA-168	17,5	13,8	9,5
VA-173	17,9	14,0	11,2
VA-185	16,0	17,3	13,3
VA-203	14,6	14,3	9,6
VA-219	9,6	9,6	9,2
T-007	15,7	14,7	13,0
T-025	17,1	13,8	10,0
T-026	15,4	12,2	9,8
T-036	16,0	14,5	16,1
T-047	16,6	10,2	13,0
T-050	17,1	9,2	9,0
T-059	12,2	11,0	14,1
T-064	13,7	9,4	9,3
T-086	12,8	12,0	6,4
T-120	16,4	10,3	9,0
T-123	12,9	8,9	17,4
T-141	14,4	11,2	10,5
T-220	14,1	8,5	8,0
Medelvärde:	21,3	16,6	12,3

Tabell D4: Sammanställning av koncentration av zink i humusprover från Sørlandet över en tidsperiod på 25 år fördelat på tre undersökningstillfällen, - 1983, 1995 och 2008. Resultaten från de tidigare undersökningarna har korrigerats enligt resultat från reanalys med HR-ICP-MS i denna undersökning. Detta innebär att värdena från 1983 har korrigerats med + 18,5 % och värdena från 1995 med + 14,7 %.

Lokalitet	ZINK (µg/g)		
	1981-83	1995	2008
R-027	95,2	51,7	57,3
R-045	168,5	155,0	105,2
R-060	139,6	104,5	42,0
R-061	108,4	114,5	35,0
R-076	107,4	62,4	45,1
R-078	160,4	55,5	38,9
R-085	102,1	64,2	47,5
R-099	132,4	113,3	103,3
R-106	130,0	118,9	73,2
R-120	126,1	119,9	101,8
R-124	116,6	116,2	64,6
R-125	191,7	107,4	105,6
R-126	180,9	119,9	83,0
VA-002	176,1	116,5	53,1
VA-006	158,9	110,7	62,7
VA-020	150,5	112,1	72,7
VA-029	104,9	88,5	38,6

Tabell D4: Forts. zink.

VA-034	186,4	89,9	40,2
VA-041	132,8	65,0	56,8
VA-045	131,4	70,2	58,0
VA-053	112,8	172,5	129,2
VA-056	177,5	125,0	78,6
VA-059	150,6	95,7	110,6
VA-060	194,7	106,9	89,6
VA-074	96,3	107,7	63,9
VA-084	179,9	94,6	70,7
VA-088	108,8	74,4	80,7
VA-091	180,2	87,2	64,5
VA-095	192,1	104,5	92,7
VA-105	133,2	84,3	53,8
VA-117	165,0	137,2	141,6
VA-127	141,1	107,6	74,0
VA-168	168,9	79,6	65,1
VA-173	170,0	132,6	96,4
VA-185	168,3	187,5	103,7
VA-203	168,3	101,4	55,8
VA-219	116,4	66,2	72,3
T-007	129,0	106,0	86,5
T-025	147,4	108,4	110,3
T-026	167,4	89,8	91,7
T-036	152,6	103,3	75,5
T-047	164,6	97,7	73,1
T-050	106,2	82,7	134,7
T-059	162,7	116,1	101,9
T-064	144,6	56,8	79,4
T-086	157,0	88,4	60,0
T-120	194,0	92,4	109,4
T-123	160,7	94,7	69,5
T-141	153,1	118,9	89,0
T-220	135,3	58,5	74,3
Medelvärde:	148,0	100,7	77,7

Tabell D5: Sammanställning av koncentrationsområden och medelvärden för de olika provtagningstillfällena 1983, 1995 och 2008. Värdena har korrigerats i enlighet med resultat från reanalys med ICP-MS.

Metall	År	Koncentrationsområde	Medelvärde
Pb	1983	84,4 - 462,2	193,9
Pb	1995	60,8 - 286,7	149,7
Pb	2008	26,5 - 186,2	92,1
Cd	1983	1,0 - 6,5	2,9
Cd	1995	0,5 - 4,7	1,8
Cd	2008	0,4 - 3,1	1,4
Cu	1983	9,6 - 92,2	21,3
Cu	1995	7,4 - 50,5	16,6
Cu	2008	6,4 - 32,9	12,3
Zn	1983	95,2 - 194,7	148,0
Zn	1995	51,7 - 187,5	100,7
Zn	2008	35,0 - 141,6	77,7

Bilaga E: Reproducerbarhet

Tabell E1: Resultat från undersökning av reproducerbarhet. De undersökta proverna är paralleller från åtta tillfälligt utvalda lokaliteter. Resultatet anges i form av relativ standardavvikelse (RSD, %).

Orig.nr	Lokalitet	Parallell	Pb (µg/g)	Cd (µg/g)	Cu (µg/g)	Zn (µg/g)
6	R-078	1	36,927	0,434	9,12	38,9
6	R-078	2	37,657	0,428	9,22	37,5
Relativ std.avvikelse (%)			1,4	1,0	0,8	2,5
10a	R-120	1	135,304	3,106	16,54	101,8
10a	R-120	2	142,401	3,134	15,99	102,7
10b	R-120	1	140,955	3,172	16,97	103,5
10b	R-120	2	148,116	3,200	16,85	105,1
Relativ std.avvikelse (%)			3,7	1,3	2,6	1,4
15a	VA-006	1	110,657	1,439	11,11	62,7
15a	VA-006	2	108,301	1,391	11,25	59,6
15b	VA-006	1	110,686	1,361	11,05	60,2
15b	VA-006	2	101,336	1,273	10,76	60,3
Relativ std.avvikelse (%)			4,1	5,1	1,9	2,3
24a	VA-060	1	142,746	1,841	13,65	89,6
24a	VA-060	2	140,154	1,950	13,44	96,7
24b	VA-060	1	138,069	1,861	13,57	94,5
24b	VA-060	2	145,741	1,880	13,64	96,4
Relativ std.avvikelse (%)			2,3	2,5	0,7	3,5
26a	VA-084	1	90,834	1,058	12,48	70,7
26a	VA-084	2	90,414	1,101	12,61	70,8
26b	VA-084	1	87,439	1,103	12,24	70,9
26b	VA-084	2	88,088	1,105	12,76	73,1
Relativ std.avvikelse (%)			1,9	2,1	1,8	1,6
32a	VA-127	1	89,758	1,571	13,47	74,0
32a	VA-127	2	89,567	1,578	14,02	77,0
32b	VA-127	1	94,325	1,672	14,23	77,3
32b	VA-127	2	94,636	1,645	14,44	78,9
Relativ std.avvikelse (%)			3,0	3,1	3,0	2,7
41a	T-036	1	106,520	1,213	16,14	75,5
41a	T-036	2	103,859	1,180	15,33	70,4
41b	T-036	1	105,564	1,210	16,51	77,5
41b	T-036	2	109,651	1,316	16,28	80,5
Relativ std.avvikelse (%)			2,3	4,8	3,2	5,6
50a	T-220	1	99,867	0,753	8,05	74,3
50a	T-220	2	88,599	0,663	8,00	68,2
50b	T-220	1	96,708	0,728	8,14	73,8
50b	T-220	2	91,527	0,718	8,79	77,6
Relativ std.avvikelse (%)			5,4	5,3	4,5	5,3

Bilaga F: Referensmaterial

Tabell F1: Resultat från analys av referensmaterial. Tre olika referensmaterial har använts, två av humus och ett av teblad. I tabellen anges även certifierade värden för respektive referensmaterial.

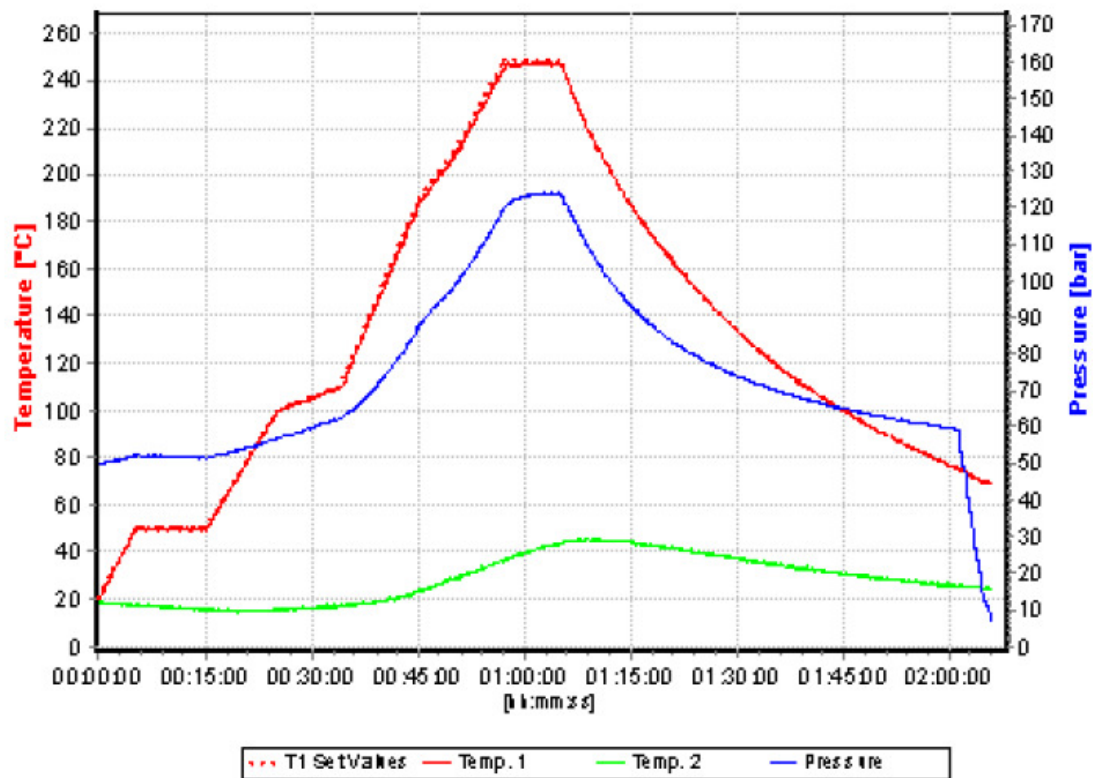
Referensmaterial	Parallell nr.	Pb208 µg/g	Cd114(LR) µg/g	Cu65 µg/g	Zn67 µg/g
H2 - Humus	1	83,0	1,99	442	185
H2 - Humus	2	84,7	1,98	432	182
H2 - Humus	3	81,7	1,91	428	179
Medelvärde (µg/g)		83,1	1,96	434	182
Relativ std.avvikelse (%)		1,82	2,06	1,64	1,60
Certifierade värden (µg/g)		71,2±3,7	1,66±0,05	401±20	149±6
H3 - Humus	1	32,0	0,743	7,77	48,9
H3 - Humus	2	31,6	0,741	8,66	48,5
H3 - Humus	3	32,5	0,748	7,59	48,5
Medelvärde (µg/g)		32,0	0,744	8,01	48,6
Relativ std.avvikelse (%)		1,37	0,49	7,16	0,43
Certifierade värden (µg/g)		31,9±3,0	0,69±0,03	6,88±0,40	43,7±2,50
Tea leaves	1	3,895	0,064	18,61	29,2
Tea leaves	2	3,894	0,064	18,67	29,5
Tea leaves	3	3,956	0,068	18,90	30,6
Medelvärde (µg/g)		3,915	0,065	18,73	29,8
Relativ std.avvikelse (%)		0,91	4,10	0,82	2,49
Certifierade värden (µg/g)		4,4±0,2	0,057±0,008	17,3±1,00	26,3±0,90

Bilaga G: Signifikansberäkning

Tabell G1: Resultat av statistisk beräkning av signifikansnivå för förändring i koncentration mellan de olika provtagningsstillfällena 1981-83, 1995 och 2008. Vid undersökningen användes signifikanstesten *Mann-Whitney U*. Till grund för uträkningen ligger resultat som korrigerats enligt reanalys med ICP-MS (bilaga D). Resultatet av testen gav endast tre decimaler och ju lägre värdena är desto högre är signifikansnivån.

	Pb	Cd	Cu	Zn
1983 vs. 1995	0,000	0,000	0,006	0,000
1995 vs. 2008	0,000	0,022	0,000	0,000
1983 vs. 2008	0,000	0,000	0,000	0,000

Bilaga H: Uppslutning



Figur H1: Översikt över det standardprogram för vegetation som användes vid uppslutning av humusproverna. Mikro vågstekniken som användes var Milestone UltraClave, EMLS från Leutkirch, Tyskland. Av figuren framgår temperatur, tryck och tidsåtgång.