

Fluorid i dansk grundvand

Af Henrik Aktor,
I. Krüger Systems AS



Baggrund

Fluorid (F^-) forekommer i praktisk taget alle naturlige vandtyper; som regel i forholdsvis lave koncentrationer (mindre end 1 mg/l). I nogle vandtyper – heriblandt også dansk grundvand – kan fluoridindholdet dog være så højt, at indtagelse ved drikning og madlavning kan give alvorlige påvirkninger af forbrugers sundhed.

Disse følgerikningers mildeste form er ændringer i tandemaljen, især hos børn, hvilket viser sig i form af brune pletter på tænderne. Kraftigere påvirkninger kan give nedsat nyrefunktion og deformation af skelettet (WHO, 1984).

Det er almindelig kendt, at der i nogle områder af verden – bl.a. Østafrika og Indien – er vandforsyninger med meget høje fluoridindhold. Det er nok mindre kendt, at der i Danmark forekommer grundvand med fluoridindhold omkring 10 mg/l.

Danmark har adopteret den af WHO foreslåede grænseværdi for drikkevands fluoridindhold på 1,5 mg/l. Hovedparten af dansk grundvand overholder denne grænseværdi i en sådan grad, at man må tilsætte fluor til tandpastaen. Underskud af fluorid fører bl.a. til en forringet resistens i tandemalje overfor carries.

De alvorlige følgerikninger fra overdreven indtagelse af fluorid har været kendt i Danmark siden 1930'erne efter studier af personer, der deltog i forarbejdningen af kryolit (Na_2AlF_6) til metallisk aluminium. Måske af denne grund har man faktisk analyseret dansk grundvand for fluorid med en rimelig frekvens i de forløbne næsten 60 år. Efter den almindelige ibrugtagning af den fluorid-selektive elektrode i starten af 1970'erne, har analysen for denne parameter været rutinemæssig ved normale analyser af drikkevand og grundvand. Da DGU samtidig har foretaget en løbende og efterhånden også systematisk indsamling af vandanalyser med identifikation af kilden, så eksisterer et ganske omfangsrigt materiale om fluorids fore-

komst i danske vandtyper og særligt i grundvandet.

Det er dette datamateriale, der danner grundlaget for denne artikel, hvor fluorids forekomst i dansk grundvand er kortlagt.

Magasinopdeling af de danske grundvandsforekomster

De danske grundvandsforekomster er til undersøgelsens formål blevet inddelt i fire hovedgrupper (se tabel 1). DGU har i den *grundvandskemiske database* identificeret den enkelte vandanalyse med et boringsnr., dato og eventuelle oplysninger om prøvetagningen. Med udgangspunktet i boringsnr. er der i 1980'erne foretaget en identifikation af den vandførende horisonts bjergart (DGU i samarbejde med det daværende Institut for Teknisk Geologi, DTH). På dette grundlag er disse centralt registrerede vandanalyser blevet inddelt efter den bjergart, hvorfra hovedparten af vandmassen i boringen strømmer ind.

De fire grupper i tabel 1 udgør således en delmængde af den totale mængde af registrerede vandanalyser. Yderligere er der kun blevet udvalgt vandanalyser med fluoriddata.

Den store datamængde (ca. 7.000 vandanalyser med fluoriddata) kan selvfølgelig ikke være uden en del fejlidentifikationer, tastefejl osv., men udgør trods alt en forholdsvis ensartet datagrube. Det er også

Gruppe	Beskrivelse
Kvartær	Aflejringer fra istider og mellemistider. Hovedsageligt grus- og sandmagasiner. En blanding af ældre danske aflejringer og skandinaviske bjergarter. Indeholder silikater, lerminerale og kalk (undtaget Vestjylland).
Miocæn	Aflejringer fra flodsletter, søer, brakvand og hav. Hovedsagelig sand- og grusmagasiner. Indeholder silikater. Kalkfattig.
Selandien	Aflejringer fra havmiljø. Hovedsageligt opsprækket mergel og lerrig grønsandskalk. Silikater, ofte meget kalkrig, glaukonit.
Danien/senon	Aflejringer fra havmiljø. Hovedsagelig opsprækket kalksten. Kalksandskalk, bryozo- og koralkalk, skrivekridt.

Tabel 1: Opdeling af de undersøgte grundvandsforekomster

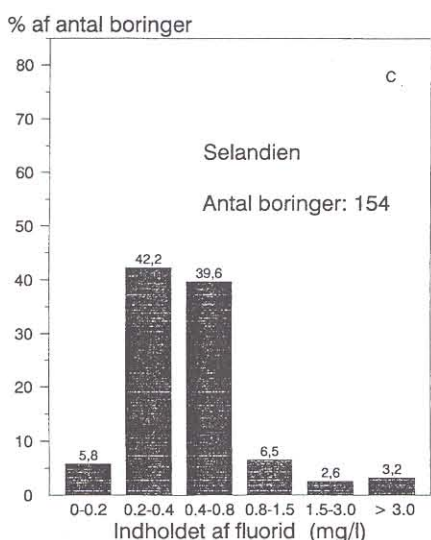
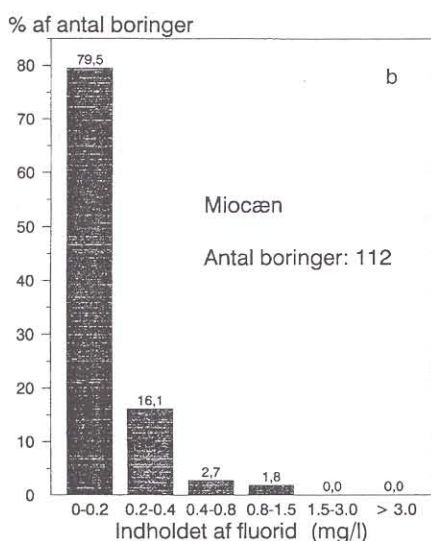
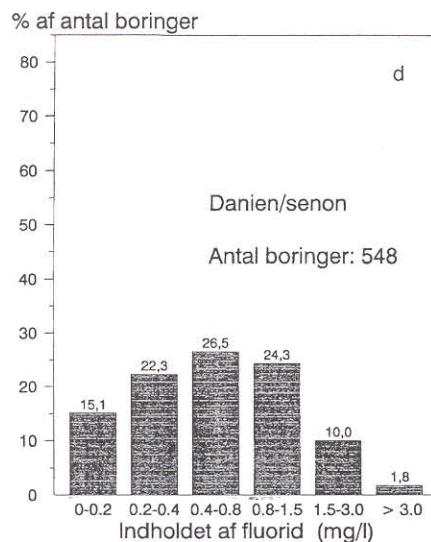
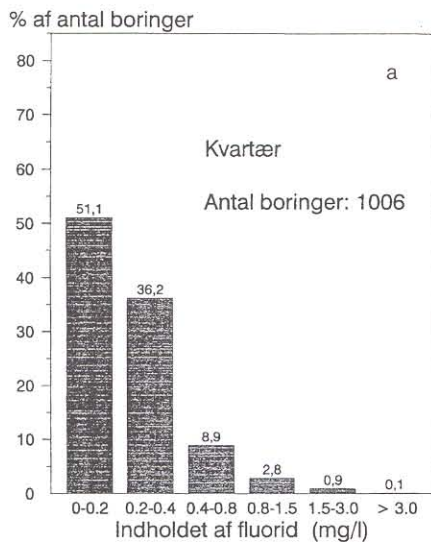


Fig. 1: Histogrammer af fluoridindholdet i fire magasintyper: a) Kvartær, b) Miocæn, c) Selandien og d) Danien/Senon.

beskrevet. Flere analyser fra samme boring er blevet sorteret og én vandanalyse (med den højeste fluoridkoncentration) er blevet udvalgt. Der er samtidig udført en sortering ud fra en ladningsbalanceberegning (< 5% afvigelse).

Figur 1a – 1d viser fluoridindholdet i de fire hovedgrupper som histogrammer. Fordelingen af fluoridkoncentrationer i de fire grupper udviser ganske markante forskelle.

Grundvand fra borer, der indvinder fra miocæne magasiner, har generelt meget lave indhold af fluorid. 19 ud af 20 borer giver grundvand med fluoridindhold under 0,4 mg/l.

Næsten tilsvarende forhold gælder borer, der indvinder fra kvartære magasiner. Grundvandet herfra har i 9 ud af 10 borer et indhold af fluorid under 0,4 mg/l. Omkring 1% af borerne giver grundvand, der overstiger grænseværdier for

drikkevands indhold af fluorid på 1,5 mg/l.

I modsætning hertil giver et bemærkelsesværdigt antal af de borer, der indvinder fra selandien og især danien/senon-magasiner, grundvand med et indhold af fluorid, der overskrider 1,5 mg/l. Ligeledes har et bemærkelsesværdigt lavt antal borer helt små koncentrationer af fluorid.

Fluoridkoncentrationer over 1,5 mg/l er fundet i grundvand fra disse kalkrige magasiner overalt i Danmark – bl.a. over hele Sjælland, Lolland-Falster, Østfyn, Djursland, Nordjylland og Viborg-området. Indtrængende havvand kan således ikke forklare den observerede fordeling af fluoridindholdet (havvand indeholder maksimalt 1,3 mg/l).

En tidligere fremsat teori forklarede de til tider erratisk høje fluoridindhold med optrængende mineral-saltvand, der via sprækkezoner i kalken skulle komme fra dybtliggende sten-salt aflejringer. Dette er dog ikke sandsynligt bedømt ud fra det foreliggende datamateriale. Fluorid forekommer sandsynligvis i form af fluspat (CaF_2) i sådanne aflejringer (Möller et al, 1984). Fluspat er temmelig tungtopløseligt [$K_s = 10^{-10.7} \text{ M}^3$, $T = 9^\circ\text{C}$ (Sillen, 1964)], og mere letopløselige salte som kogsalt (NaCl) og anhydrit (CaSO_4) burde samtidig give meget høje koncentrationer af natrium, klorid, calcium og sulfat. Dette er ikke tilfældet, hvilket fremgår af de sammenhørende målinger af fluorid- og kloridkoncentrationen, der er vist i figur 2 (danien- og senonmagasiner). Der ses at være et stort antal borer med forhøjede kloridkoncentrationer, men dette er uden sammenhæng med fluoridindholdet.

muligt ved hjælp af intern kontrol at sortere disse data elektronisk.

I tabel 2 er oplysninger om dataindholdet i de fire hovedgrupper kort

Gruppe	Antal analysesæt totalt	Antal benyttede analysesæt
Kvartær	2231	1006
Miocæn	451	112
Selandien	259	154
Danien/senon	1678	548

Tabel 2: Dataindholdet i de fire hovedgrupper

En anden oplagt mulighed er, at selandien-, danien- og senonaflejringerne indeholder fluoridholdige mineraler, der ved opløsning giver et forhøjet indhold af fluorid. Et sådant mineral kunne være det grønne lermineral glaukonit, der vides at indeholde væsentlige mængder af fluorid (Carpenter, 1969). Glaukonit er ansvarlig for grønfarvningen af den såkaldte grønsandskalk, men indholdet af glaukonit er ringe i danske kalken og skrivekridtet. Kalksten indeholder små mængder fluorid (<0,1%) afhængigt af de indgående fossiler (Lowenstam et al, 1980). En del af denne fluorid er sandsynligvis indbygget i form af fluorapatit

(Ca₅(PO₄)₃F). Noget fluorid forefindes som flussspat (Bøggild, 1943), (Toft, 1986) og yderligere mængder ionbyttet ind i krystalstrukturen i aragonit, som er en speciel udgave af CaCO₃, der kendes almindeligt som kedelsten (Ichikuni, 1979).

Nogle undersøgelser tyder på, at en del af fluoridindholdet i kalksten ikke optræder i en veldefineret form, men snarere tilfældigt fordelt i de indgående mineralers krystalstruktur og således også i kalkspat (CaCO₃) (Kitano et al., 1973), (Ohde et al., 1980).

Fluorid og den øvrige grundvandskemi

Grundvandets indhold af fluorid må selvfølgelig følge de kemiske

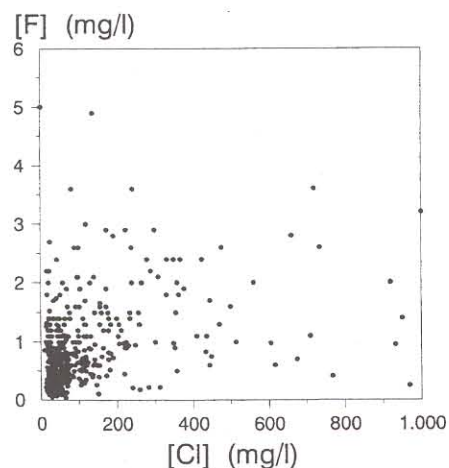


Fig. 2: Sammenhængen mellem koncentrationen af fluorid og klorid i grundvand fra Danien/Senon magasiner.

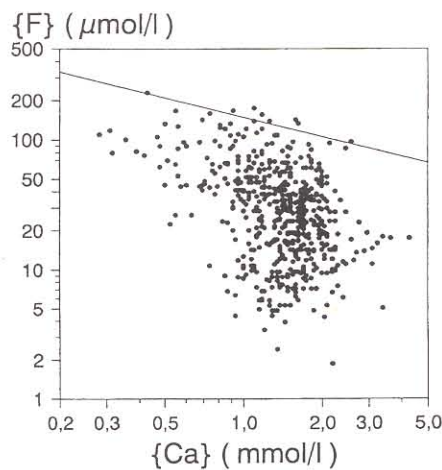


Fig. 3: Sammenhæng mellem aktiviteten af fluorid og calcium i Danien/Senon magasiner (den fuldtotrukne kurve svarer til opløseligheden af flussspat).

love. Af figur 3 fremgår således, at flusspats opløselighed danner en øvre grænse for fluoridindholdet. Aktiviteten af fluorid og calcium er beregnet ved hjælp af en udvidet Debye-Hückel beskrivelse ud fra ionstyrken. Der er ikke taget hensyn til opløste komplekser, da disse almindeligvis kun giver anledning til små korrektioner. Flusspats opløselighed er angivet ved den fuldtotrukne linie.

$$\{Ca\} \{F\}^2 = K_s^{\text{flussspat}} (= 10^{-10,7} \text{ ved } 9^\circ\text{C}).$$

Punkter under linien er undermættet mht. flussspat, og det ses at gælde den helt overvejende del af datamaterialet. Det er således ikke mineralet flussspat, der kontrollerer indholdet af fluorid i senon- og danienmagasinerne.

Det har ikke været muligt at udføre en tilsvarende sikker analyse af opløselighedsforholdene overfor fluorapatit. Dette skyldes, at fosfatindholdet såvel som pH skal være bestemt med stor nøjagtighed, og datamaterialet er ikke ensartet nok til en sådan analyse. Grundvandet er dog generelt mere end en størrelsesorden overmættet mht. fluorapatit.

En mere simpel analyse giver dog et umiddelbart overraskende billede af fluoridkoncentrationens sammenhæng med andre grundvandskemiske parametre. På figur 4 vises sam-

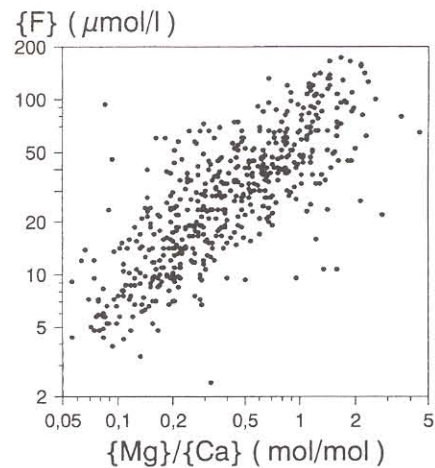


Fig. 4: Sammenhængen mellem fluoridaktiviteten og aktivitetsratioen {Mg}/{Ca} i Danien/Senon magasiner.

menhængen mellem fluoridaktiviteten og forholdet mellem magnesium- og calciumaktiviteten. Der ses en tydelig sammenhæng mellem disse parametre:

$$\log \{F\} \approx A \log \frac{\{Mg\}}{\{Ca\}} + B$$

hvor

- {F}: Fluoridaktiviteten [μmol/l]
- {Mg}: Magnesiumaktiviteten [mol/l]
- {Ca}: Calciumaktiviteten [mol/l]
- A, B: Konstanter

En anden overraskende sammenhæng er vist i figur 5a + b. Her er parametrene:

$$\frac{([Mg] + [Ca])/[HCO_3]}{[Ca]/[HCO_3]}$$

plottet som funktion af fluoridionaktiviteten {F}. De kantede parenteser ([]) angiver at koncentrationerne er anvendt. Det ses, at hårdheden (dvs. summen af [Mg] og [Ca]) næsten balancerer ladningen fra [HCO₃] (dvs. [Mg] + [Ca] = [HCO₃]/2) ved høje fluoridaktiviteter i modsætning til lave fluoridaktiviteter, hvor calcium alene ladningsmæssigt balancerer bikarbonatkoncentrationen. Forholdene ved lave fluoridaktiviteter er i overensstemmelse med den velkendte reaktion, når kalkspat opløses under påvirkning af kulsyre:

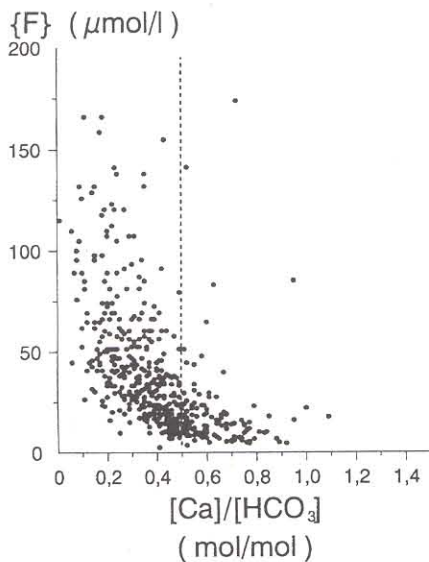


Fig. 5a: Sammenhængen mellem fluoridaktiviteten og molforholdet $[Ca]/[HCO_3]$ i Danien/Senon magasiner.

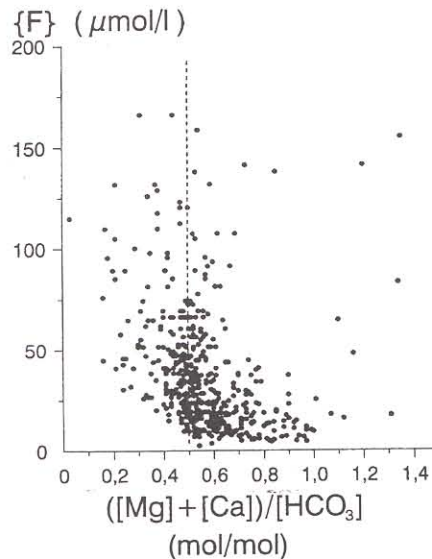
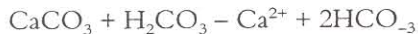


Fig. 5b: Sammenhængen mellem fluoridaktiviteten og molforholdet $([Mg] + [Ca])/[HCO_3]$ i Danien/Senon magasiner.



Denne proces forløber i de øvre jordlag, og generelt har sådanne unge vandtyper forholdsvis lave magnesiumindhold primært stammende fra forvitring af lerminerale og andre silikater.

Den ændrede vandkemi ved høje fluoridaktiviteter kan ikke alene forklares ud fra et forøget indhold af bikarbonat (f.eks. pga. sulfatreduktion). Det absolutte indhold af magnesium stiger nemlig også.

De observerede sammenhænge kan skyldes ionbytning, dvs. udbytning af opløste calciumioner med magnesiumioner fra kalkspatmatrixen. Kalkspat indeholder varierende mængder magnesium – et indhold, der i danske kalken og skrivekridt er målt til 0,1-0,3% (Jørgensen, 1975). Kalkspat, der har et sådant lavt magnesiumindhold, har tendens til at udbytte magnesium for calcium, da ren kalkspat er mere stabil.

Sådanne udbytningsprocesser er meget langsomme, da kalkspat ikke vil gå i opløsning i kalkmagasinet. Grundvandet er jo allerede mættet mht. kalkspat pga. passagen gennem de øvre kalkholdige jordlag. Mobiliseringen af fluorid, som optræder i sporstofmængder i kalkstenen, vil

ligeledes være en relativt langsom proces.

Den observerede sammenhæng mellem $\{F\}$ og $\{Mg\}/\{Ca\}$ forholdet i figur 4 kan således blot være et symptom på, at begge disse parametre forøges, når grundvandet bliver gammelt i et kalkstensmagasin.

Betydningen for vandforsyningen

Fluorid forekommer i alle danske grundvandstyper, og særlig høje koncentrationer træffes i de kalkrige aflejringer fra selandien, danien og senon-perioderne. Dette skyldes sandsynligvis sporstofindhold af fluorid i disse bjergarter og meget lange opholdstider, der viser sig i den øvrige vandkemi som et forøget indhold af magnesium i forhold til calcium. Opløseligheden af minerallet flusspat danner en øvre grænse for indholdet af fluorid, men det har ikke været muligt at identificere et mineral, der kontrollerer fluoridindholdet.

Vi ved, at vores ferske grundvandsressourcer svømmer på et salt grundvandshav. Oven over dette salte grundvand lurer andre kvalitetsproblemer som f.eks. fluorid. Disse dybtliggende kvalitetsproblemer er et resultat af vands naturlige udvikling i den hydrologiske cyklus og danner derfor også en indtil vi-

dere uflyttelig grænse for de udnyttelige ressourcers størrelse.

Man har i dansk vandforsyning efterhånden fået opmærksomheden rettet mod en række kvalitetsproblemer, der primært stammer fra de øvre jordlag: Opløsningsmidler, olie, pesticider, nitrat, sulfat og nikkel.

En søgen efter dybereliggende grundvandsressourcer pga. overfladenære kvalitetsproblemer vil på kort sigt kunne løse kvalitetsproblemerne for vandforsyningen. En sådan taktik er dog indlysende perspektivløs set over et langt tidsrum og bør fra et teknisk/økonomisk synspunkt sammenlignes med andre teknologiske metoder som f.eks. rensning.

Problemstillingen er således parallel til den ofte diskuterede flytning af vandindvindingen væk fra byerne. Taktikken er kun mulig, så længe der er rigelige ferske grundvandsressourcer, og bør således følges op af en koncentreret indsats målrettet mod en forbedring af den øvre grundvandskvalitet.

Referencer

- Bøggild, O. (1943): Danmarks mineraler, DGU, II række, nr. 71.
- Carpenter, R. (1969): Factors controlling the marine geochemistry of fluorine. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, pp 1153-1157.
- Ichikuni, M. (1979): Uptake of fluoride by aragonit. *Chem. Journal*, 27, pp 207-214.
- Jørgensen, N. (1975): Mg/Sr distribution and diagenesis of Maastrichtian white chalk and Danien bryozoan limestone from Jylland, Denmark. *Bull. Geol. Soc. Denmark*, 24, pp 299-325.
- Kitano, Y and Okumura, M: (1973): Coprecipitation of fluoride with calcium carbonate. *Geochemical Journal*, 7, pp 37-49.
- Lowenstam, H. and Margulis, L. (1980): Evolutionary prerequisites for early phanerozoic calcereous skeletons. *Biosystems*, 12, pp 27-41.

IWSAs Verdenskongres

20. Internationale Vandforsyningskongres og -Udstilling,
9.-15. september 1995 i Durban, Sydafrika

Vind IWSAs Public Relations Pris 1995: Den vigtigste service: At holde forbrugeren informeret

IWSAs Komité for Public Relations inviterer hermed til deltagelse i konkurrencen om IWSAs Public Relations-pris 1995. Prisen uddeles i forbindelse med IWSAs 20. Internationale Vandforsyningskongres og -udstilling i Durban, Sydafrika, den 9. 15. september 1995.

PUBLIC RELATIONS

awards



PR-prisen blev introduceret i 1972 ved IWSAs kongres i New York og har været uddelt på alle kongresser siden da. Den blev sidst vundet af værtslandet Danmark i 1991. Konkurrencen har hidtil kun omfattet plakater, men omfatter nu kampagne-materiale i bred forstand. Folk, der arbejder med forbrugerinformation, kampagner, PR-arbejde, undervisning o.l. omkring drikkevand, får her en lejlighed til at udveksle ideer.



Tema:

Den vigtigste service: At holde forbrugeren informeret.

Formål:

At sætte fokus på den professionelle forbrugerkontakt og dens betydning for vandforsyningsens øvrige virksomhed.

Bedømmelseskriterier:

- et klart budskab
- effektiv brug af design, f.eks. grafik, fotografi, logo, typografi
- omkostningseffektivitet

Fire kategorier

Fire kategorier af materialer kan komme i betragtning i konkurrencen:

- **Plakater:** Ikke større end A0-format (118,9 cm x 84,1 cm)
- **Rapporter:** Årsberetninger, miljørapporter eller vandkvalitetsrapporter
- **Audio-visuelle:** NB. Varighed højst 5 minutter!
Videofilm;
lydbånd (kassettebånd);
dias/lyd-dias-fremstillinger
- **Andre kampagnetiltag:** Udstillinger og displays (affotograferet); bygninger og skilte (affotograferet); »reklamer«.

Alt materiale skal være publiceret efter juli 1993.

Bedømmelse:

I hver af de fire kategorier vil der blive kåret en finalist. De fire finalister går videre til finalen under kongressen, hvor én prisvinder udpeges.

Finalisterne får besked 30. juni 1995, så de kan planlægge evt. deltagelse i kongressen i Durban. Man har mulighed for at præsentere sit materiale for dommerne før udvælgelsen med en kort præsentation (max. 5 minutter).

IWSA-prisen vil blive overrakt til vinderlandet under kongressen. Såvel prisvinderens som de fire finalisters materiale vil være udstillet under kongressen.

Indsendelse:

Materialet indsendes i *ét eksemplar*.

Materialet vil kun komme i betragtning, hvis det ledsages af et korrekt udfyldt *tilmeldings- og oplysningskema*, udfyldt på engelsk eller fransk (her skal man redegøre for forhold vedr. målgruppe, nøglebudskaber m.m.).

Alt materiale skal være mærket med kontaktperson, vandforsyning/organisation, telefon- og fax-nr.

Materialet skal indsendes inden 31. maj 1995 til:

IWSA Public Relations Award 1995, IWSA, 1 Queen Anne's Gate, London SW1H 9BT, United Kingdom.

Materialet indsendt efter 31. maj 1995 vil *ikke* komme i betragtning.

Brochure med yderligere oplysninger og tilmeldingskema fås hos Eva Munck på DVFs sekretariat.

Möller, P., Schulz, S. and Jacob, K. (1980): Formation of fluorite in sedimentary basins. *Chemical Geology*, 30, pp 97-117.

Ohde, S. and Kitano, Y. (1980): Incorporation of fluoride into Ca-Mg carbonate. *Geochemical Journal*, 14, pp 321-324.

Sillen, L.G. (1964): Stability constants of metal-ion complexes; Section I: Inorganic ligands. Chemical Society, London - Burlington House.

Toft, P. (1986): Diagenetic fluorite in chalks from Stevns Klint and Møns Klint, Denmark. *Sedimen-*

tary Geology, 46, pp 311-323.

WHO (1984): Guidelines for Drinking Water Quality; vol 2: Health criteria and other supporting information. 335 pages, WHO-Geneva.