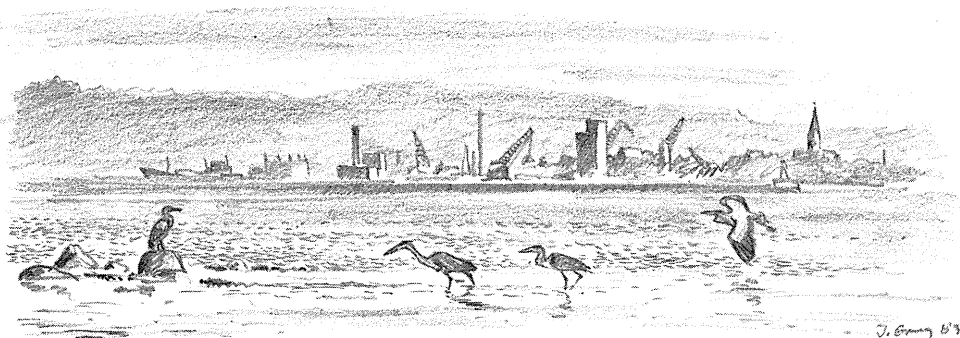


Zink, kobber, bly og cadmium i fjer fra danske Fiskehejrer *Ardea cinerea*

ANNE-MARIE ROLEV

(With an English summary: Zinc, copper, lead and cadmium in feathers of Danish Grey Herons, *Ardea cinerea*)



INDLEDNING

Metaller forekommer naturligt i små koncentrationer i fjer som følge af almindelige stofskifteprocesser. Fjerene er bygget af keratin (hornstof), som er et dødt materiale bestående af proteiner, der kan binde metaller. Sammensætning og mængde af metaller i fjer afhænger bl.a. af indholdet i fuglens føde.

Dette er forsøgt udnyttet til geografisk adskillelse af forskellige gåsepopulationer (Hanson & Jones 1968, 1976, Kelsall & Burton 1977) og Vandrefalkpopulationer (Mattox upubl.), idet man har kunnet konstatere en relation mellem metalindholdet i svingfjer og forekomsten af metaller i det økosystem, hvor fuglene opholder sig, når fjerene fældes. Ligeledes har undersøgelser af fasanvæv, herunder fjer, vist geografisk variation for flere grundstoffer (Anderson & Stewart 1970).

Fjerenes tungmetalindhold kan desuden udnyttes til miljøgiftregistrering, som det bl.a. er forsøgt i svenske undersøgelser af kviksølv i rovfuglefjer (Berg *et al.* 1966). Fjer af alkefugle har været anvendt som analysemateriale

i forbindelse med undersøgelser af kviksølvniveauet i havet (Somer *et al.* 1974). I USA er der målt indhold af bly, cadmium, nikkel og zink i fjer fra Skovsneppe *Philohela minor* og vilde kalkuner *Meleagris gallopavo* og fundet signifikante forskelle i bly-, cadmium- og zinkniveau mellem forskellige områder (Scanlon *et al.* 1979a, 1979b).

Generelt antyder disse undersøgelser, at der findes betydelige geografiske forskelle i fjerens tungmetalindhold, som er relateret til forekomsten af metaller i økosystemet.

Den aktuelle undersøgelse har til formål, dels at undersøge indholdet af tungmetaller i fjer af Fiskehejrer *Ardea cinerea* fra forskellige kolonier i Danmark samt en koloni i Amsterdam med henblik på at afsløre eventuelle geografiske forskelle. Og dels at foretage en sammenligning med værdier fra litteraturen og de forskellige lokaliteters undersøgte miljøkvalitet, for at diskutere muligheden af at anvende tungmetal i fjer som forureningsindikator.

Fiskehejren lever hovedsagelig af fisk (Fig. 1, se også Dybbro 1977) og er således højt placeret i et fødenet. Den er derved udsat for for-

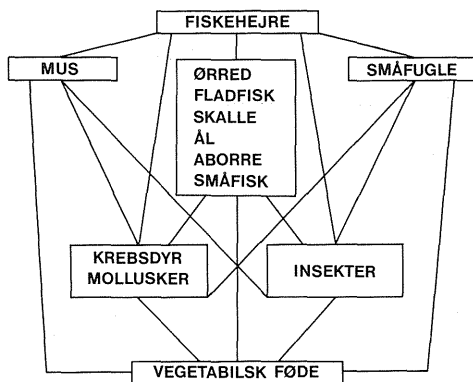


Fig. 1. Fiskehejrens placering i fødenettet.
 Position of the Grey Heron in the food web.
 FISKEHEJRE, Grey Heron; ØRRED, FLADFISK
 etc., various fish species; MUS, mice; SMÅFUGLE,
 small birds; KREBSDYR, Crustaceans;
 MOLLUSKER, Molluscs; INSEKTER, Insects;
 VEGETABILSK FØDE, vegetable food.

øgede koncentrationer af visse langsomt nedbrydelige tungmetaller (kviksølv, cadmium og bly), som er i stand til at opkoncentrere i de enkelte led i fødekæderne (se f.eks. Bowen 1966, 1979, Thomann *et al.* 1974, Pedersen & Zink-Nielsen 1976), hvilket kaldes biomagnificering (Kneip & Lauer 1973, Møhlenberg 1981).

Fiskehejren yngler i kolonier i næsten hele Danmark (Møller & Olesen 1980). De er meget traditionsbundne, så hvis ynglestedet er velegnet, vender de tilbage år efter år (Dybbro 1977). Oftest fouragerer kolonimedlemmerne samlet i koloniens nærhed, her i landet mest i lavvandede fjordområder (Dybbro *cit. op.*, Møller & Olesen 1980).

I slutningen af yngleperioden, hvor fuglen stadig opholder sig i kolonien, begynder den årlige fældning af svingfjerene (Milstein 1970). Indholdet af tungmetaller i disse fjer vil antagelig afspejle blodplasmaets indhold på det tidspunkt, da fjerene blev dannet. Pattedyrs hår består ligesom fjer af keratin, og forsøg med kaniner injiceret med radioaktivt bly har vist, at dette inkorporeres i hår, der er i vækstfase (Jaworowski *et al.* 1966). Ved at indsamle og analysere fjer fra forskellige kolonier, vel vidende at fjerene er dannet året før, men sandsynligvis i samme koloni, vil det kunne konstateres, om der findes forskelle i tungmetalbelastning kolonierne imellem.

MATERIALER OG METODER

Der blev indsamlet fjer fra flere af de største fiskehejrekolonier i Danmark i juli 1979, og på baggrund af dette materiale er udvalgt 9 kolonier med tilstrækkeligt stort antal fundne fjer til analyse (Fig. 2). I august 1979 indsamledes fjer fra en koloni i Amsterdam, Holland. Fjer fra en død Fiskehejre fra Zoologisk Have i København, modtaget februar 1979, er anvendt til forsøg med forskellige rensemetoder. Samtlige analyserede fjer er således udvokset i 1978, men indsamlet efter de er fældet i 1979.

Tungmetalindholdet i fjer fra fuglen fra Zoo kan måske betragtes som en slags baggrundsværdi, idet Fiskehejrerne i Zoo fodres med havfisk (H. Pedersen *pers. opl.*). Disse antages at indeholde mindre tungmetal end fisk, der lever nær kyster og er udsat for tungmetaller udledt med spildevand (se Engberg 1978).

Aminosyrer og metaller forekommer ikke ligeligt fordelt i de enkelte fjerdele (f.eks. Brush 1974), så det kan være afgørende for resultatet, om hele fjer er analyseret eller kun dele heraf (skaft, fane). Oftest analyseres hele fjer, men i denne undersøgelse er kun fanen benyttet, da skaftet generelt antages at have et lavere metalindhold end fanen (Hanson & Jones 1976).

Fanen fra hver fjer blev klippet i stykker og delt i to prøver hver af ca. 50 mg til dobbeltbestemmelse.

På baggrund af forsøg med forskellige rensemetoder (Alder *et al.* 1976, Kelsall & Burton 1977, Oleru 1976) og efterfølgende elektronmikroskopi (scanning og transmission) og tungmetalanalyse af fjerstykker, blev det foretrukket at anvende den rens metode, der mest effektivt fjernede overfladisk »smuds« fra fjerene. Her vaskes fjerstykkerne 20 minutter i destilleret vand med Biotex i ultralydsbassin og skylles derefter i destilleret vand. Dernæst følger 10 minutters vask i alkohol med ultralyd og endelig skylning i alkohol. Til sidst tørres fjerstykkerne ca. 1 time i varmeskab ved 60°C.

Fjerprøverne blev opløst i salpetersyre (»suprapur«) ved kogning og fortyndedes efter afkøling med demineraliseret vand. Alle glasvarer blev omhyggeligt rensede i salpetersyre mindst 24 timer og skyllet 3 gange med demineraliseret vand inden anvendelse.

Analyse af tungmetaller blev foretaget ved atomabsorptionspektrofotometri (AAS): Zink

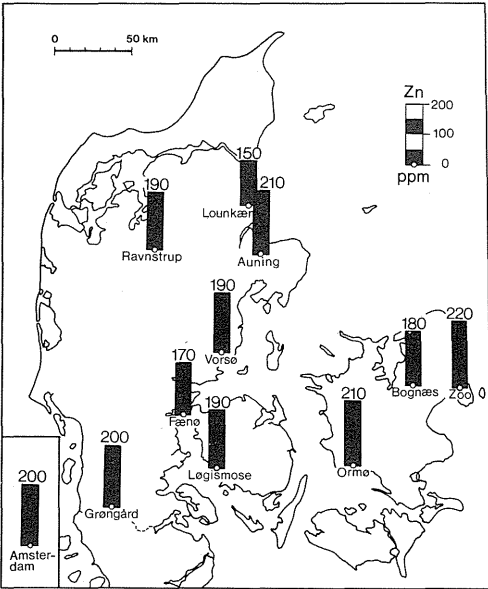


Fig. 2. Medianværdier af Zn (ppm) i fiskehejrefjer fra danske kolonier.
 Median values of Zn (ppm) in heron feathers from Danish colonies.

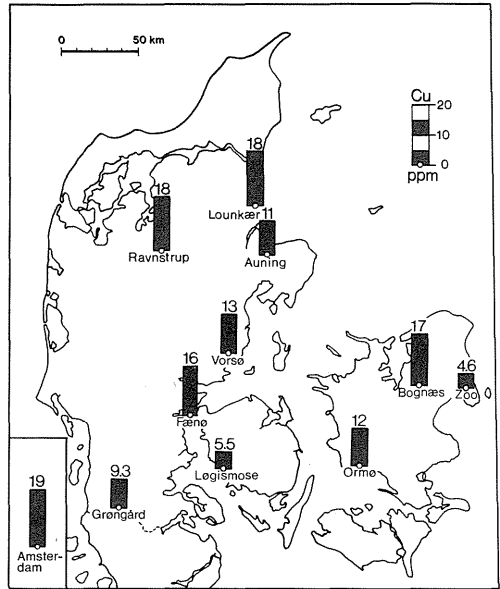


Fig. 3. Medianværdier af Cu (ppm) i fiskehejrefjer fra danske kolonier.
 Median values of Cu (ppm) in heron feathers from Danish colonies.

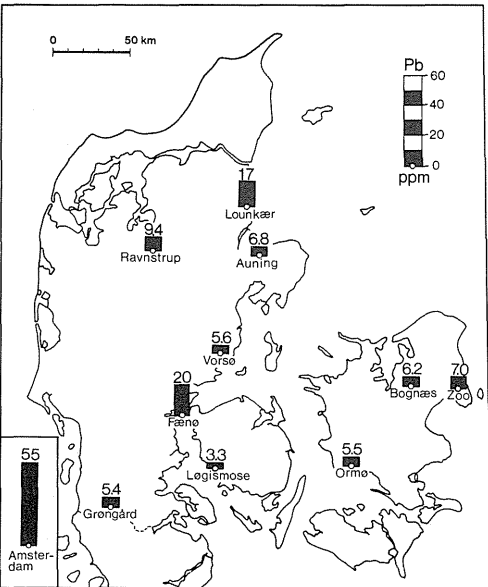


Fig. 4. Medianværdier af Pb (ppm) i fiskehejrefjer fra danske kolonier.
 Median values of Pb (ppm) in heron feathers from Danish colonies.

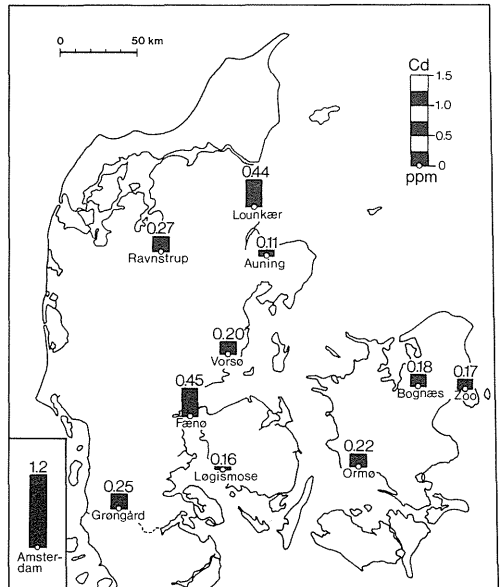


Fig. 5. Medianværdier af Cd (ppm) i fiskehejrefjer fra danske kolonier.
 Median values of Cd (ppm) in heron feathers from Danish colonies.

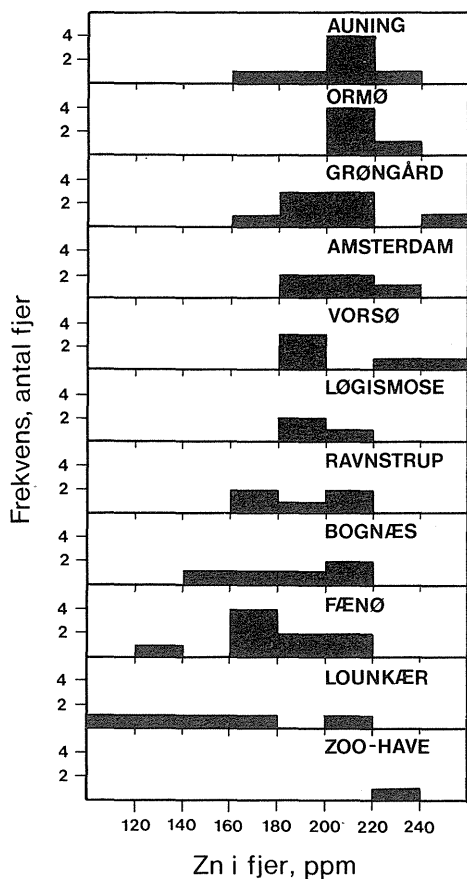


Fig. 6. Fordelingen af Zn (ppm) i fjer fra 11 kolonier.
Distribution of Zn (ppm) in feathers from 11 heronries.

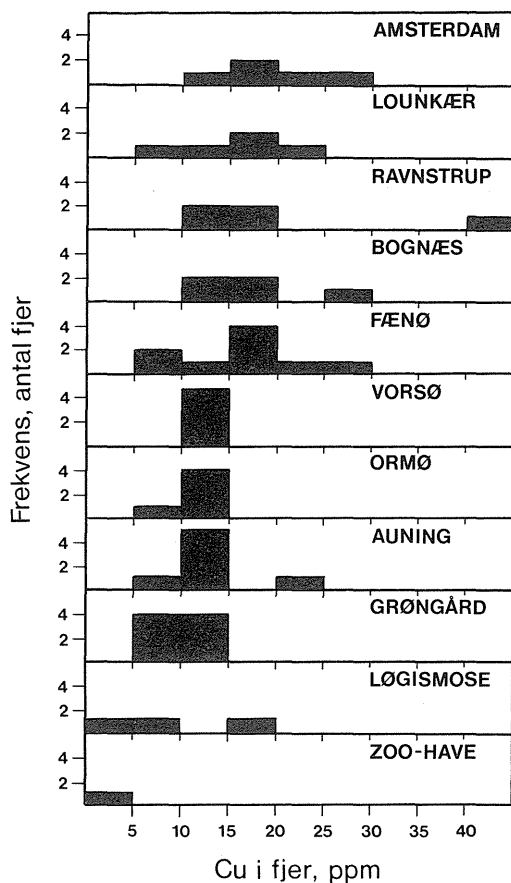


Fig. 7. Fordelingen af Cu (ppm) i fjer fra 11 kolonier.
Distribution of Cu (ppm) in feathers from 11 heronries.

(Zn) analyseredes på AAS med flamme (Perkin Elmer model AAS 460), og kobber (Cu) og bly (Pb) på AAS med grafitovn model HGA 74 (Perkin Elmer model AAS 272). Cadmiumanalyserne blev foretaget ved standardaddition på samme AAS med grafitovn.

Dobbeltestemmelserne tyder på, at analyse-sikkerheden for Zn, Cu og Pb og Cd over 0.40 ppm er mindre end 10%. For Cd under 0.40 ppm er den 12%.

RESULTATER

Medianværdierne (ppm) af zink (Zn), kobber (Cu), bly (Pb) og cadmium (Cd) for hver koloni er angivet i Figs. 2-5, og fordelingen af de fire tungmetaller i fjer fra de 11 kolonier er vist i Figs. 6-9. Fuglen fra Zoo anføres nederst

i figurerne, da kun én tilfældigt udvalgt håndsvingsfjer repræsenterer denne »koloni«. Fra de resterende kolonier er benyttet flere fjer, der antages at stamme fra flere forskellige fugle. Fig. 10 viser det samlede fordelingsmønster for hvert tungmetal.

Der er betydelige forskelle mellem de fire tungmetaller forekomst i fjer, både koncentrations- og variationsmæssigt. Zn-koncentrationerne ligger typisk mellem 180 og 220 ppm, men enkelte lave værdier (100-130 ppm) er målt i Fænø og Lounkær (Fig. 6). Cu-koncentrationerne ligger typisk mellem 10 og 20 ppm; kun én værdi er målt over 30 ppm (Ravnstrup 41 ppm) (Fig. 7). De fleste Pb-koncentrationer ligger under 20 ppm, men i Amsterdam, Fænø og Lounkær er der målt over 20 ppm (Fig. 8).

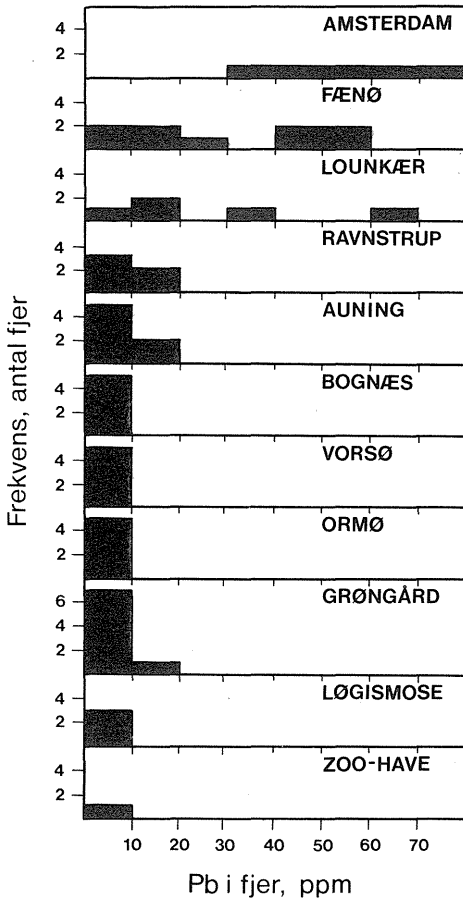


Fig. 8. Fordelingen af Pb (ppm) i fjer fra 11 kolonier.
Distribution of Pb (ppm) in feathers from 11 heronries.

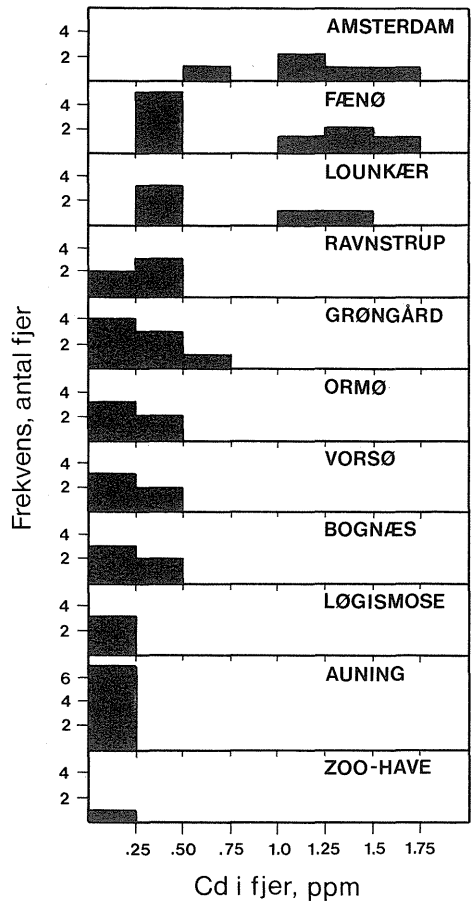


Fig. 9. Fordelingen af Cd (ppm) i fjer fra 11 kolonier.
Distribution of Cd (ppm) in feathers from 11 heronries.

De fleste Cd-koncentrationer ligger under 0.50 ppm med værdier over 1.0 ppm i de kolonier, som havde særligt højt Pb-indhold (Fig. 9).

Pb- og Cd-koncentrationerne udviser større variation mellem kolonierne end Zn og Cu. Koloniernes medianværdier varierer for Zn med en faktor 1.5 eller mindre, for Cu med en faktor 4 eller mindre og for Pb og Cd med en faktor 10 eller mere (Pb:16 > Cd:10 > Cu:4 > Zn:1.5) (Figs. 2-5). Fordelmingsmønstrene (Fig. 10) viser en næsten symmetrisk fordeling for Zn og Cu, hvorimod Pb og Cd er skævt fordelt og konvergerer mod nul.

Kolonierne er testet over for hinanden ved en 2-sidet Mann-Whitney *U* test med en signifikansgrænse $p < 0.05$ (Siegel 1956).

2 kolonier (Fænø og Lounkær) har et signi-

fikant lavere Zn-indhold end 3 andre kolonier.

1 koloni (Grøngård) har et signifikant lavere Cu-indhold end 6 andre kolonier.

1 koloni (Auning) har et signifikant lavere Cd-indhold end 6 andre kolonier.

Kolonien i Amsterdam har et signifikant højere Cu-indhold end 4 andre kolonier.

Kolonierne Amsterdam, Fænø og Lounkær har signifikant højere indhold af både Pb og Cd end de resterende kolonier. Dog er Ravnstrup ikke signifikant forskellig fra Fænø og Lounkær m.h.t. Pb.

Amsterdam, Fænø og Lounkær er indbyrdes ikke signifikant forskellige m.h.t. nogen af tungmetallerne med undtagelse af Amsterdam, der har signifikant højere værdier af Zn og Pb end Fænø.

DISKUSSION

Tungmetalniveauer i fjer

En sammenligning af tungmetalværdier fra denne undersøgelse med oplysninger i litteraturen (Tab. 1) kan give et indtryk af nogle meget generelle niveauer for tungmetaller i fjer.

Zn-værdierne fra denne undersøgelse (100-250 ppm) er i overensstemmelse med andre foreliggende undersøgelser, hvilket tyder på, at Zn-indholdet i fjer generelt er 100-200 ppm. Dog er der i fasanfjer målt ret høje værdier, der måske kan indebære en artsforskel. Sammensætningen af de aminosyrer, der indgår i fjerkeratin, varierer fra art til art (Schroeder & Kay 1955, Harrap & Woods 1967), og da aminosyrer har forskellig metalbindingsevne, kan dette måske forklare afvigende tungmetalniveauer hos visse fuglearter.

Cu-værdierne fra denne undersøgelse ligger på samme niveau som de i litteraturen målte 0.0-30 ppm, men én værdi på 41 ppm fra Ravnstrup overstiger. Denne afvigelse kunne skyldes en naturlig høj Cu-belastning af en fugl.

Pb-værdierne fra denne undersøgelse (2.3-70 ppm) overstiger de i litteraturen angivne (0.65-30 ppm) med undtagelse af værdier fra Duehøg (17-190 ppm), som må anses for at være usædvanlig høje. De høje Pb-koncentrationer i fjer fra Fiskehejre og Duehøg antages dels at skyldes deres placering i fødenettet og dels den Pb-forekomst fuglene visse steder er udsat for. Skarven er ligesom Fiskehejren og Duehøgen højt placeret i fødenettet, og Skovsneppe lever også fortrinsvis af dyrisk føde (orme) (Scanlon *et al.* 1979b), hvilket kan forklare, at man i disse fire arter måler et større Pb-indhold end i fasaner og kalkuner, der hovedsagelig lever af planteføde.

Cd-værdierne fra denne undersøgelse ligger under 2 ppm, hvilket er i overensstemmelse med Birkman's (1975), Scanlon's (1979b) og Ellenberg & Dietrich's (1981) målinger (Tab. 1). Sammenlignes værdierne fra Vørsø i denne og i Birkman's (1975) undersøgelse, må der især tages højde for, at metoderne ikke er ens: Birkman's høje Pb- og Cd-værdier skyldes sandsynligvis en analysemetode, der indebærer stor risiko for forurening af prøverne.

Alt i alt må der siges at være generel overensstemmelse mellem værdier i denne og tidligere undersøgelser. Dette til trods for at der er anvendt forskelligt fjermateriale og forskellige

analysemetoder i de fleste af undersøgelserne, og at metalindhold i fjer varierer mellem art og lokalitet. Det bemærkelsesværdige i denne undersøgelse er, at Pb-værdierne fra 3 fiskehejrekolonier (Fig. 8) ligger på samme niveau som Pb-værdier hos Duehøg, som er væsentlig højere end i andre undersøgelser.

Tungmetallers biokemi

Forskellene i koncentrationer af de fire tungmetaller i fjer, skyldes tildels en generel forskel i tungmetalforekomsten i økosystemer, og tildels forskelle i fuglenes fysiologiske behov for tungmetaller. Jordskorpens indhold af Zn og Cu er betydelig større end indholdet af Pb, som igen er større end indholdet af Cd (Zn)Cu)Pb)Cd) (f.eks. Bowen 1966, Friberg *et al.* 1979).

Zn og Cu betegnes som essentielle tungmetaller og indgår i flere livsnødvendige processer i organismer. Pb og Cd har ingen livsnødvendig funktion og betegnes derfor som non-essentielle. For alle tungmetaller gælder, at de, hvis de overstiger en vis koncentration, får en biologisk skadelig effekt (f.eks. Task group on metal accumulation 1973, Friberg *et al.* 1979).

For Zn og Cu i hejrefjer konstateres relativt små variationsfaktorer samt nærmest symmetriske fordelingsmønstre (Fig. 10), som tyder på, at der sker en form for regulering i organismen, som medfører et næsten konstant indhold af disse essentielle tungmetaller i fjer. Lignende forhold er påvist i menneskehår (Hammer *et al.* 1971). Zn- og Cu-stofskiftet hos højerestående dyr menes at være kontrolleret af homeostatiske mekanismer, der søger at opretholde et konstant niveau i de fleste væv og organer i kroppen uanset, at Zn- og Cu-indtagelsen via føden varierer (f.eks. Underwood 1979). Zn og Cu er nødvendig for dannelsen af både fjer og hår og føres med blodet til væksthonen, hvor de indgår i forskellige processer, især som metallozymer (Friberg *et al.* 1979). F.eks. regulerer Cu-zymer dannelsen af disulfidbindinger, der er vigtige i opbygningen af keratin (Mercer 1961). Reguleringsmekanismer er hovedsagelig udviklet for at kontrollere indholdet af essentielle metaller, men i visse situationer, hvor organismer udsættes for forøgede tungmetalkoncentrationer, kan sådanne sikkerhedsforanstaltninger være utilstrækkelige (Task group on metal accumulation 1973).

Tab. 1. Indhold af Zn, Cu, Pb og Cd (ppm) i fjer fra forskellige fuglearter. Mindste og største værdier, eller for reference c, d, e, f, g, j, k gennemsnitsværdier.

Zn, Cu, Pb and Cd levels (ppm) in feathers of different bird species. Range values or else arithmetic mean values in reference c, d, e, f, g, j, k.

a: denne undersøgelse - *this investigation*, b: Birkman 1978, c: Hanson & Jones 1968, d: Hanson & Jones 1976, e: Kelsall *et al.* 1975, f: Kelsall & Pannekoek 1976, g: Kelsall & Calaprice 1972, h: Ranta *et al.* 1978, i: Anderson & Stewart 1970, j: Scanlon *et al.* 1979a, k: Scanlon *et al.* 1979b, l: Ellenberg & Dietrich 1981.

	antal number	Zn	Cu	Pb	Cd
Fiskehejre, Grey Heron:					
Danmark + Amsterdam (a)	58	100-250	4.6-41	2.3-70	<0.1-1.7
Vorsø (a)	5	180-250	11-14	3.7-9.3	0.14-0.28
Vorsø (b)	2	120,160	13,19	5.6,16	0.8,1.8
Skarv, Cormorant:					
Vorsø (b)	1	130	16	20	1.9
Gæs, Geese:					
Canada (c, d)	212	81-200	5.0-27		
Mackenzie Delta (e)	?	82-130	7.2-21		
Domestic. (f)	?	87-130	8.2-16		
Ænder, Ducks					
Domestic. (g)	?	120-170	12-20		
Ontario (h)	47	99-150	0.0-24		
Fasan, Pheasant:					
Illinois (i)	8	290-480	1.4-1.8	0.65-6.4	
Kalkun, Turkey:					
Virginia (j)	175	77-130		<10	<1.0
Skovsneppe, Woodcock:					
USA (k)	1008			4.5-30	
Duehøg, Goshawk:					
Saarbrücken (l)	11			17-190	0.18-0.47

Sammenlagt kan det se ud til, at Fiskehejrer er i stand til at regulere indholdet af Zn og Cu på en sådan måde, at der under fjerdannelse normalt afsættes en næsten konstant mængde i fjerene, dvs. ca. 200 ppm Zn, 10-20 ppm Cu. Denne mængde vil muligvis variere lidt m.h.t. fuglens alder og køn, som det er konstateret hos gæs (Kelsall *et al.* 1975, Hanson & Jones 1974, 1976).

De lavere værdier af Zn (100-130 ppm), der er målt i Fænø og Lounkær (Fig. 6), kan måske skyldes de tilsvarende høje værdier af Cd i de samme fjer. Det er kendt, at tungmetaller kan påvirke hinanden i organismen, f.eks. ved at hæmme eller stimulere hinanden i forskellige processer (f.eks. Skoryna & Waldron-Edward 1971, Task group on metal accumulation 1973, Cousin 1979). Zn og Cd er kemisk beslægtede, og Cd bindes stærkere til visse pro-

teinfraktioner end Zn (f.eks. Vallee & Ulmer 1972, Webb 1979).

Enkelte ekstreme værdier af Cu i fjer (41 ppm, Ravnstrup) såvel som i menneskehår (Hammer *et al.* 1971) kan skyldes en usædvanlig stor Cu-indtagelse, der overstiger organismens reguleringsevne. En Cu-forurening af økosystemet vil muligvis kunne opspores i Fiskehejrens fjer, hvis Cu-belastningen overstiger fuglens naturlige reguleringsevne.

De non-essentielle tungmetaller Pb og Cd forekommer med betydelig større variation i fjer end Zn og Cu (Figs. 2-5) og med et skævt fordelingsmønster med tendens til todeling (Fig. 10). For Pb og Cd ligger hovedparten af værdierne lavt, mens enkelte skiller sig ud på et højere niveau. Tilsvarende skæve fordelinger er fundet i menneskehår (Hammer *et al.* 1971), og den variation, man målte, var di-

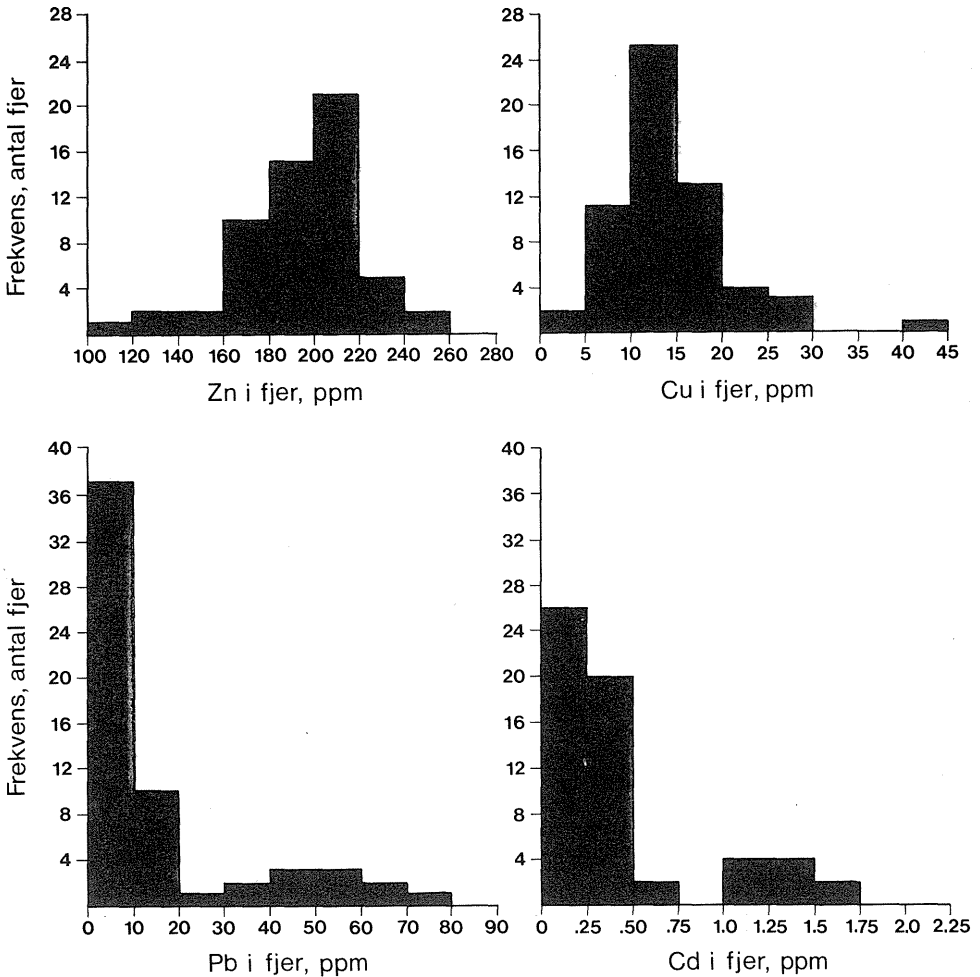


Fig. 10. Fordelingsmønstre for Zn, Cu, Pb og Cd i hejrefjer.
Distribution patterns for Zn, Cu, Pb and Cd in heron feathers.

rekte relateret til den Pb- og Cd-mængde de undersøgte mennesker daglig var udsat for (modsat Zn- og Cu-indholdet). Store variationer samt skæve fordelingsmønstre kunne tyde på, at Pb og Cd ikke reguleres på samme måde som antaget for Zn og Cu. Dette skyldes måske, at non-essentielle metaller naturligt forekommer i så små koncentrationer i økosystemer, at organismer ikke har haft behov for at udvikle specielle reguleringsmæssige foranstaltninger for at begrænse indholdet af disse metaller (Frieden 1974, Bryan 1976).

At størstedelen af Pb- og Cd-værdierne konvergerer mod nul (Fig. 10) tyder på, at disse tungmetaller normalt forekommer i meget små koncentrationer i fjer, i overensstemmelse med

den naturlige ringe forekomst i økosystemer. De høje koncentrationer, der er målt, skiller sig tydeligt ud fra gruppen på det lave niveau og må betragtes som atypiske værdier, som formentlig genspejler et belastet miljø omkring tre af fiskehejrekolonierne (Figs. 8-9).

Tungmetalforurening

For at konstatere hvorvidt et økosystem er belastet med tungmetaller, er der målt på meget forskelligt materiale lige fra vand, sediment og vegetation til muslinger, fisk og meget andet. Vanskeligheder ved at opnå ensartet prøvemateriale præger næsten samtlige undersøgelser.

Som sammenligningsgrundlag med denne undersøgelse ville det have været hensigtsmæs-

sigt at anvende tungmetalkoncentrationer i Fiskehejrens fødedyr indsamlet på de tilsvarende lokaliteter, men da der ikke er foretaget tilstrækkelig mange af sådanne undersøgelser, anvendes i stedet analyser af bundsediment.

Tungmetalholdigt spildevand repræsenterer den vigtigste forureningskilde i danske fjorde, og sedimentet er velegnet til at påvise lokale forureningstilstande (Zink-Nielsen 1973). Tungmetaller i havvand findes nemlig hovedsagelig i partikelform (ad- eller absorberet og kompleksbundet) og sedimenterer ikke langt fra udløsningsstedet. De udledte tungmetaller indgår i forskellige kredsløb og fødekæder, og en vigtig videre transportvej fra sedimentet er tungmetallernes optagelse i vegetationen, der senere som detritus danner grundlag for produktion af bunddyr, som er vigtig fødeemne for mange fiskearter (Møhlenberg 1981).

De to mest belastede hejrekolonier i Danmark (Lounkær og Fæno) ligger i Mariager Fjord og Kolding Fjord (Lillebælt), og to mindre belastede kolonier (Vorsø og Bognæs) ligger i Horsens Fjord og Roskilde Fjord. Tungmetalværdier fra overfladesediment fra nær hejrekolonierne i disse fjorde er angivet i Tab. 2. Sedimentprøverne har et glødetab på over 5% og er rige på organisk materiale. Tallene er hentet fra forskellige undersøgelser, hvor der er anvendt forskellige prøvetagnings- og analysemetoder, så en sammenligning må tages med visse forbehold. Som en slags baggrundsværdi er der i tabellen medtaget »typiske koncentrationer«, der angiver hyppigt iagttagne koncentrationer af tungmetal i tilsvarende sediment i danske fjorde og bæltter, der

ikke ligger i umiddelbar nærhed af spildevandsudledninger (Zink-Nielsen 1973). Som typiske koncentrationer i fjer angives medianværdier, der er udregnet på grundlag af samtlige analyserede fjer.

Alle sedimentationsområder i danske farvande må antages at have metalkoncentrationer, der er væsentligt forøget i forhold til et »naturligt« baggrundsniveau, og i miljøstyrelsens inddeling af danske fjorde efter metalbelastning henføres Mariager og Kolding Fjord til kategorien »stor berigelse« og Roskilde og Horsens Fjord til »middel berigelse« (Jensen & Rand 1980).

Sammenligningen af tungmetalværdier i sediment fra de fire lokaliteter med de tilsvarende i fjer (Tab. 2) viser kun nogen grad af overensstemmelse. Zn og Cu, som reguleres i organismen, viser særlig dårlig sammenhæng. Pb og Cd burde derimod være bedre til at vise belastningen. Desværre foreligger der ingen undersøgelser over Cd i sediment fra Mariager Fjord; og for de resterende lokaliteter er det ikke muligt at vise nogen tydelig overensstemmelse mellem Cd-indhold i sediment og indhold i fjer (selv om der er konstateret signifikante forskelle mellem Cd-indhold i fjer). Hvor de fleste andre tungmetaller i havvand hovedsagelig er knyttet til sedimenterende partikler, så findes størstedelen af Cd i opløst form, så det ikke sedimenterer i samme udstrækning (Eaton 1976), men indgår mere direkte i fødekæderne. Da fjer er et mere ensartet analysemateriale end sediment, er det muligt, at Cd-koncentrationer i fjer er et bedre udtryk for en lokal forurening.

Tab. 2. Indhold af Zn, Cu, Pb og Cd i sediment (2 prøver (parentes) eller medianværdi, ppm tørstof) og fjer (medianværdi, ppm) fra 4 danske lokaliteter.

Zn, Cu, Pb and Cd levels in sediments (2 samples (bracket) or median value, ppm dry matter) and feathers (median value, ppm) from 4 Danish localities.

1: Enviroplan 1974, 2: Møller & Zink-Nielsen 1973, 3: Zink-Nielsen & Krogh 1976, 4: Rand & Jensen 1974, 5: Miljøstyrelsen 1978.

	SEDIMENT				FJER FEATHERS				
	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn	Cu	Pb	Cd	
Mariager Fjord	(1) :	39	67		150	18	17	0.44	
Kolding Fjord	(2) :	(190, 230)	(37,80)	56	170	16	20	0.45	
	(3) :	240	21	53					
Roskilde Fjord	(4) :	140	25	22	180	17	6.2	0.18	
Horsens Fjord	(2) :	(170,270)	(29,55)	(31,48)	(1.8,2.1)	190	13	5.6	0.20
	(5) :	180	33	36	3.0				
typiske konc. typical conc.	:	100-200	20-30	20-40	1.0-2.0	190	13	7.7	0.25

Fiskehejrekolonien i Amsterdam er medtaget for at anskueliggøre en variationsbredde i fjers tungmetalindhold. Kolonien ligger ved en trafikert vej midt i byen, og fuglene henter størstedelen af deres føde i de mange kanaler i Amsterdam, hvor man må forvente en meget kraftig tungmetalforurening. Zn- og Cu-indholdet i fjerene er omtrent det samme som i danske kolonier (Figs. 2-3). Selv om medianværdierne for Pb og Cd ligger højere i Amsterdam (Figs. 4-5), er de ikke signifikant forskellige fra de tilsvarende fra Lounekær og Fænø (Figs. 8-9).

KONKLUSION

Forskellene i tungmetalindhold i fiskehejrefjer mellem 11 kolonier er mest markant, hvad angår Pb og Cd, og mindre markant for Zn og Cu. Cd- og Pb-belastningen følges ad, og medianværdierne for den mest belastede koloni (Amsterdam) er over 10 gange større end i de mindst belastede. Kolonierne kan deles i to belastningsniveauer, hvor Amsterdam, Fænø og Lounekær er de mest forurenede m.h.t. Pb og Cd, og de resterende kolonier er de mindre forurenede.

Pb-indholdet i fjerene er i overensstemmelse med lokaliteternes belastning, målt i fjordsediment, mens Cd-indholdet ikke er sammenligneligt. Zn- og Cu-indholdet står ikke direkte i relation til lokaliteternes belastning, formentlig fordi organismen kan regulere sit indhold af disse grundstoffer. Pb og Cd derimod er antagelig ikke regulerbare og kan derfor afspejle lokaliteternes belastning.

TAK

Dette projekt blev udført under vejledning af lektor Jan Dyck ved Institut for Sammenlignende Anatomi, Københavns Universitet.

Danmarks Geologiske Undersøgelse, geokemisk afdeling, takkes for velvilligt at have stillet apparatur til rådighed samt for instruktion ved Simon Kopal-sky.

Niels Skov Olesen og Hans Ulrik Skotte Møller takkes for deres indsamling af hejrefjer fra nogle af kolonierne.

SUMMARY IN ENGLISH

Zinc, copper, lead and cadmium in feathers of Danish Grey Herons *Ardea cinerea*

Feathers consist of keratins, a dead proteinaceous material, especially good at binding metals.

In order to study whether the concentration of heavy metals in feathers reflect local enrichment, the Grey Heron *Ardea cinerea* was selected, mainly because of its high position within food webs in the Danish fjords. These fjords are recipients of urban, industrial and agricultural discharges of sewage containing heavy metals.

Moulted wing feathers, collected in some of the biggest heronries in July 1979, were ultrasonically cleaned before analysis of Zn, Cu, Pb and Cd by atomic absorption spectrophotometry.

The results show a rather small variation and quite symmetrical distribution patterns for Zn and Cu concentrations. This suggest the existence of some sort of physiological regulation of these elements. The values of Pb and Cd show a positively skewed distribution pattern and a much greater variation, which to some degree correlates with local enrichment. A heronry at Mariager Fjord and another in Lillebælt yielded the highest concentrations of Pb and Cd. The birds are probably not able to regulate these non-essential elements, and thus at least some non-essential heavy metals incorporated in the keratins of feathers grown on the breeding grounds can be used as indicators of environmental enrichment.

LITTERATUR

- Alder, J. F., D. Alger, A. J. Samuel & T. S. West 1976: The single element determination of trace metals in hair by carbon-furnace atomic absorption spectrometry. -Anal. Chim. Acta 87: 313-321.
- Anderson, W. L. & P. L. Stewart 1970: Concentration of chemical elements in pheasant tissues. -Biol. Notes NO 67. Nat. Hist. Surv. Div. St. Ill.
- Berg, W., A. Johnels, B. Sjöstrand & T. Westermark 1966: Mercury content in feathers of Swedish birds from the past 100 years. -Oikos 17: 71-83.
- Birkman, V. 1975: Tungmetalakkumulering i fuglekolonier. Specialrapport ved Institut for Økologisk Botanik, Københavns Universitet.
- Bowen, H. J. M. 1966: Trace elements in biochemistry. Acad. Press, London and New York.
- Bowen, H. J. M. 1979: Environmental chemistry of the elements. Acad. Press, London and New York.
- Brush, A. H. 1974: Feather keratin - Analysis of subunit heterogeneity. -Comp. Biochem. Physiol. 48B: 661-670.
- Bryan, G. W. 1976: Heavy metal contamination in the sea. Pp 185-302 in Johnston, R. 1976: Marine pollution. Fishing News Books, London.
- Cousin, R. J. 1979: Metallothionein synthesis and



Fiskehejre ♀ fodrer 18 dage gamle unger i en koloni i Kajbjerg Skov ved Nyborg. Foto: Erik Thomsen.

- degradation in relationship to cadmium metabolism. - *Env. Health Pers.* 28: 131-136.
- Dybbro, T. 1977: Fiskehejren. Skarv, Tisvilde.
- Eaton, A. 1976: Marine geochemistry of cadmium. - *Mar. Chem.* 4: 141-154.
- Ellenberg, H. & J. Dietrich 1981: The Goshawk as a bioindicator. Pp 69-88 in Kenward, R. E. & I. M. Lindsay 1981: *Understandig the Goshawk*. International Association for Falconry and Conservation of Birds of Prey.
- Engberg, Å. 1978: Undersøgelser vedrørende tungmetaller i hav- og kystfisk 1973-75. Statens Levnedsmiddelinstitut, Søborg. SL nr. 33.
- Enviroplan A/S 1974: Mariager Fjord, Recipientundersøgelse 1973-1974. Nordjyllands og Århus amtskommuner.
- Friberg, L., T. Kjellström, M. Piscator & G. F. Nordberg 1979: *Handbook on the toxicology of metals*. Elsevier, North-Holland Biomedical Press.
- Frieden, E. 1974: The evolution of metals as essential element. Pp 1-31 in Friedman, M. 1974: *Protein-metal interactions*. *Adv. in exp. Med. and Biol.* vol 48.
- Hammer, D. I., J. F. Finklea, R. H. Hendricks, C. M. Shy & R. J. M. Horton 1971: Hair trace metal levels and environmental exposure. - *Amer. J. Epid.* 93: 84-92.
- Hanson, C. H. & R. L. Jones 1968: Use of feather minerals as biological tracers to determine the breeding and moulting grounds of wild geese. - *Biol. Notes* NO 60. *Nat. Hist. Surv. Div. St. Ill.*
- Hanson, C. H. & R. L. Jones 1974: An inferred sex differential in copper metabolism in Ross' Geese (*Anser rossii*): biochemical and physiological considerations. - *Artic* 27: 111-120.
- Hanson, C. H. & R. L. Jones 1976: The biogeochemistry of Blue, Snow and Ross' Geese. - *Spec. Publ. NO 1. Nat. Hist. Surv. Div. St. Ill.*
- Harrap, B. S. & E. F. Woods 1967: Species differences in the proteins of feathers. - *Comp. Biochem. Physiol.* 20: 449-460.
- Jaworowski, Z., J. Bilkiewicz & W. Kostanecki 1966: The uptake of ²¹⁰Pb by resting and growing hair. - *Int. J. Radiat. Biol.* 2: 563-566.
- Jensen, K. & P. Rand 1980: Miljøkvaliteten i de indre danske farvande. Miljøprojekt 22. Miljøstyrelsen, København.
- Kelsall, J. P. & J. R. Calaprice 1972: Chemical content of waterfowl plumage as a potential diagnostic tool. - *J. Wildl. Mgmt.* 36: 1088-97.
- Kelsall, J. P., W. J. Pannekoek & R. Burton 1975: Chemical variability in plumage of wild lesser snow geese. - *Can. J. Zool.* 53: 1369-75.
- Kelsall, J. P. & W. J. Pannekoek 1976: The mineral

- profile of plumage in captive lesser snow geese. - *Can. J. Zool.* 54: 301-306.
- Kelsall, J. P. & R. Burton 1977: Identification of origins of lesser snow geese by X-ray spectrometry. - *Can. J. Zool.* 55: 718-732.
- Kneip, T. J. & G. J. Lauer 1973: Trace metal concentration factors in aquatic ecosystems. Pp 43-62 in Ahuja, S., E. M. Cohen, T. J. Kneip, J. L. Lambert & G. Zweig 1973: Chemical analysis of the environment and other modern techniques. *Progr. Analyt. Chem.* vol. 5. Plenum Press, New York-London.
- Mercer, E. H. 1961: Keratin and keratinization. Pergamon Press, New York.
- Miljøstyrelsen 1978: Danish marine monitoring. Methods and data, part 3-4. København.
- Milstein, P. le S., I. Prestt & A. A. Bell 1970: The breeding cycle of the Grey Heron. - *Ardea* 58: 171-257.
- Møhlenberg, F. 1981: Tungmetalfurening 2. -Fisk og Hav 79-80. Danmarks Fiskeri og Havundersøgelse 1981.
- Møller, B. & I. Zink-Nielsen 1973: Sediment- og bundfaunaundersøgelse. Orienterende undersøgelse af sediment og bundfauna i Horsens Fjord, Vejle Fjord, Kolding Fjord og nordlige del af Lillebælt. Rapport fra Vandkvalitetsinstituttet VKI, ATV, Hørsholm.
- Møller, N. W. & N. S. Olesen 1980: Bestanden af ynglende Fiskehejre (*Ardea cinerea*) i Danmark 1978. - *Dansk orn. Foren. Tidsskr.* 74: 105-112.
- Oleru, U. G. 1976: Kidney, liver, hair and lungs as indicators of cadmium absorption. - *Amer. Ind. Hyg. Ass. J.* 37: 617-621.
- Pedersen, S. Dige & I. Zink-Nielsen 1976: Spormetalkarakterisering. Rapport fra Vandkvalitetsinstituttet VKI, ATV, Hørsholm.
- Rand, P. & J. Jensen 1974: Bundfauna og sedimentkemi i Roskilde Fjord og Isefjord. Delrapport 2 til Frederiksborg, Københavns, Roskilde og Vestsjællands amtskommuner. Rapport fra Vandkvalitetsinstituttet VKI, ATV, Hørsholm.
- Ranta, W. B., F. D. Tomassini & E. Nieboer 1978: Elevation of copper and nickel levels in primaries from black and mallard ducks collected in the Sudbury district, Ontario. - *Can. J. Zool.* 56: 581-586.
- Scanlon, P. F., T. G. O'Brien, N. L. Schauer, J. L. Coggin & D. E. Steffen 1979a: Heavy metal levels in feathers of wild turkeys from Virginia. - *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 21: 591-595.
- Scanlon, P. F., T. G. O'Brien, N. L. Schauer & R. G. Oderwald 1979b: Lead levels in primary feathers of American Woodcocks harvested by hunters throughout the United States range. - *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 21: 683-688.
- Schroeder, W. A. & L. M. Kay 1955: The amino acid composition of certain morphologically distinct parts of white turkey feathers, and of goose feather barbs, and goose down. - *J. Am. chem. Soc.* 77: 3901-3908.
- Siegel, S. 1956: Nonparametric statistics for the behavioral sciences. International Student Edition. McGraw-Hill, Kogakusha.
- Skoryna, S. C. & D. Waldron-Edward 1971: Intestinal absorption of metal ions, trace elements and radionuclides. Pergamon Press, Oxford.
- Somer, E., H. Appelquist & S. Asbirk 1974: Changes and differences in mercury level in the sea using *Uria* sp. (Guillemot sp.) and *Cephus grylle* (Black Guillemot) as indicators. - Danish Isotope Centre. Progress Report No 1. Internal Report Publication No. 113.
- Task group on metal accumulation 1973: Accumulation of toxic metals with special reference to their absorption, excretion and biological half-times. - *Environ. Physiol. Biochem.* 3: 65-107.
- Thomann, R. V., D. S. Szumski, D. M. DiToro & D. J. O'Connor 1974: A food chain model of cadmium in western Lake Erie. - *Water Research* 8: 841-849.
- Underwood, E. J. 1977: Trace elements in human and animal nutrition. 4rd ed. Acad. Press, New York.
- Vallee, B. L. & D. D. Ulmer 1972: Biochemical effects of mercury, cadmium and lead. - *A. Rev. Biochem.* 41: 91-128.
- Webb, M. 1979: The chemistry, biochemistry and biology of cadmium. Elsevier, Amsterdam.
- Zink-Nielsen, I. 1973: Kemiske sedimentundersøgelser. - *Dansk Kemi* 54: 67-70.
- Zink-Nielsen, I. & O. Krogh 1976: Orienterende undersøgelser af sedimentet fra Lillebælt for indhold af tungmetaller. Kap. 2 i Miljøstyrelsen 1976: Bæltprojektet. Sedimentundersøgelser 1-2. København.

Manuskriptet modtaget 30. oktober 1982

Forfatterens adresse:
 Institut for Populationsbiologi
 Universitetsparken 15
 2100 København Ø