

Kartering av kadmiumhalt i matjord med portabelt röntgenfluorescensinstrument

Mapping of cadmium concentration in arable topsoil with a portable X-ray fluorescence sensor

Elin Laxmar



Magisteruppsats i markvetenskap
Agronomprogrammet – inriktning mark/växt

Kartering av kadmiumhalt i matjord med portabelt röntgenfluorescensinstrument

Mapping of cadmium concentration in arable topsoil with a portable X-ray fluorescence sensor

Elin Laxmar

Handledare: Jan Eriksson, institutionen för mark och miljö, SLU

Biträdande handledare: Mats Söderström, institutionen för mark och miljö, SLU

Examinator: Bo Stenberg, institutionen för mark och miljö, SLU

Omfattning: 30 hp

Nivå och fördjupning: Avancerad nivå, A1E

Kurstitel: Självständigt arbete i markvetenskap - magisterarbete

Kurskod: EX0728

Program/utbildning: Agronomprogrammet – mark/växt 270 hp

Utgivningsort: Uppsala

Utgivningsår: 2018

Omslagsbild: Portabelt röntgeninstrument som användes i detta arbete för skattning av kadmiumhalt i jordprov, foto författaren, 2017

Serietitel: Examensarbeten, Institutionen för mark och miljö, SLU

Delnummer i serien: 2018:06

Elektronisk publicering: <https://stud.epsilon.slu.se>

Nyckelord: Cd, jord, kärna, PXRF, markkartering

Sveriges lantbruksuniversitet
Swedish University of Agricultural Sciences

Fakulteten för naturresurser och jordbruksvetenskap
Institutionen för mark och miljö

Abstract

Cadmium (Cd) is a nonessential heavy metal that can be toxic to living organisms even in small amounts. Cd occurs naturally in all type of soils but have also been added trough soil amendments and atmospheric fallout.

Cd can cause osteoporosis, endometrial cancer, and can accumulate in liver and kidneys where it causes damage if the intake is too large. Non-smokers are exposed to Cd mostly by eating vegetable-based food. To be able to plan the reduction of Cd in food, soil with high respectively low levels of Cd must be identified. Therefore, it's of great value to develop simple and cost-effective methods of measurement.

The purpose of this degree project was to evaluate the possibility of using a portable x-ray fluorescence instrument (PXRF) to be able to estimate the content of Cd in the topsoil in a fast and cheap manner. The method was tested in different scales, on national and local levels, in winter wheat and soil samples to evaluate what it takes for the instrument to provide the correct data. PXRF measuring as a method to map Cd at a regional level was tested on soil samples from a national material with existing soil and grain analysis collected from several different geographic areas. This was supplemented with sampling and analysis of soil and grain from two conventional agricultural fields in Skåne, one with expected high content of Cd and one with expected low content. It is not possible to measure Cd directly with PXRF, since the Cd levels in arable land normally are so low that the instrument cannot detect them. Therefore, a couple of other elements were measured both on a national and local level. The difference between measurements on dry and moist soil was also studied. PXRF-data were used to estimate the Cd content of the soil samples with regression analysis and the estimated value was validated by comparing it to laboratory data. The elements that were used in the regression analysis (Zr, Sr, Rb, Zn, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Ca, K och Ba) were those who were measurable with PXRF on all samples.

The results show a clear pattern on how the Cd level in soil correlates with elements that are analyzed with PXRF, for example zinc and vanadium, which makes it possible to develop a general model to predict Cd content in soil. This means that it is possible to estimate the content of Cd in soil by measuring other elements, in a fast and rather cheap way. There is also a correlation, albeit weaker, between elements measured by PXRF on soil samples and the content of Cd in the grain. No obvious differences were found when comparing measurements on moist and dry soil.

This could lead to the development of better factual basis to be used when developing action packages that in the extension can result in methods to decrease the content of Cd in products that are used in food.

Keywords: Cd, soil, grain, PXRF, soil mapping

Sammanfattning

Kadmium (Cd) är en icke essentiell tungmetall som kan vara toxisk för levande organismer redan i låga halter. Cd finns naturligt, i olika mängder, i alla jordar men har också tillförts historiskt genom gödsling och atmosfäriskt nedfall. Cd kan orsaka benskörhet, cancer i livmoderslemhinnan och lagras i lever och njurar där ämnet kan orsaka skada om intaget är för stort. Icke rökare får i första hand i sig Cd genom kosten, främst genom vegetabiliska livsmedel, som tagit upp Cd från marken. För att kunna planera åtgärder för att minska innehållet av Cd i livsmedel måste jordar med hög respektive låg kadmiumhalt identifieras. För detta ändamål är det av stor vikt att utveckla enkla och kostnadseffektiva mätmetoder. Syftet med detta examensarbete var att utvärdera möjligheten att använda ett handburet röntgenfluorescensinstrument (PXRF) för att kunna skatta Cd-halten i åkermarkens matjord på ett snabbt och billigt sätt. Metoden testades i olika skalor på jord- och höstveteprover insamlade i olika geografiska områden på lokal och regional nivå. Metoden testades på jord- och grödprov, dels från den rikstäckande miljöövervakningen, dels från två utvalda konventionellt brukade fält i Skåne, ett med förväntat höga Cd-halter och ett med förväntat låga halter.

Det går inte att mäta Cd direkt med PXRF, då Cd-halterna i åkermark normalt är så låga att de ligger under detektionsgränsen. Därför mättes ett antal andra grundämnen på både nationellt och lokalt material. Det undersöktes även om det var någon skillnad om mätning utfördes på torr eller fuktig jord. PXRF-data användes för att skatta provens Cd-halt med hjälp av regressionsanalys och det skattade värdet validerades genom att jämföras med labanalydata. De ämnen som användes i regressionsanalysen (Zr, Sr, Rb, Zn, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Ca, K och Ba) var de som gick att mäta (dvs. få ut värden som låg klart över detektionsgränsen) med PXRF på samtliga prov.

Resultaten visade att det finns ett tydligt mönster för hur Cd i marken korrelerar med de ämnen som kan mätas med PXRF, som exempelvis zink och vanadin. Det innebär att det går att skatta Cd-halten i jord med mätning av andra grundämnen med PXRF med stor precision på ett snabbt och ganska billigt sätt. Det finns också samband, om än svagare, mellan Cd-halt i kärnan och ämnen som uppmätts med PXRF på jordprov. Inga tydliga skillnader i resultat fanns vid jämförelse av mätningar på torr och fuktig jord.

Detta kan leda till att bättre faktaunderlag kan tas fram och som kan användas när åtgärdsprogram utformas för att minska halten Cd i livsmedel.

Nyckelord: Cd, jord, kärna, PXRF, markkartering

Populärvetenskaplig sammanfattning

Att snabbt och enkelt kunna kartera den för människor skadliga tungmetallen kadmium (Cd) i åkermark är något som länge efterfrågats i livsmedelsbranschen. En möjlig lösning på problemet är mätning med portabelt röntgenfluorescensinstrument, PXRF.

De flesta har någon gång hört talas om tungmetaller. Ordet har en negativ klang, men några av dem, som koppar och zink, är rentav livsviktiga för växter. Andra, som Cd, har ingen nyttig funktion men är ofta giftiga redan i låg halt. Benskörhet, cancer och njur- och leverskador hos människor är några av de sjukdomar som kan härledas till hög exponering av Cd. De som inte röker eller på annat sätt andas in det får i sig Cd genom maten, främst genom växtbaserad kost. Därför är det av största vikt att kartlägga de jordar där det finns risk för förhöjda halter av Cd i skörden för att undvika att exempelvis spannmål till barnmat odlas där.

PXRF är en handburen scanner som till utseendet kan jämföras med en sådan som används för självscanning i dagligvaruhandeln. Vid mätning sänder instrumentet ut strålning och materialet skickar tillbaka strålning av olika våglängd som kan härledas till olika ämnen. Eftersom Cd-halterna i jord ofta är för låga för att mätas med PXRF direkt så mättes ett antal andra ämnen för att testa om det går att använda PXRF för att skatta kadmiumhalten i matjord.

I denna studie gjordes mätningar på två uppsättningar av jord- och grödprover. Den ena uppsättningen var befintliga prover som redan hade analyserats i labb, som kom från 20 platser i Götaland och Svealand. Dessutom togs jord- och grödprover på två fält i Skåne, ett med högt förväntat Cd-innehåll och ett med lågt förväntat Cd-innehåll.

Efter statistisk analys kunde slutsatsen dras att det fungerar bra att skatta Cd-halten i matjord efter mätning med PXRF. De ämnen i matjorden som främst korrelerar med Cd-halten är zink och vanadin. PXRF är ett bra komplement till traditionell jordanalys, då metoden är snabb och relativt enkel att utföra och ger en bra fingervisning av mängden Cd som finns i matjorden.

Innehållsförteckning

Inledning	7
1.1 Bakgrund	7
1.2 Syfte, hypoteser	8
2 Litteraturstudie	9
2.1 Cd-innehåll i jordbruksmark och gröda	9
2.2 Hälsoeffekter	10
2.3 Åtgärder för att minska Cd-upptag i jordbruksgrödor	11
2.3.1 Minskad tillförsel av Cd	11
2.3.2 Grödval	12
2.3.3 Kalkning	12
2.3.4 Zinkgödsling	12
2.3.5 Halt organiskt material	13
2.3.6 Cd-sanering med salix	13
2.4 Digital markkartering	14
2.4.1 Traditionell markkartering	14
2.4.2 Elektromagnetisk induktion, EMI	15
2.4.3 Gammastrålning	15
2.4.4 Infraröd spektroskopi, VNIR/NIR/MIR	16
2.4.5 Portable x-ray fluorescence, PXRF	17
3 Material och metod	20
3.1 Material	20
3.2 Provtagning och provpreparering	20
3.3 Analys av jord och kärna	22
3.3.1 Jordprov	22
3.3.2 Kärnprov	22
3.4 Mätning med PXRF	22
3.5 Utförande och statistisk analys	23
4 Resultat	25
4.1 Nationellt material	25
4.2 Lokalt material	27
5 Diskussion	30
6 Slutsatser	33

Inledning

1.1 Bakgrund

Kadmium (Cd) är en tungmetall, det vill säga en metall med en densitet $> 5 \text{ g/cm}^3$. Flera av tungmetallerna räknas som essentiella näringsämnen men alla tungmetaller kan också vara toxiska i för hög koncentration. Cd är inte ett essentiellt näringsämne och påverkar redan vid låga halter levande organismer toxiskt (Eriksson m.fl., 2011). Det är dessutom relativt lösligt vilket gör det tillgängligt för upptag av växter (Jansson, 2002). Cd finns naturligt, i olika mängder, i alla jordar men har också tillförts historiskt genom gödning och atmosfäriskt nedfall. Eftersom våra vanligaste stapelvaror består av spannmålprodukter, grönsaker och rotfrukter och vi rekommenderas att låta en större andel av dessa varor bli en del av vår dagliga kost, riskerar intaget av Cd öka (KemI, 2012). Då en stor del av det Cd vi får i oss genom kosten kommer från marken den odlats på är det viktigt att känna till var riskjordarna finns, och omvänt, att känna till vilka jordar som har de lägsta halterna, så att odlingen kan optimeras. Utifrån detta kan det tas fram åtgärder för att minska andelen Cd i produkter för humankonsumtion. För att göra detta måste ett antal frågor ställas. Vilka jordar ligger i riskzonen för högt Cd-innehåll? Vilka grödor tar upp minst andel Cd? Går det att sanera jordar med högt Cd-innehåll? För att kunna hantera sådana frågeställningar är det också angeläget att på ett enkelt, billigt och effektivt sätt kunna mäta halten Cd i åkermark vilket behandlats i denna uppsats.

Projektet som detta examensarbete ingick i hade det övergripande syftet att undersöka om PXRF-mätning kan vara en lämplig metod för att uppskatta Cd-halt i matjord på ett snabbt och billigt sätt genom att undersöka om det finns en korrelation mellan Cd och ämnen som är mätbara med PXRF. Detta för att i förlängningen kunna säkerställa låg Cd-halt i grödor som främst används till humankonsumtion på ett enkelt sätt. Projektet är finansierat av Lantmännen och projektledare är Mats Söderström, SLU Skara.

1.2 Syfte, hypoteser

Syftet med arbetet var att utvärdera möjligheten att använda ett handburet röntgenfluorescensinstrument (PXRF) för att kunna skatta Cd-halten i åkermarkens matjord på ett snabbt och billigt sätt. Arbetet har utgått ifrån följande hypoteser:

1. Cd korrelerar med andra ämnen som kan mätas med PXRF.
2. PXRF går att använda för att skatta Cd-halten i matjord och kärna.
3. PXRF är ett snabbt, billigt och enkelt sätt för att kontrollera Cd-halten i fält.

2 Litteraturstudie

2.1 Cd-innehåll i jordbruksmark och gröda

Innehållet av tungmetaller i marken är till största delen naturligt. Naturligt förhöjda halter av Cd finns lokalt i Jämtland och sydöstra Skåne, men även på Öland, i Västergötland och i Östergötland. Detta beror främst på att jordar som innehåller alunskiffer också innehåller sulfider, vilka kan binda in tungmetaller hårt. Detta har lett till att alunskiffern anrikades på tungmetaller som t.ex. Cd när den bildades. Förhöjda halter av Cd kan även hittas i svenska lerjordar där metaller bundits till lerpartiklarna (Eriksson m.fl., 2011).

En annan bergart som kan innehålla förhöjda Cd-halter är kambrisk sandsten. Den innehåller sfalerit, eller zinkblände, en zinksulfid som i sin tur innehåller Cd. (Söderström & Eriksson, 2013). Detta på grund av att Zn och Cd är kemiskt lika vilket gör att Cd ofta förekommer som en förorening i zinkmineral (Jansson, 2002) och det finns en geokemisk koppling mellan Zn och Cd (Enskog, 2000).

Cd kan på gårdsnivå hamna i jorden genom nedfall från atmosfären och via handelsgödsel, kalk och fodermedelstillsatser i foder som inte producerats på den egna gården (Jansson, 2002). Förr var den största källan till Cd-förorening fosforgödselmedel (Eriksson *m.fl.*, 1996). Idag används fosforgödsel som baseras på apatit vilka är nästan helt fria ifrån Cd (Eriksson m.fl., 2011).

Matjorden innehåller i genomsnitt ca 60 % mer Cd än alven, även fast halt i matjord och halt i alv ofta samvarierar. Cd-halten i alven kan ses som det ursprungliga tillståndet då alven inte tillförts Cd genom exempelvis Cd-haltiga gödselmedel eller genom nedfall. Att matjorden har en högre Cd-halt beror på tillförsel genom mänsklig påverkan men även på naturliga processer som att Cd tas upp av växtlighet längre ner i marken och återförs till markytan då växtrester lämnas kvar (Eriksson, 2009). Även om en hög Cd-halt i jorden ofta är synonymt med hög halt Cd i grödan så är det inte alltid så. Det gör det svårt att förutspå halten Cd i grödan genom att endast

analysera jorden eftersom inte endast mängden Cd i jorden styr grödans upptag. Upptaget påverkas i hög grad av hur stor del av Cd i marken som är lösligt och på så sätt tillgängligt för växten, men också av vad det är för gröda som odlas. Dessutom har det konstaterats att grödans upptag av Cd kan kopplas till mängden nederbörd. Under torrår tar växter upp en större del Cd än under perioder med hög nederbörds mängd (Eriksson, 2009).

Markens pH är en av de faktorer som mest påverkar Cd-tillgänglighet i marken då lösligheten ökar med minskat pH (Eriksson, 1990; Wångstrand, 2005). Det verkar dock som att vete är den gröda som påverkas mer av totalhalt Cd i jorden än av pH (Eriksson, 1990). Dessutom finns studier som visar att klorid (Cl⁻) som tillförs vid spridning av exempelvis rötrest, flytgödsel, urin eller andra gödselmedel spelar en roll för grödans upptag av Cd (Dahlin m.fl., 2016). Klorid har förmågan att lösa Cd bundet till marken genom att bilda komplex med Cd, vilket ökar mängden löst Cd och gör det mer växttillgängligt (Dahlin m.fl., 2016). Lösligheten hos Cd påverkas också av jordart. Exempelvis binder organiskt material och lerpartiklar ofta Cd i en mindre växttillgänglig form (Eriksson, 2009).

2.2 Hälsoeffekter

Icke-rökare får till största delen i sig Cd genom maten de äter (Jorhem & Sundström, 1993; Vahter m.fl., 1991). Spannmål och andra vegetabilier innehåller mer Cd än kött, mjölk och fisk. Därför löper personer med en kost som till stor del baseras på vegetabilier en större risk att få i sig Cd. De livsmedelsprodukter som bidrar mest till ökat intag av Cd är vete och potatis (Berglund m.fl., 1994; Jorhem & Sundström, 1993). Kött innehåller låga halter av Cd eftersom Cd inte lagras in i muskler i någon högre grad. De delar av djuren som innehåller hög halt Cd är njure och lever (Eriksson, 2009). Kvinnor och små barn löper en förhöjd risk för att ta upp Cd via tarmen och personer med järnbrist har också visat sig ta upp Cd i högre grad. Järnbrist är ovanligt hos män men drabbar ofta kvinnor i fertil ålder (KemI, 2012).

Livsmedelsverkets beräknade medelintag av Cd för befolkningen i Sverige är cirka 1 - 2 µg/kg kroppsvikt/ vecka. Det ligger alltså under det tolerabla intaget på 2,5 µg/kg kroppsvikt/vecka som EFSA (European Food Safety Authority) satt upp. Några procent av Sveriges befolkning beräknas ha ett intag över det tolerabla intaget (Livsmedelsverket, 2017).

Exponering för Cd genom inandning eller förtäring kan orsaka skador på njurarna samt ge ökad risk för benskörhet (Kjellström & Nordberg, 1978; Järup & Alfvén, 2004; KemI, 2012). På grund av dess långa halveringstid lagras Cd upp bland annat i lever och njurar. Halveringstiden kan vara 7 år i levern och upp till dubbla tiden i

njurarna (Kjellström & Nordberg, 1978) och Cd-halten i kroppen ökar med ökad ålder (Elinder m.fl., 1977; KemI, 2012). Intag av Cd har också visats ge förhöjd risk för cancer i livmoderslemlhinnan hos kvinnor (Åkesson m.fl., 2008).

I ett PM från Kemikalieinspektionen, KemI, från 2012, sammanställs resultat från två medicinska rapporter och en europeisk hälsoekonomisk studie. De medicinska rapporterna visar att det med säkerhet går att säga att det finns ett samband mellan Cd-intag via maten och risken att drabbas av en fraktur på skelettet. Genom egna beräkningar har KemI dessutom kommit fram till att kostnaden för frakturer som orsakats av högt Cd-intag genom maten uppgår till ca 4,2 miljarder kronor om året. Sammanfattningsvis finns det stora besparingar att göra genom att sänka Cd-intag genom det vi äter (KemI, 2012).

2.3 Åtgärder för att minska Cd-upptag i jordbruksgrödor

Finns det åtgärder som kan användas för att minska upptaget av Cd till gröda och på så sätt minska risken för människor att få i sig Cd genom kosten? Nedan presenteras en rad möjliga metoder som kan tillämpas.

2.3.1 Minskad tillförsel av Cd

Idag beräknas vi vara nära en balans mellan vad som tillförs och förs bort via grödan från marken. Detta gäller dock inte åkrar där slam tillförs i de fall bortforsling av näringsämnen och tungmetaller med skörden inte motsvarar den mängd som tillförts med slammet (Eriksson, 2009). Minskad tillförsel av Cd via fosforgödselmedel är något som har genomförts genom användning av gödselmedel nästan fria från Cd (Eriksson m.fl., 2011). Genom användning av kalk och gödselmedel med lågt Cd-innehåll och noggrann kontroll av restprodukter som används som gödsel, exempelvis avloppsslam, kan ackumulering genom tillförsel undvikas. För att på gårdsnivå undvika tillförsel av Cd genom stallgödsel kan man prioritera utfodring med eget foder eftersom det inte ger någon nettotillförsel (Eriksson, 2009). Foder som kan ge en stor nettotillförsel är exempelvis inköpt sojamjöl som kan innehålla 0,014–0,044 mg/kg TS (Lindén m.fl., 2003).

2.3.2 Grödval

Det går att påverka upptaget av Cd både genom gröd- och sortval (Bengtsson, 1996; Eriksson, 2009). Genom växtförädling är det möjligt att ta fram sorter som tar upp mindre Cd. Dock kan det vara svårt att ta fram sorter med den egenskapen och samtidigt bibehålla en god avkastningspotential, sjukdomsresistens och odlingssäkerhet som efterfrågas i branschen. I Sverige är därför förädlingen för lågt Cd-upptag lågt prioriterat (Eriksson, 2009).

2.3.3 Kalkning

En metod för att minska tillgängligheten är kalkning. Cd:s löslighet minskar med ökande pH och kalkning kan därför göra Cd mindre tillgängligt för grödan (Christensen, 1984; Eriksson, 1990; Jansson, 2002).

I vissa situationer kan dock kalkning medföra en ökning av kadmiumupptaget eller inte ha någon effekt alls på växtens upptag av Cd. Följande påståenden presenteras av Jansson (2002):

1. En stor del av det Cd som tas upp av växten finns i undre jordlager som inte påverkas av kalkning. Det gör att kadmiumupptaget inte påverkas vid kalkning.
2. Kalkning kan ge höga pH-värden (>7,5) runt kalkpartiklarna vilket kan leda till ökad löslighet av organiskt material. Det ger i sin tur en ökad komplexbindning med Cd och upptaget ökar på grund av ökad Cd-löslighet.
3. Kalkning kan leda till mikronäringsbrist vilket ger en växt med lägre biomassa och leder till att koncentrationen av Cd i växten blir högre.
4. Mikronäringsbrist kan också leda till att rötterna utsöndrat exsudat för att komma åt mer svårslösliga mikronäringsämnen i rotzonen. Detta leder till ökad löslighet och tillgänglighet av Cd.
5. Mikronäringsbrist kan leda till omfördelning av mikronäringsämnen och Cd i växten vilket kan resultera i en ökning av Cd i växten.

2.3.4 Zinkgödsling

En annan odlingsåtgärd som föreslagits för att minska växtens upptag av Cd är zinkgödsling. Tre möjliga orsaker till att tillförsel av zink kan hämma upptaget av Cd presenteras av Oliver m.fl. (1994).

1. Konkurrens mellan Zn^{2+} och Cd^{2+} vid roten eller i plantan på grund av geokemisk likhet mellan jonerna.
2. Vid zinkbrist skadas rötternas cellmembran och ämnen, däribland Cd, kan tas upp obehindrat genom massflöde.
3. Vid stor brist på zink sänder växtens rötter ut sideroforer som ökar metallers löslighet i rotzonen. Därför kan också Cd tas upp lättare av roten.

Zinkgödslingsens effekt på Cd-upptag kan alltså bero på jordens zinkhalt i förhållande till innehållet av Cd. Jordar som har hög Cd-halt i sitt modermaterial har dock ofta även en hög Zn-halt, varför inte zinkgödning är lämpligt på dessa jordar för att minska Cd-upptaget i grödan. Zn-halten i jorden beror också på gårdens produktionsinriktning. Spannmålgårdar, som endast använder sig av handelsgödsel tär ofta på Zn-förrådet medan djurgårdar tillför Zn genom stallgödsel (Bengtsson, 1996). Oliver m.fl. (1994) menar att det inte går att dra några slutsatser om huruvida zinkens effekt på Cd-upptag är en process som styrs av växtens fysiologi eller om det handlar om hur ämnena uppför sig kemiskt i marken.

Ett annat ämne som visat sig ha effekt på upptag av Cd i vete, både på plant-och cellnivå är kisel. Kisel kan reparera växtcellerna och på så sätt minska upptaget av Cd (Greger *m.fl.*, 2016).

2.3.5 Halt organiskt material

Att öka humushalten i odlingsmarker kan ha effekter på Cd-upptag i grödan. Organiskt material innehåller en hög andel karboxyl- och hydroxylgrupper vilka ökar markens förmåga att binda in Cd (Bengtsson, 1996). Ökning av halten organiskt material är lättast i odlingsystem där vall ingår (Eriksson *m.fl.*, 2011). I ett försök utfört av de Pinto *m.fl.* (2016) studerades hur Cd-upptaget i ris påverkades när olika jordförbättringsmedel som biokol producerad av sockerrörsblast, humin (svårösliga kvävehaltiga humusämnen) och två sorters maskkompost tillsattes. Det konstaterades att biokol och humin inte var effektiva när det gällde att minska Cd-upptaget. Snarare ledde det till att Cd blev mer tillgängligt och halten ökade i riskärnan. Däremot resulterade tillsats av de båda maskkomposterna i att Cd bands i marken och upptaget förblev lågt. Ingen vidare förklaring gavs.

2.3.6 Cd-sanering med salix

Korgvide (*Salix viminalis* L.) och sammetsvide (*Salix dasyclados* L.) odlas idag för bioenergiproduktion och är framtagna för att växa snabbt och på så sätt producera mycket biomassa på kort tid. Salix har en förmåga att ackumulera metaller som t.ex. Cd från jorden (Greger & Landberg, 1999). Att använda salix till markrening har

fördelar eftersom biomassan samtidigt kan användas till energiproduktion. Däremot bör inte askan efter förbränningen återföras till jorden på grund av dess Cd-halt. Det finns dock förbränningsanläggningar där de mesta av tungmetallerna samlas i flygaskan som kan läggas på deponi eller användas för andra syften än återföring till jordbruksmark. Bottenaskan som bland annat innehåller essentiella näringsämnen, men också Cd, kan dock återföras till odlingar. Det tar tid att rena mark från Cd med hjälp av salix och önskad effekt nås kanske först efter flera decennier (Eriksson, 2009).

2.4 Digital markkartering

2.4.1 Traditionell markkartering

Markkartering i form av jordprovtagning för att bland annat bestämma jordart, pH, eventuellt kalkbehov och näringsinnehåll i jorden har använts sedan 1940-talet (Söderström m.fl., 2008). På samma sätt tas jordprover som sedan analyseras i laboratorium för att undersöka innehåll av Cd och andra tungmetaller (Hansson m.fl., 2002).

Den bästa tiden för provtagning är under hösten och den bör ske senare än 1 månad efter gödning och 1 år efter kalkning. Redskapet som används för jordprovtagning är en jordbör, antingen manuell eller buren på ett fordon. Dessutom används mätverktyg för att bestämma provpunktens position, t.ex. en GPS-mottagare eller måttband och karta. Detta för att enkelt kunna omkartera på samma plats vilket bör ske vart 10:e år. Normalt sett används punktprovtagning där provpunkter väljs ut jämnt fördelade över ett fält eller anpassas efter kända variationer i fältet, vanligen ett prov per hektar (Hansson m.fl., 2002; Söderström m.fl., 2008).

Vid provtagning och analys av Cd får varje prov representera högst 15 ha och minst 20 borrstick bör fördelas över denna yta (Hansson m.fl., 2002). I laboratorium analyseras tungmetaller, däribland Cd, enligt svensk standard SS 02 83 11, genom att matjordsprovet extraheras i autoklav med 7M HCl. Grundämnesanalys görs sedan med ICP-OES eller ICP-MS (Eriksson m.fl., 2010).

Allt högre krav ställs idag på att jordbrukets påverkan på miljön ska minskas. Detta har resulterat i att markkarteringen har utvecklats för att kunna vara ett noggrannare verktyg åt lantbrukaren. Den rumsliga variation som kan uppmätas vid markkartering har visat sig kunna förbättras ytterligare genom komplettering med olika sorters indirekta mätmetoder som görs med sensorer direkt i fält utan provtagning och provberedning (Piikki m.fl., 2013b). Några typer av olika sensorer som kan användas för att mäta Cd presenteras nedan.

2.4.2 Elektromagnetisk induktion, EMI

Elektromagnetisk induktion, EMI, är en vanlig metod för att undersöka markegenskaper och som används för att mäta den elektiska konduktiviteten i markvätskan mellan markpartiklarna. Enligt McNeill (1980) påverkas jordens ledningsförmåga av fem faktorer:

1. Porositet
2. Vattenhalt
3. Koncentration av lösta elektrolyter i markvätskan
4. Temperatur och vilken fas markvätskan befinner sig i
5. Mängden och sammansättningen av kolloider i markvätskan

EMI används främst för att kartlägga variation i fält men också för att kunna dela in ett fält i zoner som har liknande egenskaper. Provtagning och laboratorieanalys kan sedan utföras mer specifikt efter ett fälts variation. Genom att kombinera data som fås fram genom mätningar med EMI med jordanalyser går det att få fram ett bättre kartunderlag (Piikki m.fl., 2013; SLU, Inst för mark och miljö, 2017).

Med instrument som baseras på EMI kan man mäta upp till 100 ha om dagen och de registrerar mer än 100 individuella mätpunkter per hektar. Instrumentet släpas ofta i en släde, men behöver inte ha kontakt med jorden under mätning utan kan också användas som ett buret redskap och på så sätt även nyttjas i bevuxna fält (Domsch & Giebel, 2004). Det kan ställas in på flera mätdjup och kan ge mer information än ett jordprov som tas i matjorden.

Sensorer ger ofta sekundärinformation, dvs. information som kan sammankopplas med den information man är ute efter. Cd och andra tungmetaller kan inte mätas direkt med EMI. Något som går att uppskatta indirekt med EMI är lerhalt vilket kan ge en fingervisning till var det finns Cd i ett område, då Cd-halten i regel är högre i lerjordar än i exempelvis sandjordar (Backe m.fl., 2003).

2.4.3 Gammastrålning

För att ta reda på mer om jordmaterialets sammansättning kan man använda sig av sensorer för mätning av gammastrålning. Gammastrålning korrelerar väl med exempelvis lerhalt (Piikki m.fl., 2013a). Metoden har använts sedan 1960-talet och mäter jordmaterialets innehåll av isotoperna ^{40}K , ^{238}U och ^{232}Th vilka kan kopplas till markens modermaterial (Priori m.fl., 2013; Söderström m.fl., 2008).

Uran finns i jordmaterial som innehåller alunskiffer vilket är en känd bidragande faktor till förhöjda Cd-värden i marken. Därför kan mätningar av ^{238}U med en

gammastrålningssensor även ge information om Cd-halten i marken (Söderström m.fl., 2008; Söderström & Eriksson, 2013).

Sensorn som används för mätning av gammastrålning fästs på en fyrhjulig eller traktor en bit ovanför marken och registrerar position och gammaspektrum varje sekund från ett område med 2 meters radie och 25-30 cm djup (van Egmond m.fl., 2010).

För att få en översiktlig bild av en större yta och undersöka terräng som är svåråtkomlig till fots genomförs geofysiska mätningar med flygplan på låg höjd. SGU, Sveriges Geologiska Undersökning, har utfört flyggeofysiska mätningar sedan 1960 och har på så sätt kunnat samla in information som berör stora delar av Sverige. Vid flygmätningar mäts förutom jordens gammastrålning även jordens magnetfält samt markens elektriska ledningsförmåga (SGU, 2017)

2.4.4 Infraröd spektroskopi, VNIR/NIR/MIR

VNIR betyder Visible Near Infrared och är en spektroskopimetod där våglängder mellan 400-2500 nm används för att mäta kvalitet på spannmål i laboratorium och för att mäta markens olika egenskaper som lerhalt och mullhalt (Stenberg m.fl., 2010; Nocita m.fl., 2015).

Förutom NIR finns ytterligare infraröd spektroskopi att tillgå. MIR betyder Mid-Infrared, innefattar våglängdsområdet (2500–25000 nm) och används ofta i kombination med NIR. Tillsammans ger metoderna information om markvatteninnehåll och mullhalt. För att mätning i fält ska kunna jämföras med mätning i laboratorium bör hänsyn tas till markens heterogenitet, markfukt samt om markytan är slät eller skrovlig (Soriano-Disla m.fl., 2014).

Enligt flera undersökningar kan vissa analysresultat från infraröd spektroskopi mäta sig väl med resultat ifrån konventionella analysmetoder i laboratorium (Fuentes m.fl., 2012). Dessutom är metoden kostnadseffektiv, relativt snabb, icke-invasiv vilket betyder att miljön där provtagning sker inte påverkas (Rathod m.fl., 2013; Shi m.fl., 2014).

Tungmetaller som i jordbruksmark vanligen förekommer i låga halter kan inte mätas direkt med NIR eftersom de oftast inte absorberar ljus inom NIR-spektrumet. För tungmetaller måste man använda sig av indirekta mätmetoder. Förekomsten av tungmetaller i marken korrelerar väl med järn- och aluminiumoxider, lermineral och organiskt material. Därför går det att indirekt mäta förekomsten av t.ex. Cd genom interkorrelation med någon av dessa egenskaper som är aktiva inom NIR-spektrumet. Det krävs dock provtagning i fält och mätningar i labb för att kalibrera de modeller som används (Rathod m.fl., 2013).

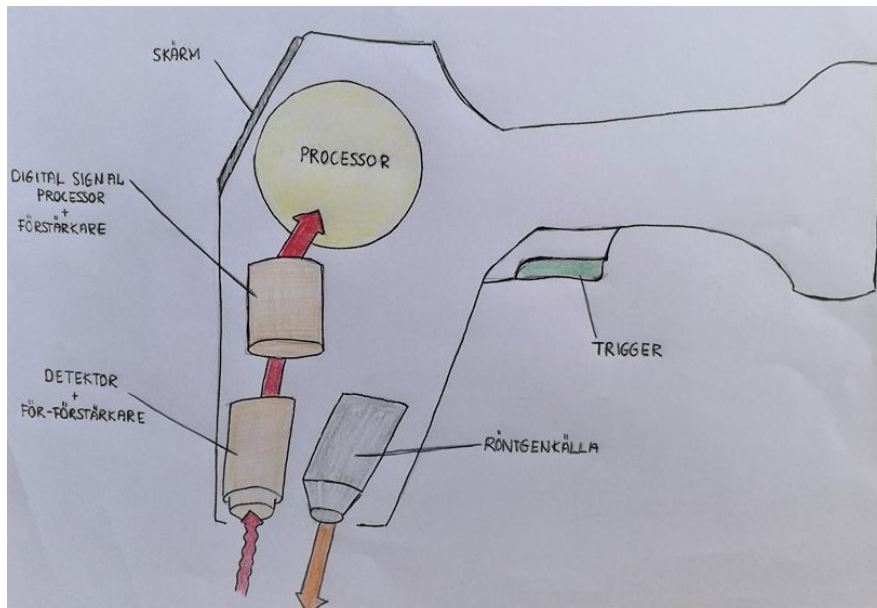
2.4.5 Portable x-ray fluorescence, PXRF

En annan metod som anses billig och tidseffektiv för att komplettera jordprovtagning eller minska behovet av jordprovtagning är mätning med portabel röntgenfluorescens, eller PXRF (Suh m.fl., 2016).

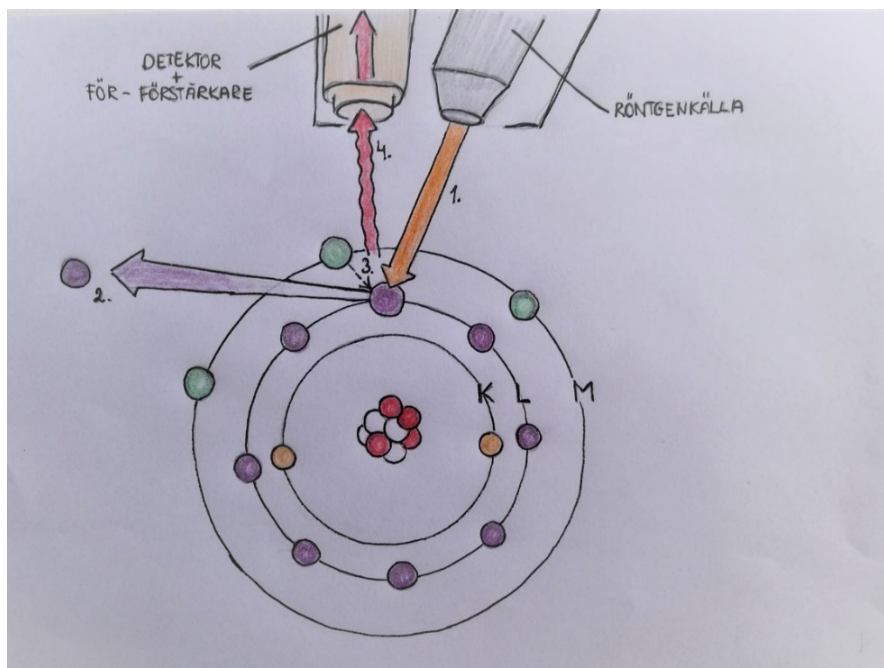
Ett PXRF-instrument kan i form liknas med den handburna scanner som kan användas för självbetjäning i dagligvaruhandeln (figur 1 och 2). Dess funktion beskrivs i figur 3.



Figur 1. PXRF-mätning av jordprover från miljöövervakningen. Plastcylindrarna som användes vid analys syns bredvid PXRF-instrumentet.



Figur 2. Schematisk bild över ett PXRF-instrument. Bilden har ritats med inspiration ifrån Thermo Fisher Scientifics hemsida (Thermo Fisher Scientific, 2017).



Figur 3. Schematisk bild över bestrålning av en atom med PXRF. När en elektron träffas av fotoner (röntgenstrålning från instrumentet) med tillräckligt hög energi (1) så skjuts den ut från atomen (2), varpå den ersätts av en elektron från ett yttre skal (3). I denna process avges fluorescerande strålning som kan registreras av instrumentet (4). Bilden har ritats med inspiration ifrån ThermoFisher Scientifics hemsida (Thermo Fisher Scientific, 2017).

Mätning med röntgenstrålning har länge använts i laboratorium men det portabla instrumentet har öppnat dörrar för att kunna göra mätningar direkt i fält (Kalnicky & Singhvi, 2001). Instrumentet, som är litet och lätthanterligt för fältarbete, mäter den fluorescerande strålning som sänds ut från materialet när det utsätts för röntgenstrålning (Peinado m.fl., 2010). När en elektron träffas av fotoner (röntgenstrålning från instrumentet) med tillräckligt hög energi så skjuts den ut från atomen, varpå den ersätts av en elektron från ett yttre skal. I denna process avges strålning (fluorescens) som kan registreras av instrumentet (U.S. EPA, 2007). Metoden fungerar bäst vid mätning på metaller eller fast berg och är aningen osäkrare vid mätning på jord. Detta beror på att mätresultatet kan påverkas av en rad olika faktorer i marken som vattenhalt, struktur och aggregatstorlek (Söderström & Stadig, 2015). Däremot anses metoden vara tillräcklig för att ge en ungefärlig storleksordning av det som mäts i fält och kan på så sätt vara till stor nytta vid mätning av starkt förorenad jord där snabba beslut behöver tas. Ett stort antal mätpunkter kan också täckas in på kort tid. Mätningen med PXRF påverkas negativt om jordprovet är vattenmättat och prover med mer än 20 % vattenhalt bör torkas ner. Vattenhalter mellan 5-20 % påverkar mätningen mycket lite (Kalnicky & Singhvi, 2001).

Söderström & Stadig (2015) menar att PXRF är en lämplig metod för att snabbt ta fram intressanta kompletterande data direkt i fält. Data som enligt deras test korrelerar med data som mätts med PXRF är textur, Cu, Ca, Mg och Cd.

3 Material och metod

3.1 Material

Detta arbete handlade om huruvida PXRF-mätning kan vara en lämplig metod för att uppskatta Cd-halt i matjord. Metoden testades i olika skalor, på lokal och regional nivå.

PXRF-mätningar som metod för att kartera Cd i regional skala testades på jordprov från ett nationellt material (n=141) från miljöövervakningen (Eriksson m.fl., 2010) med befintliga analyser för jord och gröda insamlade i olika geografiska områden. Det nationella materialet utgjordes av jordprover från 20 godtyckligt avgränsade geografiska områden i Götaland och Svealand med generellt höga respektive låga kadmiumhalter. Jordprover från tio områden av varje kategori plockades ut.

Detta kompletterades med provtagning och analys av jord och gröda samt analys av jordprover med PXRF på två utvalda konventionellt brukade fält i Skåne. Det första fältet (L) som förväntades ha låga halter Cd var beläget i mellersta Skåne söder om Hörby. Det andra fältet (H) låg på Österlen i sydöstra Skåne och förväntades ha relativt höga halter av Cd. Förväntningarna baserades på resultat från tidigare undersökningar (Eriksson m.fl., 2010; Söderström & Eriksson, 2013). Data från mätningar på jordprov från (L) och (H) utgjorde tillsammans det som i detta arbete kallas för det lokala materialet. Detta för att studera hur sambanden såg ut på fältnivå.

3.2 Provtagning och provpreparering

Provtagning för miljöövervakning utfördes åren 2001, 2003, 2005 och 2007. Denna omfattande undersökning innehöll matjords- och alvprover från 2034 slumpvis utvalda provpunkter jämnt fördelade över Sveriges åkerareal. Jordprovtagning utfördes i en cirkel med 3 m radie med en förutbestämd koordinat som mittpunkt. Över denna yta provtogs matjorden på 0–20 cm djup med minst 9 jämnt fördelade provstick. Alven provtogs med minst 5 jämnt fördelade stick på 40–60 cm djup.

Grödprov togs sedan i samma cirklar som jordproven som då delats i 4 kvadranter. I varje kvadrant togs ett grödprov med ram om 0,25 m². Jord- och grödprover torrkades. Innan analys maldes och siktades jorden och grödproverna tröskades. All provpreparering utfördes vid Inst. för mark och miljö vid SLU (Eriksson m.fl., 2010).

Jordprovtagning till det lokala materialet utfördes på fälten L och H i Skåne den 15 juni 2017. På L växte höstvetete av sorten Julius och på H växte höstvetete av sorten Brons. 20 provpunkter med 9 delprov på togs i det övre jordlagret (0–20 cm) på respektive fält. Vid provtagning drogs nytta av de förpreparerade körspåren och provpunkter lades med jämna avstånd längs med dessa. Varje provpunkt bestod av nio delprov i ett kryss. Mittpunkten togs ut genom att ta tre steg ut i grödan vinkelrätt mot körspåret. Detta utgjorde mittpunkten där ett av delproven togs. Ytterligare åtta delprov togs i ett respektive två steg ut på fyra håll i form av ett kryss. Delproverna blandades i plastpåsar.

Grödprov togs i utvecklingsstadium 83, begynnande degmognad den 4 och 5 augusti. Proverna togs i samma 20 provpunkter men krysset med delproven vreds 45 grader för att grödan inte skulle ha påverkats av tidigare jordprovtagning. Grödan klipptes några decimeter under axet; ca 2 dm dubbelrad till varje delprov. Delproverna slogs ihop och förvarades i perforerade plastpåsar. Proverna blåstes torra i rumstemperatur och tröskades före analys.

Jordproverna maldes i jordkvarn och sten och grus sållades bort. Större aggregat maldes sönder för att kunna passera genom 2 mm sikt.

3.3 Analys av jord och kärna

Alla analyser av jord och kärna gjordes enligt avsnittet analysmetoder i Eriksson m.fl. (2010).

3.3.1 Jordprov

Cd-analysen gjordes genom att jordproverna autoklaverades i 7 M salpetersyra enligt svensk standard, SS 02 83 11, och grundämnen analyserades med ICP-AES.

3.3.2 Kärnprov

Kärnproverna uppslöts med koncentrerad HNO₃ i mikrovågsugn och totalhalten av Cd analyserades med ICP-MS. Kväve i kärnprov bestämdes med elementaranalys. Analysvärden anges per torrsubstans i den nationella undersökningen och per lufttorrt prov i materialet från fältundersökningen (lokalt material). Detta kan medföra ett visst brus i data från materialet från fältundersökningen, men så lite att det inte har någon större betydelse i detta sammanhang.

3.4 Mätning med PXRF

Mätning av jordprover med PXRF gjordes på omalda prover från fälten i Skåne (n=40) samt på torkade och malda prover från miljöövervakningen (n=141). Det PXRF-instrument som användes var en Niton XL3 GOLDD+ från Thermo Scientific. Instrumentet ställdes in på ”soil” och mättiden var 182 sekunder. Denna inställning är en fabrikskalibrering som passar för jordprover och användes för all analys med PXRF som utfördes i arbetet. En mer detaljerad beskrivning av PXRF-instrumentet finns i avsnitt 2.4.5.

De första mätningarna med PXRF gjordes på materialet från miljöövervakningen. Eftersom varje prov fanns i begränsad mängd bereddes endast material för en mätning med PXRF. Provet lades i en plastcylinder med tunn plastfolie i botten som ställdes under huven som PXRF-instrumentet fästes vid för att underlätta mätning i laboratorium.

Dagen efter att jordprovtagning gjorts på fälten L och H i Skåne gjordes första mätningen med PXRF. Proverna hade en vattenhalt på ca 9–14 % vid provtillfället.

Påsarna hade stått öppna över natten och jorden var fortfarande fuktig, men kunde ändå hanteras och fördelas i provcylindrar. Denna mätning skulle alltså simulera mätning med PXRF direkt i fält under rådande förhållanden. Före mätning blandades varje prov om och homogeniserades i en bunke och tre delprov bereddes från varje påse i de små plastcylindrarna.

Mätningen upprepades sedan på samma sätt efter att jordproverna torkats i samma grad som jordproverna från miljöövervakningen i öppna påsar i rumstemperatur under sju till åtta dagar.

3.5 Utförande och statistisk analys

Samtliga resultat sammanställdes och behandlades i Excel och i statistikprogrammet SAS Jmp Pro 12.

Målet med projektet var att ta fram ett ”fingerprint” för hur Cd-halt i jorden beror av andra ämnen som analyserats med hjälp av PXRF. Därför användes multipel linjär regressionsanalys som prediktionsmetod med Cd-halt som analyserats med traditionell jordanalys som funktion av de ämnen som kunde mätas med PXRF. Genom att sätta in värden från ämnen uppmätta med PXRF i ekvationen från regressionsmodellen kunde en predikterad Cd-halt tas fram för varje jordprov i materialet.

De ämnen som användes i regressionsanalysen (Zr, Sr, Rb, Zn, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Ca, K och Ba) var de som gick att mäta (dvs. få ut värden som låg klart över detektionsgränsen) med PXRF på samtliga prov. Regressionsanalys användes både på det lokala och nationella materialet.

Ett test gjordes också för att undersöka om det gick att prediktera Cd-halt i kärnan från PXRF-mätningarna på samma sätt som ovan beskrivits för prediktion av halt i jord.

För att testa hur bra den framtagna prediktionsmodellen var gjordes nya körningar där delar av data från det nationella materialet undanhölls. Detta kallas korsvalidering. Anledningen till uppdelning av materialet var att det är en användbar statistisk utvärdering av hur bra metoden fungerar om man applicerar den på andra data än de som är med i det aktuella datasetet. Detta gjordes på två olika sätt; eftersom proverna i det nationella datasetet inte var jämnt fördelade geografiskt så kunde de två metoderna ge lite olika resultat, och vara intressanta att jämföra.

Materialet delades in i två olika dataset som kallades ”Slump” och ”FID”:

1. ”Slump” gjordes genom att slumpa bort 10 % av värdena och köra en prediktionsmodell på de återstående 90 %. Sedan sattes de undanhållna värdena in i ekvationen från regressionsmodellen (det vill säga kalibreringsmodellen) som erhöles från körningen av de övriga värdena. Detta upprepades sedan till dess att alla värden undanhållits en gång i regressionsanalysen.

2. "FID" var ett nummer mellan 0 och 19 som tilldelats mätningarna i det nationella materialet och ska spegla kadmiumhalten i prover från ett visst geografiskt område (numrerade från 0–19). FID-områdena var belägna från Skåne till Uppland. Inom varje FID-område var Cd-halten ganska homogen, och de olika områdena hade värden på lite olika nivåer, från låga halter till relativt höga. I detta fall testades prediktionsmodellen genom att undanhålla två FID-grupper i taget, en med lågt och en med högt nummer åt gången.

För att utvärdera hur bra en prediktionsmodell fungerade jämfördes predikterade värden från regressionsanalyserna som beskrivits ovan med laboratoriedata över uppmätt Cd-halt i jorden, och måtten R^2 och RMSEP (Root mean square error of prediction) beräknades.

R^2 -värdet är ett mått på sambandet mellan variabler, och visar hur mycket av variationen i den beroende variabeln (y) som kan förklaras av en eller flera oberoende variabler (x). R^2 varierar mellan 0 och 1, där 1 visar det starkaste sambandet. Om värdet multipliceras med 100 anger det R^2 i procent. Här användes detta mått för att beskriva sambandet mellan predikterad Cd-halt och Cd-halt från lab-analys, men även för att beskriva sambandet mellan Cd-halt från lab-analys och PXRF-värdena. RMSEP är roten ur summan av alla kvadrerade prediktionsfel i korsvalideringen och är ett mått på en modells tillförlitlighet eller prediktionsförmåga, det vill säga dess förmåga att beskriva verkligheten. Lågt värde i förhållande till nivån på den oberoende variabeln (här uppmätt Cd-halt) innebär att prediktionsförmågan för modellen är hög.

4 Resultat

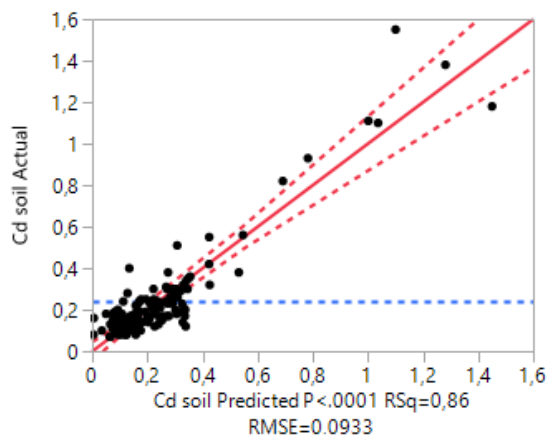
4.1 Nationellt material

Det nationella datasetet innehöll jordprover med Cd-halter mellan 0,06 och 1,55 mg/kg och grödprover med Cd-halter i intervallet 0,025 – 0,094 mg/kg enligt laboratorieanalys (tabell 1). Det blir samma medelvärde för de predikterade som för de analyserade värdena både för jord och kärna. Max- och minvärdena skiljer sig en aning åt men standardavvikelsen är ungefär samma för predikterade och analyserade värden.

Tabell 1. *Sammanfattning av uppmätta och predikterade Cd-halter (mg/kg) i de olika provpunkterna från nationellt material. Cd-värden märkta med slump och FID är resultat från korsvalidering.*

	Medel	Max	Min	Standardavvikelse	Antal prover
Cd jord analys	0,24	1,55	0,06	0,23	141
Cd jord predikt slump	0,24	1,26	-0,08	0,20	141
Cd jord predikt FID	0,24	1,29	-0,08	0,20	141

R^2 -värdet från regressionsanalysen visar att de ämnen som analyserats med PXRF tillsammans förklarar cirka 86 % av Cd-halten i jorden (figur 4). Resultatet visar också att zink ($R^2=0,41$) och vanadin ($R^2=0,55$) var de ämnen som till störst del förklarade variationen av Cd-halten i jorden (tabell 2). Zink och vanadin som mätts med PXRF på jord är de ämnen som mest verkar förklara förekomst av Cd även i kärnan, även om sambanden inte var lika starka som för jordproverna. Här hade också zirkonium, strontium och krom R^2 -värden på ungefär samma nivå. Alla ämnen tillsammans förklarar förekomsten av Cd i kärnan till 38 %.



Figur 4. Diagram som visar sambandet mellan uppmätt Cd i matjord (mg/kg) (y-axeln) och beräknad Cd enligt multipelregressionen (x-axeln) för alla jordprover i det nationella materialet. I figuren är RSq detsamma som R². N=141

Tabell 2. R²-värden för samband mellan analyserade värden för Cd i jord respektive kärna och ämnen som uppmätts med PXRF i jord. N=141. "Alla ämnen" avser R² för multipelregressions sambandet (fig 4)

Ämne	R ² Cd jord	R ² Cd kärna
Zr	0,09	0,12
Sr	0,17	0,18
Rb	0,01	0,06
Zn	0,41	0,20
Fe	0,15	0,08
Mn	0,06	0,00
V	0,55	0,15
Cr	0,11	0,12
Ti	0,02	0,01
Ca	0,00	0,00
K	0,00	0,00
Ba	0,00	0,00
Alla ämnen	0,86	0,38

Som väntat är R²-värdena något högre när regressionsanalys gjordes på hela materialet och något lägre när modellen korsvaliderades (tabell 3). Värdena från korsvalidering är de viktigaste vid en bedömning av hur bra modellen fungerar vid praktisk tillämpning. RMSEP, som visar hur god prediktionsförmåga en modell har, är låg för samtliga modeller.

Tabell 3. Statistiska mått för samband mellan uppmätta och predikterade Cd-värden. Även Cd-värden för kärna predikterades med modell baserad på PXRF-mätningar på jord (nationellt material). Slump och FID är resultat från korsvalidering.

	R ²	RMSEP	Antal prover
Cd jord	0,86	0,09	141
Cd kärna	0,38	0,02	93
Cd jord slump	0,78	0,11	141
Cd jord FID	0,67	0,13	141

4.2 Lokalt material

Även i det lokala datasetet antyder den generella statistiken överensstämmelse mellan uppmätta och predikterade värden (tabell 4).

Tabell 4. Sammanfattning av uppmätta och predikterade Cd-halter (mg/kg) i fuktiga och torra prov från lokalt material. Samtliga prediktioner utförda med modell baserad på mätning med PXRF på jord

	Fält	Medel	Max	Min	Standardavvikelse	Antal prover
Cd jord uppmätt	H	0,488	1,350	0,170	0,368	20
Cd jord predikt fukt	H	0,489	1,150	0,050	0,346	20
Cd jord predikt torr	H	0,489	1,210	0,130	0,362	20
Cd kärna uppmätt	H	0,085	0,206	0,049	0,045	20
Cd kärna predikt fukt	H	0,085	0,210	0,050	0,045	20
Cd kärna predikt torr	H	0,085	0,210	0,050	0,045	20
Cd jord uppmätt	L	0,231	0,330	0,180	0,045	20
Cd jord predikt fukt	L	0,232	0,340	0,180	0,043	20
Cd jord predikt torr	L	0,232	0,330	0,170	0,044	20
Cd kärna uppmätt	L	0,046	0,059	0,031	0,009	20
Cd kärna predikt fukt	L	0,047	0,070	0,020	0,012	20
Cd kärna predikt torr	L	0,046	0,060	0,030	0,009	20

Det var ingen större skillnad i hur respektive ämne predikterar Cd-halten vid mätning på torr respektive fuktig jord (tabell 5). Undantaget är framförallt vanadin där R² var 0,31 på torr jord och 0,50 på fuktig jord. För regressionsmodellen där alla ämnen tillsammans används för prediktionen korrelerar värdena från PXRF-mätningen på torr jord något bättre med uppmätt Cd-halt än värdena från PXRF-mätningen på fuktig jord. Detta kan dock bero på att vattenhalten var låg även i de fuktiga proverna.

Tabell 5. Samband mellan analyserad Cd-halt i jord och ämnen som analyserats med PXRF på torr respektive fuktig jord.

Ämne	R ² torr, n=40	R ² fukt, n=40
Zr	0,07	0,06
Sr	0,13	0,14
Rb	0,16	0,16
Zn	0,62	0,68
Fe	0,57	0,61
Mn	0,02	0,04
V	0,31	0,50
Cr	0,28	0,39
Ti	0,03	0,00
Ca	0,01	0,01
K	0,20	0,21
Ba	0,26	0,22
Alla ämnen	0,90	0,85

Generellt ligger R²-värdena mellan uppmätt och predikterat värde för Cd högt och RMSEP ligger lågt (tabell 6). Detta visar att modellens prediktionsförmåga är hög.

Tabell 6. Statistiska mått för samband mellan Cd-halt predikterad med modell och analyserad Cd-halt i det lokala datasetet

Dataset	R ²	RMSEP	Antal prover
Cd jord L fukt	0,92	0,01	20
Cd jord H fukt	0,88	0,13	20
Cd jord L torr	0,97	0,01	20
Cd jord H torr	0,96	0,07	20
Cd jord H+L torr	0,83	0,14	40
Cd jord H+L fukt	0,70	0,17	40

För att testa om en prediktionsmodell baserad på data från det nationella materialet går att använda för prediktion med helt andra data applicerades den nationella modellen på det lokala datasetet. Sambandet mellan uppmätt och predikterat värde visade sig vara ganska starkt även för denna prediktion då det resulterade i ganska höga R²-värden (tabell 7).

Tabell 7. Validerade resultat för Cd-halt predikterad med modell från det nationella datasetet och analyserade Cd-halter i det lokala datasetet

	R ²	RMSEP	Antal prover
L fukt	0,68	0,04	20
L torr	0,58	0,04	20
H fukt	0,76	0,29	20
H torr	0,79	0,29	20

Ett test gjordes också för att undersöka om det går att prediktera Cd-halten i kärnan från PXRF-data mätta på ämnen uppmätta på jordproverna och om det fanns någon skillnad på mätningarna som gjorts på fuktiga och torra jordprover. Detta resulterade i ganska höga R²-värden för samtliga mätningar (tabell 8). Det betyder att prediktionen för Cd-halt i kärnan i stort sett blir lika bra om mätningar med PXRF görs på torr eller något fuktig jord. Ingen direkt skillnad kan observeras mellan modellerna med data från respektive fält (H eller L).

Tabell 8. Resultat från korsvalidering för Cd-halt i kärna predikterad med modell från Cd-halter i jord i det lokala datasetet

Dataset	R ²	Antal prover
L+H fukt	0,82	40
L+H torr	0,80	40
H torr	0,84	20
H fukt	0,92	20
L torr	0,68	20
L fukt	0,93	20

För kärna finns också ett samband mellan Cd-halt som predikterats och uppmätt Cd-halt med PXRF-data från jordproverna. Dock är korrelationen starkare för fältet med högre Cd-nivå (H) än på fältet med lägre nivåer (L) (tabell 9). Det är dock vanligt att dataset med större variation ger högre R², men litet RMSEP.

Tabell 9. Statistiska mått för samband mellan predikterade och uppmätta värden för kärna i det lokala datasetet.

Dataset	R ²	RMSEP	Antal prover
Cd kärna H torr	0,76	0,02	20
Cd kärna H fukt	0,80	0,02	20
Cd kärna L torr	0,30	0,01	20
Cd kärna L fukt	0,25	0,01	20

5 Diskussion

För att bestämma Cd-halten genom mätning i fält kan jordprovtagning och analys i lab användas. Det är dock oftast dyra att utföra varför det finns intresse av att kunna göra en snabbanalys för att sedan kunna göra noggrannare mätningar på jordprov från de platser som kan vara av intresse. PXRF är ett litet lätthanterligt instrument som i denna rapport har utvärderats för att se om det indirekt går att mäta Cd-halten i jordprov och på så sätt ge en fingervisning mot hur mycket Cd jorden innehåller. De resultat som togs fram genom statistisk analys av data visar att mätning med PXRF kan fungera bra som metod för skattning av Cd i åkermark.

Enligt Söderström & Stadig (2015) fungerar metoden bäst på finfördelade och torrade prover, men de menar att även mätning på ej preparerad jord eller direkt på marken kan ge användbara data. Mätningar på ej preparerade borrprover i denna studie styrker deras teori.

När det nationella (preparerade prover) och lokala materialet (opreparerade prover) jämförs syns inga stora skillnader då det i båda fallen blir ganska höga R^2 -värden. R^2 -värdena är något lägre i det nationella datasetet men det kan bero på att den större geografiska spridningen ger större variationer i Cd-halt. Över lag verkar alltså prediktionen fungera bra för Cd-halt i jord.

Om man jämför de olika valideringsresultaten för indelningsmetoderna Slump respektive FID (tabell 3), så har Slump ett högre R^2 -värde (0,78) och något lägre medelfel i prediktionen (RMSEP=0,11) än FID ($R^2=0,67$ och RMSEP=0,13). Inom FID-grupperna var Cd-halterna relativt homogena vilket betyder att de troligtvis kan skilja sig mer från övriga värden än om de värden som undanhålls slumpas ut från samtliga grupper. Detta leder till ett lägre R^2 -värde för FID och visar även vikten av utformningen på valideringsstrategin.

De enskilda ämnen som påverkar förekomsten av Cd mest verkar vara zink och vanadin som har höga R^2 -värden i alla mätningar. Vanadin är en tungmetall som också kommer från aluskiffer och avges vid förbränning av fossila bränslen. Det finns även exempel på förhöjd vanadinhalt i fosforgödselmedel (Larsson & Gustafsson,

2015). Det som sticker ut lite i proverna från fält i Skåne är järn som har hög förklaringsgrad på både torr och fuktig jord.

För de lokala jordarna går det att konstatera samma sak som för den nationella undersökningen, nämligen att sambandet mellan det predikterade och det uppmätta värdet är ganska starkt.

Om jordproverna från det lokala materialet analyserades med PXRF när de torkat, eller när jorden fortfarande var något fuktig (9–14 % vh) vilket inte verkar ha någon inverkan på mätresultatet. Detta bekräftas också av Kalnicky & Singhvi (2001) som menar att mätresultaten påverkas mycket lite av skillnader i vattenhalt mellan 5–20% vilket är fallet för våra jordprover.

När det gäller analyser av grödprov från respektive dataset verkar det finnas ett samband mellan analyserad Cd-halt i kärnan och PXRF-data från jordprov. De ämnen i jorden som efter mätning med PXRF predikterar Cd-halt i kärnan till största del är Sr, Zn, V och Cr, men sambanden är svagare. Det beror på mindre variation i Cd-halt och korrelerande ämnen i kärnan än i jorden. En större spridning leder till starkare samband.

Grödans upptag av Cd påverkas inte bara av mängden tillgängligt Cd i jorden (Eriksson, 2009) utan också av en rad andra saker som pH (Eriksson, 1990; Wängstrand, 2005) och förekomst och tillgänglighet av andra joner som exempelvis Zn (Christensen, 1987; Oliver m.fl., 1994) och Cl (Dahlin m.fl., 2016). Detta verkar till viss del kunna fångas upp av det fingerprint som är ett resultat utav PXRF-mätning eftersom sambanden är så pass starka. Däremot fångar den inte upp faktorer som hur väderleksförhållanden påverkar tillväxt och tillgänglighet fysiologiska processer och sortskillnader.

Mellan uppmätta och predikterade värden för Cd-halt i kärna fanns ett starkare samband än förväntat. För det nationella datasetet är $R^2 = 0,43$ för sambandet mellan uppmätt och predikterat värde vilket ger ett samband, om än inte jättestarkt. Däremot kan starka samband mellan uppmätt och predikterat värde presenteras både för torrt och fuktigt prov på högriskfältet (H) i det lokala datasetet med R^2 -värden på hela 0,76 och 0,80 och RMSEP=0,02. För lågriskfälten fanns samband, men betydligt svagare ($R^2=0,30$ och 0,25). Att sambanden blev starkare på fältet med högre Cd-nivå torde bero på en större spridning i Cd-halt och även av de korrelerande ämnena som mätts med PXRF.

För att ytterligare testa hur väl PXRF-mätning fungerar som metod för att skatta Cd-halt i jord utfördes en prediktion av Cd för de två lokala fälten i Skåne med den modell som tagits fram för det nationella materialet (tabell 7). Resultatet visar att en modell baserad på material från ett utvalt område verkar kunna tillämpas på andra områden och i andra skalor. Dock vet vi inte hur det fungerar på helt andra jordtyper, men det verkar alltså finnas ett tydligt mönster för hur Cd i marken korrelerar med

de ämnen som kan mätas med PXRF, vilket ger möjligheter att ta fram en generell modell för prediktion av Cd-halt.

Fler test av metoden behövs på olika typer av jordar för att kunna säkerställa användningen av PXRF som ett komplement till traditionell jordprovtagning gällande mätning av Cd. Med fler mätningar kan det vara möjligt att ta fram en generell prediktionsmodell för att genom PXRF-mätning få fram en ungefärlig nivå av Cd.

Resultatet från min undersökning antyder att PXRF-mätning kan användas som en enkel, snabb och billig metod för att mäta Cd i marken. Instrumentet är lätthanterligt och lätt att ta med sig ut i fält. Att metoden är billig i jämförelse med provtagning och analys i labb säger också Söderström & Stadig (2015). De menar också att tekniken möjliggör en minskning av traditionell jordprovtagning och är en metod som ger en snabb komplettering av redan befintliga mätdata. Dessutom går det att i fält få en snabb överblick genom mätning med PXRF för att sedan göra grundligare analys i de provpunkter som är intressanta för just den undersökningen.

Det hade varit intressant att på samma fält i Skåne som användes till det lokala materialet mäta med PXRF direkt på marken för att se om det ger samma resultat som vid mätning på opreparerade borrhov. Det gör också processen snabbare eftersom man då inte behöver lägga tid på jordprovtagning, torkning och mätning med PXRF i plastcylindrar, vilket drar ner kostnaderna ytterligare.

6 Slutsatser

Detta arbete utgick från att besvara hypoteserna nedan.

1. Cd korrelerar med andra ämnen som kan mätas med PXRF.
 - Cd korrelerar i de flesta fall starkt med vanadin och zink.

2. PXRF går att använda för att skatta Cd-halten i matjord och kärna.
 - Ja, det går att prediktera Cd-halten i jord med hjälp av mätning av andra grundämnen med PXRF. Däremot är det svårare att få en exakt bild av Cd-halten i kärnan endast genom att titta på PXRF-mätningar av jorden. Starka samband fanns dock även mellan uppmätt och predikerat värde för kärnan i de fall där förhöjda halter av Cd konstaterats.
Resultaten visar också att det går att använda en modell baserad på PXRF-mätningar i ett visst geografiskt område för att prediktera Cd-halten på andra områden med andra förutsättningar.

3. PXRF är ett snabbt, billigt och enkelt sätt för att kontrollera Cd-halten i fält.
 - PXRF-analysen i sig går snabbt men för att få fram ett predikerat värde krävs en del statistiskt efterarbete. I det stora hela är det dock en snabb, enkelt och billig metod i jämförelse med andra mätmetoder.

Sammanfattningsvis kan vi fastställa att PXRF går att använda för att prediktera innehållet för Cd i marken för att kunna göra en snabb bedömning av situationen i ett fält.

Referenslista

- Backe, C., Björn, H., Holmqvist, J., Andreasson, F. (2003). *Kadmiumsituationen i Skåne. Delrapport 1*. Malmö: Länsstyrelsen i Skåne län. Miljöenheten, Skåne i utveckling 2003:46.
- Bengtsson, H. (1996). *Kadmium i åkermark - åtgärder för att minska upptag i grödan*. Sveriges Lantbruksuniversitet. Examens- och Seminariearbeten - Sveriges Lantbruksuniversitet, Institutionen för Markvetenskap, Avdelningen för Marklära och Ekokemi, nr. 23.
- Berglund, M., Akesson, A., Nermell, B., Vahter, M. (1994). Intestinal absorption of dietary cadmium in women depends on body iron stores and fiber intake. *Environ. Health Perspect.* 102, 1058–1066.
- Christensen, T.H. (1987). Cadmium soil sorption at low concentrations: VI. A model for zinc competition. *Water. Air. Soil Pollut.* 34, 305–314.
- Christensen, T.H. (1984). Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium. *Water. Air. Soil Pollut.* 21, 105–114.
- Dahlin, A.S., Eriksson, J., Campbell, C.D., Öborn, I. (2016). Soil amendment affects Cd uptake by wheat — are we underestimating the risks from chloride inputs? *Sci. Total Environ.* 554–555, 349–357.
- Domsch, H., Giebel, A. (2004). Estimation of soil textural features from soil electrical conductivity recorded using the EM38. *Precis. Agric.* 5, 389–409.
- van Egmond, F., Loonstra, E., Limburg, J. (2010). Gamma-ray sensor for topsoil mapping; the Mole. *Prox. Soil Sens. Prog. Soil Sci.*, 323-332.
- Elinder, C.-G., Piscator, M., Linnman, L. (1977). Cadmium and Zinc Relationships in Kidney Cortex, Liver, and Pancreas. *Environ. Res.*, 432–440.
- Enskog, L. (2000). *Kadmium - miljö- och hälsoeffekter vid slamspridning*. Stockholm: Stockholm Vatten. Rapport 2.
- Eriksson, J. (2009). *Strategi för att minska kadmiumbelastningen i kedjan mark-livsmedel-människa*. Uppsala: Sveriges lantbruksuniversitet, MAT 21. Rapport MAT 21, 2009:1.
- Eriksson, J., Dahlin, S., Nilsson, I., Simonsson, M. (2011). *Marklära*, 1. uppl. Lund: Studentlitteratur AB.
- Eriksson, J., Jansson, G., Öborn, I., Andersson, A. (1996). Factors Influencing Cd-Content in Crops. Results from Swedish field investigations. *Swed. J. Agric. Res.*, 123–133.
- Eriksson, J., Mattsson, L., Söderström, M. (2010). *Tillståndet i svensk åkermark och gröda, data från 2001–2007*. Stockholm: Naturvårdsverket. Rapport 6349.
- Eriksson, J.E. (1990). A field study on factors influencing Cd levels in soils and in grain of oats and winter wheat. *Water. Air. Soil Pollut.* 53, 69–81.

- Fuentes, M., Hidalgo, C., González-Martín, I., Hernández-Hierro, J.M., Govaerts, B., Sayre, K.D., Etchevers, J. (2012). NIR Spectroscopy: An Alternative for Soil Analysis. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 43, 346–356.
- Greger, M., Kabir, A.H., Landberg, T., Maity, P.J., Lindberg, S. (2016). Silicate reduces cadmium uptake into cells of wheat. *Environ. Pollut.* 211, 90–97.
- Greger, M., Landberg, T. (1999). Use of Willow in Phytoextraction. *Int. J. Phytoremediation.* 1, 115–123.
- Hansson, G., Olofsson, S., Albertsson, B. (2002). *Markkartering - jordprovtagning- analyser*. Jönköping: Jordbruksverket. Jordbruksinformation, 2002:6.
- Jansson, G. (2002). Cadmium in Arable Crops - The influence of soil factors and liming. (Diss). Sveriges Lantbruksuniversitet, Uppsala.
- Jorhem, L., Sundström, B. (1993). Levels of Lead, Cadmium, Zinc, Copper, Nickel, Chromium, Manganese, and Cobalt in Foods on the Swedish Market, 1983-1990. *J. Food Compos. Anal.* 223–241.
- Kalnicky, D.J., Singhvi, R. (2001). Field portable XRF analysis of environmental samples. *J. Hazard. Mater.* 83, 93–122.
- Keml, 2012. *Samhällsekonomisk kostnad för frakturer orsakade av kadmiumintag via maten*. Sundbyberg: Kemikalieinspektionen. PM 12/12.
- Kjellström, T., Nordberg, G.F. (1978). A kinetic model of cadmium metabolism in the human being. *Environ. Res.* 16, 248–269.
- Larsson, M.A., Gustafsson, J. (2015). *Vanadin i mark-kemi och ekotoxicitet*. Uppsala: Sveriges Lantbruksuniversitet. Rapport Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för mark och miljö, 18.
- Lindén, A., Olsson, I.-M., Bensryd, I., Lundh, T., Skerfving, S., Oskarsson, A. (2003). Monitoring of cadmium in the chain from soil via crops and feed to pig blood and kidney. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55, 213–222.
- Livsmedelsverket. (2017). *Kadmium*. Tillgänglig: <https://www.livsmedelsverket.se/livsmedel-och-innehall/oonskade-amnen/metaller1/kadmium> [2017-08-08].
- McNeill, J. (1980). *Electrical conductivity of soils and rocks*. Ontario: Geonics LTD. Technical Note TN-5.
- Nocita, M., Stevens, A., Wesemael, B., Aitkenhead, M., Bachmann, M., Barthès, B., Ben-Dor, E., Brown, D., Clairrotte, M., Csorba, A., Dardenne, P., Demattê, J.A., Genot, V., Guerrero, C., Knadel, M., Montanarella, L., Noon, C., Ramirez-Lopez, L., Robertson, J., Wetterlind, J. (2015). Soil Spectroscopy: An Alternative to Wet Chemistry for Soil Monitoring. *Adv. Agron.* 132, 139–159.
- Oliver, D., Hannam, R., Tiller, K., Wilhelm, N., Merry, R., Cozens, G. (1994). The Effects of Zinc Fertilization on Cadmium Concentrations in Wheat Grain. *J. Environ. Qual.* 23(4).
- Peinado, F.M., Ruano, S.M., González, M.G.B., Molina, C.E. (2010). A rapid field procedure for screening trace elements in polluted soil using portable X-ray fluorescence (PXRF). *Geoderma*, 159, 76–82.
- Piikki, K., Söderström, M., Stenberg, B. (2013a). Sensor data fusion for topsoil clay mapping. *Geoderma*, 199, 106–116.
- Piikki, K., Wetterlind, J., Söderström, M., Stenberg, B. (2013b). *Jordartskartering av matjord och alv direkt i fält*. Skara: Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för mark och miljö, Precisionodling och pedometri. Teknisk rapport 30.
- de Pinto, T., Garcia, A.C., do N Guedes, J., do A Sobrinho, N.M., Tavares, O.C., Berbara, R.L. (2016). Assessment of the Use of Natural Materials for the Remediation of Cadmium Soil Contamination. *PLoS ONE.* 11.

- Priori, S., Bianconi, N., Fantappiè, M., Pellegrini, S., Ferrigno, G., Guatoli, F., Costantini, E.A. (2013). The potential of γ -ray spectroscopy for soil proximal survey in clayey soils. *Int. J. Environ. Qual.*
- Rathod, P.H., Rossiter, D.G., Noomen, M.F., van der Meer, F.D. (2013). Proximal Spectral Sensing to Monitor Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils. *Int. J. Phytoremediation*. 15, 405–426.
- SGU. (2017). *Flyggeofysisk mätning*. Tillgänglig: http://www.sgu.se/om-sgu/verksamhet/kartlaggning/geofysik_att_se_ner_i_berget/flyggeofysisk-matning/ [2017-09-11]
- Shi, T., Chen, Y., Liu, Y., Wu, G. (2014). Visible and near-infrared reflectance spectroscopy—An alternative for monitoring soil contamination by heavy metals. *J. Hazard. Mater.* 265, 166–176.
- SLU, Inst för mark och miljö. (2017). Jordartskartering med marksensorer. Tillgänglig: <http://precisionskolan.se/?p=30412> [2017-05-04]
- Soriano-Disla, J.M., Janik, L.J., Viscarra Rossel, R.A., Macdonald, L.M., McLaughlin, M.J. (2014). The Performance of Visible, Near-, and Mid-Infrared Reflectance Spectroscopy for Prediction of Soil Physical, Chemical, and Biological Properties. *Appl. Spectrosc. Rev.* 49, 139–186.
- Stenberg, B., Viscarra Rossel, R., Mounem Mouazen, A., Wetterlind, J. (2010). Visible and Near Infrared Spectroscopy in Soil Science. *Advances in Agronomy*. 107, 163-215.
- Suh, J., Lee, H., Choi, Y. (2016). A Rapid, Accurate, and Efficient Method to Map Heavy Metal-Contaminated Soils of Abandoned Mine Sites Using Converted Portable XRF Data And GIS. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 13(1191).
- Söderström, M., Eriksson, J. (2013). Gamma-ray spectrometry and geological maps as tools for cadmium risk assessment in arable soils. *Geoderma*, 192, 323–334.
- Söderström, M., Gruvæus, I., Wijkmark, L. (2008). *Gammastrålningsmätning för detaljerad kartering av jordarter inom fält*. Skara: Sveriges lantbruksuniversitet, Avdelningen för precisionsodling. Teknisk rapport 11.
- Söderström, M., Stadig, H. (2015). *Test av portabel röntgenfluorescens (PXRF) för bestämning av jordart, näringsämnen och tungmetaller direkt i fält*. Skara: Sveriges lantbruksuniversitet, Avdelningen för precisionsodling. Teknisk rapport 33.
- Thermo Fisher Scientific. (2017). Tillgänglig: <https://www.thermofisher.com/uk/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/elemental-analysis-information/xrf-technology.html> [2017-09-12]
- U.S. EPA. (2007). 1.0 SCOPE AND APPLICATION. *Mercury Hg*, vol. 7439, 6-97.
- Vahter, M., Berglund, M., Lind, B., Jorhem, L., Slorach, S., Friberg, L. (1991). Personal monitoring of lead and cadmium exposure—a Swedish study with special reference to methodological aspects. *Scand. J. Work. Environ. Health*. 17(1), 65–74. doi:10.5271/sjweh.1732
- Wang, Z.Y., Zhang, J., Wu, X., Birau, M., Yu, G., Yu, H., Qi, Y., Desjardins, P., Meng, X., Gao, J.P., Todd, E., Song, N., Bai, Y., Beaudin, A.M., LeClair, G. (2004). Pure and Applied Chemistry. *Pure Appl. Chem.* 76, 1435–1443.
- Wångstrand, H. (2005). Effects of nitrogen fertilization on the cadmium concentration in winter wheat grain (lic. -avh). Uppsala: Sveriges Lantbruksuniversitet.
- Åkesson, A., Julin, B., Wolk, A. (2008). Long-term Dietary Cadmium Intake and Postmenopausal Endometrial Cancer Incidence: A Population-Based Prospective Cohort Study. *Cancer Res.* 68, 6435–6441.