



# MILJØFREMMEDE STOFFER OG METALLER I VANDMILJØET

NOVANA. Tilstand og udvikling 2004-2012

Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 142

2015



AARHUS  
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

*[Tom side]*

# MILJØFREMMEDE STOFFER OG METALLER I VANDMILJØET

NOVANA. Tilstand og udvikling 2004-2012

---

Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 142

2015

Susanne Boutrup<sup>1</sup>

Anna Gade Holm<sup>2</sup>

Rikke Bjerring<sup>3</sup>

Liselotte Sander Johansson<sup>3</sup>

Jakob Strand<sup>3</sup>

Lærke Thorling<sup>4</sup>

Walter Brusch<sup>4</sup>

Vibeke Ernstsén<sup>4</sup>

Thomas Ellermann<sup>5</sup>

Rossana Bossi<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

<sup>2</sup>Naturstyrelsen

<sup>3</sup>Aarhus Universitet, Institut for Bioscience

<sup>4</sup>De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland

<sup>5</sup>Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab



AARHUS  
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI



# Datablad

Serietitel og nummer: Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 142

Titel: Miljøfremmede stoffer og metaller i vandmiljøet  
Undertitel: NOVANA. Tilstand og udvikling 2004-2012

Forfattere: Susanne Boutrup<sup>1</sup>, Anna Gade Holm<sup>2</sup>, Rikke Bjerring<sup>3</sup>, Liselotte Sander Johansson<sup>3</sup>, Jakob Strand<sup>3</sup>, Lærke Thorling<sup>4</sup>, Walter Brusch<sup>4</sup>, Vibeke Ernstsens<sup>4</sup>, Thomas Ellermann<sup>5</sup> & Rossana Bossi<sup>5</sup>

Institutioner: <sup>1</sup>Aarhus Universitet, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, <sup>2</sup>Naturstyrelsen, <sup>3</sup>Aarhus Universitet, Institut for Bioscience, <sup>4</sup>De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland & <sup>5</sup>Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab

Udgiver: Aarhus Universitet, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi ©  
URL: <http://dce.au.dk>

Udgivelsesår: Februar 2015  
Redaktion afsluttet: Februar 2015  
Faglig kommentering: Naturstyrelsen, Miljøstyrelsen og internt i forfattergruppen  
Kvalitetssikring, DCE: Vibeke Vestergaard Nielsen

Finansiel støtte: Miljøministeriet

Bedes citeret: Boutrup, S., Holm, A.G., Bjerring, R., Johansson, L.S., Strand, J., Thorling, L., Brusch, W., Ernstsens, V., Ellermann, T. & Bossi, R. 2015. Miljøfremmede stoffer og metaller i vandmiljøet. NOVANA. Tilstand og udvikling 2004-2012. Aarhus Universitet, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, 242 s. - Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 142  
<http://dce2.au.dk/pub/SR142.pdf>

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse

Sammenfatning: Denne rapport indeholder resultater fra overvågning af tungmetaller og andre uorganiske sporstoffer samt organiske miljøfremmede stoffer i NOVANA i perioden 2004 til 2012 samt for vandløb, søer og visse punktkilder 2013. Målingerne er gennemført i punktkilder, luft og nedbør, grundvand, vandløb, søer og marine områder. Målingerne ved punktkilder omfatter målinger i udledning fra renseanlæg, udledning fra renseanlæg som vurderes at være repræsentativ for spredt bebyggelse, industrielle udledninger, regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder samt dambrug. Målinger i grundvand omfatter ud over boringer i grundvandsovervågningen også vandværkernes målinger i deres indvindingsboringer i forbindelse med boringskontrol. Målinger i overfladevand er i vand, sediment og biota. Rapporten gennemgår stofgruppevis stoffernes forekomst i de forskellige dele af miljøet, og i det omfang der er tilstrækkeligt datagrundlag er der foretaget vurdering af eventuel statistisk signifikant tidslig udvikling. Endvidere er resultaterne vurderet i forhold til miljøkvalitetskrav, grænseværdier eller andre kravværdier.

Emneord: Miljøfremmede stoffer, tungmetaller, uorganiske sporstoffer, pesticider, punktkilder, spildevand, grundvand, vandløb, søer, havet, nedbør, atmosfærisk nedfald, sediment, biota, prioriterede stoffer

Layout: Grafisk Værksted, AU Silkeborg  
Foto forside: Susanne Boutrup

ISBN: 978-87-7156-129-6  
ISSN (elektronisk): 2244-9981

Sideantal: 242

Internetversion: Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) som  
<http://dce2.au.dk/pub/SR142.pdf>

# Indhold

<b>Sammenfatning</b>	<b>7</b>
<b>Summary</b>	<b>22</b>
<b>Forkortelser</b>	<b>38</b>
<b>1 Indledning og formål</b>	<b>39</b>
<b>2 Direktiver, konventioner og national lovgivning</b>	<b>40</b>
<b>3 NOVANA-overvågning af miljøfremmede stoffer og metaller</b>	<b>43</b>
3.1 NOVANA 2004-2010	44
3.2 NOVANA 2011-2015	46
<b>4 Kvalitetssikring</b>	<b>52</b>
<b>5 Databehandling</b>	<b>53</b>
5.1 Nøgletal i spildevand	53
5.2 Beregning af gennemsnitlige årligt udledte mængder fra punktkilder	54
5.3 Middelværdi i grundvand	55
5.4 Vandprøver, filterede/ufilterede	55
5.5 Normalisering	55
<b>6 Metaller og andre uorganiske sporstoffer</b>	<b>57</b>
6.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	57
6.2 Kvalitetskrav	58
6.3 Metaller og andre sporstoffer i overvågningen	59
6.4 Sammenfatning	79
<b>7 Pesticider</b>	<b>82</b>
7.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	82
7.2 Kvalitetskrav	83
7.3 Pesticider i overvågningen	84
7.4 Sammenfatning	101
<b>8 Aromatiske kulbrinter</b>	<b>103</b>
8.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	103
8.2 Kvalitetskrav	103
8.3 Aromatiske kulbrinter i overvågningen	103
8.4 Sammenfatning	111
<b>9 Fenoler</b>	<b>113</b>
9.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	113
9.2 Kvalitetskrav	113
9.3 Fenoler i overvågningen	114
9.4 Sammenfatning	121

<b>10 Halogenerede alifatiske kulbrinter</b>	<b>122</b>
10.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	122
10.2 Kvalitetskrav	122
10.3 Halogenerede alifatiske kulbrinter i overvågningen	122
10.4 Sammenfatning	127
<b>11 Halogenerede aromatiske kulbrinter</b>	<b>129</b>
11.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	129
11.2 Kvalitetskrav	129
11.3 Halogenerede aromatiske kulbrinter i overvågningen	129
11.4 Sammenfatning	132
<b>12 Klorfenoler</b>	<b>133</b>
12.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	133
12.2 Kvalitetskrav	133
12.3 Klorfenoler i overvågningen	133
12.4 Sammenfatning	136
<b>13 Polychlorerede biphenyler (PCB)</b>	<b>137</b>
13.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	137
13.2 Kvalitetskrav	137
13.3 PCB i overvågningen	137
13.4 Sammenfatning	139
<b>14 Polyaromatiske kulbrinter (PAH)</b>	<b>140</b>
14.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	140
14.2 Kvalitetskrav	140
14.3 PAH i overvågningen	140
14.4 Sammenfatning	157
<b>15 Perfluorerede forbindelser (PFAS)</b>	<b>159</b>
15.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	159
15.2 Kvalitetskrav	159
15.3 Perfluorerede forbindelser i overvågningen	159
15.4 Sammenfatning	163
<b>16 Blødgørere</b>	<b>165</b>
16.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	165
16.2 Kvalitetskrav	165
16.3 Blødgørere i overvågningen	165
16.4 Sammenfatning	171
<b>17 Organotinforbindelser</b>	<b>173</b>
17.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	173
17.2 Kvalitetskrav	173
17.3 Sammenfatning	177
<b>18 Dioxiner og furaner</b>	<b>178</b>
18.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	178
18.2 Kvalitetskrav	178
18.3 Dioxiner og furaner i overvågningen	178
18.4 Sammenfatning	180

<b>19 Bromerede flammehæmmere</b>	<b>181</b>
19.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	181
19.2 Kvalitetskrav	181
19.3 Bromerede flammehæmmere i overvågningen	181
19.4 Sammenfatning	185
<b>20 Ethere</b>	<b>186</b>
20.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	186
20.2 Kvalitetskrav	186
20.3 Ethere i overvågningen	186
20.4 Sammenfatning	189
<b>21 Fosfor-triestere</b>	<b>190</b>
21.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	190
21.2 Kvalitetskrav	190
21.3 Sammenfatning	192
<b>22 Detergenter</b>	<b>193</b>
22.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	193
22.2 Kvalitetskrav	193
22.3 Detergenter i overvågningen	193
22.4 Sammenfatning	196
<b>23 Kloralkaner</b>	<b>198</b>
23.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	198
23.2 Kloralkaner i overvågningen	198
<b>24 Lægemidler, veterinære og humane</b>	<b>199</b>
24.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	199
24.2 Kvalitetskrav	199
24.3 Lægemidler, veterinære og humane i overvågningen	199
24.4 Sammenfatning	203
<b>25 Østrogener</b>	<b>204</b>
25.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	204
25.2 Kvalitetskrav	204
25.3 Østrogener i overvågningen	204
25.4 Sammenfatning	206
<b>26 Dambrugs-hjælpestoffer</b>	<b>207</b>
26.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status	207
26.2 Kvalitetskrav	207
26.3 Hjælpestoffer i overvågningen	207
<b>27 Hormonforstyrrende stoffer – stoffer på EU's liste over potentielt hormonforstyrrende stoffer</b>	<b>209</b>
<b>28 Referencer</b>	<b>210</b>
<b>Bilag 1. Sammenligning mellem søsediment analyseret i 2009 og i 2011/2013</b>	<b>215</b>
<b>Bilag 2. Tidsslig udvikling i marine områder</b>	<b>217</b>

Bilag 3.	Fordeling af søer med forskellige kilder til belastning med miljøfremmede stoffer	221
Bilag 4.	Tidslig udvikling i stofkoncentrationer i vandprøver fra vandløb.	227
Bilag 5.	Spildevand – tidsslig udvikling	230
Bilag 6.	Pesticider i grundvand	233
Bilag 7.	Udledning af metaller og miljøfremmede stoffer fra regnbetingede udledninger	239



## Sammenfatning

Resultatet af overvågning af miljøfremmede stoffer og metaller i vandmiljøet som en del af NOVANA er sammenfattet i nærværende rapport. Overvågningen omfatter kilderne til stoffernes tilførsel til vandmiljøet, dvs. nedbør og tørdeposition fra luften samt spildevandet. Vandmiljøet omfatter grundvand samt fersk og marin overfladevand. Overvågningen i overfladevand omfatter undersøgelse af såvel vand og sediment som biota.

Rapporten omfatter data fra perioden 2004 til 2012, samt for ferskvand og nogle af punktkilderne også data fra 2013. Data er præsenteret med beskrivelse af koncentrationen af de enkelte stoffer, og i det omfang der foreligger kvalitetskrav eller vurderingskriterier fra konventioner, er de fundne koncentrationer vurderet i forhold til disse.

Der er foretaget en beskrivelse af den tidslige udvikling i det omfang, der er tilstrækkeligt datagrundlag. I de tilfælde, hvor det ikke været muligt at påvise statistisk signifikant faldende eller stigende koncentrationsniveau, kan det ikke udelukkes, at det ville have været muligt at påvise en udvikling med et større datagrundlag. Det må således forventes, at de kommende års overvågning bidrager til, at der i højere grad kan påvises udviklingstendenser.

Der indgår data fra en række forskellige punktkilder, og i det omfang der har været tilstrækkeligt datagrundlag, er der foretaget en beregning af de gennemsnitligt årligt udledte mængder fra de enkelte punktkilder.

Den operationelle overvågning i ferskvand er tilrettelagt som kampanjer, hvor der i en kampagne er undersøgt søer og vandløb, hvor regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder er potentielle kilder i oplandet til påvirkning af vandområder, og i en anden kampagne er der undersøgt vandområder, hvor landbrug og spredt bebyggelse er potentielle kilder. Der er foretaget en statistisk analyse af eventuelle forskelle på koncentrationerne af stofferne i vandområder med de forskellige potentielle kilder.

Rapporten indeholder en gennemgang af de stofgrupper, der har været med i overvågningen i perioden 2004 til 2012/2013.

### Metaller

Metaller har været med i alle dele af overvågningen i perioden 2004-2012/2013.

Metaller er naturligt forekommende i miljøet, men deres udbredte anvendelse betyder, at de ofte forekommer i koncentrationer, der er højere end baggrunds niveauer, og i koncentrationer, hvor de kan udgøre en miljømæssig risiko.

Zink er sammen med barium og bor fundet på de højeste koncentrationsniveauer i såvel udløb fra renseanlæg, industri og renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse som i overfladevandsområder. Zink er desuden fundet i højest koncentration i luften og med størst deposition via nedbør.

De fundne gennemsnitskoncentrationer af metaller på vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer: bly, cadmium, kviksølv og nikkel samt

zink i de undersøgte matricer er sammenstillet i tabel 1. Som forventet er der fundet højere koncentrationer af metallerne i udløb fra spildevand end i grundvand og overfladevand. En undtagelse er cadmium, som er fundet på samme koncentrationsniveau i grundvand og udløb fra renseanlæg.

Samlet set er den atmosfæriske deposition af metaller en større kilde til metaller i vandområder end udledning fra punktkilder. Blandt punktkilderne (renseanlæg, industri, regnbetingede udledninger og spredt bebyggelse) udledes de største årlige gennemsnitsmængder af metaller fra renseanlæg.

**Tabel 1.** Middelværdi for perioden 2004-2012 af metalkoncentrationer i udløb fra renseanlæg, våddeposition samt sediment fra vandløb, søer og marine områder. Metallerne er de fire metaller på vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer samt zink.

	Enhed	Bly	Cadmium	Kviksølv	Nikkel	Zink
Deposition til indre danske farvande	t/år	24	1		7	190
Samlede årlige udledning fra punktkilder	t/år	2,9	0,066	0,055	6,7	93
Årlig våddeposition	kg/km <sup>2</sup>	0,70	0,024			5,8
Udløb fra renseanlæg (nøgletal)	µg/l	1,8	0,07	0,07	7,4	84
Grundvand (GRUMO)	µg/l	0,42	0,087	0,01	5,94	20
Grundvand (boringskontrol)	µg/l	0,22	0,012	0,009	3,48	8,88
Vandløb, vand (kontrol)	µg/l	0,24	0,022	0,0016	2,3	6,8
Vandløb, vand (operationel)	µg/l	0,12	0,047	0,00078	2,3	18
Vandløb, vand (andet)						
Vandløb, sediment (kontrol)	mg/kg TS	19	0,89	0,08	22	161
Vandløb, sediment (operationel)	mg/kg TS	28	0,62	0,12	14	206
Søer, sediment (kontrol)	mg/kg TS	47	0,9	0,2	18	132
Søer, sediment (operationel)	mg/kg TS	57	1,7	0,3	24	340
Marine område, sediment	mg/kg TS	25	0,44	0,09	18,4	84

I udløb fra renseanlæg blev zink som det eneste af de undersøgte metaller fundet i koncentrationer, der er højere end miljøkvalitetskravene for overfladevand, når der korrigeres for estimeret baggrundskoncentration og der indregnes en fortynding med en faktor 10, som er den fortynding der normalt regnes med ved udledning fra renseanlæg til fersk overfladevand. Der skal dog tages det forbehold, at der er målt det totale indhold af metaller i spildevandet, mens kvalitetskravene er fastsat for den opløste fraktion af metallerne. Bor blev fundet i de højeste koncentrationer, men ikke i koncentrationer der efter fortynding må forventes at have været højere end kvalitetskravene.

I grundvand er arsen, nikkel, aluminium, zink og bly de metaller, der er fundet med størst hyppighed af overskridelse af kvalitetskravet for drikkevand ved såvel grundvandsovervågningen som ved vandværkernes undersøgelser i deres boringer.

I vandløb blev zink i vandfasen ligeledes fundet i koncentrationer, der var højere end miljøkvalitetskravene. Det samme gjaldt barium, idet de årlige gennemsnitskoncentrationer af barium var højere end miljøkravet ved ca. halvdelen af de stationer, hvor der forelå tilstrækkeligt datagrundlag til at foretage vurderingen, når der korrigeres for den estimerede baggrundskoncentration. En mulig forklaring på det høje barium-indhold i vandløb kan være grundvandets indhold af barium. Gennemsnitskoncentration af zink var højere end kvalitetskravet ved 67 % af de undersøgte stationer, mens det for bly og nikkel var tilfældet ved en mindre andel af stationerne. Koncentrationerne af zink og nikkel var korrigerede for estimerede baggrundskoncentrationer ved vurderingen.

Der er ikke fastsat kvalitetskrav for metaller i sediment. Ved vurdering af metalindholdet i sediment fra marine områder i forhold til de af HELCOM fastsatte baggrunds niveauer er der fundet højere koncentrationer end baggrunds niveauerne for bly, cadmium, krom, kobber og zink i 6-8 % af de undersøgte prøver.

I sediment fra vandløb blev der fundet signifikant højere indhold af bly, kobber og zink i vandløb, hvor regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder var de potentielle kilder i oplandet sammenlignet med vandløb, hvor landbrug og spredt bebyggelse var de potentielle kilder. Der er ikke fundet tilsvarende forskelle i sediment fra søer.

Kviksølv blev i alle de undersøgte prøver af fisk fra vandløb fundet i koncentrationer, der var højere end det af EU fastsatte miljøkvalitetskrav for kviksølv i biota. I søer var kviksølvindholdet højere end kvalitetskravet i 10 – 99 % af de undersøgte fisk. I aborre, som er den foretrukne fisk til målingerne, var kviksølvindholdet højere end kvalitetskravet i 99 % af de undersøgte prøver. Prøverne af fisk fra vandløb og søer bestod af muskelvæv. Fra marine områder er kviksølvindholdet undersøgt i prøver af såvel lever- som muskelvæv. Der blev fundet overskridelse af miljøkvalitetskravet i 94 % af prøverne af muskelvæv fra i alt 24 marine stationer og i 84 % af prøverne af levervæv fra i alt 27 marine stationer.

Ved vurdering af den tidlige udvikling af metallerne i miljøet blev der i udløb fra renseanlæg fundet signifikant reduktion i udledning af bly, cadmium, kviksølv, nikkel og zink fra perioden 2004-2006 til perioden 2011-2013. Udledning af kobber i samme periode er også reduceret, dog ikke signifikant. I den atmosfæriske deposition var der i perioden frem til 2000 et markant fald for de undersøgte metaller, mens der ikke ses nogen markant udvikling i perioden 2004-2012. Reduktionerne i tilførslerne af metaller med spildevand til overfladevandsområderne afspejler sig ikke ligeså tydeligt der.

I fersk overfladevand er datagrundlaget endnu for de fleste metaller for begrænset til, at det kan beskrive en tidlig udvikling. I vandløb er der fundet signifikant faldende metalkoncentrationer i fem og signifikant stigende koncentrationer i tre ud af 32 vandløb. Ved to af stationerne med stigende koncentrationer var der tale om stigende kviksølvkoncentrationer. I marine områder er der fundet signifikant stigende indhold af cadmium i muslinger ved 11 % og i fiskelever ved 25 % af de undersøgte stationer. Der er fundet signifikant faldende indhold af kviksølv ved ca. 10 % af de undersøgte stationer. Zinkkoncentrationen har været signifikant faldende i muslinger ved 11 % og i fiskelever ved 25 % af de undersøgte stationer, men stigende i muslinger ved 6 % af de undersøgte stationer.

## **Pesticider**

Pesticider har været med i alle dele af overvågningen i perioden 2004-2012/2013.

Pesticider har udbredt anvendelse i landbruget, men anvendelse andre steder end i landbruget har også vist sig at have betydning for pesticidernes forekomst i miljøet, eksempelvis tidligere anvendelse på jernbanearealer og bebyggede områder.

Overvågningen af pesticider udgør en central del af grundvandsovervågningen. I 2007 blev strategien for pesticidovervågning i medfør af vand-

rammedirektivet ændret, således at fokus er på den del af grundvandet, hvor der er risiko for påvirkning med pesticider. Der er i løbet af perioden foretaget ændringer i hvilke pesticider, der undersøges. Det betyder at nogle pesticider er taget ud af programmet, og andre er føjet til. I 2012 blev der i ca. 42 % af de undersøgte indtag i grundvandsovervågningen fundet et eller flere af de pesticider eller nedbrydningsprodukter, der indgik i undersøgelsen i 2012. I ca. 12 % af de undersøgte indtag var indholdet højere end grænseværdie for indholdet i for drikkevand. Der har kun været tale om små variationer i fundhyppigheden i perioden 2007-2012. Det er primært forbudte pesticider eller pesticider, hvis anvendelse er reguleret, der er påvist i grundvandet. Blandt de stoffer, der blev påvist i 2012, var glyphosat og dets nedbrydningsprodukt AMPA det eneste pesticid/nedbrydningsprodukt, der var tilladt til anvendelse uden regulering efter den oprindelige godkendelse. Fem godkendte pesticider/nedbrydningsprodukter blev undersøgt i 2012. Ud af 21 forbudte pesticider/nedbrydningsprodukter blev der i 2012 påvist 18 stoffer. Der er fundet indikation på, at udvaskningen af pesticider fra overfladen er faldende, idet andelen af fund over drikkevandskravet i 2012 var lavere i det øverste grundvand end i grundvandet i 30-40 m's dybde.

I søer og vandløb er de undersøgte pesticider generelt fundet på koncentrationsniveauer, der var lavere i søerne end i vandløbene. I vandløb er der fundet signifikant faldende årlige gennemsnitskoncentrationer af enkelte pesticider ved ca. 10 % af de godt 100 stationer, hvor der er tilstrækkeligt datagrundlag for den statistiske vurdering, og signifikant stigende tendens ved 4 % af stationerne.

I sediment fra vandløb er de undersøgte pesticider kun påvist i få tilfælde og i søsediment blev der ikke påvist pesticider. De påviste pesticider i vandløbssediment er chlorpyrifos, cypermethrin og isoproturon. Der er ikke undersøgt for disse pesticider i søsediment.

Prosulfocarb er blandt de pesticider, der blev fundet i højest koncentration i nedbør. Prosulfocarb er også blandt de fem hyppigst fundne pesticider i søer, og blandt de ti hyppigst fundne i vandløb. Dette tyder på, at tilførsel med nedbør kan være en væsentlig bidragyder til prosulfocarb i vandmiljøet. Prosulfocarb var det ukrudtsmiddel, der blev solgt i størst mængde i Danmark i 2012 (Miljøstyrelsen 2013). Der har været stor stigning i salget af prosulfocarb fra 2011 til 2012, hvilket kan skyldes opkøb til lager i forbindelse med en forventet stigning i afgiften i 2013.

BAM er blandt de hyppigst fundne pesticider og nedbrydningsprodukter i såvel grundvand som overfladevand (tabel 2). Derudover er det forskelligt, hvilke pesticider, der er fundet hyppigst.

I marine områder er koncentrationsniveauet af klorerede pesticider i muslinger og fisk generelt faldet igennem perioden. I perioden 2004 – 2010 er især indholdet af hexachlorbenzen (HCB), DDT og chlordan faldet i muslinger, mens hexachlor-cyklohexan (HCH), men ikke de andre tre stoffer, derimod er faldet mest markant i fisk. I ca. 10 % af de undersøgte sedimentprøver var DDT-koncentrationen på et niveau, hvor der ikke kan udelukkes at der er en miljømæssig effekt, mens indholdet af HCB og HCH var lavere end dette niveau i alle de undersøgte prøver.

**Tabel 2.** Fem hyppigst fundne pesticider i grundvand (grundvandsovervågning og vandværkernes boringskontrol) samt vandløb og søer og de fem pesticider, der er fundet med størst gennemsnitlig årlig deposition. Stofferne er oplistet i tabellen med faldende deposition/fundhyppighed.

Luft (højest deposition)	Grundvand (GRUMO)	Grundvand (Vandværksboringer)	Vandløb (vand)	Søer (vand)
2004-2012	2007-2012	2007-2012	2011-2013	2012
Prosulfocarb	2,6-dichlorbenzamid (BAM)	2,6-dichlorbenzamid (BAM)	AMPA	AMPA
MCPA	Deethyldeiso- propylatrazin (DEIA)	Deethyldeiso- propylatrazin (DEIA)	Glyphosat	Glyphosat
Pendimethalin	Deisopropylatrazin	Bentazon	2,6-dichlor-benzamid (BAM)	MCPA
Desethylterbutylazin	Didealkyl-hydroxy-atrazin	Mechlorprop	Trichloreddike-syre	Prosulfocarb
Terbutylazin	Deethylatrazin	2,6-dichlorbenzosyre	Bentazon	2,6-dichlor-benzamid (BAM)

### Aromatiske kulbrinter

Aromatiske kulbrinter har været med i alle dele af overvågningen i perioden 2004-2012/2013. I luftovervågningen indgår kun naphthalener, og de er i denne del af programmet med blandt PAH.

Aromatiske kulbrinter har bl.a. udbredt anvendelse som opløsningsmiddel. Stofgruppen omfatter dels de såkaldte BTX'er (benzen, toluen og xylener) og dels naphthalen og methylnaphthalener.

Toluen og naphthalen er de hyppigst fundne aromatiske kulbrinter i spildevand fra renseanlæg og udledninger repræsenterende spredt bebyggelse. Toluen er fundet på det højeste koncentrationsniveau og er blandt aromatiske kulbrinter det stof, der er beregnet til at være blevet udledt i den største årlige mængde. Også i slam er toluen fundet på det højeste koncentrationsniveau. Generelt er aromatiske kulbrinter fundet hyppigere i udledninger, som anses for at være repræsentativ for udledningen fra spredt bebyggelse, end i udledning fra mere renseanlæg og industri. En mulig forklaring herpå kan være stoffernes kortere opholdstid i de lavteknologiske anlæg.

Der er på baggrund af de fundne koncentrationer i udledninger fra renseanlæg, udledninger repræsenterende spredt bebyggelse og industri samt i vandprøver fra vandløb ikke fundet indikation på, at aromatiske kulbrinter er forekommet i overfladevand i koncentrationer, der er højere end kvalitetskravene.

**Tabel 3.** Medianværdier af aromatiske kulbrinter i sediment målt ved kontrolovervågning i vandløb, søer og marine områder.

Enhed: µg/kg TS	Vandløb	Søer	Marine områder
Naphtalen	9,4	20	13
1-methyl-naphtalen	1,9	2,9	
2-Methylnaphtalen	1,5	7,8	
Dimethylnaphtalener	28	275	Målt som sum: 55
Trimethylnaphtalener	32	10	

Ved en analyse af indholdet af aromatiske kulbrinter i sediment fra vandløb i forhold til potentielle kilder i vandløbets opland er der fundet signifikant højere indhold af trimethylnaphthalener i sediment, hvor regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder er den primære potentielle kilde til påvirkning, end i vandløb, hvor landbrug og spredt bebyggelse er den primære potentielle kilde. Der er ikke fundet tilsvarende signifikant forskel i søerne.

I grundvand er aromatiske kulbrinter påvist hyppigere ved grundvands- overvågningen end ved vandværkernes boringskontrol. Kun i et enkelt tilfælde var koncentrationen højere end grænseværdien for drikkevand.

## Fenoler

Fenoler har i perioden 2004-2012/2013 været med i alle dele af overvågningen, undtagen luftovervågningen.

Fenoler omfatter i overvågning ud over phenol også alkylfenoler og bisphenol A. Især bisphenol A har der været fokus på som følge af stoffets udbredte anvendelse i plastmateriale og dets hormonforstyrrende effekt.

I udledning fra renseanlæg er phenol, bisphenol A og nonylphenoler de hyppigst fundne fenoler. De samme tre fenoler blev fundet i alle de undersøgte prøver fra mekaniske anlæg repræsenterende udledning fra spredt bebyggelse. I vandløbsvand er bisphenol A og nonylphenoler de hyppigst fundne af fenolerne. Der er ikke undersøgt for phenol i vandløbsvand.

Bisphenol A blev i slam fra renseanlæg fundet på lavere koncentrationsniveau end de øvrige fenoler, men dog med relativ stor hyppighed.

Ved beregning af de udledte mængder af fenoler fra punktkilder blev der fundet de største mængder af phenol og bisphenol A fra renseanlæg, mens de største mængder af nonylphenoler er udledt fra industri.

Koncentrationsniveauerne af bisphenol A i vandløbsvand er væsentlig lavere end i spildevand og ca. 20 gange lavere end kvalitetskravet for ferskvand. Kvalitetskravet for bisphenol A i havvand er 10 gange lavere end i ferskvand. Hvis der regnes med en fortynding med en faktor 50 ved udledning af spildevand til marine områder, er den fortyndede mediankoncentration af bisphenol A i udledninger repræsenterende spredt bebyggelse højere end kvalitetskravet for bisphenol A i havvand.

Ved sammenligning af fundhyppigheden af nonylphenoler og nonylphenolethoxylater i sediment fra vandløb, søer og marine områder er der fundet størst hyppighed i marine områder (tabel 4).

**Tabel 4.** Fundhyppighed af nonylphenol og nonylphenolethoxylater i sediment fra vandløb, søer og marine områder ved kontrol- og operationel overvågning.

	<b>Vandløb (Operationel)</b>	<b>Søer (Kontrol/ operationel)</b>	<b>Marine områder</b>
Nonylphenoler	64 %	27 / 43 %	93 %
Nonylphenol-monoethoxylater (NP1EO)	64 %	13/18 %	Målt som sum: 93 %
Nonylphenol-diethoxylater (NP2EO)	64 %	12/0 %	



Ved statistisk analyse af fenolindholdet i sediment fra søer undersøgt i henholdsvis 2009 og 2011/2013 er der fundet lavere koncentrationsniveauer af nonylphenoler i 2011/2013. I det omfang der i øvrigt har været tilstrækkeligt datamateriale til at lave statistisk analyse, er der ikke påvist signifikant udvikling i koncentrationerne af fenoler i spildevand eller vandløb.

Fenoler er i få tilfælde påvist i grundvand. Phenol er blandt de påviste stoffer, dette kan ikke udelukkes at skyldes naturlige processer i grundvandet under skove. Nonylphenol er påvist i få indtag i grundvandsovervågningen men ikke ved vandværkernes boringskontrol.

### **Halogenerede alifatiske kulbrinter**

Halogenerede alifatiske kulbrinter har i perioden 2004-2012/2013 været med i alle dele af overvågningen, undtaget luftovervågningen.

Halogenerede alifatiske kulbrinter omfatter primært klorerede forbindelser. Halogenerede alifatiske kulbrinter har udbredt anvendes som opløsnings- og affedtningsmiddel i industrien

Chloroform er sammen med tetrachlorethylen de to stoffer fra gruppen af halogenerede kulbrinter, der er udledt med spildevand med størst hyppighed fra reseanlæg, anlæg repræsenterende spredt bebyggelse og industri.

Indholdet af chloroform i udløb fra renseanlæg var i perioden 2011-2012 signifikant højere end i perioden 2004-2006. Der er ligeledes fundet signifikant stigning i indholdet af chloroform i vandløbsvandet ved en ud af fire stationer i vandløb, men ingen signifikant udvikling ved de resterende. De fundne koncentrationer i udløb fra renseanlæg og i vandløbsvand er på samme niveau.

I det omfang, der er fastsat kvalitetskrav for stofferne målt i spildevand og vandløbsvand, er der ikke fundet koncentrationer, der forventes at have givet anledning til overskridelse af kvalitetskravene. Der er ikke fundet indikation på, at der forekommer overskridelse af kvalitetskravet for hexachlorbutadien i biota.

Hexachlorbutadien blev ikke påvist i sediment fra vandløb eller søer, mens stoffet blev påvist i 10 % af de undersøgte sedimentprøver fra marine områder.

Halogenerede alifatiske kulbrinter er fundet med lave fundhyppigheder i grundvand. Chloroform er den med fund i 11 % af de undersøgte indtag den hyppigst fundne ved grundvandsovervågningen. I 1 % af de undersøgte indtag var koncentrationen højere end kvalitetskravet til drikkevand.

### **Halogenerede aromatiske kulbrinter**

Halogenerede aromatiske kulbrinter har i perioden 2004-2012/2013 været med i overvågningen af punktkilder samt sediment i vandløb og søer. Hexachlorbenzen er undersøgt i marine områder sammen med andre klorerede pesticider.

Halogenerede aromatiske kulbrinter har eller har haft industriel anvendelse, bl.a. ved fremstilling af sprøjtemidler eller som sprøjtemiddel.

Halogenerede aromatiske kulbrinter er kun i få tilfælde påvist i udløb fra renseanlæg. To af de tre stoffer, der er undersøgt for, 1,4-dichlorbenzen og

2,5-dichloranilin, blev påvist i slam fra renseanlæg i 50-60 % af de undersøgte prøver.

Hexachlorbenzen, som er blandt vandrammedirektivets prioriterede stoffer, er undersøgt i fisk fra marine områder. Indholdet var lavere end kvalitetskravet for hexachlorbenzen i biota. Hexachlorbenzen er påvist i sediment fra vandløb, søer og marine områder med fundhyppigheder på henholdsvis 30, 22 og 57 %. Indholdet i marint sediment var lavere end OSPAR's (Oslo-Paris konventionen) EAC-værdi, dvs. den koncentration, hvor der kan forventes en økotoksikologisk effekt.

## Klorfenoler

Klorfenoler har i perioden 2004-2012/2013 været med i overvågning af punktkilder, vandløb, søer samt grundvand.

Den dominerede forbindelse blandt klorfenol er pentachlorphenol, som tidligere havde udbredt anvendelse til konservering af træ, læder og visse tekstiler til udendørs brug. Derudover anvendes klorfenoler til fremstilling af pesticider, eller forekommer som urenheder eller nedbrydningsprodukt af pesticider.

De undersøgte klorfenoler er påvist i udløb fra renseanlæg og industri samt i slam fra renseanlæg. De fundne koncentrationsniveauer var i udløb fra renseanlæg tæt på detektionsgrænsen, mens niveauerne var lidt højere i udledninger fra industri. I det omfang, der er fastsat kvalitetskrav for klorfenoler, pentachlorphenol og 4-chlor-3-methylphenol, i overfladevand, er der ikke indikation på, at udledningen af spildevand har givet anledning til overskridelse af kvalitetskravene.

Der er fund af klorfenoler i få grundvandsindtag. Der er ikke påvist klorfenoler i de undersøgte vandløb og søer.

## PCB

PCB har i perioden 2004-2012 været med i overvågning af slam fra renseanlæg og sediment og biota fra marine områder.

PCB har tidligere haft udbredt anvendelse i bl.a. byggematerialer. PCB anvendes ikke længere, men forekommer fortsat i miljøet, dels som følge af at det fortsat findes i bygninger, hvor det i sin tid blev anvendt, og dels som følge af at PCB er meget langsomt nedbrydeligt.

PCT (perchlorerede terphenyler), som undersøges sammen med PCB, og arochlor, en blanding af PCB congenere, er påvist i alle de undersøgte prøver af slam fra renseanlæg (8 prøver). Der er ikke påvist indhold af de enkelte specifikke congenere PCB.

PCB er fundet udbredt i muslinger, fisk og sediment i marine områder. En enkelt af PCB'erne, PCB #118, er fundet på et koncentrationsniveau, hvor det ud fra OSPARs vurderingskriterier må forventes, at der er en miljømæssig effekt.

I det omfang det er muligt at finde en statistisk signifikant udvikling i PCB koncentrationen i det marine miljø, er der tale om faldende koncentration.

## PAH

Polyaromatiske hydrokarboner (PAH) har i perioden 2004-2012/13 været med i alle dele af overvågningen undtaget grundvand.

PAH er en gruppe af stoffer med tre eller flere benzenringe. PAH dannes ved ufuldstændig forbrænding af organisk materiale og er således både naturligt forekommende og forekommende som følge af menneskelige aktiviteter. I overvågningen er det samlet set følgende stoffer, der er fundet hyppigst og eller på højest koncentrationsniveau: phenanthren, pyren, fluorathen, benzfluoranthren (b+j+k) og indeno(1,2,3)pyren

I det omfang der er fundet PAH i udløb fra renseanlæg, udløb repræsenterende spredt bebyggelse og udløb fra industri, er der tale om niveauer tæt på detektionsgrænsen. Phenanthren, pyren og fluorathen er de hyppigst fundne PAH i udløb fra renseanlæg, og de tre PAH-forbindelser, som sammen med benzfluoranthren (b+j+k) er beregnet til samlet set at være blevet udledt i de største gennemsnitlige årlige mængder. Disse tre PAH'er er også blandt de PAH'er, der indgår med størst mængde i den årlige deposition af PAH.

PAH er i slam fra renseanlæg fundet med større hyppighed end i spildevand. De fleste stoffer er fundet med fundhyppigheder mellem 74 og 100 %. Det er de samme stoffer, der er fundet på de højeste koncentrationsniveauer i slam, spildevand og nedbør.

Hyppigheden af fund af PAH i spildevand er markant lavere i perioden 2011-2013 end i perioden 2004-2006.

I sediment fra de undersøgte vandløb og søer er benzfluoranthren (b+j+k), fluoranthren og pyren ligeledes fundet på de højeste koncentrationsniveauer, mens det i sediment fra marine områder er fluoranthren, pyren og indeno(1,2,3)pyren, der er fundet i de højeste koncentrationer. I muslinger er phenanthren, fluoranthren og pyren fundet i de højeste koncentrationer.

I det omfang der er datagrundlag for en statistisk beskrivelse af udviklingen i marine områder, er der fundet faldende eller uændrede koncentrationsniveauer af PAH i muslinger. I de undersøgte søer er der ved sammenligning af koncentrationsniveauer i 2009 og 2011/2013 ligeledes fundet lavere koncentrationsniveauer for to tredjedel af PAH'erne i 2011/2013. I vandløb er der ikke fundet nogen udvikling.

Ved vurdering af medianværdierne af de målte koncentrationer af PAH i vandfasen i vandløb i forhold til de generelle miljøkvalitetskrav for PAH er der ikke indikation på, at der er forekommet overskridelse af kvalitetskravene.

En analyse af koncentrationsniveauer i sediment fra vandløb og søer i forhold til potentielle kilder i oplandet viser, at koncentrationsniveauerne i områder, hvor regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder er de potentielle kilder, er højere end i områder, hvor landbrug og spredt bebyggelse er de potentielle kilder. Regnbetingede udledninger blev ved opgørelse af de samlede årlige udledninger af PAH fra punktkilder fundet til at være en væsentlig kilde.

## **Perfluorerede forbindelser (PFAS)**

Perfluorerede forbindelser (PFAS) har i perioden 2008-2012/13 været med i overvågningen af punktkilder samt vandløb, søer og marine områder. PFAS er undersøgt i grundvand ved en screeningsundersøgelse.

PFAS er en gruppe af stoffer, hvor et af stofferne, PFOS (perfluoroktan sulfonat) har været særlig i fokus på grund af dets hormonforstyrrende virkning samt anvendelse og forekomst i miljøet i relativt store mængder.

PFOS og PFOA er de hyppigst påviste af de undersøgte perfluorerede forbindelser i vandløb og sammen med PFNA de hyppigst påviste i udløb fra renseanlæg. Det er samtidig de stoffer, der er fundet på de højeste koncentrationsniveauer i både vandløb og spildevand. De højeste niveauer blev fundet i udløb fra renseanlæg. I slam fra renseanlæg blev PFDA og PFOSA fundet hyppigst, mens PFOS blev fundet i mindre end 10 % af de undersøgte prøver.

I spildevand repræsenterende spredt bebyggelse er PFOA den hyppigst påviste perfluorerede forbindelse, mens PFOS ikke blev påvist.

Det kan på baggrund af de fundne koncentrationer af PFOS i udløb fra renseanlæg og i vandløb ikke udelukkes, at der er forekommet overskridelse af det generelle miljøkvalitetskrav.

Der er ved en screeningsundersøgelse (få prøver) ikke påvist perfluorerede forbindelser i sediment fra søer eller marine områder. I lever fra fisk fra marine områder blev alle stoffer med undtagelse af PFHxS påvist. PFOS og PFOSA blev - målt som sum - fundet i lever i koncentrationer, der var højere end miljøkvalitetskravet for PFOS i fisk.

Ved en screeningsundersøgelse af perfluorerede forbindelser med fokus på stoffernes forekomst i det yngre grundvand blev der fundet fire ud af seks undersøgte forbindelser. Stofferne blev primært fundet nær en brandslukningsøvelseslokalitet, men også i to tilfælde udenfor dette område.

## **Blødgørere**

Blødgørere har i perioden 2008-2012/13 været med i alle dele af overvågningen, undtagen overvågningen af luft/nedbør.

Blødgørerne omfatter i overvågningen en række phthalater samt en enkelt adipat. Blandt phthalaterne har særligt DEHP igennem årene været i fokus på grund af den udbredte anvendelse og dets egenskab som hormonforstyrrende stof. Anvendelsen af DEHP er blevet reguleret, og forbruget er blevet erstattet eller suppleret med andre blødgørere.

DEHP er den af blødgørerne, der er fundet hyppigst i udløb fra renseanlæg, anlæg repræsenterende spredt bebyggelse og industri. Diisononylphthalat er fundet med næststørst hyppighed. Det er samtidig disse to stoffer, der er fundet på det højeste koncentrationsniveau, og dermed i de største gennemsnitlige årligt udledte mængder. De samme to stoffer er fundet hyppigst og på de højeste koncentrationsniveauer i slam fra renseanlæg. DEHP er ligeledes påvist i vandprøver fra vandløb, om end fundhyppigheden af DEHP i vandløb er større i sediment end i vandfasen.

DEHP og diisononylphthalat (DNP) er blandt blødgørerne ligedes fundet med størst hyppighed i sediment i både vandløb, søer og marine områder.

DEHP og diisononylphthalat er desuden fundet på et højere koncentrationsniveau end de øvrige undersøgte blødgørere i sediment i både vandløb, søer og marine områder. Koncentrationerne er på samme niveau de tre steder. Fundhyppigheder og medianværdier for DEHP og diisononylphthalat i sediment fra vandløb, søer og marine områder er vist i tabel 5.

**Tabel 5.** DEHP og diisononylphthalat i sediment fra vandløb og søer ved kontrolovervågning og marine områder.

	Vandløb		Søer		Marine områder	
	% fund	Median	% fund	Median	% fund	Median
DEHP	80 %	422 µg/kg TS	51 %	97 µg/kg TS	96 %	121 µg/kg TS
Diisononylphthalat	50 %	401 µg/kg TS	26 %	103 µg/kg TS	96 %	217 µg/kg TS

Ved analyse af gennemsnitskoncentrationer af blødgørere i sediment fra de undersøgte vandløb finder man signifikant højere indhold af DEHP i sediment fra vandløb, hvor regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder er potentielle kilder til påvirkning af vandkvaliteten i forhold til vandløb, hvor landbrug og spredt bebyggelse er de potentielle kilder. Der er ikke fundet tilsvarende signifikant forskel i vandfasen eller for de øvrige blødgørere i sediment. Ligeledes er der ikke fundet tilsvarende signifikant forskel for DEHP i sediment i søer.

Indholdet af blødgørere i udløb fra renseanlæg er ikke ændret fra perioden 2004-2006 til perioden 2011-2013. Ligeledes er der ikke fundet signifikant udvikling i indholdet af DEHP i vandfasen i vandløb. I sediment fra søer er der i 2011-2013 fundet lavere indhold af diisononylphthalat og DEHP end i 2009. En medvirkende forklaring herpå kan være, at størstedelen af målingerne i 2011-13 var under detektionsgrænsen.

Der er ikke fundet indikation på, at der er forekommet overskridelse af miljøkvalitetskravene for blødgørerne ved udledning af spildevand eller i vandløb.

I grundvand ved grundvandsovervågningen og vandværkernes boringskontrol er DEHP den hyppigst fundne af blødgørerne. Der er i enkelte tilfælde fundet koncentrationer højere end grænseværdien for drikkevand.

## Organotinforbindelser

Organotinforbindelser har i perioden 2004-2012/13 været med i overvågningen af punktkilder, vandløb, søer og marine områder.

Blandt organotinforbindelserne har der særligt været fokus på tributyltin (TBT), som har haft udbredt anvendelse i bundmaling til skibe, og forekomsten af TBT i vandmiljøet kan kobles til hormonforstyrrende effekt som imposex hos snegle. Tilsvarende er der sammenhæng med nedgang i TBT-forekomsten og regulering af anvendelsen af TBT i bundmaling.

Monobutyltin er den hyppigst påviste af organotinforbindelserne i udløb fra renseanlæg, mens dibutyltin er den eneste, der er påvist i en enkelt ud af syv vandprøver fra vandløb. I sediment fra vandløb og søer er der fundet både monobutyltin, dibutyltin og TBT – de to førstnævnte med større fundhyppighed end TBT i både vandløb og søer.

I marine områder er der analyseret for TBT og triphenyltin, men ikke mono- og dibutyltin. Koncentrationerne af TBT i muslinger og sediment er fundet på et niveau, hvor det ikke kan udelukkes, at der er økotoksikologisk effekt.

Der er i perioden fundet statistisk signifikant faldende indhold af TBT i muslinger ved halvdelen af de undersøgte stationer i marine områder. Dette fald kobles med forbuddet mod brugen af TBT i bundmaling til skibe. Der er ikke tilsvarende fundet faldende koncentrationer i sediment fra søer, datagrundlaget for denne vurdering er dog væsentlig mindre end grundlaget for vurderingen i marine områder.

Datagrundlaget giver ikke mulighed for at vurdere, om udledning af TBT har givet anledning til overskridelse af miljøkvalitetskravet, da kvalitetskravet er lavt i forhold til detektionsgrænserne ved nogle af de gennemførte undersøgelser.

## **Dioxiner og furaner**

Dioxiner og furaner har i perioden 2004-2012 været med i overvågningen af slam fra renseanlæg samt sediment og biota fra marine områder.

Den primære kilde til forekomsten af dioxiner og furaner i miljøet er dannelse ved forbrænding af klorholdigt organisk materiale. Spredningen i miljøet sker således via luften. Dioxin er meget giftigt, og der er i forlængelse af internationale dioxinskandaler gjort en vellykket indsats for at reducere emissionen af dioxin fra danske forbrændingsanlæg.

Dioxiner og furaner er påvist i slam fra renseanlæg med fundhyppigheder mellem 42 og 100 % for de undersøgte stoffer.

I sediment og biota fra marine områder er dioxiner, furaner og coplanare PCB-forbindelser påvist i alle de undersøgte prøver. Der blev ikke fundet indikation på overskridelse af det af EU fastsatte kvalitetskrav for stofgruppen i marin biota, dog med det forbehold, at der i målingerne ikke indgår alle de stoffer, som kvalitetskravet er baseret på.

## **Bromerede flammehæmmere**

Bromerede flammehæmmere har i perioden 2004-2012/13 været med i overvågningen af punktkilder samt sediment fra søer og sediment og biota fra marine områder. Et af stofferne, hexabromcyclodecan, er undersøgt ved en screeningsundersøgelse i 2012.

Bromerede flammehæmmere er en gruppe af stoffer, som i overvågningen har omfattet en række bromerede diphenylethere (BDE) samt stoffet hexabromcyclododecan (HBCDD). Bromerede flammehæmmere anvendes i plast, skum og tekstiler for at forhindre brand i f.eks. computere og fjernsyn.

De undersøgte BDE er kun påvist i få af de undersøgte prøver fra udløb fra renseanlæg. I slam fra renseanlæg er stofferne påvist i 25 – 100 % af de undersøgte prøver, dvs. stofferne bliver på renseanlæggene primært bundet i slam og kun i ringe omfang ført ud med spildevand.

BDE er påvist i en enkelt af de undersøgte sedimentprøver fra ferskvand (25 prøver), mens der er påvist BDE (målt som sum af seks BDE-congenere) i ca. 40 % af marine sedimentprøver. Det kan ikke udelukkes, at den højere fundhyppighed i prøverne fra marine områder skyldes, at stofferne i de marine prøver er bestemt som sum.



De bromerede diphenylethere er påvist med varierende hyppighed i fisk fra marine områder – fra 0 til 100 %. Indholdet var i alle de undersøgte prøver af fisk højere end EU's miljøkvalitetskrav for summen af seks BDE-congenerne.

HBCDD er ved en screeningsundersøgelse undersøgt i prøver af vand og biota fra søer og marine områder. HBCDD blev påvist i alle de undersøgte prøver med undtagelse af en enkelt prøve af biota fra marint område. De fundne koncentrationer var i alle tilfælde lavere end kvalitetskravene for HBCDD i vand og biota, dog var indholdet i to ud af fem vandprøver fra søer højere end det generelle kvalitetskrav for HBCDD.

## **Ethere**

Ethere har i perioden 2004-2012/13 været med i overvågningen af punktkilder, vandløb og grundvand.

Overvågningen af ethere omfatter methyl-tertiær-butylether (MTBE) og triclosan. De to stoffer har vidt forskellig anvendelse, idet MTBE anvendes som hjælpestof i benzin, og triclosan anvendes som antibakteriel middel, bl.a. i tandpasta. MTBE kom oprindeligt i fokus, da det blev påvist i forbindelse med benzinforurening i grundvand.

MTBE er påvist i grundvand ved både grundvandsovervågningen og ved vandværkernes undersøgelse af vandværksboringer. Stoffet er påvist med relativ stor hyppighed i vandværksboringer (32 %) sammenlignet med boringerne i grundvandsovervågningen (2,1 %).

I udløb fra renseanlæg er MTBE fundet i koncentrationer tæt på detektionsgrænsen i 16 % af de undersøgte prøver. MTBE er ikke påvist i slam fra renseanlæg eller i vandprøver fra vandløb.

Triclosan er påvist i udløb fra renseanlæg og udløb repræsenterende spredt bebyggelse med fundhyppigheder på henholdsvis 8 og 23 %. Triclosan blev ikke påvist i vandprøver fra vandløb.

## **Fosfor-triestere (P-triestere)**

P-triestere har i perioden 2004-2013 været med i overvågningen af punktkilder.

P-triestere er en gruppe af stoffer, som anvendes som overfladeaktive stoffer, blødgørere samt brandhæmmer og udfyldningsmateriale.

P-triestere er ved overvågningen målt i udløb og slam fra renseanlæg, renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse og industri. Alle de undersøgte P-triestere er påvist i spildevand og slam, trichlorpropylphosphat (TCPP) er påvist hyppigst og på det højeste koncentrationsniveau i både spildevand og slam.

Der er ikke fundet indikation på, at de undersøgte stoffer har givet anledning til koncentrationer, der er højere end de fastsatte miljøkvalitetskrave for P-triestere i overfladevand.

## **Detergenter**

Blandt detergenter er der i overvågningen i perioden 2004-2012/13 undersøgt anioniske og kationiske detergenter. Overvågning af anioniske detergenter omfatter punktkilder, grundvand og vandløb mens kationiske detergenter kun omfatter spildevand.

Anioniske og kationiske detergenter er begge grupper af stoffer, som indeholder en vandopløselig del, der er enten negativ ladet (anionisk) eller positiv ladet (kationisk). Anioniske og kationiske detergenter anvendes primært i vaske- og rengøringsmidler.

Anioniske detergenter bestemt som alkylbenzensulfonat (LAS) er fundet hyppigere i spildevand repræsenterende spredt bebyggelse end i spildevand fra andre renseanlæg. LAS er fundet med stor hyppighed (92 %) i slam fra renseanlæg. Den samlede gennemsnitlige årlige udledning af LAS fra regnbetingede udledninger fra fælleskloakerede områder er på niveau med udledningen fra renseanlæg, mens udledningen fra spredt bebyggelse udgør ca. en fjerdedel af udledningen fra renseanlæg.

Der er ikke fundet indikation på, at udledning af LAS med spildevand har givet anledning til koncentrationer, der har været højere end miljøkvalitetskravet for LAS i overfladevand. Tilsvarende er der, i det omfang LAS er påvist i vandløb, ikke fundet indikation på, at indholdet har været højere end miljøkvalitetskravene i de undersøgte vandløb.

Ved statistisk analyse af indholdet af LAS i spildevand fra renseanlæg er der ikke fundet nogen udvikling. I vandløb er der fundet signifikant faldende koncentration af LAS i to ud af otte vandløb.

I grundvand er uspecificerede anioniske detergenter fundet hyppigere end LAS. Anioniske detergenter er fundet med større hyppighed i grundvandet ved vandværkernes undersøgelse af vandværksboringerne end ved grundvandsovervågningen.

## **Kloralkaner**

Kloralkaner er undersøgt i sediment fra søer og marine områder ved en screeningsundersøgelse i 2010.

Kloralkaner har haft udbredt anvendelse som blødgørere og flammehæmmere i plast- og malieindustrien og som tilsætningsstoffer i skærevæsker og smøremidler i metalforarbejdnings- og skibsindustrien.

Kortkædede kloralkaner (SCCP) blev ikke påvist i nogen af de undersøgte prøver, mens de mellemkædede kloralkaner (MCCP) blev påvist i to ud af 10 marine sedimentprøver men ikke i nogen af prøverne af søsediment. De fundne koncentrationer var på et niveau, hvor de ikke forventes at have miljømæssig effekt.

## **Lægemidler**

Lægemidler har i perioden 2011-2013 været med i overvågningen af punktkilder.

Lægemidlerne er en gruppe af stoffer, som har deres anvendelse tilfælles og dermed samme kilde til eventuel forekomst i miljøet, men som er fra forskellige kemiske stofgrupper.

Alle de lægemidler, der er analyseret for, er påvist i udløb fra renseanlæg og i udløb repræsenterende spredt bebyggelse. Det samme gælder i såvel indløb som udløb fra dambrug samt i vandløb opstrøms dambrug. Undtaget er tre stoffer, der er undersøgt ved dambrug. Furosemid, sulfamethoxazol og

ibuprofen samt 2-hydroxy-ibuprofen, som er nedbrydningsprodukt af ibuprofen, er de hyppigst påviste lægemidler i spildevand.

Ved dambrug er de veterinære lægemidler påvist i såvel udløb fra og indløb til dambrug som opstrøms dambrug i vandløb, hvor der ikke er renseanlæg eller andre dambrug opstrøms. Det konkluderes på baggrund heraf, at der også er andre kilder end dambrug og renseanlæg til stoffernes forekomst i vandløb. Mulige andre kilder er landbrug og spredt bebyggelse.

Der er ikke fundet indikation på, at udledning af humane lægemidler fra renseanlæg har givet anledning til koncentrationer i overfladevand, der er højere end miljøkravet for trimethoprim. For de veterinære lægemidler er der fundet indikation på, at udledning fra dambrug af sulfadiazin har givet anledning til overskridelse af korttidskvalitetskravet for sulfadiazin. Derudover er der ikke fundet indikation på, at udledning af lægemidler fra dambrug har givet anledning til koncentrationer højere end miljøkvalitetskravene.

### **Østrogener**

Østrogener har været med i overvågning af spildevand og vandløb i perioden 2010-2013.

Østrogener er kvindelig kønshormoner, hvor østron og 17  $\beta$ -østradiol er de naturlige hormoner, mens det kunstige hormon ethinyløstradiol indgår i p-piller. Udledning af de kvindelige kønshormoner med spildevand er under mistanke for at påvirke fisk og andre dyr i vandløb.

De undersøgte østrogener er påvist i såvel udløb fra renseanlæg som i vandfasen i vandløb. Østron, det naturlige østrogen, er blandt østrogenerne fundet med størst hyppighed og på det højeste koncentrationsniveau i såvel udløb fra renseanlæg som udledninger repræsenterende spredt bebyggelse.

Der er ikke på baggrund af de foreliggende undersøgelser indikation på, at der har været overskridelse af miljøkvalitetskravene for østrogener med undtagelse af enkelte tilfælde af overskridelse af korttidskvalitetskravet for det naturlige østrogen, 17-  $\beta$ -østradiol som følge af udledning fra anlæg repræsenterende spredt bebyggelse.

Der er ikke fundet signifikant forskel på gennemsnitskoncentration af 17-  $\beta$ -østradiol i vandløb, hvor de potentielle kilder i oplandet er henholdsvis landbrug og spredt bebyggelse og regnbetingede udledninger.

## Summary

In this report, the result of monitoring hazardous substances and metals in the aquatic environment as part of the NOVANA programme has been summarized. Monitoring includes the sources of the substances being deposited into the aquatic environment, e.g. precipitation and dry deposition from the air and wastewater. The aquatic environment comprises groundwater and fresh and marine surface waters. Monitoring surface water involves studying both water, sediment and biota.

The report includes data from the period 2004 to 2012 and for fresh water and some of the point sources also data from 2013. Data are presented describing the concentrations of the individual substances and, to the extent that quality standards or assessment criteria from conventions exist, the detected concentrations are assessed against them.

A description of the temporal development has been included to the extent that data were sufficient. In cases where it was not possible to demonstrate statistically significant decreasing or increasing concentration levels, it cannot be excluded that it may have been possible to demonstrate a trend with more data. Thus, it may be expected that monitoring in the coming years will contribute to demonstrating trends to a larger extent.

Data are included from several point sources and, to the extent that there has been sufficient data, the average annual amount of deposition from each source point has been calculated.

Operational monitoring of fresh water is organized as campaigns that study lakes and streams, where stormwater discharge from separate and combined sewers is a potential source in the catchment that may affect water bodies, and in another campaign, water areas in which agriculture and scattered dwellings are potential sources are examined. A statistical analysis of possible differences in the concentration of the substances in water bodies having different potential sources has been carried out.

The report includes a review of substance groups that have been part of monitoring in the period 2004 to 2012/2013.

### Metals

Metals have been involved in all parts of monitoring in the period 2004-2012/2013.

Metals occur naturally in the environment, however, their widespread use leads to them often occurring in concentrations higher than background levels and in concentrations that may pose an environmental risk.

Zink and barium are the two metals found in highest concentrations in effluent from wastewater treatment plants, industry and sewage plants, representing scattered dwellings and surface water bodies. Additionally, zink is found in highest concentrations in air and with the greatest deposition through precipitation.

The detected average concentrations of the metals listed on the water framework directive's list of prioritized substances: lead, cadmium, mercury and nickel and, additionally, zinc in the investigated matrices are summarized in table 1. As expected, higher metal concentrations have been detected in wastewater effluents than in ground water and surface water. An exception to this is cadmium, which is found at the same concentration in groundwater and wastewater treatment plant effluent.

Overall, the atmospheric deposition of metals is a greater source of metals in water basins than point source discharge. Of all point sources (wastewater treatment plants, industry, stormwater discharge and scattered dwellings), wastewater treatment plants discharge the highest average amounts of metals on an annual basis.

**Table 1.** Average values of metal concentrations in effluent from wastewater treatment plants, wet deposition and sediment from streams, lakes and marine areas in the period 2004-2012. The metals, except zinc, are listed by the water frame directive on the list of prioritized substances. 1: Nation Mean Concentrations

	Unit	Lead	Cadmium	Mercury	Nickel	Zinc
Deposition to inner Danish waters	t/yr	24	1		7	190
Total annual discharge from point sources	t/yr	2,9	0.066	0.055	6.7	93
Annual wet deposition	kg/km <sup>2</sup>	0.70	0.024			5.8
Wastewater treatment plant effluent (NMC <sup>1</sup> )	µg/l	1.8	0.07	0.07	7.4	84
Groundwater (GRUMO)	µg/l	0.42	0.087	0.01	5.94	20
Groundwater (abstraction well control)	µg/l	0.22	0.012	0.009	3.48	8.88
Streams, water (control)	µg/l	0.24	0.022	0.0016	2.3	6.8
Streams, water (operational)	µg/l	0.12	0.047	0.00078	2.3	18
Streams, water (other)						
Streams, sediment (control)	mg/kg DW	19	0.89	0.08	22	161
Streams, sediment (operational)	mg/kg DW	28	0.62	0.12	14	206
Lakes, sediment (control)	mg/kg DW	47	0.9	0.2	18	132
Lakes, sediment (operational)	mg/kg DW	57	1.7	0.3	24	340
Marine area, sediment	mg/kg DW	25	0.44	0.09	18.4	84

In wastewater treatment plant effluent, zinc was the only one of the studied metals that was found in concentrations exceeding the environmental quality standards for surface water when adjusting for background concentrations and recognizing a dilution factor of 10, which is the delusion normally used in connection with discharge from wastewater treatment plants to surface water. However, it should be mentioned that the total metal content in the wastewater was measured, whereas quality standards are established for the dissolved fraction of the metals. Boron was found in the highest concentrations, but not in concentrations expected to exceed quality standards after dilution.

In groundwater, arsenic, nickel, aluminum, zinc and lead are the metals most often found to exceed the quality standards for drinking water in both groundwater monitoring and studies from waterworks abstraction well controls.

In streams, zinc in the water phase was also detected in concentrations exceeding environmental quality standards. The same was found for barium, as the annual average barium concentrations exceeded the environmental quality standard at approximately half of the stations that had sufficient data for making an assessment after adjusting for the estimated background concentrations. A possible reason for the high content of barium in streams may

be the barium content in groundwater. The average zinc content exceeded the quality standards at 67% of the studied stations, while lead and nickel content was elevated at a small number of the stations. The zinc and nickel concentrations were adjusted for estimated background concentrations in the assessment.

Quality standards for metals in sediments have not been established. When assessing the metal contents in sediment from marine areas in relation to the background levels established by HELCOM, concentration levels exceeding the background levels have been found for lead, cadmium, chrome, copper and zinc in 6-8% of the tested samples.

In sediment from streams, a significantly elevated content of lead, copper and zinc was detected in streams where stormwater discharge from separate and combined sewer areas were potential sources in the catchment area compared to streams where agriculture and scattered dwellings were potential sources. Similar differences have not been found in sediment from lakes.

In all tested samples of fish from streams, mercury concentrations exceeding the environmental quality standards for mercury in biota, established by the EU, were detected. In lakes, the mercury content exceeded the quality standard in 10-99% of the sampled fish. In perch, which is the fish preferred for measurements, the mercury content exceeded quality standards in 99% of the tested samples. Samples of fish from streams and lakes consisted of muscle tissue. From marine areas, the mercury content was examined in samples of liver and muscle tissue. Levels exceeding environmental quality standards were found in 94% of the samples from muscle tissue from a total of 24 marine stations and in 84% of the samples from liver tissue from a total of 27 marine stations.

When assessing the temporal evolution of metals in the environment, a significant reduction of lead, cadmium, mercury, nickel and zinc in effluent from wastewater treatment plants was seen from the period 2004-2006 to the period 2011-2013. In the same period, discharge of copper also decreased, although not significantly. In the period up to 2000, there was a significant decrease in the atmospheric deposition of the studied metals, while no significant trend was seen in the period 2004-2012. The reductions in metal loads in waste water to surface waters are not as evident there.

In fresh surface water, the data on most metals are still too limited to describe a temporal evolution. In streams, significantly decreasing metal concentrations were seen in five of 32 streams, and significantly increasing concentrations were seen in three. At two of the stations with increasing concentrations, the mercury concentrations had increased. In 11% of marine areas, significantly increasing cadmium contents were detected in mussels, and at 25% of the studied stations the cadmium content had increased in fish livers. Significantly decreasing levels of mercury were detected at approximately 10% of the studied stations. Zinc concentrations had significantly decreased in mussels at 11% of the studied stations and in fish livers at 25% of the studied stations, but had increased in mussels at 6% of the studied stations.

## **Pesticides**

Pesticides have been included in all aspects of monitoring in the period 2004-2012/2013.



Pesticides are widely used in agriculture, but their use in other areas has also proven to influence their presence in the environment, e.g. through their previous use on railway land and built-up areas.

Monitoring pesticides is a central part of groundwater monitoring. In 2007, the strategy for pesticide monitoring under the water framework directive was amended so that it now focuses on the part of the groundwater that is at risk of pesticide contamination. During this period, changes were made as to which pesticides to examine. This means that some pesticides have been removed from the program and others have been added. In 2012, in groundwater monitoring approximately 42% of the studied intakes were found to contain one or more of the pesticides or degradation products that were included in the study in 2012. In approximately 12% of the studied intakes, the contents exceeded the threshold value set for drinking water. There have only been small variations in the frequency of detection in the period 2007-2012. Primarily, prohibited pesticides or regulated pesticides have been found in groundwater. Of the pesticides found in 2012, glyphosate and its degradation product AMPA were the only pesticide/degradation product authorized for use without regulation in the original approval. Five approved pesticides/degradation products were studied in 2012. Out of 21 banned pesticides/degradation products, 18 substances were found in 2012. There are indications that leaching of pesticides from the surface is declining, as the proportion of discoveries exceeding the drinking water criteria in 2012 was lower in the upper groundwater than in groundwater at 30 -40 meters depth.

In lakes and streams, the studied pesticides have generally been detected at lower concentrations in lakes than in streams. In streams, significantly declining annual average concentrations of some pesticides were found at approximately 10% of the roughly 100 stations where there is sufficient data for a statistical assessment, and a significantly increasing trend was found at 4% of the stations.

In sediment from streams, the studied pesticides have only been detected in a few cases, and in lake sediment pesticides have not been detected. The detected pesticides in sediment from streams are chlorpyrifos, cypermethrin and isoproturon. Studies on these pesticides have not been conducted in lake sediment.

Prosulfocarb is among the pesticides detected at the highest concentrations in precipitation. Prosulfocarb is also among the most frequently detected pesticides in lakes and among the ten most frequently detected pesticides in streams. This suggests that precipitation may contribute significantly to depositing prosulfocarb in the aquatic environment. Prosulfocarb was the herbicide sold in the greatest quantities in Denmark in 2012 (Danish Ministry of the Environment, 2013). Sales of prosulfocarb have increased significantly from 2011 to 2012, perhaps due to stocking in connection with an expected increase in taxation in 2013.

BAM is among the most frequently detected pesticides and degradation products in both groundwater and surface water (table 2). Apart from this, the most frequently detected pesticides vary.

**Table 2.** The five most frequently detected pesticides in groundwater (groundwater monitoring and waterworks' abstraction well control) as well as streams and lakes, and the five pesticides detected with the highest average annual deposition. The substances are listed in the table by decreasing deposition/frequency.

<b>Air (highest deposition)</b>	<b>Groundwater (GRUMO)</b>	<b>Groundwater (abstraction wells)</b>	<b>Streams (water)</b>	<b>Lakes (water)</b>
2004-2012	2007-2012	2007-2012	2011-2013	2012
Prosulfocarb	2,6-dichlor-benzamide (BAM)	2,6-dichlorbenzamid (BAM)	AMPA	AMPA
MCPA	Deethyldeiso- propylatrazin (DEIA)	Deethyldeiso- propylatrazin (DEIA)	Glyphosate	Glyphosate
Pendimethalin	Deisopropylatrazin	Bentazone	2,6-dichloro-benzamide (BAM)	MCPA
Desethylterbutylazin	Didealkyl-hydroxy-atrazin	Mechlorprop	Trichloroacetic acid	Prosulfocarb
Terbutylazine	Deethylatrazin	2,6-dichlorbenzo acid	Bentazone	2,6-dichloro-benzamide (BAM)

In marine areas, the concentration levels of chlorinated pesticides in mussels and fish generally declined in this period. During the period 2004 – 2010, particularly the content of hexachlorbenzene (HCB), DDT and chlordane decreased in mussels, while hexachlor-cyklohexane (HCH), but not the other three substances, decreased most pronouncedly in fish. In approximately 10% of the analyzed sediment samples, the DDT concentration was at a level that cannot be excluded from having an environmental impact, while the HCB and HCH contents were below this level in all tested samples.

### Aromatic hydrocarbons

Aromatic hydrocarbons have been included in all aspects of monitoring in the period 2004-2012/2013. In air monitoring, only naphthalenes are included, and in this part of the program, they are included among PAH.

Aromatic hydrocarbons are widely used as a solvent. The substance group includes both the so-called BTXs (benzene, toluene and xylenes) and naphthalene and methyl-naphthalenes.

Toluene and naphthalene are the most frequently detected aromatic hydrocarbons in wastewater from wastewater treatment plants and discharge from scattered dwellings. Toluene has been detected at the highest concentration levels, and among aromatic hydrocarbons it is the substance assessed to have been discharged at the highest annual level. In sludge, toluene has also been detected at the highest concentration level. In general, aromatic hydrocarbons are found more frequently in discharge considered to be representative of discharge from scattered dwellings than in discharge from wastewater treatment plants and industry. A possible explanation for this could be the briefer retention time in low-tech plants.

Based upon the concentrations detected in discharge from wastewater treatment plants, discharge representing scattered dwellings and industry and water samples from streams, there is no indication that aromatic hydrocarbons are present in surface water in concentrations exceeding the quality standards.

**Table 3.** Median values of aromatic hydrocarbons in sediment measured by monitoring in streams, lakes and marine areas.

Unit: µg/kg DW	Streams	Lakes	Marine areas
Naphtalene	9.4	20	13
1-methylnapthalene	1.9	2.9	
2-Methylnaphtalen	1.5	7.8	Measured as the
Dimethylnaphthalenes	28	275	sum: 55
Trimethylnaphthalenes	32	10	

In an analysis of the content of aromatic hydrocarbons in sediment from streams in relation to potential sources in streams' catchment areas, significantly higher levels of trimethylnaphthalenes were detected in sediment in which stormwater discharge from separate and combined sewers are the primary potential source of impact than in streams in which agriculture and spread dwellings are the primary potential sources. A similar significant difference has not been detected in lakes.

Aromatic hydrocarbons are more frequently detected in groundwater monitoring than in waterworks abstraction well control. Only in one case the concentration exceeded the quality standard for drinking water.

## Phenols

In the period 2004-2012/2013, phenols have been included in all aspects of monitoring, except in air monitoring.

In monitoring phenols, alkylphenols and bisphenol A are also included. Bisphenol A has particularly been in focus due to its widespread application in plastic materials and its endocrine disrupting effects.

In effluent from wastewater treatment plants, phenol, bisphenol A and nonylphenols are the most frequently detected phenols. The same three phenols have been detected in all tested samples from plants representing sewage from scattered dwellings. In water from streams, bisphenol A and nonylphenols are the most frequently detected phenols. There are no studies on phenol in water from streams.

In sewage sludge, bisphenol A was detected at lower concentration levels than other phenols, however, with relatively high frequency.

When calculating the amount of discharged phenols from point sources, larger amounts of phenol and bisphenol A were detected from wastewater treatment plants, while the largest quantities of nonylphenols derived from industry.

The concentration levels of bisphenol A in water from streams are considerably lower than in wastewater and about 20 times lower than the quality standard for fresh water. The quality standards for bisphenol A in seawater is 10 times lower than in freshwater. If assuming dilution by a factor of 50 when discharging wastewater to marine areas, the diluted median concentration of bisphenol A in discharge representing scattered dwellings exceeds quality standards for bisphenol A in seawater.

When comparing the frequency of detecting nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sediment from streams, lakes and marine areas, they are detected most frequently in marine areas (table 4).

**Table 4.** Detection frequency of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sediments from streams, lakes and marine areas from control and operational monitoring.

	<b>Streams (Operational)</b>	<b>Lakes (Control/ operational)</b>	<b>Marine areas</b>
Nonylphenols	64 %	27 / 43 %	93 %
Nonylphenol-monoethoxylates (NP1EO)	64 %	13/18 %	Measured as the sum: 93 %
Nonylphenol-diethoxylates (NP2EO)	64 %	12/0 %	

In statistical analyses of phenol in sediment from lakes in 2009 and 2011/2013, respectively, lower concentration levels of nonylphenols were found in 2011/2013. To the extent that data has been sufficient for statistical analysis, there is no evidence of significant change in the concentrations of phenols in wastewater or streams.

In a few cases, phenols have been detected in groundwater. Phenol is among the detected substances and it cannot be excluded that it is caused by natural processes in the groundwater under forests. Nonylphenol has been detected in a few intakes in groundwater monitoring, but not in waterworks abstraction well control.

### Halogenated aliphatic hydrocarbons

In the period 2004-2012/2013, halogenated aliphatic hydrocarbons have been included in all parts of monitoring, apart from air monitoring.

Halogenated aliphatic hydrocarbons primarily involve chlorinated compounds. Halogenated aliphatic hydrocarbons are widely used as solvents and for degreasing in industry.

Tetrachloroethylene and chloroform are the two substances in the group of halogenated hydrocarbons that are most frequently discharged with wastewater from wastewater treatment plants, plants representing scattered dwellings and industry.

The content of chloroform in effluents from wastewater treatment plants was significantly higher in the period 2011-2012 than in 2004-2006. Likewise, a significant increase in the chloroform content has been detected in water from streams at one of four stations in streams, but no significant trend was seen in the rest. The detected concentrations in wastewater treatment plant effluent and in water from streams are at the same level.

To the extent that quality standards have been established for the substances detected in wastewater and water from streams, concentrations expected to exceed the quality standards have not been detected. There is no indication that quality standards for hexachlorobutadiene are being exceeded in biota.

Hexachlorobutadiene was not detected in sediment from streams or lakes, while the substance was detected in 10% of the analyzed sediment samples from marine areas.

Halogenated aliphatic hydrocarbons have been detected in low detection frequencies in groundwater. Chloroform is the most frequently detected substance, being detected in 11% of the tested intakes, and is the most fre-

quently detected in groundwater monitoring. In 1% of the tested intakes, the concentration exceeded quality standards for drinking water.

### **Halogenated aromatic hydrocarbons**

In the period 2004-2012/2013, halogenated aromatic hydrocarbons have been included in monitoring of point sources and sediment from streams and lakes. Hexachlorobenzene has been studied in marine areas together with other chlorinated pesticides.

Halogenated aromatic hydrocarbons are or have been used in industry, e.g. in preparation of pesticides or as a pesticide.

Halogenated aromatic hydrocarbons are only rarely detected in wastewater treatment plant effluent. Two of the three substances tested for, 1,4-dichlorobenzene and 2,5-dichloroaniline, were detected in sewage sludge in 50-60% of the tested samples.

Hexachlorobenzene, which is one of the water framework directive's priority substances, has been studied in fish from marine areas. The content was below the quality standard for hexachlorobenzene in biota. Hexachlorobenzene has been detected in sediment from streams, lakes and marine areas with detection frequencies of 30, 22 and 57%, respectively. The content in marine sediment was below OSPAR (the Oslo-Paris convention) EAC-value, i.e. the concentration at which an ecotoxicological effect can be expected.

### **Chlorophenols**

Chlorophenols have been included in monitoring of point sources, streams, lakes and groundwater in the period 2004-2012/2013.

The dominating chlorophenol compound is pentachlorophenol, which has previously been widely used for preserving wood, leather and certain textiles used outdoors. Additionally, chlorophenols are used for manufacturing pesticides or occur as impurities or a degradation product from pesticides.

The studied chlorophenols have been detected in effluent from wastewater treatment plants and in industry and sewage sludge. In effluent from wastewater treatment plants, the detected concentration levels were close to the detection limit, while they were slightly higher in industrial discharge. To the extent that quality standards have been established for chlorophenols, pentachlorophenol and 4-chloro-3-methylphenol in surface water, there is no indication that wastewater discharge has exceeded the quality standards.

Chlorophenols have been detected in a few groundwater intakes. They have not been detected in the studied streams and lakes.

### **PCB**

In the period 2004-2012, PCB has been included in monitoring of sewage sludge and sediment and biota from marine areas.

Previously, PCB has been widely used e.g. in building materials. PCB is no longer used, but continues to appear in the environment, partly due to the continued existence of the buildings in which it was originally used and partly due to the fact that PCB is very slowly degradable.

PCT (perchlorinated terphenyls), which are studied together with PCB, and arochlor, a mixture of PCB congeners, have been detected in all tested samples of sewage sludge (8 samples). There is no evidence for the presence of each specific PCB congener.

PCB is widely found in mussels, fish and sediment from marine areas. One of the PCBs, PCB #118, has been detected at concentrations where, based on OSPAR's assessment criteria, an environmental impact is expected.

To the extent that it is possible to see a statistically significant trend in PCB concentrations in the marine environment, decreasing concentrations are seen.

## **PAH**

In the period 2004-2012/13, polyaromatic hydrocarbons (PAH) have been included in all parts of monitoring except groundwater.

PAH is a group of compounds with three or more benzene rings. PAH is formed by incomplete combustion of organic material and, thus, occurs both naturally and as a result of human activity. In monitoring, overall the following compounds are detected most frequently and/or at the highest concentrations: phenanthrene, pyrene, fluorine Athenians, benzfluoranthene (b+j+k) and indeno(1,2,3)pyrene.

To the extent that PAH has been detected in effluent from wastewater treatment plants, scattered dwellings and industry, levels have been close to the detection limit. Phenanthrene, pyrene and fluoranthenes are the most frequently detected PAHs in wastewater treatment plant effluent and, in total, with benzfluoranthene (b+j+k), they are estimated to be discharged in the largest average annual amounts. These PAHs are also among the PAHs included in the largest amounts in the annual deposition of PAH.

PAH is found more frequently in sewage sludge than in wastewater. Most compounds are found with detection frequencies between 74 and 100 %. The same compounds are found at the highest concentrations in sludge, wastewater and precipitation.

The frequency of PAH detection in wastewater was significantly lower in the period 2011-2013 than in the period 2004-2006.

Likewise, in sediment from the studied streams and lakes, benzfluoranthene (b+j+k), fluoranthenes and pyrene have also been detected at the highest concentration levels, while in sediment from marine areas fluoranthene, pyrene and indeno(1,2,3)pyrene have been detected at the highest concentrations. In mussels, phenanthrene, fluoranthe and pyrene have been detected at the highest concentrations.

To the extent that there is sufficient data for a statistical description of the development in marine areas, decreasing or unchanged PAH concentration levels have been detected in mussels. When comparing concentration levels in the studied lakes in 2009 and 2011/13, lower concentration levels were also found for two thirds of the PAHs in 2011/13. No trend has been seen in streams.



When assessing median values of the measured PAH concentrations in the water phase in streams against the overall environmental standards for PAH, there is no indication that the quality standards have been exceeded.

An analysis of concentration levels in sediment from streams and lakes compared to potential sources in the catchment area shows that the concentration levels are higher in areas where stormwater discharge from separate and combined sewers are potential sources than in areas where agriculture and scattered dwellings are the potential sources. A calculation of the total annual PAH discharge from point sources determined that stormwater discharge was a major source

### **Perfluorinated compounds (PFAS)**

In the period 2008-2012/13, perfluorinated compounds (PFAS) have been included in monitoring of point sources and streams, lakes and marine areas. PFAS have been studied in groundwater in a screening study.

PFAS are a group of compounds of which focus has particularly been on one of the compounds, PFOS (perfluorooctan sulfonate) due to its endocrine disrupting effects and its use and presence in relatively large amounts in the environment.

PFOS and PFOA are the most frequently detected perfluorinated compounds in streams, and along with PFNA they are the most frequently detected in wastewater treatment plant effluent. At the same time, they are the compounds detected at the highest concentrations in both streams and effluents. The highest concentrations were detected in wastewater treatment plant effluent. In sewage sludge, PFDA and PFOSA were detected most frequently, while PFOS was detected in less than 10 % of the tested samples.

In wastewater representing scattered dwellings, PFOA is the most frequently detected perfluorinated compound, while PFOS was not detected.

Based on the detected concentrations of PFOS in wastewater treatment plant effluent and streams, it cannot be excluded that the general environmental standards have been exceeded.

In a screening study (few samples), perfluorinated compounds were not detected in sediment from lakes and marine areas. In fish livers from marine areas, all compounds, apart from PFHxS, were detected. PFOS and FOSA were – measured as a sum – detected in livers at concentrations above the environmental quality standards for PFOS in fish.

In a screening study of perfluorinated compounds focusing on detection in young groundwater, four of the six studied compounds were detected. The compounds were primarily detected near to a fire-fighting training site, but in two cases also outside of this area.

### **Softeners**

In the period 2008-2012/13, softeners have been included in all aspects of monitoring, except in monitoring of air/precipitation.

Monitoring of softeners includes a number of phalates as well as a single adipate. Among the phalates, particularly DEHP has been in focus over the years due to its widespread use and its property as an endocrine disruptor.

The use of DEHP has been regulated and it has been replaced with or supplemented by other softeners.

DEHP is one of the most frequently detected softeners in effluent from wastewater treatment plants, sewage plants representing scattered dwellings and industry. Diisononylphthalate has been detected with the second greatest frequency. At the same time, these two compounds have been detected at the highest concentration levels and, thus, the highest average annual extraction volumes. The same two compounds have been most frequently detected and at the highest concentration levels in sewage sludge. DEHP has also been detected in water samples from streams, although the detection frequency of DEHP in streams is greater in sediment than in the water phase.

DEHP and diisononylphthalate (DNP) are also among the softeners found most frequently in sediment from streams, lakes and marine areas. DEHP and diisononylphthalate have further been detected at higher concentration levels than the other studied softeners in sediment from streams, lakes and marine areas. The concentrations are at the same level in all three areas. Detection frequencies and median values for DEHP and diisononylphthalate in sediment from streams, lakes and marine areas are shown in table 5.

**Table 5.** DEHP and diisononylphthalate in sediment from streams and lakes in control monitoring and marine areas.

	Streams		Lakes		Marine areas	
	% detection	Median	% detection	Median	% detection	Median
DEHP	80 %	422 µg/kg DW	51 %	97 µg/kg DW	96 %	121 µg/kg DW
Diisononylphthalate	50 %	401 µg/kg DW	26 %	103 µg/kg DW	96 %	217 µg/kg DW

When analyzing average concentrations of softeners in sediment from the studied streams, significantly higher levels of DEHP are detected in sediment from streams where stormwater discharge from separate and combined sewage areas are potential sources affecting water quality compared to streams, where agriculture and scattered dwellings are potential sources. A similar significant difference has not been detected in the water phase or for the remaining softeners in sediment. Likewise, corresponding significant differences for DEHP in sediment have not been detected in lakes.

The content of softeners in wastewater treatment plant effluent has not changed from the period 2004-2006 to the period 2011-2013. Likewise, a significant development in the DEHP content in the water phase in streams was not detected. In sediment from lakes, lower contents of diisononylphthalate and DEHP were found in 2011-13 than in 2009. A possible explanation for this may be that most measurements from 2011-13 were below the detection limit.

There is no indication that the quality standards for softeners have been exceeded in wastewater treatment plant effluent or in streams.

In groundwater from groundwater monitoring and waterworks abstraction well control, DEHP is the most frequently detected softener. In a few cases, concentration levels have exceeded the quality standard for drinking water.

## **Organotin compounds**

In the period 2004-2012/13, organotin compounds have been included in monitoring of point sources, streams, lakes and marine areas.

Of the organotin compounds, focus has particularly been on tributyltin (TBT), which has been widely used in antifouling paint for ships, and the presence of TBT in the aquatic environment has been linked to endocrine disrupting effects, e.g. imposex in snails. Similarly, a correlation is seen in decreasing TBT incidence and regulation of the use of TBT in antifouling paints.

Monobutyltin is the most frequently detected organotin compound in wastewater treatment plant effluent, while dibutyltin is the only compound detected in one of seven water samples from streams. In sediment from streams and lakes, monobutyltin, dibutyltin and TBT have been detected – the first two more frequently than TBT in both streams and lakes.

Marine areas have been tested for TBT and triphenyltin, but not for mono – and dibutyltin. TBT concentrations in mussels and sediment have been detected at levels that cannot exclude ecotoxicological effects. During the period, a statistically significant decreasing TBT content has been detected in mussels at half of the studied stations in marine areas. This decrease is linked to the ban on the use of TBT in antifouling paint for ships. Similarly decreasing concentrations have not been detected in sediment from lakes, however, there are far less data for this assessment than there are data for assessing marine areas.

Data do not allow assessing whether discharge of TBT has led to exceeding environmental quality standards, as the quality standard is low compared to the detection limits in some of the studies.

## **Dioxins and furans**

In the period 2004-2012, dioxins and furans have been included in monitoring of sewage sludge and sediment and biota from marine areas.

The primary source of dioxins and furans in the environment is their formation when incinerating chlorinated organic materials. In this way, dispersion in the environment takes place via the air. Dioxin is highly toxic, and as a result of international scandals involving dioxin, successful measures have been taken to reduce dioxin emissions in Danish incineration plants.

Dioxins and furans have been detected in sewage sludge with detection frequencies between 42 and 100 % for the studied compounds.

In sediment and biota from marine areas, dioxins, furans and coplanar PCB compounds were detected in all tested samples. There was no indication that the quality standards established by the EU for the compounds in marine biota were exceeded, with the caveat that the measurements do not include all the compounds that the standard is based on.

## **Brominated flame retardants**

In the period 2004-2012/13, brominated flame retardants were included in monitoring of point sources and sediment from lakes and sediment and biota from marine areas. One of the compounds, hexabromocyclodecan, was studied in a screening study in 2012.

In monitoring, brominated flame retardants are a group of substances that include a number of brominated diphenyl ethers (BDEs) and the substance hexabromocyclododecane (HBCDD). Brominated flame retardants are used in plastics, foam and textiles to prevent fire in e.g. computers and television sets.

The studied BDEs have only been detected in a few of the tested samples from wastewater treatment plant effluent. In sewage sludge, the substances have been detected in 25 – 100 % of the tested samples, i.e. at sewage and wastewater treatment plants, the substances are mainly bound to sludge and only discharged in wastewater to a limited extent.

BDE has been detected in one of the tested sediment samples from fresh water (25 samples), while BDE (measured as the sum of six BDE-congeners) has been detected in approximately 40 % of the marine sediment samples. It cannot be excluded that the higher detection frequency in samples from marine areas is due to the fact that the compounds in the marine samples are determined as a sum.

Brominated diphenylethers have been detected with varying frequency in fish from marine areas – from 0 to 100 %. In all tested samples of fish, the contents exceeded the EU's environmental quality standards for the sum of the six BDE-congeners.

In a screening study, HBCDD was tested in water and biota from lakes and marine areas. HBCDD was detected in all tested samples, except for one biota sample from a marine area. In all cases, the detected concentrations were below the quality standards for HBCDD in water and biota, however, in two of the five water samples from lakes, the contents exceeded the general quality standards for HBCDD.

## Ethers

In the period 2004-2012/13, ethers have been included in monitoring of point sources, streams and groundwater.

Monitoring ethers includes methyl tertiary-butyl ether (MTBE) and triclosan. The two substances have completely different applications, as MTBE is used as a gasoline additive and triclosan is used as an anti-bacterial agent, e.g. in toothpaste. MTBE originally came into focus when it was detected in connection with gasoline contamination in groundwater.

MTBE has been detected in groundwater both in groundwater monitoring and in waterworks abstraction well control. The substance has been detected relatively frequently in abstraction well control (32 %) compared to wells in groundwater monitoring (2.1 %).

In wastewater treatment plant effluent, MTBE has been detected in concentrations close to the detection limit in 16 % of the tested samples. MTBE has not been detected in sewer sludge or in water samples from streams.

Triclosan has been detected in wastewater treatment plant effluent and in discharge representing scattered dwellings at detection frequencies of 8 and 23 %, respectively. Triclosan has not been detected in water samples from streams.

## **Phosphotriesters (P-triesters)**

In the period 2004-2013, P-triesters have been included in monitoring of point sources.

P-triesters are a group of compounds that are used as surfactants, softeners and flame retardants and cushioning material.

In monitoring, P-triesters have been detected in effluent and sludge from sewage treatment plants, wastewater treatment plants representing scattered dwellings and industry. All the investigated P-triesters have been detected in wastewater and sludge, trichloropropylphosphate (TCPP) has been detected most frequently and at the highest concentration levels in both wastewater and sludge.

There is no indication that the studied substances have given rise to concentrations exceeding the established environmental quality standards for P-triesters in surface water.

## **Detergents**

Among detergents, anionic and cationic detergents have been included in monitoring in the period 2004-2012/13. Monitoring anionic detergents includes point sources, groundwater and streams, while cationic detergents only involve wastewater.

Anionic and cationic detergents are both groups of substances that contain a water-soluble moiety that is either negatively charged (anionic) or positively charged (cationic). Anionic and cationic detergents are used primarily in washing and cleaning agents.

Anionic detergents expressed as alkyl benzene sulfonate (LAS) have been detected more frequently in wastewater representing scattered dwellings than in effluent from other wastewater treatment plants. LAS has been detected with high frequency (92 %) in sewage sludge. The total average annual discharge of LAS from stormwater discharge from sewerage systems is at par with wastewater treatment plant effluent, while discharge from scattered dwellings amounts to about one fourth of effluent from wastewater treatment plants.

There is no indication that discharge of LAS in wastewater has given rise to concentrations that exceed the environmental quality standards for LAS in surface water. Likewise, to the extent that LAS has been detected in streams, there is no indication that the contents have exceeded the environmental quality standards in the studied streams.

In statistical analysis of LAS contents in wastewater treatment plant effluent, no trend has been seen. In streams, significantly decreasing concentrations of LAS have been detected in two of eight streams.

In groundwater, unspecified anionic detergents are found more frequently than LAS. Anionic detergents are detected more frequently in groundwater in waterworks abstraction well control than in groundwater monitoring.

## **Chloroalkanes**

Chloroalkanes were studied in sediment from streams and marine areas in a screening study in 2010.

Chloroalkanes have been widely used as softeners and flame retardants in the plastics and paint industry and as additives in metal working fluids and lubricants in the metal processing and the shipping industries.

Short chain chloroalkanes (SCCP) were not detected in any of the tested samples, while medium-chain chloroalkanes (MCCP) were detected in two of 10 marine sediment samples, but not in any samples from lake sediment. The detected concentrations were at a level where they were not expected to impact the environment.

## **Pharmaceuticals**

In the period 2011-13, pharmaceuticals have been included in monitoring of point sources.

Medicinal products are a group of substances with a common application and may, thus, be the source of their presence in the environment, but they belong to different chemical classes.

All the analyzed pharmaceuticals have been detected in wastewater treatment plant effluent and discharge from scattered dwellings. Furosemide, sulfamethoxazole and ibuprofen as well as 2-hydroxy-ibuprofen, a degradation product of ibuprofen, are the most frequently detected medicinal products in wastewater.

In fish farms, veterinary pharmaceuticals have been detected in inlets and outlets from fish farms and in upstream fish farms in streams where there are no treatment plants or other fish farms upstream. Based on this, it can be concluded that there are other sources than fish farms and wastewater treatment plants for concentrations in streams. Other possible sources may be agriculture and scattered dwellings.

There is no indication that discharge of human pharmaceuticals from wastewater treatment plants have given rise to concentrations in surface water that exceed the environmental quality standard for trimethoprim. For veterinary pharmaceuticals, it is indicated that discharge of sulfadiazine from fish farms has given rise to exceeding the short term quality standard for sulfadiazine. Apart from this, there is no indication that discharge of pharmaceuticals from fish farms has given rise to concentrations exceeding the environmental quality standards.

## **Estrogens**

Estrogens have been included in monitoring of wastewater and streams in the period 2010-2013.

Estrogens are female sex hormones, of which estrone and 17  $\beta$ -estradiol are natural hormones, while the synthetic hormone ethinyl estradiol is included in birth control pills. Discharge of female sex hormones in wastewater is suspected of affecting fish and other animals in streams.

The examined estrogens have been detected in both wastewater treatment plant effluent and in the water phase of streams. Estrogen, the natural estrogen, is among the estrogens found with greatest frequency and at the highest concentration levels in both wastewater treatment plant effluent and discharge representing scattered dwellings.

Based on the available studies, there is no indication that the environmental quality standards for estrogen have been exceeded, with the exception of a few cases in which the short-term quality standard for the natural estrogen, 17  $\beta$ -estradiol, was exceeded as a result of discharge from sewage plants representing scattered dwellings.

A significant difference in the average concentration of 17  $\beta$ -estradiol has not been detected in streams where the potential sources in the catchment areas are agriculture, scattered dwellings and stormwater discharge.

## Forkortelser

BAC: Background Assessment Concentration (Baggrundskoncentrationsniveau fastsat af OSPAR)

DG: Detektionsgrænse

DVKK: Drikkevandskvalitetskrav

EAC: Environmental Assessment Criteria (Økologiske vurderingskriterier fastsat af OSPAR)

EQS: Miljøkvalitetskrav (Environmental Quality Standards)

GRUMO: Grundvandsovervågningsområder

HELCOM: Baltic Marine Environment Protection Commission. Dækker Østersø-området

m.u.t.: meter under terræn

OSPAR: Oslo-Paris konventionen. Dækker Nordsø-området

PAH: Polyaromatiske hydrocarboner

PCB: Polychlorerede biphenyler

PFAS: Perfluorerede forbindelser

POP: Persistente organiske miljøgifte (Persistent Organic Pollutants)

RBU: Regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder

TEQ: Toksicitetsækvivalenter

TS: tørstof



# 1 Indledning og formål

Denne rapport sammenfatter resultaterne af den danske overvågning af miljøfremmede stoffer og metaller i vandmiljøet siden 2004 og frem til 2012/13 i Det Nationale Program for Overvågning af Vandmiljø og Natur, også kaldet NOVANA. Formålet med rapporten er at give et overblik over hvilke stoffer, der har været med i overvågningen, hvor de har været overvåget samt resultatet af denne overvågning.

”Miljøfremmede stoffer og metaller” omfatter organiske miljøfremmede stoffer og metaller, herunder letmetaller, der indgår i overvågningen af grundvand og betegnes sporstoffer. De organiske stoffer er primært menneskeskabte stoffer, men der er også naturligt forekommende stoffer iblandt, eksempelvis PAH. Blandt metallerne er der primært fokus på tungmetaller, der kan være skadelige for natur, miljø og menneskers sundhed.

Perioden 2004 til 2012 omfatter programperioden 2004-2010 og de første år af programperioden 2011-2015, dvs. 2011-2012. For vandløb, søer og spildevand på renseanlæg samt spildevand fra dambrug og visse andre opgørelser på punktkildeområdet er der desuden medtaget data fra 2013. I 2007 blev der foretaget en midtvejsjustering af programmet, der blev vedtaget i 2004, med henblik på at det justerede program skulle gælde for 2007-2009 (Bijl et al. 2007). Programmet blev udvidet til også at dække 2010. NOVANA blev desuden i 2007-2009 suppleret med et DEVANO program, som omfattede den del af vandrammedirektivets operationelle overvågning, som ikke var dækket af NOVANA (Bijl et al. 2009). Ved revision af programmet i 2011 blev NOVANA tilrettelagt med såvel kontrol- som operationel overvågning i samtlige af programmets delprogrammer.

NOVANA afløste i 2003 Det Nationale Program for Overvågning af Vandmiljøet 1998-2003, også kaldet NOVA-2003. Resultaterne af overvågningen af miljøfremmede stoffer og metaller i NOVA-2003 er sammenfattet i en selvstændig rapport (Boutrup (red.) 2006). I det omfang resultaterne indgår i tidsserie eller i øvrigt perspektiverer resultaterne fra NOVANA, er de inddraget i nærværende rapport.

Data fra den del af luftovervågningen, som foretages af hensyn til menneskers sundhed, er ikke medtaget i rapporten.

Rapporten er udarbejdet af DCE- Nationalt Center for Miljø og Energi, Aarhus Universitet (DCE) i samarbejde med Naturstyrelsen og Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelser (GEUS).

## 2 Direktiver, konventioner og national lovgivning

Overvågningen af såvel miljøfremmede stoffer og metaller som andre dele af overvågningen er tilrettelagt med det formål målrettet at tilvejebringe det nødvendige dokumentations- og vidensgrundlag til at understøtte følgende overvågningsforpligtelser og -behov (Naturstyrelsen 2011):

- Danmarks forpligtelser i henhold til EU-lovgivningen og national lovgivning om overvågning af natur, vandmiljø og luftkvalitet.
- Effekten og målopfyldelse af nationale handleplaner for vandmiljø og natur, herunder vand- og Natura 2000-planer efter Miljømålsloven, tiltag på landbrugsområdet samt det landsdækkende luftkvalitetsmåleprogram.
- Overvågning i henhold til internationale konventioner om natur og miljø.

Den væsentligste EU-lovgivning i forhold til overvågningen er vandrammedirektivet (EU 2000), som er implementeret i den danske lovgivning i miljømålsloven og Lov om vandplanlægning (Miljøministeriet 2011; Miljøministeriet 2013). Direktiv om prioriterede stoffer indeholder en liste over prioriterede stoffer opdelt som henholdsvis prioriterede og prioriterede farlige stoffer (EU 2013). Direktivet om prioriterede stoffer vedrører stofferne på vandrammedirektivets bilag X. Medlemslandene skal ifølge direktivet træffe foranstaltninger, der tager sigte mod en progressiv reduktion af udledninger, emissioner og tab af prioriterede stoffer, og for de prioriterede farlige stoffer på sigt til ophør eller standsning af udledninger, emissioner og tab. Stofferne på listen over prioriterede stoffer skal indgå i overvågningen af den fysisk-kemiske tilstand af overfladevand. Grundvand er omfattet af vandrammedirektivet og desuden af grundvandsdirektivet (EU 2006).

De internationale konventioner, der skal understøttes af overvågningen af miljøfremmede stoffer og tungmetaller i NOVANA, er:

- Oslo-Paris-konventionen (OSPAR), som omfatter Nordsø-området
- Helsingfors Kommissionen (HELCOM), som omfatter det baltiske område
- Stockholm konventionen om persistente organiske miljøgifte (POPs).

OSPARs liste over "chemicals for priority action" omfatter stoffer/stofgrupper, for hvilke der er udarbejdet baggrundsdokumenter, som beskriver status for stofferne, og hvad der bør gøres for at opnå målet om udfasning af stofferne (OSPAR 2011).

Baltic Sea Action Plan omfatter et mål om "Baltic Sea with life undisturbed by hazardous substances" (HELCOM, 2007). I den forbindelse har HELCOM en liste med 11 prioriterede stoffer/stofgrupper, som giver anledning til særlig opmærksomhed i forhold til dette mål.

Stockholmkonventionen omfatter 25 stoffer/stofgrupper, for hvilke produktion og brug skal udfases eller underkastes restriktioner, eller hvor utilsigtet udslip skal reduceres (Stockholm Convention).

**Tabel 2.1.** Oversigt over stoffer på vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer (VRD) samt stoffer omfattet af HELCOM-, OSPAR- og Stockholm-konventionerne og grundvandsdirektivet, samt om stofferne har været målt i overvågningen i 2004-2012.

Stof	Stofgruppe	Målt 2004- 2012	VRD- prioriterede stoffer	HELCOM- prioriterede stoffer	OSPAR	Stokholm- konvention	Grund- vands- direktiv
Arsen	Metal	x					x
Cadmium	Metal	x	X	X	x		x
Bly	Metal	x	X		X		x
Kviksølv	Metal	x	X	X	x		x
Nikkel	Metal	x	X				
Pesticider og nedbrydningsprod.	Pesticid	x					x
Aclonifen	Pesticid		X				
Alachlor	Pesticid		X				
Aldrin	Pesticid					x	
Atrazin	Pesticid	x	X				
Bifenox	Pesticid	x	X				
Chlordecon	Pesticid					x	
Chlorfenvinphos	Pesticid	x	X				
Chlorpyrifos	Pesticid	x	X				
Cybutryn	Pesticid	x	X				
Cypermethrin	Pesticid	x	X				
DDT	Pesticid	x				x	
Dichlorvos	Pesticid		X				
Dicofol	Pesticid		X		x		
Dieldrin	Pesticid					x	
Diuron	Pesticid	x	X				
Endosulfan	Pesticid		X	X	x	x	
Endrin	Pesticid					x	
Heptachlor og -epoxid	Pesticid	x	X			x	
Isoproturon	Pesticid	x	X				
Lindan	Pesticid					x	
Methoxychlor	Pesticid				x		
Mirex	Pesticid					x	
Quinoxifen	Pesticid		X				
Simazin	Pesticid	x	X				
Terbutryn	Pesticid	x	X				
Toxaphen	Pesticid					x	
Trifluralin	Pesticid	x	X		x		
Benzen	Arom.kulbr.	x	X				
Nonylphenoler	Phenol	x	X	X	x		
Octylphenoler	Phenol	x	X	X	x		
Pentachlorphenol	Chlorphenol	x	X		x		
1,2-dichlorethan	Hal.alif.kulbr.	x	X				
Dichlormethan	Hal.alif.kulbr.	x	X				
Hexachlorbutadien	Hal.alif.kulbr.	x	X				
Hexachlorcyclohexan	Hal.alif.kulbr.	x	X		x		
Trichlormethan	Hal.alif.kulbr.	x	X				
Trichlorethylen	Hal.alif.kulbr.	x					x
Tetrachlorethylen	Hal.alif.kulbr.	x					x

Hexachlorbenzen	Hal.arom.kulbr.	x	X			x
Pentachlorbenzen	Hal.arom.kulbr.	x	X			x
Trichlorbenzener	Hal.arom.kulbr.		X		x	
Anthracen	PAH	x	X			
Fluoranthren	PAH	x	X			
Naphthalen	PAH	x	X			
PAH	PAH	x	X		x	
Bromerede diphenylethere	Flammehæm.	x	X	X	x	x
Hexabromcyclododecaner (HBCDD)	Flammehæm.	x	X	X		x
Kortkædede chloralkaner		x	X	X	x	
Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	Blødgører	x	X		x	
Dibetylphthalat (DBP)	Blødgører	x			x	
Organotinforbindelser	Organotin				x	
Tribetylforbindelser	Organotin	x	X	X		
Triphenyltinforbindelser	Organotin	x		X		
Perfluorooctansulfonsyre (PFOS)	Perfluor.forb.	x	X	X	x	
Perfluoractansyre (PFOA)	Perfluor.forb.	x		X		
Dioxiner		x	X	X	x	x
Furaner		x			x	x
PCB		x			x	x
Vinyl neodecanoat					x	
4-dimethylmethylamono)- diphenylamin (6PPD)					x	
Musk xylen					x	

Tabel 2.1 indeholder en oversigt over, hvilke direktiver og konventioner stofferne er omfattet af. Ikke alle stoffer, der er omfattet af de oplyste direktiver eller konventioner i tabel 2.1, er målt i perioden 2004-2012. De fleste af disse stoffer er målt ved overvågningen før 2004, og på baggrund af resultaterne er det ikke fundet relevant fortsat at måle disse stoffer (Boutrup et al. 2006) eller de er undersøgt ved screeningsundersøgelser.

I beskrivelsen af de enkelte stofgrupper i det følgende indgår der et afsnit om stofgruppens overvågningsmæssige status i forhold til direktiver og konventioner. Anvendelsen af mange af stofferne er reguleret via national lovgivning, konventioner eller frivillige aftaler. Denne regulering er ikke medtaget i rapporten, med mindre der er en direkte sammenhæng mellem reguleringen og resultatet af overvågningen.

### 3 NOVANA-overvågning af miljøfremmede stoffer og metaller

Overvågningen af miljøfremmede stoffer og metaller omfatter i perioden 2004-2012 ifølge programbeskrivelserne følgende matricer:

- Luft – nedbør og partikler
- Spildevand – tilløb og afløb samt slam fra renseanlæg, til- og afløb fra dambrug samt afløb fra industri og regnbetingede udledninger
- Grundvand – grundvandsovervågningen suppleret med data fra vandværkernes boringskontrol
- Vandløb – sediment, vand og fisk
- Søer – sediment, vand og fisk
- Marine områder – sediment, muslinger og fisk samt effektmålinger

Der er i løbet af programperioden sket tilpasninger af programmet med hensyn til hvilke stoffer, der er målt, og i hvilke matricer. Tabel 3.1 viser indenfor hvilke stofgrupper, der er målt stoffer i de enkelte matricer. Der er i tabellen ikke skelnet mellem målinger i forbindelse med kontrolovervågning eller operationel overvågning. Målingerne i udledninger fra industri er tilpasset de enkelte brancher, således at der måles for de stoffer, der forventes at forekomme i spildevandet ud fra den pågældende produktion.

Målinger på nedbør og partikler i luften i det såkaldte baggrundsovervågningsprogram foretages med henblik på at beskrive påvirkningen fra luften på vandmiljø og natur. Derudover er der en del af luftprogrammet, hvor overvågningen sker i byområder og har relation til human sundhed, det såkaldte LMP-program (Naturstyrelsen 2011d). Resultaterne fra LMP-overvågningen er ikke medtaget i nærværende rapport.

Data fra tilløb til renseanlæg effektmålinger i marine områder er ikke medtaget i rapporten.

I det følgende er programmet for overvågning af miljøfremmede stoffer og metaller beskrevet for henholdsvis perioden 2004-2010 og 2011-2015.

**Tabel 3.1.** Stofgrupper i overvågningen i perioden 2004-2012, og beskrevet i nærværende rapport.

	Punktkilder			Luft			Grund- vand	Vandløb		Søer		Marine områder		
	Spilde- vand	Slam	RBU	Dam- brug	Ned- bør	Partik- ler		Sedi- ment	Vand	Biota	Sedi- ment	Vand	Biota	Sedi- ment
Metaller og uor- ganiske sporstof- fer	X	X	X	X(Cu)	X	X	X	X	X	X	X		X	X
Pesticider			X		X		X	X	X		X	X		X
Aromatiske kul- brinter	X	X	X		X		X	X	X		X		X	X
Phenoler	X	X	X				X	X	X		X			X
Halogenerede ali- fatiske kulbrinter	X	X					X	X	X		X			
Halogenerede aromatiske kul- brinter	X	X	X					X	X		X			X
Klorfenoler	X	X	X				X	X	X		X			
Polychlorede phenyler (PCB)		X											X	X
Polyaromatiske kulbrinter (PAH)	X	X	X		X			X	X		X			X
Perfluorerede forbindelser (PFAS)	X	X							X		X			X
Blødgørere	X	X	X				X	X	X		X			X
Organotin- forbindelser	X	X	X					X	X		X			X
Dioxiner og fura- ner		X												X
Bromerede flam- mehæmmere	X	X	X								X			X
Ethere	X	X	X				X		X					
Phosphor- triestere	X	X	X											
Detergenter	X	X	X				X		X					
Østrogener	X								X					
Kloralkaner											X			X
Lægemidler, veterinære og humane	X			X										
Dambrugs- hjelpestoffer				X										

### 3.1 NOVANA 2004-2010

I perioden 2004-2010 indgik overvågning af miljøfremmede stoffer og metaller i NOVANA ved et udvalg af stationer i de enkelte delprogrammer (Svendsen et al. 2005). Stationerne blev udvalgt således, at de samlet set gav et så repræsentativt billede af tilstanden og udviklingen af stoffernes forekomst som muligt indenfor de givne rammer. For at imødekomme vandrammedirektivets krav om operationel overvågning i vandområder, som er i risiko for manglende målopfyldelse i 2015, blev NOVANA i 2007-2009 suppleret med DEVANO-programmet. Grundvand blev i DEVANO undersøgt for pesticider, mens de øvrige dele af DEVANO ikke omfattede miljøfremmede stoffer eller metaller.

### 3.1.1 Luft

Luftens indhold af miljøfremmede stoffer blev undersøgt ved årlige målinger på nedbør ved to stationer og metaller ved målinger på nedbør opsamlet ved ni stationer og partikler opsamlet ved seks stationer (figur 3.1). Målingerne er gennemført på nedbørsprøver opsamlet på månedsbasis og partikler opsamlet på ugebasis. Der er i løbet af perioden foretaget ændringer i hvilke stationer, der er målt våddeposition ved. Det fremgår af tabelteksterne hvilke stationer, der er målt ved.

**Figur 3.1.** Stationer til måling af luftkoncentration og våddeposition af metaller. Ved målestationerne Sepstrup Sande, Anholt og Risø er der desuden målt organiske miljøfremmede stoffer i våddeposition.

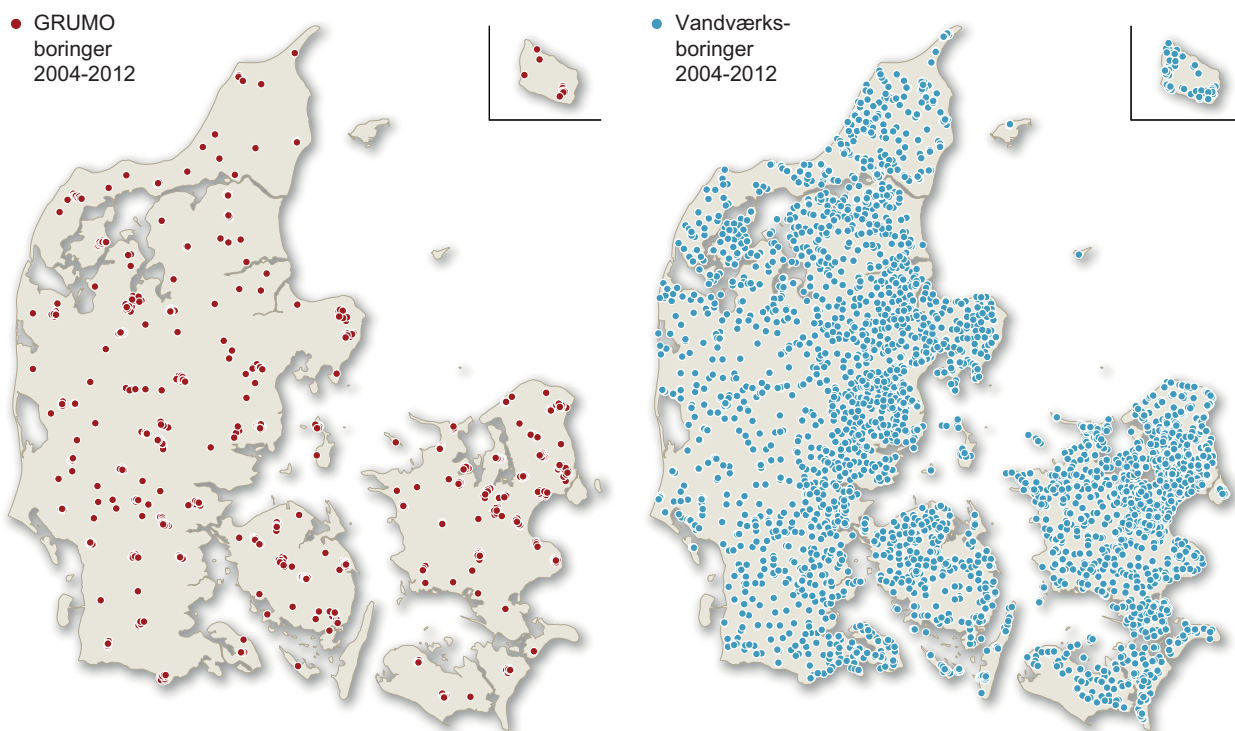


### 3.1.2 Punktkilder

Spildevandets indehold af miljøfremmede stoffer og metaller blev overvåget ved undersøgelse af tilløb og afløb samt slam fra 36 renseanlæg, 16 særskilte industrielle udledninger samt udløb fra befæstede arealer (separatkloakeret) og overløb fra fælleskloakerede områder. Renseanlæg og industrielle udledninger indgik i en turnus med målinger hvert tredje år.

### 3.1.3 Grundvand

Grundvandets indhold af miljøfremmede stoffer er undersøgt i primært det yngste grundvand i ca. 800 boringer. Der er analyseret for pesticider hvert år, mens de øvrige miljøfremmede stoffer er undersøgt en eller to gange i perioden. Overvågningen af grundvand omfattede også en række sporstoffer, som har betydning for vandets anvendelse til drikkevand. Metaller og sporstoffer er undersøgt hvert andet år i såvel det yngste som gammelt grundvand i ca. 1000 boringer. Resultaterne fra vandværkernes boringskontrol, som omfattede pesticider samt metaller og sporstoffer, har desuden været inddraget i overvågningen. Boringer med analyse ved henholdsvis grundvandsovervågningen og vandværkernes boringskontrol er vist i figur 3.2.



**Figur 3.2.** Boringer med analyse af metaller og sporstoffer i grundvandsovervågningen og ved vandværkernes boringskontrol. Antallet af indtag med analyse af de enkelte metaller og sporstoffer fremgår af tabel 6.11 og 6.12.

#### 3.1.4 Vandløb

Overvågningen af miljøfremmede stoffer og metaller i vandløb omfattede vandprøver fra store vandløb med 12 målinger pr. år. I perioden 2004-2006 blev der målt i fem store vandløb og perioden 2005-2010 tre store vandløb. Desuden blev sediment fra 21 mindre vandløb undersøgt i 2009.

#### 3.1.5 Søer

Overvågningen af miljøfremmede stoffer og metaller i søer omfattede målinger i sediment fra 25 søer i 2009. Fokus var lagt på sedimentmålinger, da der ved tidligere målinger i vandfasen fra søer blev fundet koncentrationer under eller meget tæt på detektionsgrænsen.

#### 3.1.6 Marine områder

I marine områder blev miljøfremmede stoffer og metaller overvåget ved målinger på sediment fra ca. 50 stationer en gang i programperioden, og målinger på muslinger fra ca. 50 stationer hvert år, hvert andet eller hvert tredje år i perioden. Desuden blev der foretaget målinger på fisk fra fire stationer hvert år. De marine stationer omfatter stationer i såvel åbent hav som kystvande. Målingerne blev, som en del af NOVANA, suppleret med målinger af stoffernes effekt på muslinger, snegle og fisk indsamlet i marine områder.

### 3.2 NOVANA 2011-2015

I forbindelse med revisionen af overvågningsprogrammet blev der udarbejdet en overordnet tværgående strategi for overvågning af miljøfremmede stoffer og metaller (Boutrup et al. 2009). Overvågningen i NOVANA 2011-2015 er tilrettelagt med udgangspunkt i denne strategi.



Formålet med udarbejdelsen af strategien var at have en samlet strategi for overvågning af miljøfremmede stoffer og metaller for alle medier og matricer i overvågningen. Strategien omhandler bl.a. valg af matricer, fastsættelse af overvågningsfrekvens, udvælgelse af stationer, udvælgelse af stoffer, overvågning i kampagner samt krav til analyse. Endelig lægger strategien op til, at programmet for overvågning af miljøfremmede stoffer og tungmetaller skal være dynamisk, idet der skal tages stoffer ind eller ud af programmet ud fra dokumenteret relevans, og frekvensen skal justeres, når det vurderes relevant.

I strategien skelnes der mellem kontrolovervågning og operationel overvågning. Den operationelle overvågning er foreslået gennemført i kampagner med undersøgelse i vandområder med samme potentielle kilde til manglende målopfyldelse indenfor samme kampagne. Den operationelle overvågning i vandløb og søer har i 2011-2013 været tilrettelagt som kampagner i vandområder, hvor henholdsvis "landbrug og spredt bebyggelse" og "regnbetingede udledninger fra befæstede områder og overløb fra fælleskloak" er de potentielle kilder. De stoffer, der indgår i den operationelle overvågning er udvalgt med udgangspunkt i, at de kan være indikatorer for påvirkning fra de potentielle kilder.

Nærværende rapport omfatter data til og med 2012, samt fra 2013 for vandløb, søer og spildevand på renseanlæg samt spildevand fra dambrug og visse andre opgørelser på punktkildeområdet. Det er således ikke hele programperioden 2011-2015, der er omfattet af rapporten. Det betyder, at for de dele af programmet, hvor der hvert år undersøges en delmængde af de stationer, der samlet set er udpeget til undersøgelse indenfor programperioden, vil der være tale om en foreløbig status, indtil der foreligger data for hele programperioden.

### **3.2.1 Luft**

Luftens indhold af miljøfremmede stoffer overvåges i NOVANA 2011-2015 med målinger på nedbør opsamlet ved to stationer. Tungmetaller overvåges ved målinger på nedbør opsamlet ved seks stationer og partikler opsamlet ved fire stationer. Målingerne gennemføres hvert år i programperioden på nedbørsprøver opsamlet på månedsbasis og partikler opsamlet på døgnbasis.

### **3.2.2 Punktkilder**

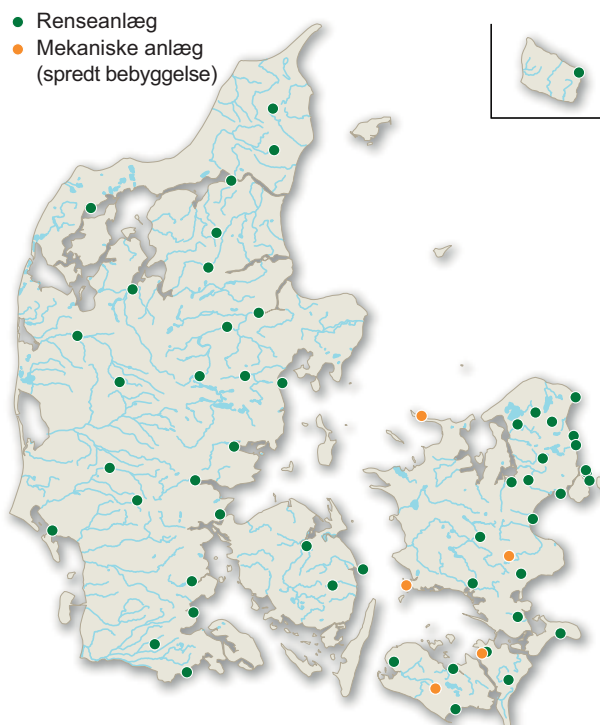
Overvågningen af miljøfremmede stoffer og tungmetaller i punktkilder er tilrettelagt ud fra en strategi om at tilvejebringe enhedstal for udledningerne baseret på den enkelte kilde og på den enkelte stoftype (Naturstyrelsen 2011a). Som en del af denne strategi er der udarbejdet nøgletal for udledning af miljøfarlige stoffer i spildevand fra renseanlæg (Naturstyrelsen 2014a). Nøgletallene er uddybet i afsnit 5.

Indholdet af miljøfremmede stoffer og metaller måles i NOVANA 2011-2015 i to årlige prøver fra tilledning og udledning fra syv større avancerede renseanlæg og en årlig prøve fra tilledningen og udledningen fra 15 små simple renseanlæg. Desuden måles indholdet i udledningen fra ca. 10 renseanlæg, som på baggrund af hidtidig erfaring vurderes at kunne være medvirkende til, at et vandområde kan være i risiko for ikke at opfylde miljømålet. De avancerede renseanlæg er udvalgt således, at de er geografisk og belastningsmæssigt repræsentative for landets større avancerede renseanlæg. De udvalgte renseanlæg repræsenterer samlet set ca. 30 % af den samlede spildevandsmængde, der bliver tilledt til renseanlæg. Blandt de små simple renseanlæg er der ud-

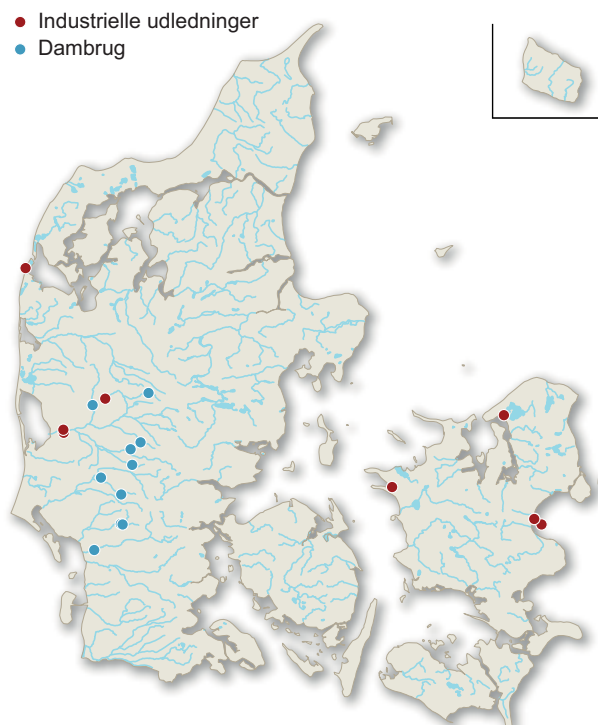
valgt fem anlæg med mekanisk rensning, som primært er belastet med spildevand fra husstande. Udledningen fra disse anlæg anses for at være repræsentativ for udledningen fra spredt bebyggelse. Blandt de små simple anlæg er der udvalgt fem mekaniske anlæg, hvorfra udledningen vurderes at være repræsentativ for udledningen fra spredt bebyggelse. De mekaniske anlæg findes hovedsagelig på det sydlige Sjælland (figur 3.3).

En række industrier har særskilt udledning af spildevand. Hertil henregnes industrier, som har en udledning over 30 PE/år. De industrielle udledninger indgår i overvågningen af miljøfremmede stoffer. Der er målt ved ni virksomheder fordelt på otte brancher. Data fra virksomhedernes egenkontrol indgår ikke. Udledningen fra de enkelte virksomheder har formodentlig direkte sammenhæng med den enkelte virksomheds produkt, der er ikke foretaget en vurdering af, om de enkelte virksomheder er repræsentative for deres branche. Følgende brancher er repræsenteret i overvågningen (antal virksomheder i parentes):

- Færdigbehandling af tekstiler (2)
- Genbrug af metalaffaldsprodukter (1)
- Fremstilling af farvestof (1)
- Fremstilling af dele af træ til bygninger (1)
- Fremstilling af næringsmidler (1)
- Fremstilling af raffinerede olier (1)
- Fremstilling af papir og pap (1)
- Fremstilling af pesticider og andre agroprodukter (1).



**Figur 3.3.** Renseanlæg og mekaniske anlæg, hvor udledningen anses for at være repræsentativ for udledningen fra spredt bebyggelse med analyse af miljøfremmede stoffer og metaller i udledningen.



**Figur 3.4.** Industrier og dambrug med analyse af miljøfremmede stoffer og metaller i udledningen.

Desuden blev udledning fra dambrug i 2011 inddraget i overvågningen med måling af miljøfremmede stoffer med tre årlige prøver fra indløb og udløb til tre dambrug, en traditionel og to avancerede dambrug med recirkulering. Omkring 50 % af den samlede produktion af fisk fra ferskvandsdambrug leveres af avancerede dambrug med recirkulering. Den øvrige andel af produktionen leveres af de traditionelle dambrug. Derudover måles der i forbindelse med operationel overvågning en årlig prøve fra udløb fra 10 dambrug, i perioden 2011-2015. Dambrugene ligger alle i Jylland (figur 3.4). Saltvandsbaserede fiskeopdræt indgår ikke i overvågning af miljøfremmede stoffer.

Fra to regnbetingede udløb måles miljøfremmede stoffer i fire årlige prøver fra tilledning og udledning samt i seks årlige prøver fra overløb fra regnbetinget udledning. Dette er uddybet i bilag 7.

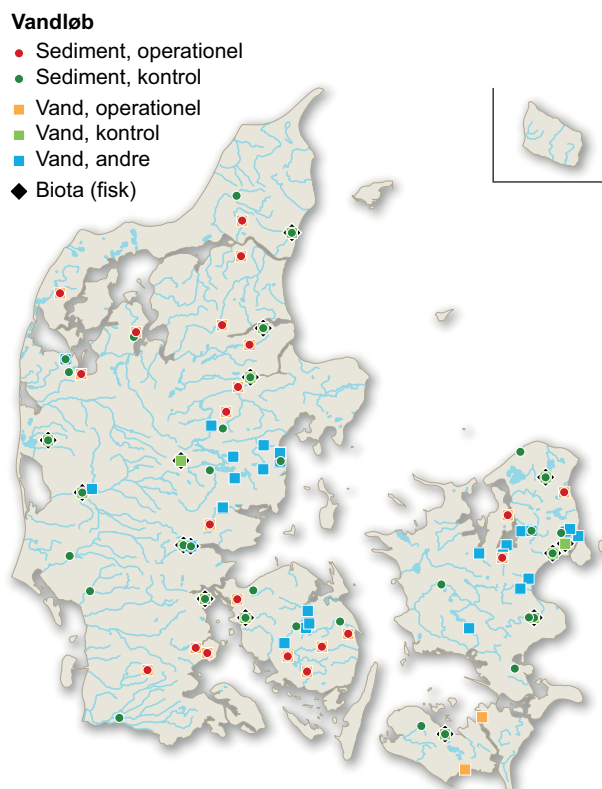
Overvågningen er samlet set tilrettelagt med henblik på, at der kan udarbejdes en landsdækkende belastningsopgørelse, som bl.a. efterspørges af HELCOM.

### **3.2.3 Grundvand**

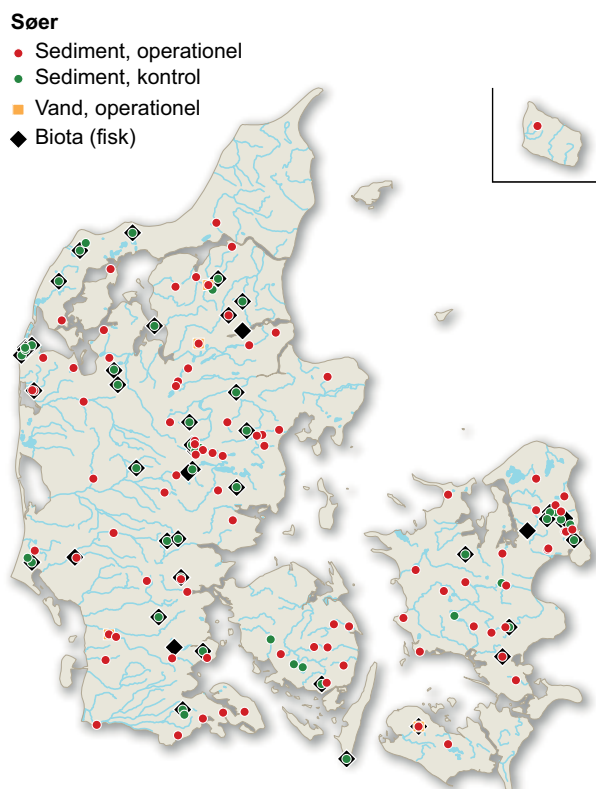
Ved overvågning af grundvandets indhold af miljøfremmede stoffer i NOVANA 2011-2015 undersøges hvert år prøver fra borer i grundvandsforekomster med fund af pesticider ved tidligere undersøgelser, mens grundvandsforekomster, hvor der ved tidligere undersøgelser ikke blev fundet pesticider, undersøges sjældnere. Der undersøges for andre organiske miljøfremmede stoffer en gang i programperioden. Metaller og andre uorganiske sporstoffer indgår i overvågningen for blandt andet at bestemme baggrundsværdierne for stoffer, der kan udgøre en risiko for drikkevandskvaliteten. Samlet set er der i 2011 og 2012 analyseret ca. 650 prøver pr. år for indhold af pesticider, mens der er analyseret henholdsvis 590 og 290 prøver for metaller og andre sporstoffer.

### **3.2.4 Vandløb**

Kontrolovervågningen af miljøfremmede stoffer og metaller i NOVANA 2011-2015 omfatter 25 vandløbsstationer med undersøgelse ved hver station i et år i programperioden (figur 3.5). De årlige undersøgelser omfatter 12 vandprøver pr. vandløbsstation fordelt over året samt en sedimentprøve og en biotaprøve. Desuden undersøges i den operationelle overvågning en række vandløb, hvor der er risiko for manglende målopfyldelse. Disse vandløb undersøges i kampagner koordineret med kampagner i søer, hvor der er risiko for manglende målopfyldelse. Der er gennemført kampagner i vandområder, hvor påvirkning fra landbrug og spredt bebyggelse er potentielle årsager til manglende målopfyldelse, og i vandområder, hvor regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder er potentiel årsag til manglende målopfyldelse.



**Figur 3.5.** Stationer i vandløb til måling af metaller og miljøfremmede stoffer i vand, sediment og biota ved kontrol- og operationel overvågning i NOVANA 2011-2015.



**Figur 3.6.** Stationer i søer til måling af metaller og miljøfremmede stoffer i vand, sediment og biota ved kontrol- og operationel overvågning i NOVANA 2011-2015.

### 3.2.5 Søer

Kontrolovervågningen af miljøfremmede stoffer og metaller i søer omfatter i NOVANA 2011-2015 målinger i sediment fra 100 søer med en prøve fra hver sø i løbet af programperioden (figur 3.6). Den operationelle overvågning gennemføres i fire år som kampagner i samlet set ca. 110 søer, hvor påvirkning fra landbrug og spredt bebyggelse er potentielle årsager til manglende målopfyldelse, og kampagne i et år i ca. 50 søer, hvor regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder er potentiel årsag til manglende målopfyldelse.

### 3.2.6 Marine områder

I marine område overvåges miljøfremmede stoffer og metaller i NOVANA 2011-2015 ved målinger i sediment fra ca. 100 stationer en gang i programperioden, og målinger på muslinger (blåmusling og sandmusling) fra ca. 60 stationer hvert år, hvert andet eller hvert tredje år i perioden. Desuden foretages der målinger på fisk (skrubbe og ålekvabbe) fra fem stationer hvert år. De marine stationer omfatter stationer i såvel åbent hav som kystvande. Målingerne suppleres med målinger af stoffernes effekt på muslinger, snegle og fisk indsamlet i marine områder.

**Figur 3.7.** Stationer i marine områder med måling af metaller og miljøfremmede stoffer sediment og biota i NOVANA 2011-2015.



## 4 Kvalitetssikring

Data er ved overvågningen indsamlet under hensyntagen til, at de skal have en kvalitet, så de kan danne grundlag for forvaltningsmæssige beslutninger, og således at internationale og nationale kvalitetskrav imødekommes (Naturstyrelsen, 2011a). Kvaliteten af data fra overvågning af miljøfremmede stoffer sikres ved:

- Tekniske anvisninger, som beskriver, hvordan prøvetagningen skal foregå
- Metodedatablade, som anviser, hvordan prøverne skal håndteres fra prøvetagning til analyse samt evt. analysemetode
- Krav om at analyserne skal være akkrediterede eller udføres under et kvalitetsstyringssystem i overensstemmelse med EN ISO/IEC 17025 eller tilsvarende standard (Miljøministeriet, 2014a)
- Interkalibrering af feltarbejde
- Elektronisk og faglig kvalitetskontrol ved lagring af data i databaser.

De tekniske anvisninger er udarbejdet af fagdatacentre for de enkelte områder, og findes på fagdatacentrenes hjemmesider.

Metodedatabladene er en del af lovgivningen om kvalitetskrav til miljømålinger (Miljøministeriet 2014a), og findes på hjemmesiden for Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger. Metodedatabladene indeholder bl.a. krav til prøvehåndtering, herunder filtrering og opbevaring af prøver

Interkalibrering af feltmetoder skal som udgangspunkt foretages mindst én gang indenfor en programperiode (Naturstyrelsen 2011a). Feltarbejde omfatter undersøgelser i felten i modsætning til undersøgelse i laboratorium. Desuden omfatter feltarbejde indsamling af prøver med henblik på efterfølgende undersøgelse i laboratorium. Interkalibreringerne tilrettelægges af de respektive fagdatacentre, og deltagerne er medarbejdere hos de institutioner, der udfører feltarbejdet. Resultatet af interkalibreringerne findes på fagdatacentrenes hjemmesider.

Kravene til den kemiske analysekvalitet er beskrevet i programbeskrivelsen for NOVANA i form af krav til detektionsgrænser på stof- og matrice-niveau (Naturstyrelsen, 2011d) og i Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger (Kvalitetsbekendtgørelsen), hvor der er angivet krav til detektionsgrænser og måleusikkerhed (Miljøministeriet 2014a). Den acceptable relative ekspanderede måleusikkerhed<sup>1</sup> er 50 % for sediment, biota og marint vand, 20 % for metaller i grundvand, spildevand og ferskvand og 20-50 % for organiske stoffer i grundvand og ferskvand. Kravene til den relative ekspanderede usikkerhed er gældende ved høje koncentrationsniveauer, mens der ved lave koncentrationsniveauer er fastsat absolutte værdier på parameterniveau.

Analyserne er foretaget som enkeltprøver. Analyse af biota er foretaget på prøver puljet af prøver fra flere individer, jf. de tekniske anvisninger. Fisk i ferskvand er analyseret som enkeltprøver, og resultatet er det beregnede gennemsnit af analyseresultaterne heraf.

Det er i nærværende rapport forudsat, at de præsenterede data imødekommer de fastsatte kvalitetskrav.

---

<sup>1</sup> Den ekspanderede måleusikkerhed er et interval omkring resultatet af en måling, der forventes at omfatte en stor del af den fordeling af værdier, der med rimelighed (konfidens) kan tillægges måleresultatet (Miljøministeriet, 2014a).

## 5 Databehandling

Der er på baggrund af de indsamlede data som udgangspunkt beregnet middelværdi, median samt 10 %- og 90 %-fraktiler. Hvis fundhyppigheden er større end 20 %, indgår værdier mindre end detektionsgrænsen i beregning af middelværdien med værdien  $\frac{1}{2}$ \*detektionsgrænsen, jf. Larsen et al. (2013). Ved fundhyppigheder mindre end 20 % indgår værdier under detektionsgrænsen med værdien nul. Dette gælder dog ikke for grundvandsdata, se nedenfor.

I enkelte tilfælde er den halve detektionsgrænse anvendt ved beregning af marine data, selv om fundhyppigheden er lavere end 20 %. Dette er i givet fald markeret ved tabellerne. Denne metode har været anvendt i tidligere marine rapporteringer, og metoden er fastholdt i nærværende rapportering for at sikre konsistens. Der er tale om få tilfælde, hvor koncentrationerne er lave, og afvigelsen i beregningsmetoden vurderes derfor ikke at have betydning ved vurdering i forhold miljøkvalitetskrav og -kriterier.

Fundhyppighed er beregnet som procentdelen af koncentrationer højere end detektionsgrænsen.

Ved beregningerne af middelværdien er der taget udgangspunkt i detektionsgrænsen (jf beskrivelsen ovenfor), dvs. der er ikke anvendt kvantifikationsgrænsen, således som det skal være tilfældet ved vurdering af opfyldelse af miljømål (Miljøministeriet, 2011). Dette er begrundet med en vurdering af, at der med anvendelse af detektionsgrænsen beregnes en værdi, der er tættere på den sande middelværdi, end hvis der bruges  $\frac{1}{2}$ \*kvantifikationsgrænsen ved værdier, der er lavere end kvantifikationsgrænsen. Det skyldes, at kvantifikationsgrænsen er defineret som 3\*detektionsgrænsen, og dermed at målte værdier mellem detektionsgrænsen og 3\* detektionsgrænsen skal indgå som estimeret værdi lig  $1\frac{1}{2}$ \*detektionsgrænsen.

Fraktiler er beregnet, hvis datasættet indeholder 50 observationer eller derover, jf. Larsen et al. (2013). I nogle tilfælde vil fraktilerne være beregnet, selv om datasættet indeholder færre end 50 observationer. Det vil i givet fald være angivet.

Detektionsgrænsen for de enkelte stoffer oplyses som interval for laveste og højeste rapporterede detektionsgrænse. Hvis der ikke forekommer resultater under detektionsgrænsen, og detektionsgrænsen ved analysen ikke findes oplyst, vil der i tabellerne være anført detektionsgrænsekravet.

### 5.1 Nøgletal i spildevand

For de fleste stoffer i spildevand fra renseanlæg er der angivet "nøgletal". Ved nøgletal skal forstås det bedste bud på en årlig middelværdi for et givent stofs koncentration i udløb fra renseanlæg. Målinger af miljøfremmede stoffer i spildevand har en såkaldt højreskæv fordeling, der medfører, at middelværdien af målingerne er væsentlig højere end medianen, som er den værdi 50 % af målingerne er lavere end. Nøgletallet er korrigeret for denne højreskævhed for at give det bedste bud på de årlige udledninger på nationalt plan (Naturstyrelsen 2014a). For stofgrupperne perfluorerede forbindelser, organotinforbindelser, lægemidler og østrogener målt på spildevand på renseanlæg har det ikke været muligt at fastsætte nøgletal på grund af for få analyser. For disse stoffer og for alle stoffer ved de øvrige punktkilder er middelkoncentrationen angivet.

## **5.2 Beregning af gennemsnitlige årligt udledte mængder fra punktkilder**

De gennemsnitlige årlige mængder af metaller og miljøfremmede stoffer udledt fra punktkilderne renseanlæg, spredt bebyggelse, industri og regnbetingede udledninger er opgjort for henholdsvis fælleskloakerede og separatkloakerede områder. Beregningerne er gennemført som beskrevet i det følgende.

### **5.2.1 Renseanlæg**

Gennemsnitlig årlig udledning er beregnet ved multiplikation af stoffets nøgletal (Naturstyrelsen 2014a) med den gennemsnitlige årlige udledte mængde spildevand fra renseanlæg i perioden 1998-2012 (730 mil. m<sup>3</sup>). Der er sket en signifikant reduktion i udledningen af metaller fra perioden 2004-2006 til perioden 2011-2013, mens der for de øvrige stoffer ikke ses signifikant udvikling i udledningen (uddybte i bilag 5). Der er ved beregning af de gennemsnitlige årlige udledninger ikke taget hensyn til reduktionen i udledningen af metaller, idet det er antaget, at anvendelse af nøgletallet til beregningen bidrager til at kompensere for den forskel dette vil give. Der er sket en reduktion i fundhyppigheden af PAH, men da fundhyppigheden i begge perioder er lav, er der ikke fastsat nøgletal, og de gennemsnitlige årligt udledte mængder er derfor ikke beregnet.

### **5.2.2 Spredt bebyggelse**

Gennemsnitlig årlig udledning for den spredte bebyggelse er baseret på udledningen fra de fem renseanlæg, der repræsenterer den spredte bebyggelse. Middelværdien af udledningen (koncentrationen) i perioden 2011-2013 er multipliceret med den vandmængde, der er udledt fra den spredte bebyggelse i samme periode (10.542.000 m<sup>3</sup>).

### **5.2.3 Industri**

Gennemsnitlig årlig udledning for industri er baseret på multiplikation af middelværdien af udledningen (koncentrationen) i perioden 2004-2008 med den gennemsnitlige mængde spildevand, der er udledt fra den samlede industri med særskilt udledning i samme periode. For de angivne værdier gælder, at der er tale om store lokale variationer i udledningen, da data er indsamlet fra meget forskelligartede industrier.

### **5.2.4 Regnbetingede udledninger (RBU)**

Gennemsnitlig årlig udledning er for fælleskloakerede områder baseret på medianen (koncentrationen) multipliceret med vandmængden fra fælleskloakerede områder i et normalår (31.521.000 m<sup>3</sup>). Medianen er beregnet, når mere end 50 % af analyseresultaterne er over detektionsgrænsen. Der er udtaget maksimalt ni analyser pr. stof i perioden 2004-2006.

Gennemsnitlig årlig udledning er for separatkloakerede områder baseret på mediankoncentrationen multipliceret med vandmængden fra separatkloakerede områder i et normalår (163.094.000 m<sup>3</sup>). Median er beregnet når mere end 50 % af analyseresultaterne er over detektionsgrænsen. Der er udtaget maksimalt 13 analyser pr. stof i perioden 2007-2010.

Data fra måling på regnbetingede udledninger findes i bilag 7.



### 5.3 Middelværdi i grundvand

I grundvand findes for nogle parametre mange data fra mange indtag. Middelværdien for indholdet i grundvand er beregnet som en middelværdi af alle analyser. Medianværdien er fastlagt på tilsvarende måde. Ved beregning af middelværdien indgår værdier under detektionsgrænsen med detektionsgrænsens numeriske værdi.

### 5.4 Vandprøver, filterede/ufilterede

Stofkoncentrationen i vandprøver kan være bestemt som det totale indhold, dvs. analyse af ufilterede prøver, eller det opløste indhold, dvs. analyse af filterede prøver.

Analyse af organiske miljøfremmede stoffer i vandprøver er i alle tilfælde på ufilterede prøver, dvs. det er prøvernes totale indhold, der bliver bestemt.

Analyse af metaller og sporstoffer i vandprøver foretages på prøver analyseret gennem 0,45 µm filter, dvs. indholdet af opløst metal bliver bestemt. Undtaget herfra er prøverne af spildevand, idet analyse af metaller her foretages på ufilterede prøver.

### 5.5 Normalisering

#### 5.5.1 Sediment

For at ensarte opgørelsen over koncentrationsniveauer i sediment er koncentrationerne for de målte stoffer opgjort på basis af prøvernes tørstofindhold (TS) og en efterfølgende normalisering af data for at ensarte data i forhold til variationer i sedimentkaraktererne.

Koncentrationen af metaller i sediment er alle normaliseret til median-værdien for indholdet af metallet lithium (Li) (se tabel 5.1 og 5.2), da lithium er en proxy for ler-indholdet som hovedparten af tungmetallerne vil være bundet i. Koncentrationerne af organiske miljøfarlige stoffer er på tilsvarende vis normaliseret til indholdet af totalt organisk carbon (TOC) eller alternativt glødetab (GLT), da dette er et mål for det totale indhold af organiske materiale i sedimentet, hvortil disse stoffer primært vil være bundet. Sedimentdata fra vandløb og søer er normaliserede i forhold til glødetab, da der foreligger flere data på måling af glødetab end på måling af TOC.

Prøver af sediment fra vandløb er normaliseret til 20 % GLT og lithium-indhold på 7,5 mg/kg TS. Normaliseringsfaktorerne er udregnet på baggrund af data fra 2009-2013. Prøver af sediment fra søer er normaliseret til 26 % GLT og lithium-indhold på 6,8 mg/kg TS (tabel 5.1). Prøver af sediment fra marine områder er normaliseret til henholdsvis 2,5 % TOC og 16 µg Li/kg tørstof (tabel 5.2).

**Tabel 5.1.** Oversigt over normaliseringsfaktorer for sediment i overfladeprøver i søer og vandløb (2006-2013).

Matrice (Enhed)	Antal prøver/ stationer	% fund > DG	DG	Middel-værdi	Median-værdi	10 %-fraktil	90 %-fraktil
<b>Sediment, indhold af lithium (Li) og % organisk materiale udtrykt ved glødetab (GLT) på basis af tørstof</b>							
Li (mg/kg tørstof)	121	100%		9,7	6,8	3,0	19,2
GLT (%)	156	100%		27,9	26,0	12,0	51,0

**Tabel 5.2.** Oversigt over normaliseringsfaktorer i det marine NOVANA datasæt fra 2004-2012.

Matrice (Enhed)	Antal prøver/ stationer	% fund > DG	DG	Middel-værdi	Median-værdi	10%-fraktil	90%-fraktil
<b>Sediment, indhold af lithium (Li) og total organisk carbon (TOC) på basis af tørstof</b>							
Li (mg/kg tørstof)	237/168	100 %	1,6	17,5	15,7	2,96	34,7
TOC (%)	230/166	100 %	0,2	2,45	1,65	0,23	5,77
<b>Biota, indhold af tørstof (TS) og lipid på basis af vådvægt</b>							
TS i blåmuslinger (%)	430/180	100 %	0,1	16,3	15,9	11,6	22,1
TS i fisk, muskel (%)	285/24	100 %	0,1	21,9	21,4	17,8	28,0
TS i fisk, lever (%)	364/27	100 %	0,1	29,1	28,6	21,2	38,2
Lipid i blåmuslinger (%)	401/170	100 %	0,5	0,99	0,90	0,63	1,37
Lipid i fisk, muskel (%)	15/12	100 %	0,5	0,90	0,78	0,51	1,47
Lipid i fisk, lever (%)	259/16	100 %	0,5	11,8	11,4	4,16	20,3

### 5.5.2 Biota

For biota fra marine områder gælder, at koncentrationerne af de forskellige miljøfarlige stoffer i de forskellige matricer i biota (dvs. blåmuslinger, fiske-muskel eller -lever) er normaliseret til tørstof for at reducere indflydelsen af vævsprøvernes vandindhold for de variationer, der måtte være i vandindholdet over tid og mellem forskellige geografiske områder. På samme måde er EU's miljøkvalitetskrav (EQS) og de marine miljøkvalitetskriterier fra OSPAR, når de er inddraget i vurderingerne, normaliseret til tørstofniveau, hvis de er fastsat på basis af vådvægt. Ved normaliseringen er der anvendt proxy-værdier for tørstof-indhold på 20 % i muslinger og fiskemuskel og 30 % tørstof i fiskelever. Ligeledes er OSPAR's EAC-værdier for PCB i fisk normaliseret ud fra proxyværdier for lipidindhold på 1 % for fiskemuskel og 10 % for fiskelever, som svarer nogenlunde til middelværdier for de danske NOVANA data, se tabel 5.2.

## 6 Metaller og andre uorganiske sporstoffer

Metaller og andre uorganiske sporstoffer findes i jordens geologiske udgangsmateriale og frigives herfra ved kemiske, fysiske og biologiske nedbrydningsprocesser. Stofferne er således en naturlig del af de terrestriske og akvatiske økosystemer, og det naturlige indhold af metaller i jorden er på grund af geologiske variationer yderst varierende.

Siden midten af det forrige århundrede har menneskets industrielle aktiviteter resulteret i, at metaller bundet i fossile brændstoffer og andre geologiske materialer er frigivet til miljøet. Dette har resulteret i, at tungmetaller forekommer i miljøet i koncentrationer, der ligger over det naturlige baggrundsniveau. Forbruget af råmaterialer har medført en global spredning af tungmetaller via atmosfærisk nedfald eller lokal forurening, eksempelvis på grund af anvendelse af restprodukter som slagge og flyveaske fra kraftvarmeværker og affaldsforbrændingsanlæg (Miljøstyrelsen 1999a). Indhold af tungmetaller i handelsgødning samt via dyrefoder til husdyrgødning bidrager ligeledes til spredning af metaller. I forbindelse med oppumpning af store vandmængder kan sænkning af grundvandsspejlet betyde, at der frigives tungmetaller og andre uorganiske sporstoffer til grundvand og overfladevand.

Metaller kan findes i vandområder i koncentrationer, som er højere end det naturlige baggrundsniveau. De koncentrationer, der måles ved overvågningen, er således en sum af de naturlige baggrundskoncentrationer og de koncentrationer, der er tilført som følge af menneskelige aktiviteter.

Metallerne kan inddeles i tre grupper:

- de toksiske, der har sundheds- og miljømæssigt skadelige effekter, selv ved små koncentrationer (bl.a. arsen, bly, cadmium, kviksølv)
- de essentielle, der omfatter stoffer, som er nødvendige for alle levende organismer i små mængder, men som er sundhedsskadelige og økotoksiske i større koncentrationer (bl.a. nikkel, krom, kobber, zink)
- stoffer, som normalt ikke optræder i så høje koncentrationer, at de udgør et problem, men som under særlige omstændigheder kan have både human- og økotoksikologiske effekter (GEUS 2004).

### 6.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Overvågning af metaller og andre sporstoffer indgår i følgende direktiver, lovgivning og konventioner:

Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer omfatter følgende metaller: bly, cadmium, kviksølv og nikkel.

EU's luftkvalitetsdirektiver omfatter følgende metaller: arsen, bly, cadmium, kviksølv og nikkel (EU 2008/50, EU 2004/17).

EU's grundvandsdirektiv omfatter følgende metaller: arsen, bly, cadmium, kviksølv (EU 2006/118).

OSPAR konventionen omfatter bly, cadmium og kviksølv i marint sediment og biota.

I HELCOM opgøres tilførslen af kviksølv, cadmium, zink, kobber, bly, nikkel og krom til det baltiske havområde. Kviksølv og cadmium er på HELCOM's liste over prioriterede stoffer.

## 6.2 Kvalitetskrav

Miljøkvalitetskrav til metaller og sporstoffer i overfladevand og drikkevand er vist i tabel 6.1. Kvalitetskravene i overfladevand er gældende for den opløste fraktion. For en række metaller skal der tages hensyn til den naturlige baggrundskoncentration ved vurdering af overholdelse af miljøkvalitetskravet ("tilføjet værdi" i tabel 6.1). Der er ikke fastsat kvalitetskrav for metaller og andre sporstoffer i grundvand, men for drikkevand henholdsvis ved indgang til ejendom og ved forbrugers taphane.

**Tabel 6.1.** Kvalitetskrav for metaller og andre sporstoffer i overfladevand og drikkevand (Miljøministeriet 2010; Miljøministeriet 2014b).

	Vand (µg/l)				Sediment (mg/kg TS)		Biota (mg/kg VV)		Drikkevand (µg/l)	
	Generelt kvalitetskrav		Korttidskvalitetskrav		Fersk	Marin	Fersk	Marin	Indgang til ejendom	Forbrugers taphane
	Fersk	Marin	Fersk	Marin						
Aluminium									100	200
Antimon	113	11,3	177	177					2	5
Arsen	4,3	0,11 <sup>3</sup>	43	1,1 <sup>3</sup>					5	10
Barium	9,3 <sup>3</sup>	5,8 <sup>3</sup>	145	145					700	700
Beryllium									10	10
Bly	0,34	0,34	2,8	2,8					5	10
Bor	94 <sup>3</sup> (2000) <sup>2</sup>	94 <sup>3</sup> (2000) <sup>2</sup>	2.080 <sup>3</sup>	2.080 <sup>3</sup>			5.480	5.480	1.000	1.000
Cadmium	≤ 0,08-0,25 <sup>1,3</sup>	0,2 <sup>3</sup>	≤ 0,45-1,5 <sup>1,3</sup>	≤ 0,45-1,5 <sup>1,3</sup>					2	5
Jod	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>						
Krom	Cr VI: 3,4 Cr III: 4,9	Cr VI: 3,4 Cr III: 3,4	Cr VI: 17 Cr III: 124	Cr VI: 17 Cr III: 124					20	50
Kobolt	0,28 <sup>3</sup>	0,28 <sup>3</sup>	18	34					5	5
Kobber	1 <sup>3</sup> (12) <sup>2</sup>	1 <sup>3</sup> (2,9) <sup>2</sup>	2 <sup>3</sup>	2 <sup>3</sup>					100	2000
Kviksølv	0,05 <sup>3</sup>	0,05 <sup>3</sup>	0,07 <sup>3</sup>	0,07 <sup>3</sup>			0,02	0,02	1	1
Mangan	150 <sup>3</sup>	150 <sup>3</sup>	420 <sup>3</sup>	420 <sup>3</sup>						
Molybdæn	67	6,7 <sup>3</sup>	587	587					20	20
Nikkel	2,3 <sup>3</sup> (3) <sup>2</sup>	0,23 <sup>3</sup> (3) <sup>2</sup>	6,8 <sup>3</sup>	6,8 <sup>3</sup>					20	20
Selen									10	10
Sølv	0,017 <sup>3</sup>	0,2 <sup>3</sup>	0,36 <sup>3</sup>	1,2 <sup>3</sup>	1,5	13			10	10
Thallium	0,48 <sup>3</sup>	0,048 <sup>3</sup>	1,2 <sup>3</sup>	1,2 <sup>3</sup>					1	1
Vanadium	4,1 <sup>3</sup>	4,1 <sup>3</sup>	57,8	57,8	23,6 <sup>3</sup>	23,6 <sup>3</sup>				
Zink	7,8 <sup>3</sup> (3,1) <sup>3,5</sup>	7,8 <sup>3</sup>	8,4 <sup>3</sup>	8,4 <sup>3</sup>					100	3.000 <sup>4</sup>

1: Kvalitetskravene i vand er graduerede afhængig af vandets hårdhed.

2: Øvre værdi

3: Tilføjet værdi

4: Kvalitetskravet er 5.000 µg/l efter henstand 12 timer i forbrugers installation

5: Gælder for blødt vand (H>24 mg CaCO<sub>3</sub>/l)

For bly og nikkel er der i vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer anført, at miljøkvalitetskravet er gældende for den biotilgængelige fraktion (EU 2013). Det betyder, at hvis de målte koncentrationer er højere end miljøkvalitetskravet, er det prøvens biotilgængelige indhold af metaller, der skal vurderes i forhold til kvalitetskravet.

### 6.3 Metaller og andre sporstoffer i overvågningen

Metaller har været målt i alle dele af overvågningen, mens andre uorganiske sporstoffer har været målt i dele af overvågningen indenfor perioden 2004-2012 (tabel 6.2).

Prøverne fra overfladevand og grundvand er filtrerede inden måling af metalindholdet, dvs. der er målt det opløste indhold af metaller. Der er ikke korigeret for det naturlige baggrundsniveau af metallerne. Prøverne af spildevand er ikke filtrerede, dvs. der er målt det totale indhold af metaller.

**Tabel 6.2.** Metaller og andre sporstoffer i overvågningen i 2004-2012.

	Punktkilder				Luft		Grund- vand	Vandløb			Søer		Marine områder	
	Spilde- vand	Slam	RBU	Indu- stri	Dam- brug	Ned- bør		Partik- ler	Sedi- ment	Vand	Biota	Sedi- ment	Biota	Sedi- ment
Aluminium (Al)								X		X				
Antimon (Sb)	X	X	X	X										
Arsen (As)	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X		X	X
Barium (Ba)	X	X	X	X				X		X			X	
Beryllium (Be)	X							X						
Bly (Pb)	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X		X	X
Bor (B)	X	X	X	X				X						
Brom (Br)								X						
Cadmium (Cd)	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X		X	X
Iod (I)								X						
Kobber (Cu)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
Kobolt (Co)	X	X	X	X										
Krom (Cr)	X	X	X	X		X	X		X	X			X	X
Kviksølv (Hg)	X	X	X	X				X	X	X	X	X	X	X
Molybdæn(Mo)	X	X		X							X			
Nikkel (Ni)	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X		X	X
Selen (Se)	X	X		X										
Sølv (Ag)	X	X		X										X
Thallium (Th)		X		X										
Tin (Sn)	X	X	X	X										
Uran (U)	X	X	X	X										
Vanadium (V)	X	X	X	X					X		X			
Zink (Zn)	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X		X	X

#### 6.3.1 Metaller i punktkilder

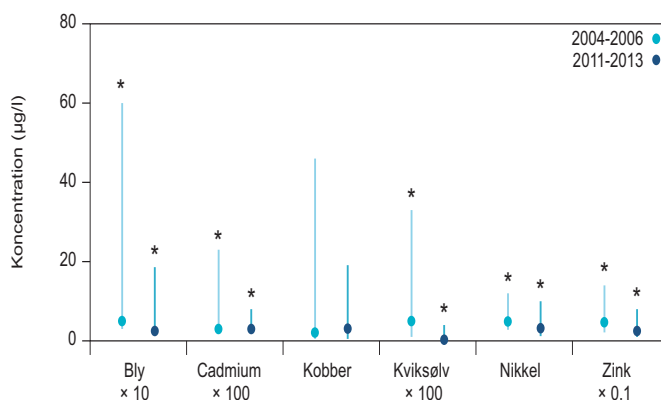
De undersøgte metaller er fundet med varierende hyppighed i udløb fra renseanlæg (tabel 6.3). Blandt tungmetallerne er zink og nikkel påvist med størst hyppighed.

**Tabel 6.3.** Metaller i udløb fra renseanlæg beregnet på baggrund af udløbsdata fra renseanlæg i perioden 1998-2012. Nøgletal er det bedste bud på årlig middelværdi. Detektionsgrænsen (DG) er angivet som interval for højeste og laveste detektionsgrænse.

Enhed: µg/l	Nøgletal	Median konc.	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal renseanlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG (%)	Detektions-grænse
Antimon	1,1	<DG	< DG	2,8	49	237	40	0,1-1
Arsen	1,7	< DG	< DG	2,9	57	517	47	0,05-0,8 (2)
Barium	41	18	5,7	80	48	260	98	1
Beryllium	< DL	< DG	< DG	< DG	3	12	8	0,5-1
Bly	1,8	0,54	< DG	4,0	57	519	53	0,4-0,6 (1)
Bor	420	235	84	716	48	248	100	10-30 (50)
Cadmium	0,07	< DG	< DG	0,2	57	506	32	0,05-0,1 (0,1)
Kobber	8,6	3	< DG	23	57	530	82	0,4-1
Kobolt	2,1	1,3	< DG	3	30	152	83	0,5-1
Krom	2,5	0,77	< DG	5,4	57	522	61	0,3-0,5 (0,9)
Kviksølv	0,07	< DG	< DG	0,3	57	506	34	0,002-0,05 (0,1)
Molybdæn	4,0	2	< DG	8,7	48	245	78	0,1-1
Nikkel	7,4	4	1,8	12	57	536	95	0,6-1
Selen	< DL	< DG	< DG	1,2	48	241	19	0,05-1
Sølv	< DL	< DG	< DG	< DG	31	149	9	0,5-1
Tin	1,3	< DG	< DG	5,0	49	243	26	0,5-1 (3)
Uran	1,1	0,42	< DG	1,5	30	147	73	0,02-0,1
Vanadium	1,4	< DG	< DG	2,3	48	239	49	0,2-1
Zink	84	47	16	131	57	534	99	4-5 (20)

Udviklingen i indholdet af metaller i udløb fra renseanlæg er vurderet ved sammenligning af data fra målinger i perioden 2004-2006 og 2011-2013. I vurderingen indgår bly, cadmium, kobber, kviksølv, nikkel og zink, som er de metaller, hvor der er tilstrækkeligt datagrundlag til at foretage vurderingen. For bly, cadmium, kviksølv, nikkel og zink er der fundet signifikant reduktion i koncentrationerne i fra perioden 2004-2006 til perioden 2011-2013, mens der ikke er fundet signifikant udvikling i kobberkoncentrationen (bilag 5). For nikkel og zink, som i begge perioder er fundet med fundhyppigheder større end 90 %, er middelsoncentrationerne reduceret til ca. en fjerdedel. Mediankoncentrationerne er i 2011-2013 reduceret til henholdsvis to tredjedele og halvdelen af mediankoncentrationerne i 2004-2006 (figur 6.1).

**Figur 6.1.** Metaller i udløb fra renseanlæg i perioderne 2004-2006 og 2011-2013. Bemærk der er ganget med en faktor ved flere af metallerne. I figuren er vist mediankoncentrationer samt 10 % og 90 % fraktiler. \*: signifikant forskel.



Data fra måling af regnbetingede udledninger findes i bilag 7.

den spredte bebyggelse. Der er udtaget 23 prøver pr. stof i perioden 2011-2013.

Enhed:  $\mu\text{g/l}$ 

DG: Detektionsgrænse.

mens miljøkvalitetskravene er gældende for den opløste fraktion.

bor. Det samme gælder for de øvrige undersøgte metaller.

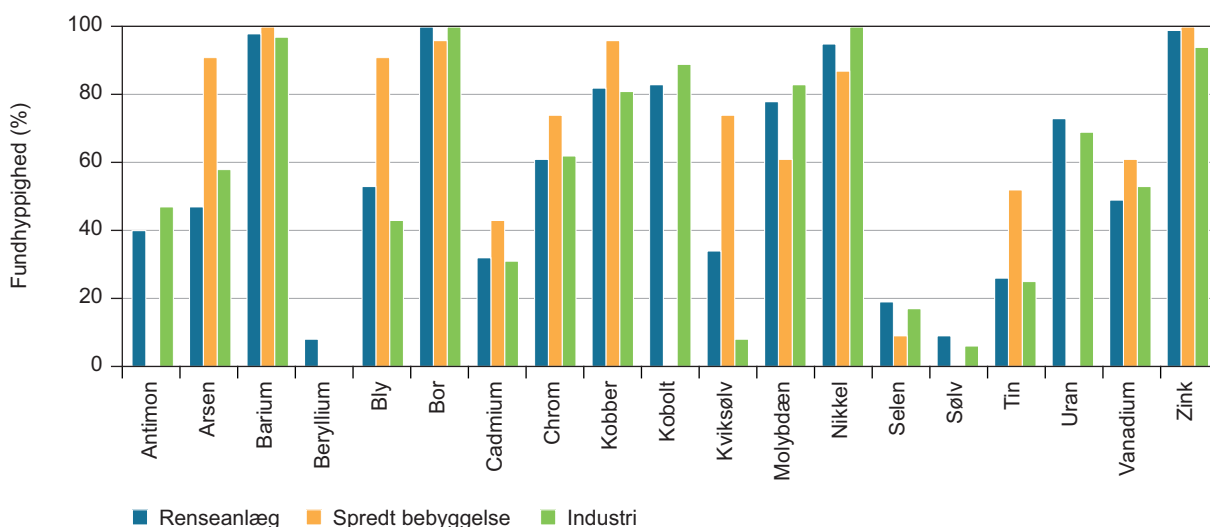
tionen er 13 gange højere end mediankoncentrationen.

**Tabel 6.5.** Metaller i udløb fra industri for perioden 2004-2008. Det er maksimalt 36-37 analyser pr. stof fordelt på 9 virksomheder.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksimum	Minimum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Antimon	1,7	0,5	0,5	4,3	5,4	<DG	47	0,1-1
Arsen	10	1	0,4	24	129	<DG	58	0,8-1
Barium	158	22	3,5	350	1800	<DG	97	1
Bly	6,9	0,5	0,25	1,9	120	<DG	43	0,5-1
Bor	675	245	97	2000	4400	36	100	5-10
Cadmium	0,048	0,025	0,025	0,12	0,17	<DG	31	0,05
Kobber	33	7,6	0,5	36	330	<DG	81	1
Kobolt	2,9	1,4	0,5	6,3	14	<DG	89	0,5-1
Krom	2,5	1,1	0,25	6,0	10	<DG	62	0,5-1
Kviksølv	-	-	-	-	0,58	<DG	8	0,02-0,05
Molybdæn	10	5,5	0,5	21	30	<DG	83	1
Nikkel	14	9,3	3,5	32	62	<DG	100	0,6-1
Selen	-	-	-	-	260	<DG	17	1
Sølv	-	-	-	-	190	<DG	6	1
Thallium	-	-	-	-	0,63	<DG	6	0,1-0,4
Tin	2,8	0,5	0,25	4,4	62	<DG	25	0,5-1
Uran	0,78	0,47	0,01	2,3	3,5	<DG	69	0,02-1
Vanadium	2,3	1	0,1	5,6	13	<DG	53	0,2-1
Zink	25	17	5,9	50	87	<DG	94	4-5

DG: Detektionsgrænse

En række metaller er fundet i stort set alle de undersøgte prøver, mens andre kun er påvist i en delmængde af prøverne, eksempelvis arsen, bly og cadmium (figur 6.2). De metaller, der kun er påvist i en delmængde af prøverne, er - med undtagelse af molybdæn og selen - påvist med størst hyppighed i udledning repræsenterende spredt bebyggelse.



**Figur 6.2.** Fundhyppighed af metaller i udledning fra renseanlæg (1998-2012), udledninger repræsenterende spredt bebyggelse (2011-2013) og industri (2004-2008). Udledninger repræsenterede spredt bebyggelse er målt ved renseanlæg, som anses for at være repræsentativ for spredt bebyggelse.



Kobber anvendes som hjælpestof ved dambrug, jf. kap. 26. Kobber er målt i indløb til dambrug og udløb fra dambrug samt i vandløb opstrøms dambrug. Ved vurdering af resultaterne fra undersøgelse af hjælpestoffer ved dambrug kan der, baseret på medianminimum-situation for vandføringen i vandløbet og det angivne workflow på dambruget den pågældende dag, ikke afvises, at kvalitetskravet for kobber i visse tilfælde kan have været overskredet i vandløbet. Ved et af de undersøgte dambrug var kobberindholdet i indløbsvandet ligeledes højere end miljøkvalitetskravet, dog med samme forbehold som tidligere anført i forhold til, at der er målt det totale kobberindhold og der ikke er korrigeret for baggrundsværdien. Der er ikke andre dambrug eller renseanlæg opstrøms det pågældende dambrug, og det konkluderes derfor, at en del af påvirkningen skyldes andre kilder end dambrug.

Beregning af de samlede årlige gennemsnitlige udledninger fra de forskellige typer af udledninger viser, at udledning fra renseanlæg er den største kilde til udledning af metaller (tabel 6.7). For nogle metaller udgør bidraget fra regnbetingede udledninger en væsentlig del af den samlede udledning fra punktkilder. Bly fra regnbetingede udledninger udgør 39 % af den samlede udledning og zink 32 %.

I slam fra renseanlæg er zink, barium og kobber fundet på de højeste koncentrationsniveauer (tabel 6.8). De tre metaller er også blandt de metaller, der blev fundet på de højeste koncentrationsniveauer i spildevand. Bor, som også blev fundet på højt koncentrationsniveau i spildevand, er ikke blandt de metaller, der blev fundet på højt koncentrationsniveau i slam. Dette skyldes, at bor er relativt letopløseligt i vand. Bortset fra thallium er de undersøgte metaller fundet i alle de undersøgte prøver (med undtagelse af selen og antimon i enkelte prøver). Thallium blev fundet i 20 % af de undersøgte slamprøver.

**Tabel 6.7.** Samlet gennemsnitlig årlig udledning af metaller fra punktkilderne renseanlæg, industri, regnbetingede udledninger og spredt bebyggelse.

Enhed: kg/år	Udløb fra renseanlæg	Udledning fra industri	Regnbetingede udledninger		Udledning fra spredt bebyggelse
			Fælles kloakeret	Separatkloakeret	
Antimon	783	99	25	i.b.	0
Arsen	1.265	597	35	i.b.	20
Barium	29.740	9.220	977	1.960	714
Bly	1.315	405	473	652	20
Bor	306.780	39.490	1.590	3.910	2.300
Cadmium	51	3	3	8	1
Chrom	1.830	144	101	489	12
Kobolt	1.550	172	i.b.	i.b.	o.i.
Kobber, filt.	i.b.	i.b.	i.b.	652	i.b.
Kobber	6.280	1.920	520	979	193
Kviksølv	54	i.b.	1	i.b.	0,2
Molybdæn	2.900	584	i.b.	i.b.	13
Nikkel	5.405	842	88	277	39
Tin	950	164	35	i.b.	34
Uran	803	46	3	i.b.	o.i.
Vanadium	1.023	133	145	457	13
Zink	61.360	1.430	6.890	22.830	643
Zink, filt	i.b.	i.b.	i.b.	10.930	i.b.

o.i. (indgår ikke i overvågningen).

i.b.: ikke beregnet på grund af for få analyseresultater til beregning.

**Tabel 6.8.** Metaller i slam i perioden 2004-2009 på mellem 18 og 22 renseanlæg.

Enhed: mg/kg TS	Middel- konc.	Median konc.	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksimum	Minimum	Antal prøver	Andel af prøver >DG %	Detektions- grænse
Antimon	3,5	1,8	1,2	3,2	48	DG	29	97	0,2
Arsen	7,5	6,9	3,7	11,6	16	3,2	24	100	0,1-0,5
Barium	351	335	182	564	940	87	30	100	1
Bly	45	44	20	67	92	12	29	100	0,1-0,5
Bor	49	33	17	120	190	4,2	29	100	2
Cadmium	1,3	1	0,47	1,7	7,6	0,44	23	100	0,01-0,05
Krom	28	27	15	41	52	9	23	100	0,1-0,5
Kobolt	5,4	4,6	2,9	8	15	2,2	31	100	0,1-0,5
Kobber	333	250	108	766	1.100	63	23	100	0,1-0,5
Kviksølv	1	0,76	0,29	1,9	3,2	0,2	23	100	0,01
Molybdæn	7,2	6,4	3,4	12	16	1,7	31	100	0,1-0,5
Nikkel	26	24	15	39	46	9	23	100	0,1-0,5
Selen	3,2	2,4	1,3	5,5	17	DG	30	97	0,5
Sølv	4,1	2,1	0,85	6,7	33	0,08	30	100	0,05
Thallium	0,17	0,25	0,05	0,25	0,25	DG	30	20	0,1-0,5
Tin	16	12	2,5	25	130	0,17	29	100	0,1-1
Uran	9,2	1,9	1,0	3,2	210	0,5	29	100	0,04-0,5
Vanadium	18	16	9,8	28	49	7,3	30	100	0,3-0,5
Zink	767	790	412	1.000	1.100	250	23	100	0,1-0,5

DG: Detektionsgrænse.

### 6.3.2 Metaller i luft

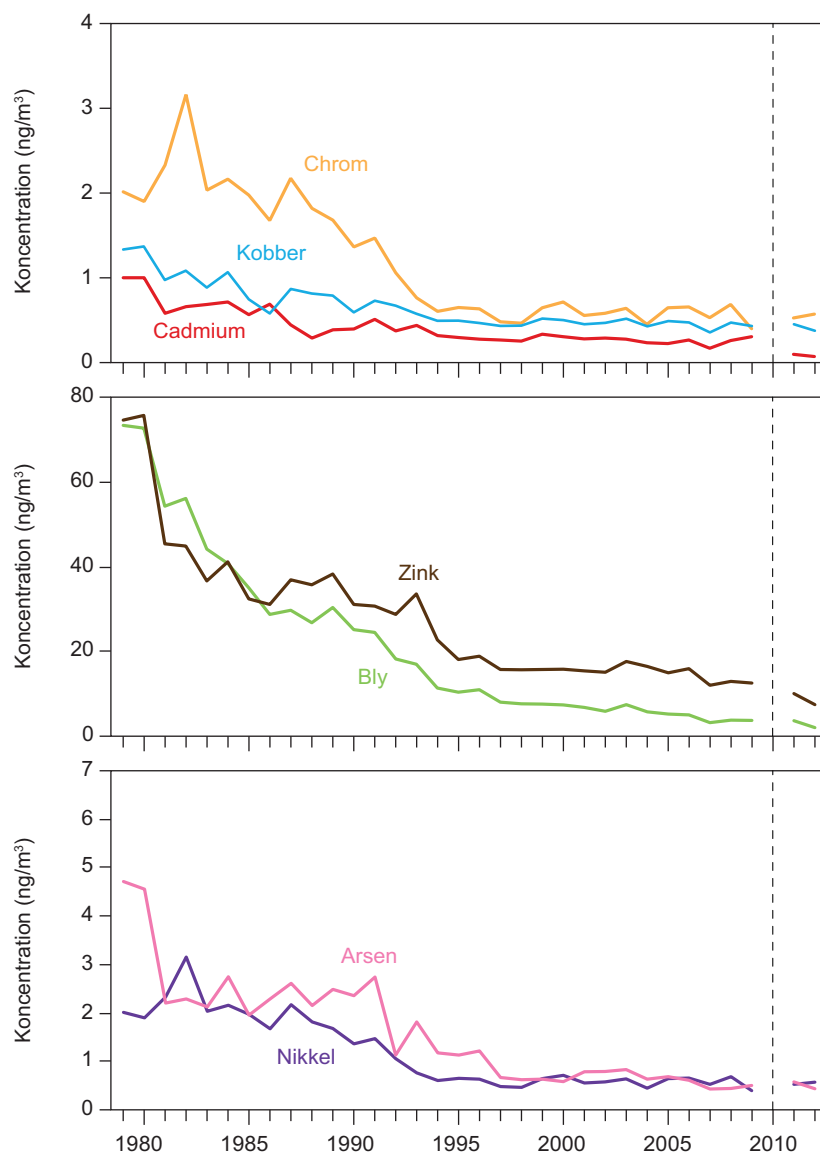
De gennemsnitlige luftkoncentrationer målt i perioden fra 2004-2012 fremgår af tabel 6.9. I 2010 blev måleprogrammet revideret, og i den forbindelse skete der en omlægning af målestationerne og et skift i analysemetode. Det er vurderet, at disse ændringer kun giver anledning til en mindre usikkerhed i forbindelse med vurdering af udviklingstendenserne, når vurderingerne er over lang tid (siden 1979), mens det giver usikkerhed i forbindelse med perioden 2008-2012.

Der er sket et betydeligt fald i koncentrationerne af metaller i luft i perioden 1979 til 2000 (figur 6.3). Fra 2000 og frem ses kun et mindre fald i koncentrationerne, hvilket også gælder for perioden fra 2004-2012 (tabel 6.9).

**Tabel 6.9.** Gennemsnitlige årsmiddelværdier for luftkoncentrationer af udvalgte metaller. Grundet omlægningen af programmet er der ikke resultater fra 2010.

Enhed: µg/m <sup>3</sup>	Arsen	Cadmium	Krom	Kobber	Nikkel	Bly	Zink
2004	0,64	0,24	0,45	1,7	1,6	5,7	16,5
2005	0,69	0,23	0,65	2,0	2,2	5,2	15,0
2006	0,61	0,27	0,66	1,9	2,1	5,0	15,9
2007	0,43	0,17	0,53	1,4	1,5	3,2	12,0
2008	0,44	0,26	0,69	1,9	1,9	3,7	12,9
2009	0,51	0,31	0,40	1,7	2,0	3,7	12,6
2011	0,58	0,10	0,53	1,8	2,2	3,6	10,0
2012	0,44	0,07	0,57	1,5	1,4	2,0	7,4

**Figur 6.3.** Udvikling af koncentrationer i luften af en række metaller siden 1979. Kurverne repræsenterer gennemsnit af målinger ved Keldsnor og Tange i perioden før 2010, mens 2011 og 2012 er beregnet som gennemsnit for Anholt og Risø. Den sorte stiplede linje indikerer dette skift i målestationerne.



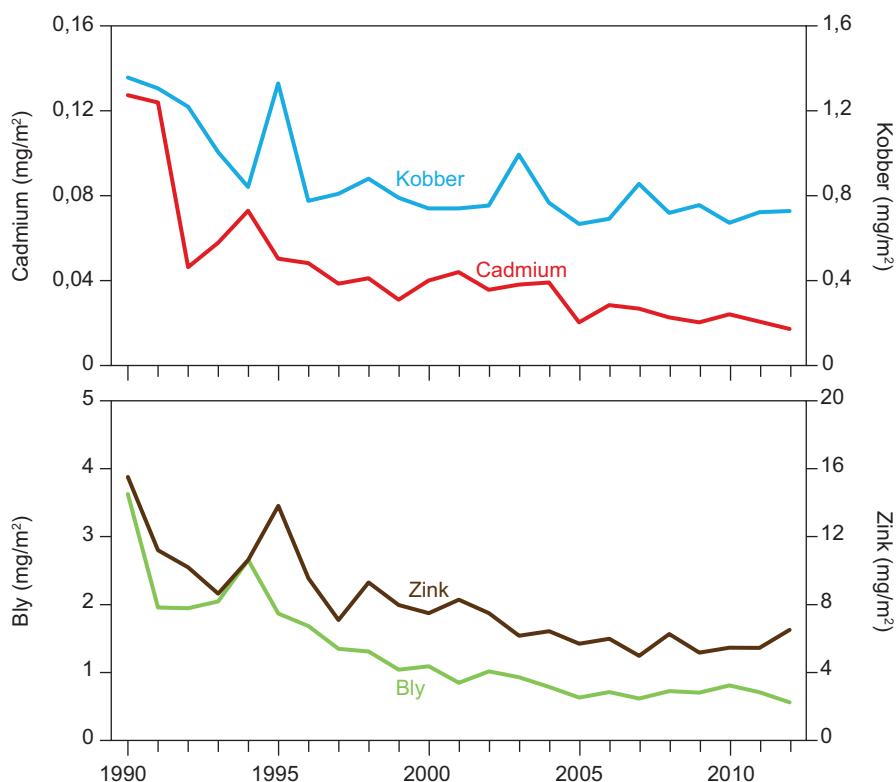
I forbindelse med EU's Luftkvalitetsdirektiv (2008/50/EF) og fjerde datterdirektiv (2004/107/EF) er der opstillet målværdier (svarer stort set til grænseværdier) for de maksimalt tilladte luftkoncentrationer i medlemsstaterne for de fire metaller, som er omfattet af datterdirektivet (arsen: 6 ng/m<sup>3</sup>, cadmium: 5 ng/m<sup>3</sup>, nikkel: 20 ng/m<sup>3</sup>, bly: 500 ng/m<sup>3</sup>). I danske baggrundsområder er koncentrationerne lave i forhold til disse målværdier (omkring 10 % for arsen og nikkel, 3 % for cadmium og 0,5 % for bly).

Våddepositionens indhold af metaller har ligesom i luftens indhold været tydeligt faldende i perioden frem til 2000, hvorefter faldet er aftaget (figur 6.4). I perioden fra 2004-2012 er der stort set uændrede koncentrationer (tabel 6.10).

**Tabel 6.10.** Årlig våddeposition af udvalgte metaller målt på de danske målestationer.

Enhed: kg/m <sup>2</sup>	Arsen	Cadmium	Krom	Kobber	Nikkel	Bly	Zink
2004	0,092	0,039	0,09	0,77	0,24	0,79	6,4
2005	0,073	0,020	0,08	0,67	0,19	0,63	5,7
2006	0,099	0,028	0,11	0,69	0,25	0,71	6,0
2007	0,072	0,027	0,09	0,86	0,21	0,62	5,0
2008	0,078	0,023	0,13	0,72	0,23	0,73	6,3
2009	0,083	0,020	0,11	0,75	0,16	0,70	5,2
2010	0,073	0,024	0,19	0,67	0,16	0,81	5,5
2011	0,083	0,021	0,16	0,72	0,18	0,71	5,5
2012	0,073	0,017	0,15	0,73	0,15	0,56	6,5

**Figur 6.4.** Tidsudvikling i årlig våddeposition over en 23-årig periode af zink og bly (venstre figur) og kobber og cadmium (højre figur). Enhed er mg metal pr. m<sup>2</sup>, hvilket svarer til kg/km<sup>2</sup>.



Tabel 6.11 viser estimat af den samlede deposition af de udvalgte metaller til de danske landområder og de indre danske farvande. For hovedparten ses stort set uændrede depositioner i perioden fra 2004 til 2012, mens der for nikkel og bly ses en svag tendens til et fald i depositionen.

**Tabel 6.11.** Årlig deposition (tør- og våddeposition) af metaller til danske landområder og de indre danske farvande.

<b>Landområder, 43.000 km<sup>2</sup></b>							
<b>Enhed: ton/år</b>	<b>Arsen</b>	<b>Cadmium</b>	<b>Krom</b>	<b>Kobber</b>	<b>Nikkel</b>	<b>Bly</b>	<b>Zink</b>
2004	5	2	5	36	13	43	300
2005	4	1	4	31	11	35	267
2006	5	2	6	35	14	41	288
2007	4	1	5	39	11	32	233
2008	4	1	6	33	12	36	288
2009	4	1	5	35	9	35	239
2010	4	2	9	31	10	40	250
2011	5	1	8	32	11	36	250
2012	4	1	7	34	9	27	290
<b>De indre danske farvande, 31.500 km<sup>2</sup></b>							
<b>Enhed: ton/år</b>	<b>Arsen</b>	<b>Cadmium</b>	<b>Krom</b>	<b>Kobber</b>	<b>Nikkel</b>	<b>Bly</b>	<b>Zink</b>
2004	3	1	3	25	8	28	210
2005	3	1	3	22	7	22	186
2006	3	1	4	24	9	27	200
2007	2	1	3	28	7	21	163
2008	3	1	4	23	8	24	203
2009	3	1	4	24	6	24	168
2010	3	1	6	22	6	27	180
2011	3	1	5	22	6	24	170
2012	3	1	5	24	6	19	210

### 6.3.3 Metaller og sporstoffer i grundvand

I grundvand måles ud over metaller også en række sporstoffer. Indholdet af metaller i grundvand skyldes primært de geologiske forhold omkring grundvandsmagasinet og i mindre grad menneskeskabt påvirkning fra overfladen. Nogle metaller vil dog være påvirket af menneskelig aktivitet, eksempelvis arsen og nikkel. Høje arsenindhold i grundvand stammer som udgangspunkt fra naturlige processer, men indholdet kan påvirkes af op-pumpning af grundvand, hvor sænkning af grundvandsspejlet kan føre til iltning af pyrit, og dermed frigivelse af arsen.

Ved vurdering af grundvandskvaliteten sammenlignes med kvalitetskravene for drikkevand, da der ikke findes kvalitetskrav gældende for grundvand. Ved grundvandsovervågningen er de hyppigste overskridelser af kvalitetskravene for drikkevand fundet for aluminium, arsen, nikkel, zink og bly (tabel 6.12). Ved vandværkernes boringskontrol er de hyppigste overskridelser fundet for arsen, nikkel, aluminium samt zink og bly (tabel 6.13) Metallerne er op-listet med faldende hyppighed. Der er generelt højere fundhyppigheder ved grundvandsovervågningen end ved vandværkernes boringskontrol. De største hyppigheder af overskridelse af kvalitetskravene for drikkevand er fundet for de samme metaller ved grundvandsovervågningen og vandværkernes boringskontrol, heriblandt arsen og nikkel. Den geografiske fordeling af arsen- og nikkelkoncentrationen i grundvandet er vist i figur 6.5 og 6.6.

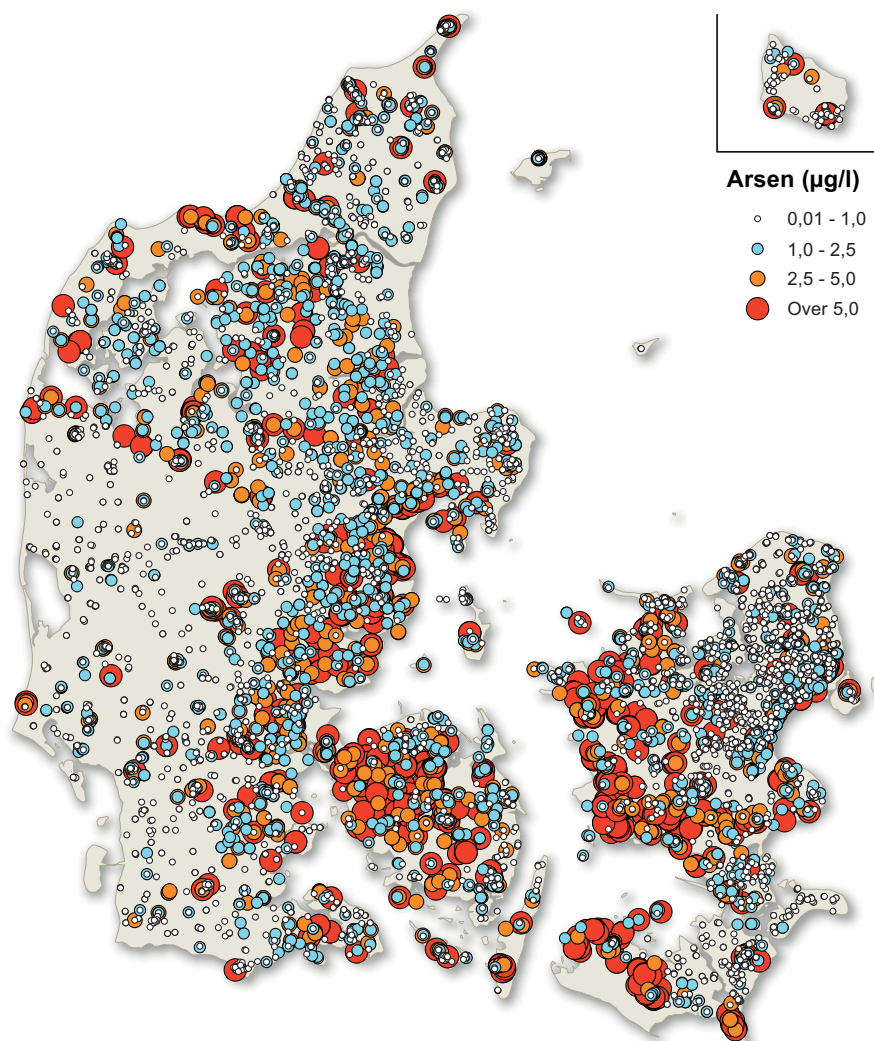
**Tabel 6.12.** Uorganiske sporstoffer baseret på data fra grundvandsovervågning (GRUMO) for perioden 2004 til 2012. Dog er stoffer med kursiv målt i en kortere periode. Antimon, kobolt, krom og selen er målt i perioden 2004-2006 og beryllium, brom og kviksølv er målt i perioden 2007-2012. Fraktiler og medianværdier er beregnet ved mere end 100 analyser (n>100). Værdier under detektionsgrænsen (DG) indgår i beregning af middelværdien med detektionsgrænsens numeriske værdi. Resultaterne er vurderet i forhold til kvalitetskrav for drikkevand (DVKK).

Enhed:	Detektions- grænse	DVKK	Indtag		Analyser				Indtag med fund	
			Antal		10%-fraktil	Median	Middel	90%-fraktil	% > DG	%> DVKK
µg/l										
Aluminium	0,60	100	1.131	3.772	0,26	2,20	74	12	99	11
<i>Antimon</i>	0,05	2	671	688	< DG	< DG	0,20	2,6	1	0
Arsen	0,03	5	1.159	4.200	0,10	0,54	1,59	3,40	99	10
Barium	1	700	161	175	17	71	99	200	100	0,6
<i>Beryllium</i>	0,002	10	719	826	0,02	< DG	0,15	0,36	24	0,1
Bly	0,03	5	1.131	3.774	0,03	0,03	0,42	0,38	77	1,9
Bor	10	1.000	1.132	3.780	10	21	43	79	98	0,5
<i>Brom</i>	10		48	52	-	-	158	-	90	-
Cadmium	0,004	2	1.131	3.773	0,004	0,011	0,087	0,16	80	0,4
Iod	0,03		1.063	1.620	1,85	5,00	9,24	14	99	
Kobber	0,04	100	1.131	3.774	0,04	0,41	5,59	4,50	87	0,9
<i>Kobolt</i>	0,1	5	792	810	0,04	< DG	1,74	2,60	1	0,5
<i>Krom</i>	0,04	20	789	807	0,04	< DG	0,34	0,88	4	0
<i>Kviksølv</i>	0,001	1	1	1	-	-	0,01	-	100	0
Nikkel	0,03	20	1.159	4.238	0,10	1,10	5,94	11	98	6,7
<i>Selen</i>	0,05	10	272	286	0,05	< DG	0,23	0,56	2	0
Zink	0,5	100	1.143	3.895	0,50	3,10	20	41	94	5,5

**Tabel 6.13.** Metaller og sporstoffer baseret på data fra boringskontrollen for perioden 2004 til 2012. Detektionsgrænserne er beskrevet ved den hyppigst forekommende i det anvendte datasæt. Fraktiler og medianværdier er beregnet ved mere end 100 analyser (n>100). Værdier under detektionsgrænsen (DG) indgår i beregning af middelværdien med detektionsgrænsens numeriske værdi. Resultaterne er vurderet i forhold til kvalitetskrav for drikkevand (DVKK).

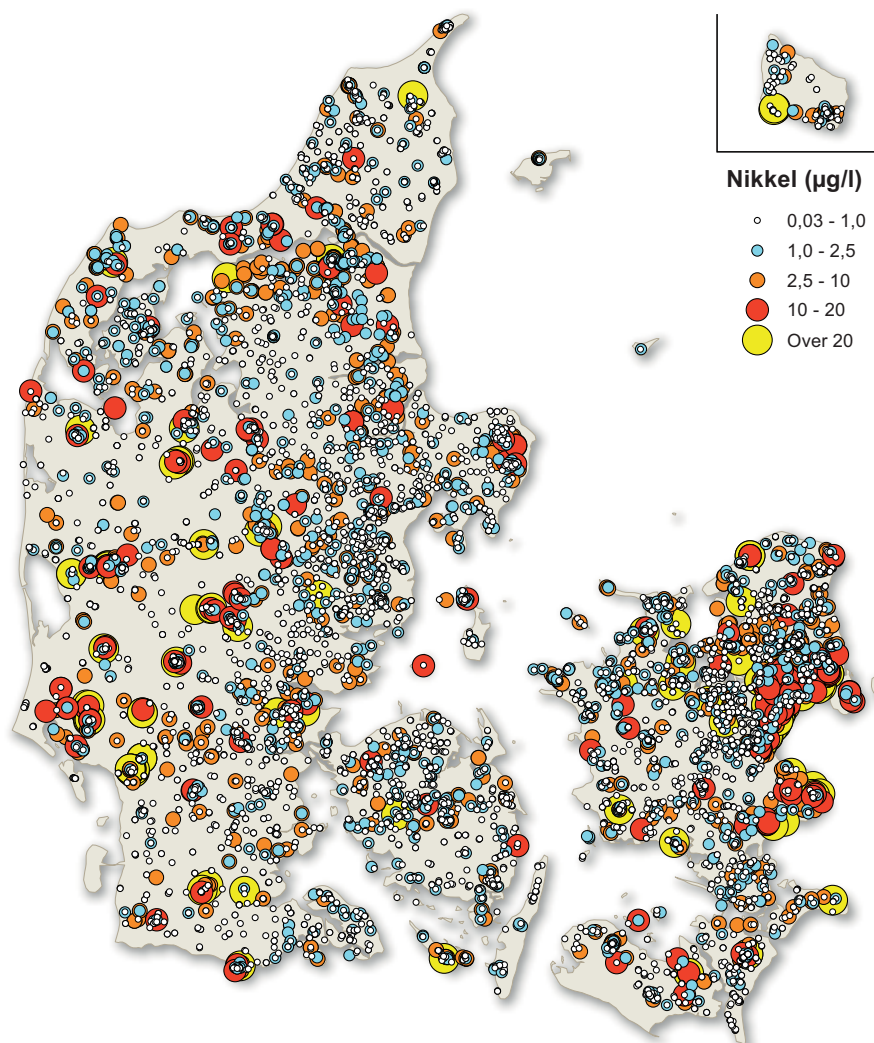
Enhed:	Detektions- grænse	DVKK	Indtag		Analyser				Indtag med fund	
			Antal		10%-fraktil	Median	Middel	90%-fraktil	% > DG	%> DVKK
µg/l										
Aluminium	7	100	265	456	0,56	2,20	12	20	54	1,5
Antimon	0,2	2	62	90	-	-	0,23	-	15	0
Arsen	0,3	5	6.179	13.795	0,10	1,00	3,05	6,60	94	14
Barium	1	700	6.174	13.380	9,90	59	81	175	99	0,1
Beryllium		10	0	0	-	-	-	-	-	-
Bly	0,03	5	359	676	0,03	0,03	0,22	0,38	61	0,8
Bor	50	1.000	6.175	13.420	16	50	107	240	96	0,5
Brom	4	-	519	519	52	82	112	170	54	-
Cadmium	0,004	2	363	632	0,004	<DG	0,012	0,22	30	0
Iod			2	2	-	-	7,5	-	0	0
Kobber	0,04	100	171	360	0,04	0,19	1,12	1,90	88	0
Kobolt	1	5	1.617	1.680	0,04	<DG	0,98	1,00	35	
Krom	0,04	20	178	368	0,04	0,04	0,11	0,24	60	0
Kviksølv	0,005	1	148	315	0,002	<DG	0,009	0,010	25	0
Nikkel	0,1	20	6.199	14.914	0,07	0,66	3,48	8,70	93	2,5
Selen	0,1	10	60	88	-	-	-	-	27	0
Zink	0,5	100	359	671	0,50	1,80	8,88	27	89	0,8

**Figur 6.5.** Arsen i grundvand ved grundvandsovervågningen (GRUMO) og vandværkernes boringskontrol.



Det har ikke været muligt at beregne % indtag > DVKK for krom, da detektionsgrænsen hyppigt er højere end DVKK.

**Figur 6.6.** Nikkel i grundvand ved grundvandsovervågningen (GRUMO) og vandværkernes boringskontrol.



#### 6.3.4 Metaller i vandløb

Metaller er i vandløb målt i vandfasen og i sediment (tabel 6.14 og 6.17). Kviksølv er desuden målt i fisk (tabel 6.18).

Miljøkvalitetskravene er for de fleste metaller i vandløb fastsat som "tilføjede koncentrationer" (tabel 6.1). Det betyder, at baggrundskoncentrationerne skal være kendte, for at det kan vurderes, om der er overskridelse af miljøkvalitetskravene. Der foreligger estimerede baggrundskoncentrationer for barium, kobber, nikkel, vanadium og zink i sediment fra vandløb og søer i vandløbsvand (Bak et al. 2014).

Ved vurdering af 90 %-fraktilen af de målte metalkoncentrationer i forhold til korttidskvalitetskravene efter korrektion for den estimerede naturlige baggrundskoncentration (tabel 6.15) finder man, at koncentrationen af zink var højere end kvalitetskravet. Det gælder såvel prøver indsamlet ved operationel overvågning som ved overvågning, hvor der ikke er skelnet mellem operationel og kontrol-overvågning (andet).



**Tabel 6.14.** Metaller i vandprøver fra vandløb undersøgt ved kontrolovervågning og operationel overvågning samt andre undersøgelser (undersøgelser, som ikke kan henregnes til enten kontrol- eller operationel overvågning). Perioder er angivet i parenteser.

Enhed: µg/l	Middel-værdi	Median-værdi	90%-fraktil	10 %-fraktil	Antal stationer/ prøver	% fund >DG	DG (min-maks)
<b>Aluminium</b>							
Andet (2006)	0,95	0,79*	1,5*	0,57*	3/3	100	i.o.
<b>Arsen</b>							
Andet (2004)	1,1	0,73	2	0,58	7/7	100	i.o.
<b>Barium</b>							
Operationel (2012)	54	63	82	15	10/106	100	i.o.
<b>Bly</b>							
Kontrol (2006-2013)	0,24	0,10	0,56	0,044	16/198	85	0,02-0,61
Operationel (2012-2013)	0,12	0,066	0,34	0,029	21/239	73	0,02-0,37
Andet (2004-2011)	0,29	0,23	0,63	<DG	10/23	70	0,025-0,027
<b>Cadmium</b>							
Kontrol (2006-2013)	0,022	0,015	0,049	0,0046	18/223	92	0,003-0,5
Operationel (2012-2013)	0,047	0,018	0,035	0,011	21/238	99	0,003
Andet (2004-2011)	0,021	0,019	0,033	<DG	11/44	84	0,0031-1
<b>Krom</b>							
Operationel (2012)	0,49	0,46	0,65	0,36	10/106	100	i.o.
Andet (2004)	0,33	0,30	0,61	0,10	7/7	100	i.o.
<b>Kobber</b>							
Kontrol (2006)	1,6	1,5	2,5	0,89	4/45	100	0,04-17
Operationel (2012-2013)	1,7	1,4	2,6	0,76	21/239	100	0,03
Andet (2004)	1,4	1,1	2,5	0,89	7/7	100	i.o.
<b>Kviksølv</b>							
Kontrol (2006-2013)	0,0016	<DG	0,0039	<DG	13/154	38	0,0002-2,5
Operationel (2013)	<DG	<DG	0,0011	<DG	11/128	34	0,0009-0,002
Andet (2004-2011)	0,00089	<DG	0,0024	<DG	11/43	33	0,0002-20
<b>Nikkel</b>							
Kontrol (2011-2013)	2,3	1,5	6,3	0,64	14/174	99	0,067-0,2
Operationel (2012-2013)	2,3	1,6	2,7	0,67	21/239	100	i.o.
Andet (2004-2011)	1,4	1,3	2,0	0,87	3/16	100	i.o.
<b>Vanadium</b>							
Operationel (2012)	0,53	0,48	0,92	0,26	10/106	93	0,02-0,05
<b>Zink</b>							
Kontrol (2006)	6,8	6,8	7,5	6,1	4/45	93	0,5-20
Operationel (2012-2013)	18	17	38	1,5	21/239	99	0,36-0,5
Andet (2004)	6,3	4,2	14	<DG	7/7	86	0,5

DG: Detektionsgrænse. \* baseret på få prøver. i.o.: ikke oplyst.

Ved vurdering af mediankoncentrationerne af de målte metaller i forhold til de generelle kvalitetskrav og korrektion for estimerede baggrundskoncentrationer finder man, at medianværdien for barium og zink (operationel overvågning) var højere end kvalitetskravene. Mediankoncentrationen af kobber er på niveau med kvalitetskravet, når der korrigeres for den estimerede baggrundskoncentration på 0,66 µg/l.

For fire metaller, hvor der foreligger mere end ti prøver indenfor et år, er der foretaget en vurdering af koncentrationerne i forhold til kvalitetskravene på stationsniveau. Resultatet heraf fremgår af tabel 6.15. Der er fundet overskridelse af miljøkvalitetskravet for bly ved 8 % af de undersøgte stationer. Nikkel blev fundet med gennemsnitskoncentrationer over miljøkvalitetskra-

vet ved 22 % af de undersøgte stationer og over den øvre kravværdi ved 14 % af stationerne. En mulig forklaring på det høje koncentrationsniveau af barium i forhold til de øvrige metaller kan være grundvandets indhold af barium. Ved grundvandsovervågningen er den målte mediankoncentration af barium 71 µg/l (tabel 6.12), hvilket er højere end den fundne mediankoncentration i vandløb.

Vurderingen af metalkoncentrationerne i forhold til kvalitetskravene er foretaget ud fra koncentrationer som foreskrevet i den danske kvalitetsbekendtgørelse (Miljøministeriet, 2014). Vandrammedirektivets miljøkvalitetskrav for bly og nikkel er gældende for den biotilgængelige fraktion. Den biotilgængelige fraktion udgør en delmængde af de koncentrationer, der måles ved overvågningen. Indholdet af biotilgængeligt bly og nikkel er ikke undersøgt.

**Tabel 6.15.** Andel af stationer i 2011-2013 med årlig gennemsnitskoncentration af opløste metaller i vandprøver fra vandløb højere end miljøkvalitetskravet. Beregning er foretaget ved stationer med mere end 10 årlige prøver. 1: tilføjet koncentration 2: øvre værdi.

	<b>Antal stationer</b>	<b>Andel af stationer med gennemsnitskonc. &gt; miljøkvalitetskrav</b>	<b>Maks. årlig gennemsnitskonc.</b>	<b>Estimeret baggrunds niveau (Bak et al. 2014)</b>	<b>Generelt kvalitetskrav</b>
Barium	10	55 %	61 µg/l	15 µg/l	34 µg/l <sup>1</sup>
Bly	36	8,3 %	1,5 µg/l		0,34 µg/l
Nikkel	36	14/8 %	15 µg/l	0,82 µg/l	2,3 <sup>1</sup> /3 <sup>2</sup> µg/l
Zink	21	67 %	37 µg/l	1,5 µg/l	7,8 µg/l <sup>1</sup>

Ved vurdering af den tidsmæssige udvikling i koncentrationen af metaller i vandfasen i vandløb er der for enkelte af de stationer, hvor der er tilstrækkeligt datagrundlag til en statistisk vurdering, fundet signifikant faldende henholdsvis stigende koncentrationer (tabel 6.16). Ved de fleste af stationerne er der ikke fundet signifikant udvikling. Kviksølvkoncentrationen har været signifikant stigende ved to ud af otte stationer, hvorfra der foreligger målinger i mindst fem år. Kviksølv er ikke blandt de metaller, der er fundet i koncentrationer over miljøkvalitetskravet i vand. Zink, som ved to tredjedele af stationerne blev fundet i koncentrationer over kvalitetskravet, er fundet med signifikant faldende tendens ved to ud af fem stationer og ingen signifikant udvikling ved de resterende stationer. Udviklingen ved en af de to stationer med henholdsvis signifikant stigende koncentration af kviksølv og faldende koncentration af zink er vist i figur 6.7.

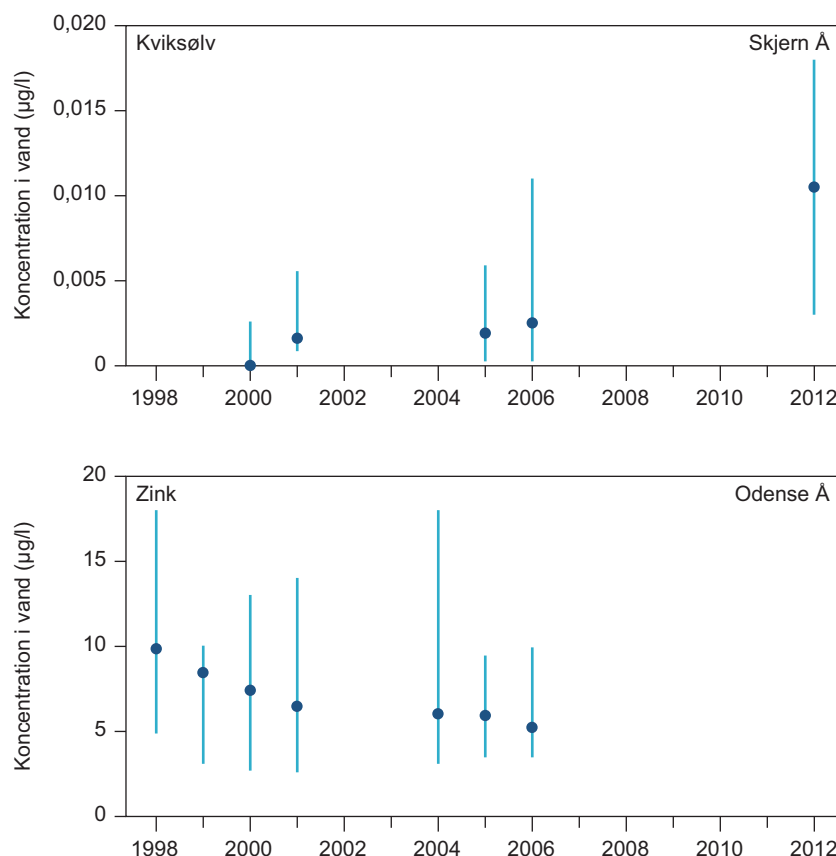
Den statistiske behandling er uddybet i bilag 4.

**Tabel 6.16.** Udviklingstendens i koncentration af metaller ved stationer med målinger i mindst fem år, og hvor det seneste år er i perioden 2004-2013.

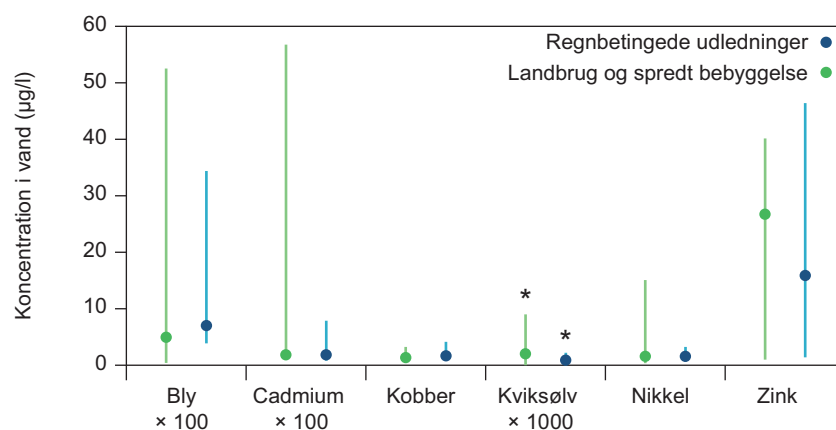
	<b>Antal stationer</b>	<b>Faldende (antal stationer)</b>	<b>Stigende (antal stationer)</b>	<b>Ingen udvikling (antal stationer)</b>
Bly	5	1*		4
Cadmium	8	1*	1*	6
Kobber	4			4
Kviksølv	8		1** 1*	6
Nikkel	2	1*		1
Zink	5	1** 1*		3

\* angiver signifikansniveau P<10 % og \*\* angiver signifikansniveau P<5 %.

**Figur 6.7.** Eksempler på stationer i vandløb med signifikant stigende ( $p < 0,05$ ) mediankoncentration i vand af kviksølv og faldende mediankoncentration af zink. I figuren er vist median samt 10 %- og 90 %-fraktil.



For udvalgte metaller er metalindholdet i vandfasen ved stationer, der er undersøgt ved operationel overvågning, vurderet i forhold til potentielle kilder i oplandet til påvirkning i vandløbet (figur 6.8). Der blev fundet signifikant højere kviksølvs-koncentration i vandløb med landbrugsmæssig anvendelse og spredt bebyggelse i oplandet end i vandløb med regnbetingede udledninger i oplandet. For de øvrige undersøgte metaller blev der ikke fundet signifikant forskel.



**Figur 6.8.** Mediankoncentration af tungmetaller i vandfasen i vandløb undersøgt i 2011-2013 ved operationel overvågning med forskellige potentielle kilder til påvirkning i oplandet. RBU: regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder. Land: landbrugsmæssig arealanvendelse og spredt bebyggelse. Figuren viser medianværdi (blå firkant) samt minimum- og maksimumværdi (bund og top af bar). Antallet af stationer: RBU:11, Land:11. \*: signifikant forskel.

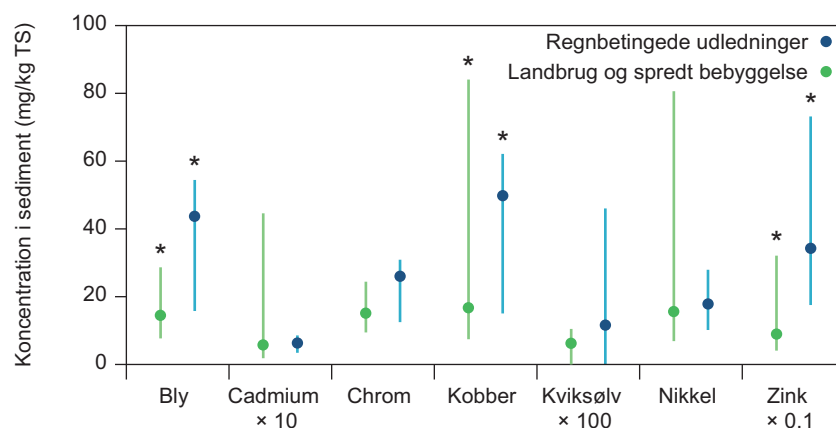
### Metaller i sediment

Indholdet af metaller i sediment fra vandløb er vist i tabel 6.17.

**Tabel 6.17.** Metaller i sediment i vandløb undersøgt ved kontrolovervågning og operationel overvågning i 2011-2013. Middel-værdi, medianværdi og 10 samt 90 procent fraktiler er normaliserede i forhold til lithium-indholdet. Til sammenligning er vist de ikke-normaliserede mediankoncentrationer. Den angivne detektionsgrænse (DG) er programbeskrivelsens detektionsgrænsekrav. Undersøgelsesperioder er angivet i parentes.

Enhed: mg/kg TS	Middel-værdi	Median-værdi	10 %-fraktil	90 %-fraktil	Medianværdi unormaliseret	Antal stationer	% fund > DG	DG
<b>Arsen</b>								
Kontrol (2009)	15	12	6,0	28	14	21	100	0,2
<b>Bly</b>								
Kontrol (2009-2013)	19	15	9,4	37	15	35	100	1
Operationel (2013)	28	20	15	49	19	11	100	1
<b>Cadmium</b>								
Kontrol (2009-2013)	0,89	0,59	0,28	2,2	0,55	35	100	0,03
Operationel (2013)	0,62	0,60	0,34	0,83	0,46	11	100	0,03
<b>Chrom</b>								
Kontrol (2009-2013)	17	16	10	25	15	35	100	1
<b>Kobber</b>								
Kontrol (2009-2013)	25	17	9	59	20	35	100	0,2
Operationel (2013)	26	20	14	45	19	11	100	0,2
<b>Kviksølv</b>								
Kontrol (2009-2013)	0,080	0,058	0,037	0,14	0,068	34	94	0,001
Operationel (2013)	0,12	0,088	0,050	0,15	0,10	11	100	0,001
<b>Nikkel</b>								
Kontrol (2009-2013)	22	15	8,2	45	18	35	100	0,5
Operationel (2013)	14	14	10	20	8,7	11	100	0,5
<b>Zink</b>								
Kontrol (2009-2013)	161	109	46	321	110	35	100	5
Operationel (2013)	206	154	75	375	150	11	100	5

Der er foretaget en analyse af metalindholdet i sediment fra vandløb undersøgt ved kontrolovervågning i forhold til potentielle kilder i vandløbets opland. Der er skelnet mellem oplande med regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder som potentielle kilder og landbrugsområder med landbrug og spredt bebyggelser som potentielle kilder. Det fremgår af figur 6.9, at der er fundet signifikant højeste koncentrationer af bly, kobber og zink i sediment i vandløb, hvor påvirkning fra regnbetingede udledninger fra separat-og fælleskloakerede områder er den primære potentielle kilde. Der skal dog tages det forbehold, at der indgår et forskelligt antal stationer ved beregning af gennemsnitskoncentrationer.



**Figur 6.9.** Metalkoncentration i sediment fra vandløb i 2011-2013, hvor de potentielle kilder til påvirkning er henholdsvis spildevand fra regnbetingede udledninger (RBU) og landbrugsmæssig arealanvendelse og spredt bebyggelse (Landbrug). Figuren viser medianværdi (blå firkant) samt minimum- og maksimumværdi (bund og top af bar). Bemærk at metalkoncentrationen er ganget med en faktor ved nogle af metallerne. Antal stationer/prøver: (en prøve pr. station): Landbrug: 26, RBU:6, dog krom:5 \*: signifikant forskel.

### Kviksølv i biota

Fisk fra 13 vandløb er undersøgt for indhold af kviksølv i perioden 2011-2013 (tabel 6.18). Der er målt på muskeltvævet primært fra aborre, alternativt anden rovfisk, skalle, ørred eller hundestejle.

Kviksølvkoncentrationen var i alle de undersøgte prøver højere end det af EU fastsatte miljøkvalitetskrav for biota (fisk) på 20 µg/kg vådvægt.

**Tabel 6.18.** Kviksølv (Hg) i ferskvandsfisk (vandløb). De målte koncentrationer er normaliseret til tørvægt. Anvendt standardværdi: tørvægt udgør 20 % af vådvægt - for hundestejle 25 %, idet hele fisken indgår i materialet, der måles på. Fundhyppigheder over EU's miljøkvalitetskrav (EQS) er baseret på individmålinger.

Enhed: mg Hg/kg TS	Antal prøver/ stationer	% fund > DG	DG	Middel	Median	10 %-fraktil	90 %-fraktil	% fund >EQS
Aborre	5/1	100%	0,01	0,25	0,25	0,25	0,25	100%
Ørred	28/6	100%	0,01	0,36	0,39	0,18	1,24	100%
Bækørred	16/4	100%	0,01	0,26	0,27	0,14	0,37	100%
Skalle	8/2	100%	0,01	1,29	1,29	0,23	2,20	100%
Nipigget hundestejle	5/1	100%	0,01	0,22	0,22	0,22	0,22	100%

Der er ikke fundet klar relation mellem koncentrationen af kviksølvindholdet i fisk (muskeltvævet) og sediment i søer, og der forventes derfor heller ikke, at der er nogen relation i vandløb. Der er ikke foretaget en selvstændig vurdering heraf.

### 6.3.5 Metaller i søer

Indholdet af metaller i sediment fra søer er vist i tabel 6.19. De undersøgte metaller blev fundet i alle de undersøgte sedimentprøver.

Niveauet for koncentrationerne af metaller i sediment fra de undersøgte søer er det samme i søer, der er undersøgt med henblik på at beskrive den generelle tilstand (kontrol), og søer der er undersøgt, fordi der kan være risiko for manglende mål opfyldelse (operationel) (tabel 6.19). Ved vurdering af metalkoncentrationer i forhold til potentielle kilder i oplandet opdelt på henholdsvis landbrug og spredt bebyggelse og regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder er der ikke fundet signifikant forskel.

**Tabel 6.19.** Metaller i sediment i søer undersøgt ved kontrolovervågning og operationel overvågning. Middelværdi, medianværdi samt 10 og 90 procent fraktiler er normaliserede i forhold til lithium-indholdet. Til sammenligning er vist de ikke-normaliserede mediankoncentrationer. Den angivne detektionsgrænse (DG) er programbeskrivelsens detektionsgrænsekrav

Enhed: mg/kg TS	Middel	Median	10%-fraktil	90%-fraktil	Median - unormaliseret	Antal stationer	% fund >DG	DG
<b>Arsen</b>								
Kontrol	10	6,4	2,3	23	7,2	56	100	0,2
Operationel	28	7,0	2,3	103	7,1	26	100	0,2
<b>Bly</b>								
Kontrol	47	26	7,1	124	29	53	100	1
Operationel	57	27	6,1	113	32	63	100	1
<b>Cadmium</b>								
Kontrol	0,9	0,7	0,2	1,7	0,7	56	100	0,03
Operationel	1,7	0,7	0,2	2,3	0,8	63	100	0,03
<b>Kobber</b>								
Kontrol	35	17	8,0	40	19	56	100	0,2
Operationel	94	18	8,5	76	25	63	100	0,2
<b>Kviksølv</b>								
Kontrol	0,2	0,1	0,0	0,2	0,1	56	100	0.01
Operationel	0,3	0,1	0,0	0,6	0,1	63	100	0.01
<b>Molybdæn</b>								
Kontrol	1,0	1,1	i.b.	i.b.	1,0	6	100	i.o.
Operationel	0,7	0,7	i.b.	i.b.	0,7	2	100	i.o.
<b>Nikkel</b>								
Kontrol	18	12	7,7	33	15	56	100	0.5
Operationel	24	13	4,5	47	17	63	100	0.5
<b>Vanadium</b>								
Kontrol	27	20	i.b.	i.b.	30.	6	100	i.o.
Operationel	17	17	i.b.	i.b.	29	3	100	i.o.
<b>Zink</b>								
Kontrol	132	87	40	301	108	56	100	5
Operationel	340	118	39	597	160	63	100	5

i.o.: ikke oplyst. i.b.: ikke beregnet på grund af for få data.

Zink er fundet i sedimentet i de højeste koncentrationer, og bly i næsthøjeste koncentrationer.

Vanadium er det eneste af de undersøgte metaller, der er fastsat miljøkvalitetskrav i sediment for. Miljøkvalitetskravet er 23,6 mg/kg tørstof tilføjet baggrundskoncentrationen, som er estimeret til 11 mg/kg tørstof (Bak & Jensen 2014). Der foreligger kun få målinger af vanadium, og 90 % faktilen af disse er lavere end miljøkvalitetskravet.

Ved sammenligning af resultater fra screeningsundersøgelse i 2009 og de fundne resultater i 2011/2013 blev der ikke fundet markante ændringer i koncentrationsniveauerne af tungmetaller (bilag 1).

#### Kviksølv i biota

Kviksølv er undersøgt i fire forskellige arter af fisk fra søer, aborre, gedde, skalle og trepigget hundestejle (tabel 6.20). Indholdet af kviksølv var højere end kvalitetskravet for kviksølv i biota i 75 – 99 % af de undersøgte prøver af aborre, gedde og skalle, og i prøverne af trepigget hundestejle højere end kvalitetskravet i 10 % af prøverne. Aborre er den fisk, der anses for at være mest repræsentativ til måling af kviksølv i biota i ferskvand og derfor den foretrukne fisk til målingerne (Johansson et al. 2011).

**Tabel 6.20.** Kviksølv (Hg) i fisk fra søer. Data inkluderer undersøgelser (2011-2013) fra 45 søer. Der er målt på muskelvæv primært fra aborre eller anden rovfisk, alternativt skalle, rudskalle eller hundestejle. Tabelværdierne er baseret på gennemsnit af 5 målinger (individer) fra hver sø, dog på 2-3 individer for skalle og gedde. I en sø kan der være analyseret på op til 2 arter.

Enhed: mg Hg/kg TS	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	% fund >EQS	Antal prøver/ stationer	% fund > DG	DG
Aborre	0,70	0,51	0,31	1,6	99	194/39	100 %	0,01
Gedde	0,80	1,0	i.b.	i.b.	83	6/3	100 %	0,01
Skalle	0,16	0,13	i.b.	i.b.	75	12/3	100 %	0,01
Trepigget hundestejle*	0,05	i.b.	i.b.	i.b.	10	10/2	100 %	0,01

DG: Detektionsgrænse. i.b.: ikke beregnet på grund af for få målinger. Fundhyppigheder over EU's miljøkvalitetskrav (EQS) er baseret på individmålinger. \*De 5 enkeltmålinger fra hver sø kan inkludere flere individer pr. måling.

### Sammenligning af kviksølv i biota og sediment

For 36 af de 45 søer, hvori forekomsten af kviksølv i ferskvandsfisk er undersøgt, er der samholdende normaliserede kviksølvs-koncentrationer fra sedimentet. Indholdet i muskelvæv fra fisk er generelt højere end indholdet i sedimentet. Der ses ingen klar relation mellem gennemsnitlig forekomst af kviksølv i muskelvæv baseret på en stikprøveundersøgelse af 5 fisk (enkelte søer med 2-3 individer) og i søsediment for de 36 søer. Dette gælder også hvis kun søer, hvori kviksølv er målt på samme art (aborre) inkluderes. Hvis den højeste målte kviksølvs-koncentration på individniveau for hver sø relateres til den normaliserede kviksølvs-koncentration i sedimentet for søen, ses der heller ikke nogen signifikant lineær sammenhæng. Spændet i kviksølvs-koncentrationer i sedimentet i de søer, hvor der også er analyseret for kviksølv i biota, er repræsentativt for de søer, hvori der er målt kviksølv i sedimentet (tabel 6.19) baseret på median og fraktiler (median=0,09; 10%-fraktil=0,03; 90%-fraktil=0,57; min=0,008; max=1,34 mg/kg TS).

### 6.3.6 Metaller i marine områder

Metaller er i marine områder målt i sediment, muslinger og fisk (tabel 6.21). De fundne koncentrationer er vurderet i forhold til de af OSPAR fastsatte baggrunds-niveauer (Background Assessment Concentration (BAC)) og økotoxikologiske vurderingskriterier (Environmental Assessment Criteria (EAC)), samt EU's miljøkvalitetskrav for kviksølv i biota.

De undersøgte metaller er fundet i alle undersøgte prøver af sediment og muslinger, med undtagelse af sølv som blev fundet i 36 % og krom som blev fundet i 98 % af de undersøgte prøver af muslinger. I de undersøgte prøver af fisk var hyppigheden af fund af bly, cadmium, krom og nikkel lavere end de øvrige metaller, som blev fundet i alle prøver. I sediment er barium, zink, krom og bly fundet med de højeste koncentrationer, mens det i biota, både muslinger og fisk, var kobber og arsen, der ud over zink, blev fundet i de højeste koncentrationer.

Der er ikke fastsat kvalitetskrav for de metaller, der er undersøgt i sediment fra marine områder. Ved vurdering af metalindholdet i sediment fra marine områder i forhold til de af HELCOM fastsatte baggrunds-niveauer er der fundet højere koncentrationer end baggrunds-niveauerne for bly, cadmium, krom, kobber og zink i 6-8 % af de undersøgte prøver.

**Tabel 6.21.** Metaller i sediment og biota i det marine miljø. Alle koncentrationer er omregnet til enheden mg/kg tørstof og de målte sedimentdata er desuden normaliseret til et indhold af lithium (Li) på 16 mg Li/kg TS, prøver med <4 mg Li/kg TS er udeladt af opgørelsen. Undersøgelingsperioden er angivet i parentes.

Enhed: mg/kg TS	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	% fund > EAC	% fund >BAC	% fund >EQS	Antal prøver/ stationer	% fund > DG	DG
<b>Bly</b>										
Blåmuslinger (2004-2012)	1,3	1,0	0,40	2,5	-	38%	-	430/180	100 %	0,25
Fisk, muskel (2011-2012)	<DG	<DG	<DG	>DG	-	13%	-	23/17	17%	0,25
Fisk, lever (2004-2012)	<DG	<DG	<DG	0,30	-	73%	-	298/26	43%	0,25
Sediment (2004-2012)	25	22	13	43	6%	13%	-	207/153	100%	1
<b>Cadmium</b>										
Blåmuslinger (2004-2012)	1,3	1,1	0,53	2,2	-	62%	-	430/180	100%	0,05
Fisk, muskel (2011-2012)	<DG	<DG	<DG	0,22	-	18%	-	17/13	47%	0,05
Fisk, lever (2004-2012)	0,49	0,34	0,08	1,09	-	92%	-	305/26	99%	0,05
Sediment (2004-2012)	0,44	0,28	0,08	0,94	6%	45%	-	205/152	100%	0,03
<b>Kviksølv</b>										
Blåmuslinger (2004-2012)	0,15	0,11	0,05	0,29	-	63%	57% <sup>1</sup>	430/180	100%	0,01
Fisk, muskel (2004-2012)	0,43	0,37	0,12	0,82	-	78%	94%	285/24	100%	0,01
Fisk, lever (2004-2012)	0,20	0,14	0,06	0,38	-	57%	84%	307/27	100%	0,01
Sediment (2004-2012)	0,09	0,05	0,02	0,15	10%	34%	-	199/151	100%	0,005
<b>Krom</b>										
Blåmuslinger (2004-2012)	1,5	1,0	0,30	2,6	-	-	-	175/111	98%	0,25
Fisk, muskel (2011-2012)	0,32	0,23	<DG	0,70	-	-	-	23/17	57%	0,25
Fisk, lever (2011-2012)	0,71	0,40	<DG	1,8	-	-	-	31/20	71%	0,25
Sediment (2004-2012)	47	41	26	66	6%	6%	-	201/152	100%	1
<b>Kobber</b>										
Blåmuslinger (2004-2012)	14	8,3	5,8	18	-	85%	-	430/180	100%	1
Fisk, muskel (2011-2012)	5,7	1,1	0,80	34	-	-	-	25/17	100%	1
Fisk, lever (2004-2012)	40	37	12	71	-	-	-	307/27	100%	1
Sediment (2004-2012)	18.	15	7,0	31	8%	16%	-	206/152	100%	0,2
<b>Nikkel</b>										
Blåmuslinger (2004-2012)	2,5	2,2	1,1	3,9	-	-	-	430/180	100%	0,25
Fisk, muskel (2011-2012)	0,18	<DG	<DG	0,30	-	-	-	23/17	48%	0,25
Fisk, lever (2004-2012)	0,27	0,11	<DG	0,40	-	-	-	302/26	63%	0,25
Sediment (2004-2012)	18	17	10	25	-	3%	-	207/153	100%	0,5
<b>Zink</b>										
Blåmuslinger (2004-2012)	121	114	73	178	-	95%	-	430/180	100%	2,5
Fisk, muskel (2011-2012)	62	52	21	133	-	-	-	25/17	100%	2,5
Fisk, lever (2004-2012)	135	134	84	193	-	-	-	307/27	100%	2,5
Sediment (2004-2012)	84	67	41	136	8%	15%	-	207/153	100%	5
<b>Arsen</b>										
Blåmuslinger (2004-2012)	9,9	8,6	5,4	18	-	-	-	175/111	100%	0,25
Fisk, muskel (2011-2012)	7,2	4,7	4,0	14	-	-	-	23/15	100%	0,25
Fisk, lever (2011-2012)	6,1	5,2	2,5	11	-	-	-	30/20	100%	0,25
Sediment (2004-2012)	11	8,0	4,9	14	-	4%	-	201/152	100%	-
<b>Sølv</b>										
Blåmuslinger (2011-2012)	0,11	(0,05)	<DG	<DG	-	-	-	117/87	36%	0,1
<b>Barium</b>										
Sediment (2011-2012)	661	558	202	1390	-	-	-	21/16	100%	0,5

DG: Detektionsgrænse. - ingen vurderingskriterier. 1: kvalitetskravet, som der er vurderet i forhold til, er gældende for fisk.



Ved vurdering i forhold til de af OSPAR fastsatte vurderingskriterier blev der i sediment hyppigst fundet overskridelse af baggrunds niveauer for cadmium og kviksølv, henholdsvis 45 % og 34 % af de undersøgte prøver. Der blev fundet overskridelse af det niveau, hvor der kan være en økotoksikologisk effekt i henholdsvis 6 % og 10 % af de undersøgte prøver. I muslinger blev der fundet hyppigst overskridelse af baggrunds niveauet for zink og kobber, henholdsvis 95 % og 85 %. I fiskemuskel blev der fundet hyppigst overskridelse af baggrunds niveauet for kviksølv (78 %) og i fiskelever hyppigst overskridelse af baggrunds niveauet for cadmium (92 %).

EU's miljøkvalitetskrav for kviksølv i fisk var overskredet i 94 % af de undersøgte prøver af muskel fra fisk, og i 84 % af prøverne af lever fra fisk.

Ved de fleste af de stationer, hvor der indenfor perioden 2004-2012 foreligger tilstrækkelig datamængde til at beskrive den tidlige udvikling, dvs. mere end 5 års data, er der kun i få tilfælde signifikante trends i udviklingen i metalkoncentrationerne i muslinger og fisk (bilag 2). Ved måling i muslinger er de mest markante udviklinger fundet for cadmium, kviksølv og zink. Ved 11 % af stationerne er der fundet signifikant stigende cadmium-indhold i muslinger, mens der tilsvarende er fundet signifikant faldende kviksølv-indhold ved 11 % af stationerne. Zink-koncentrationen har været signifikant faldende ved 11 % af stationerne, men signifikant stigende ved 6 % af stationerne. Ved målinger i fiskelever er der fundet signifikant stigende koncentrationer af bly og cadmium ved henholdsvis 50 og 25 % af stationerne, og signifikant faldende zink koncentrationer ved 25 % af stationerne. Hvis der inddrages data fra før 2004, vil der for flere stationer kunne ses mere tydelige udviklingstendenser.

## 6.4 Sammenfatning

Zink er sammen med barium og bor fundet på de højeste koncentrationsniveauer i såvel udløb fra renseanlæg som i overfladevandsområder og zink desuden i deposition via luft og nedbør. De fundne gennemsnitskoncentrationer i de undersøgte matricer af de fire metaller omfattet af vandrammedirektivet: bly, cadmium, kviksølv og nikkel samt zink er sammenstillet i tabel 6.22. Som forventet er der fundet højere koncentrationer af metallerne i udløb fra spildevand end i grundvand og overfladevand. En undtagelse er cadmium, som er fundet på samme koncentrationsniveau i grundvand og udløb fra renseanlæg.

Samlet set er den atmosfæriske deposition af metaller en større kilde til metaller i vandområder end udledning fra punktkilder. Blandt punktkilderne (renseanlæg, industri, regnbetingede udledninger og spredt bebyggelse) udledes de største årlige gennemsnitsmængder af metaller fra renseanlæg. Der kan dog være lokale forhold i vandløb og søer, som betyder at dette generelle billede ikke er gældende.

I udløb fra renseanlæg blev zink som det eneste af de undersøgte metaller fundet i koncentrationer, der er højere end kvalitetskravene for overfladevand, når der korrigeres for estimeret baggrundskoncentration og der indregnes en fortynding med en faktor 10, som er den fortynding der normalt regnes med ved udledning fra renseanlæg til overfladevand. Der skal dog tages det forbehold, at der er målt det totale indhold af metaller i spildevandet, mens kvalitetskravene er fastsat for den opløste fraktion af metallerne. Bor blev fundet i de højeste koncentrationer, men ikke i koncentrationer der må forventes at have været højere end kvalitetskravene.

**Tabel 6.22.** Middelværdi for perioden 2004-2012 af koncentration i udløb fra renseanlæg, våddeposition samt sediment fra vandløb, søer og marine områder af metaller på vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer samt zink.

	Enhed	Bly	Cadmium	Kviksølv	Nikkel	Zink
Deposition til indre danske farvande	t/år	24	1		7	190
Samlede årlige udledning fra punktkilder	t/år	2,9	0,066	0,055	6,7	93
Årlig våddeposition	kg/km <sup>2</sup>	0,70	0,024			5,8
Udløb fra renseanlæg (nøgletal)	µg/l	1,8	0,07	0,07	7,4	84
Grundvand (GRUMO)	µg/l	0,42	0,087	0,01	5,94	20
Grundvand (boringskontrol)	µg/l	0,22	0,012	0,009	3,48	8,88
Vandløb, vand (kontrol)	µg/l	0,24	0,022	0,0016	2,3	6,8
Vandløb, vand (operationel)	µg/l	0,12	0,047	0,00078	2,3	18
Vandløb, vand (andet)						
Vandløb, sediment (kontrol)	mg/kg TS	19	0,89	0,08	22	161
Vandløb, sediment (operationel)	mg/kg TS	28	0,62	0,12	14	206
Søer, sediment (kontrol)	mg/kg TS	47	0,9	0,2	18	132
Søer, sediment (operationel)	mg/kg TS	57	1,7	0,3	24	340
Marine område, sediment	mg/kg TS	25	0,44	0,09	18,4	84

I grundvand er arsen, nikkel, aluminium, zink og bly de metaller, der er fundet med størst hyppighed af overskridelse af kvalitetskravet for drikkevand ved såvel grundvandsovervågningen som vandværkernes boringskontrol.

I vandløb blev zink og barium i vandfasen fundet i koncentrationer, der var højere end miljøkvalitetskravene. I vandløb var de årlige gennemsnitskoncentrationer af barium højere end miljøkravet ved ca. halvdelen af de stationer, hvor der forelå tilstrækkeligt datagrundlag til at foretage vurderingen, når der korrigeres for den estimerede baggrundskoncentration. En mulig forklaring på det høje barium-indhold i vandløb kan være grundvandets indhold af barium. Gennemsnitskoncentration af zink var højere end kvalitetskravet ved 67 % af de undersøgte stationer, mens det for bly og nikkel var tilfældet ved en mindre andel af stationerne. Koncentrationerne af zink og nikkel var korrigerede for estimerede baggrundskoncentrationer ved vurderingen.

Der er ikke fastsat kvalitetskrav for metaller i sediment. Ved vurdering af metalindholdet i sediment fra marine områder i forhold til de af HELCOM fastsatte baggrundsniveauer, er der fundet højere koncentrationer end baggrundsniveauerne for bly, cadmium, krom, kobber og zink i 6-8 % af de undersøgte prøver.

I sediment fra vandløb blev der fundet signifikant højere indhold af bly, kobber og zink i vandløb, hvor regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder var de potentielle kilder i oplandet sammenlignet med vandløb, hvor landbrug og spredt bebyggelse var de potentielle kilder. Der er ikke fundet tilsvarende forskelle i sediment fra søer.

Kviksølv blev i alle de undersøgte prøver af fisk fra vandløb fundet i koncentrationer, der var højere end det af EU fastsatte miljøkvalitetskrav for kviksølv i biota. I søer var kviksølvindholdet højere end kvalitetskravet i 10 – 99 % af de undersøgte fisk. I aborre, som er den foretrukne fisk til målingerne, var kviksølvindholdet højere end kvalitetskravet i 99 % af de undersøgte prøver. Prøverne af fisk fra vandløb og søer bestod af muskelvæv. Fra marine områder er der undersøgt prøver af såvel lever- som muskelvæv. Der blev fundet overskridelse af miljøkvalitetskravet i 94 % af prøverne af muskelvæv fra i alt 24 marine stationer og i 84 % af prøverne af levervæv fra i alt 27 marine stationer.

Ved vurdering af den tidlige udvikling af metallerne i miljøet blev der i udløb fra renseanlæg fundet signifikant reduktion i udledning af bly, cadmium, kviksølv, nikkel og zink fra perioden 2004-2006 til perioden 2011-2013. Udledning af kobber i samme periode er også reduceret, dog ikke signifikant. I den atmosfæriske deposition var der i perioden frem til 2000 et markant fald i de undersøgte metaller (cadmium, kobber, bly og zink), mens der ikke ses nogen markant udvikling i perioden 2004-2012. Reduktionerne i tilførslerne af metaller med spildevand til overfladevandsområderne afspejler sig ikke ligeså tydeligt der. I fersk overfladevand er datagrundlaget endnu for de fleste metaller for begrænset til, at det kan beskrive en tidlig udvikling. I vandløb er der fundet signifikant faldende metalkoncentrationer i fem og signifikant stigende koncentrationer i tre ud af 32 vandløb. Ved to af stationerne med stigende koncentrationer var der tale om stigende kviksølvkoncentrationer. I marine områder er der fundet signifikant stigende indhold af cadmium i muslinger ved 11 % og i fiskelever ved 26 % af de undersøgte stationer. Der er fundet signifikant faldende indhold af kviksølv ved ca. 10 % af de undersøgte stationer. Zinkkoncentrationen har været signifikant faldende i muslinger ved 11 % og i fiskelever ved 25 % af de undersøgte stationer, men stigende i muslinger ved 6 % af de undersøgte stationer.

## 7 Pesticider

Pesticider er en samlebetegnelse for midler til ukrudtsbekæmpelse (herbicer), insektbekæmpelse (insekticider), svampebekæmpelse (fungicider) og til vækstregulering (stråforkortere) m.v. Midler til ukrudts-, svampe- og insektbekæmpelse samt stråforkortere har udbredt anvendelse i landbrug, frugtavl og til dels i skovbrug. Ukrudtsmidler har desuden haft udbredt anvendelse på udyrkede arealer som f.eks. sportspladser, fortove, jernbaner, ræn og golfbaner. Der er indgået en aftale om afvikling af brugen af pesticider på offentlige arealer, og dette har betydet, at salget til brug på offentlige arealer er faldet til 0,1 % af det samlede salg i Danmark. For golfklubberne er der fastsat regler for at nedbringe forbruget.

For nogen pesticider findes nedbrydningsproduktet mere udbredt end selve pesticidet, eksempelvis BAM som er nedbrydningsprodukt af 2,6-dichlobenil. Pesticidernes evne til at blive nedbrudt, og den hastighed nedbrydningen sker med, har afgørende betydning for, om det er pesticiderne, deres nedbrydningsprodukt eller begge, der kan findes i miljøet. Overvågningen omfatter derfor en række nedbrydningsprodukter af pesticider.

### 7.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Overvågning af pesticider og deres nedbrydningsprodukter indgår i følgende direktiver, lovgivning og konventioner:

Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer omfatter en række pesticider, som skal indgå i overvågning af den fysisk-kemiske tilstand af overfladevand. Deres status i forhold til overvågningen fremgår af tabel 7.1.

EU's grundvandsdirektiv omfatter "aktive stoffer i pesticider, herunder deres relevante omdannelses-, nedbrydnings- og reaktionsprodukter". Det er ikke specificeret ved enkeltstoffer hvilke pesticider, der er omfattet (EU 2006/118).

Følgende pesticider er omfattet af Stockholm konventionen: Aldrin, dieldrin, DDT, endrin, heptachlor, hexachlorbenzen (HCB), lindan (Stockholm Convention 2009).

Endosulfan er det eneste pesticid på HELCOMs liste over prioriterede stoffer.

**Tabel 7.1.** Status for pesticider på vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer i forhold til overvågning.

<b>Pesticid</b>	<b>Status i forhold til overvågning</b>
Aclonifen	Indgik i screeningsundersøgelse i 2012 (Vorkamp et al. 2014)
Alachlor	Har ikke været anvendt i Danmark siden 1986, og overvågning heraf er derfor vurderet til ikke at være relevant (Kjølholt et al. 2007)
Atrazin	Med i overvågningen 2004-2012
Bifenox	Indgik i screeningsundersøgelse i 2012 (Vorkamp et al. 2014)
Chlorfenvinphos	Indgik i en screeningsundersøgelse i 2009 (Bossi et al. 2009)
Chlorpyrifos	Med i overvågningen 2010-2015
Cybutryn	Indgik i screeningsundersøgelse i 2012 (Vorkamp et al. 2014)
Cypermethrin	Med i overvågningen 2010-2015
DDT	Med i overvågningen 2004-2012
Dichlorvos	Indgik i NOVA-2003 (Boutrup 2006). Fortsat overvågning blev ikke vurderet relevant i henhold til den overordnede tværgående strategi for overvågning af miljøfremmede stoffer og tungmetaller (Boutrup og Munk 2009)
Diuron	Med i overvågningen 2004-2012
Endosulfan	Indgik i NOVA-2003 (Boutrup 2006). Fortsat overvågning blev ikke vurderet relevant i henhold til den overordnede tværgående strategi for overvågning af miljøfremmede stoffer og tungmetaller (Boutrup og Munk 2009)
Heptachlor/heptachlorepoxyd	Indgik i screeningsundersøgelse i 2012 (Vorkamp et al. 2014)
Hexachlorbenzen (HCB)	Med i overvågningen 2004-2012
Hexachlorcyklohexan (HCH, lindan)	Med i overvågningen 2004-2012
Isoproturon	Med i overvågningen 2004-2012
Simazin	Med i overvågningen 2004-2012
Terbutryn	Indgik i screeningsundersøgelse i 2012 (Vorkamp et al. 2014)
Trifluralin	Indgik i NOVA-2003 (Boutrup 2006). Fortsat overvågning blev ikke vurderet relevant i henhold til den overordnede tværgående strategi for overvågning af miljøfremmede stoffer og tungmetaller (Boutrup og Munk 2009)

## 7.2 Kvalitetskrav

Miljøkvalitetskrav til pesticider i overfladevand er vist i tabel 7.2.

Kvalitetskravet til pesticider og nedbrydningsprodukter er i såvel drikkevand som grundvand 0,1 µg/l for enkeltstoffer og 0,5 µg/l for det totale indhold (Miljøministeriet 2014b).

**Tabel 7.2.** Kvalitetskrav for pesticider og nedbrydningsprodukter i overfladevand (Miljøministeriet 2010).

	Vand (µg/l)				Biota (µg/kg TS)
	Generelt kvalitetskrav		Korttidskvalitetskrav		Fersk/marin
	Fersk	Marin	Fersk	Marin	
Atrazin	0,6	0,6	2,0	2,0	
Bentazon	45	45	450	450	
DDT (inkl. metabolitter DDD og DDE)	0,002	0,002	Ikke fastsat	Ikke fastsat	
2,6 dichlorbenzamid (BAM)	78	7,8	780	780	
Dichlorprop	34	3,4	34	34	
Diuron	0,2	0,2	1,8	1,8	
Endrin	0,005	0,005	Ikke fastsat	Ikke fastsat	
Fluazinam	0,29	0,029	0,36	0,36	
Hexachlorbenzen					10
Hexachlorcyclohexan (alle isomerer og lindan)	0,01	0,002	0,04	0,02	
Isodrin	0,005	- <sup>1</sup>	Ikke fastsat	Ikke fastsat	
Isoproturon	0,3	0,3	1,0	1,0	
Mechlorprop	18	1,8	187	187	
Simazin	1	1	4	4	

1. Sum af cyclodien pesticider (aldrin, dieldrin, endrin, isodrin):  $\Sigma=0,005 \mu\text{g/l}$

### 7.3 Pesticider i overvågningen

Pesticider og nedbrydningsprodukter indgår i alle dele af programmet, og i såvel vandige matricer som sediment og biota (tabel 7.3). Herbiciderne er typisk lettere opløselige i vand end insekticiderne. Det betyder, at insekticiderne primært overvåges i sediment, mens herbiciderne overvåges i de vandige matricer.

Overvågningen har i perioden 2004-2012 omfattet de fleste pesticider på vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer, undtagen alachlor og lindan (hexachlorcyclohexan). Alachlor indgik ikke i NOVA 2003, men har været undersøgt i overfladenært grundvand, og blev ikke påvist. Alachlor har ikke været brugt i Danmark siden 1987. Lindan var med i programmet for NOVA-2003. På baggrund af resultaterne heraf er stofferne ikke prioriteret til fortsat overvågning. Resultaterne er beskrevet i Boutrup (2008).

Ud over den programsatte overvågning er der i perioden 2004-2012 gennemført en screeningsundersøgelse af udvalgte pesticider i vandløb og grundvand (Bossi et al. 2009). Undersøgelsen omfattede følgende pesticider: chlorpyrifos, chlorfenvinfos, cypermethrin, tau-fluvalinat og fenpropidin. I 2012 blev der gennemført en screeningsundersøgelse omfattende de pesticider, som blev tilføjet til vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer ved revision af listen, og som ikke tidligere var undersøgt i Danmark, jf. ovenfor (Vorkamp et al. 2014). Følgende pesticider indgik i denne undersøgelse: aclonifen, bifenox, cypermethrin, heptachlor og heptachlorepoxyd samt cybutryn/irgarol og terbutryn. Resultatet fra screeningsundersøgelsen i 2012 vil indgå ved revidering af overvågningsprogrammet.

I grundvandsovervågningen og ved vandværkernes boringskontrol er der indenfor perioden 2004-2012 sket ændringer i analyseprogrammet, idet der er inddraget nye pesticider og nedbrydningsprodukter. Desuden er der gennem perioden, jf. kravene i vandrammedirektivet, lagt større vægt på undersøgelse i borer, hvor der tidligere er fundet pesticider, dvs. det er ikke et repræsentativt udsnit af borer, der undersøges hvert år, jf. afsnit 3.2.

**Tabel 7.3.** Pesticider og nedbrydningsprodukter i overvågningen i 2004-2012. Pesticider undersøgt ved screeningsundersøgelser er ikke med i tabellen.

	Punkt- kilder Regn- vand	Atmos- fære Nedbør	Grund- vand*	Vandløb Sedi- ment	Vand	Søer Sedi- ment	Vand	Marine områder Sedi- ment	Biota
Aminomethylphosphonsyre (AMPA)	X		X		X		X		
Atrazin		X	X		X	X	X		
Bentazon			X		X		X		
Chlordan								X	X
Chloridazon		X							
4-CPP			X		X				
Chlorfenvinphos									
Chlorpyrifos				X					
CI53815			X						
Cyhalothrin				X					
Cypermethrin				X					
Cypermethrin, lambda-				X					
2,4-D			X		X				
2,6-DCPP			X		X				
DDT (inkl. DDD og DDE)								X	X
Desaminodiketo-metribuzin			X						
Desethylatrazin		X	X		X	X			
Deethylhydroxy-atrazin			X						
Deisopropyl-hydroxyatrazin			X						
Desethyl-desiso-propylatrazin (DEIA)			X		X		X		
Desethylterbutylazin		X	X		X		X		
Desisopropylatrazin		X	X		X	X	X		
Dichlobenil			X		X				
2,6-Dichlorbenzamid (BAM)			X		X		X		
2,6-Dichlorbenzosyre			X						
Dichlorprop		X	X		X				
Didealkylhydroxy-atrazin			X						
Diketometribuzin			X						
Dinoseb			X		X				
Diuron		X	X		X	X	X		
DNOC			X		X		X		
Ethofumesat		X							
Fenpropimorph		X							
Gamma-lindan (HCH)						X		X	X
Glyphosat	X		X		X		X		
Hexachlorbenzen (HCB)								X	X
Hexachlorcyclopentadien (HCCPD)								X	X
Hexazinon			X		X				
Hydroxyatrazin		X	X		X		X		
2-hydroxy-desethyl-terbutylazin			X						
Hydroxysimazin		X	X		X				
Hydroxyterbutylazin			X		X				
Isoproturon		X	X	X	X	X	X	X	
MCPA	X	X	X		X		X		

\*

Mechlorprop	X	X	X	X
Metamitron	X	X	X	
Metazachlor	X			
3-methyl-2-nitrophenol	X			
3-methyl-4-nitrophenol	X			
Metribuzin		X	X	
2,4-nitrophenol	X			
4-nitrophenol	X	X	X	X
Pendimethalin	X	X	X	X
PPU (IN70941)		X		
Picolinafen		X		
Prosulfocarb	X		X	X
Simazin		X	X	X
Tau-fluvalinat			X	X*
Terbuthylazin	x	X	X	
Trichloreddikesyre (TCA)		X	x	

\*Tabellen omfatter en delmængde af pesticider undersøgt i grundvand. Bilag 6 indeholder en oversigt over alle pesticider undersøgt i grundvand.

### 7.3.1 Pesticider i punktkilder

Pesticiderne glyphosat og MCPA, samt nedbrydningsproduktet AMPA er målt i regnbetingede udledninger fra separatkloakerede områder (bilag 7). Alle tre stoffer blev påvist. Derudover har pesticider ikke været målt ved punktkilder.

### 7.3.2 Pesticider i luft

Våddepositionens indhold af pesticider og nedbrydningsprodukter stammer primært fra landbrugsproduktionen, hvor de ved sprøjtning på markerne kan overføres til det atmosfæriske miljø ved aerosoldannelse eller ved fordampning af stofferne fra jord- og planteoverflader. De pesticider, der er målt i våddepositionen, har alle et vist fordampningspotentiale. Der er sammen med pesticiderne målt nitrophenoler, da de dannes i atmosfæren ved fotokemiske reaktioner mellem hydroxylradikaler, kvælstofoxider og aromatiske hydrocarboner.

De seks pesticider og nedbrydningsprodukter, som er påvist i nedbør hele året, er prosulfocarb, MCPA, pendimethalin, desethylterbuthylazin, terbuthylazin og isoproturon. I figur 7.1 ses den gennemsnitlige årlige deposition af udvalgte pesticider og nedbrydningsprodukter på Sepstrup Sande (2004-2012) og i Risø (2007-2012).

Prosulfocarb er et herbicid, som anvendes om efteråret på vinterafgrøder. Den høje deposition af prosulfocarb skyldes stoffets høje fordampningspotentiale, samt at prosulfocarb er et af de mest solgte ukrudtsmidler i Danmark (Bekæmpelsesmiddelstatistik 2012, MST). MCPA og pendimethalin er ligeledes solgt i store mængder i Danmark. Den gennemsnitlige deposition af prosulfocarb i Sydsverige (Vavihill, Skåne) i periode 2002-2011 er sammenlignelig med depositionen i Danmark (Nanos et al. 2012). Udover prosulfocarb, er MCPA, pendimethalin, desethylterbuthylazin, isoproturon og terbuthylazin, de stoffer med de højeste depositionstal fundet i Vavihill.

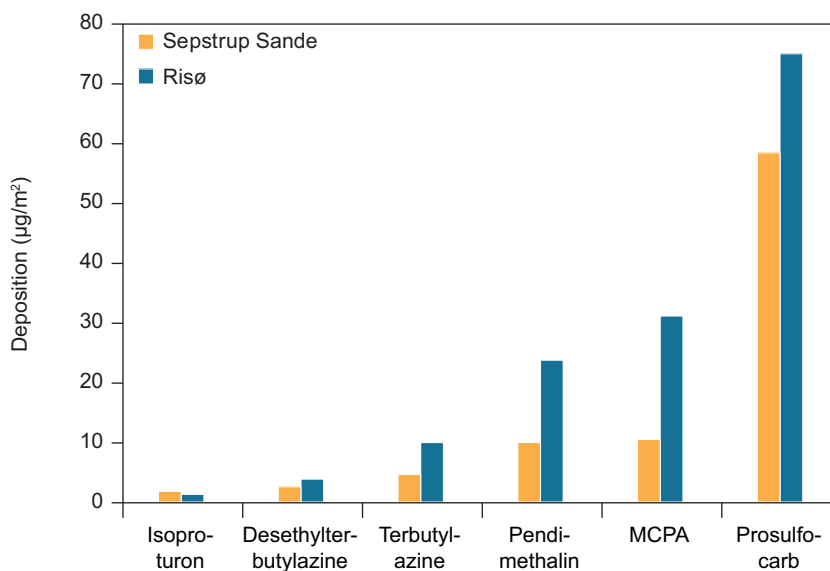


**Tabel 7.4.** Gennemsnitlig årlig deposition af pesticider og nedbrydningsprodukter på Anholt (2004-2006), Roskilde (2007-2012) og Sepstrup Sande (2004-2012).

Enhed: $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{år}$	Anholt	Sepstrup Sande	Risø	Detektionsgrænse ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )
Atrazin	0,15	0,15	0,06	0,005
Chloridazon	n.d.	n.d.	n.d.	0,006
Desethylatrazin	0,23	0,07	n.d.	0,003
Desethylterbutylazin	3,1	4,7	10	0,011
Desisopropylatrazin	0,81	0,43	0,70	0,014
Dinoseb	i.a.	0,38	0,44	
Dichlorprop	n.d.	n.d.	2,7	0,003
Diuron	0,11	0,22	0,53	0,003
Ethofumesat	0,14	0,09	0,41	0,008
Fenpropimorph	n.d.	n.d.	n.d.	0,006
Hydroxyatrazin	n.d.	0,05	n.d.	0,003
Hydroxysimazin	0,23	0,19	0,28	0,008
Isoproturon	1,3	1,9	1,3	0,006
MCPA	2,2	10	31	0,003
Mechlorprop	0,04	0,17	0,18	0,003
Metamitron	0,43	0,41	1,2	0,008
Metazachlor	0,40	0,53	1,0	0,006
Pendimethalin	6,2	10	24	0,005
Prosulfocarb	31	59	75	
Terbuthylazin	1,3	2,7	3,8	0,005

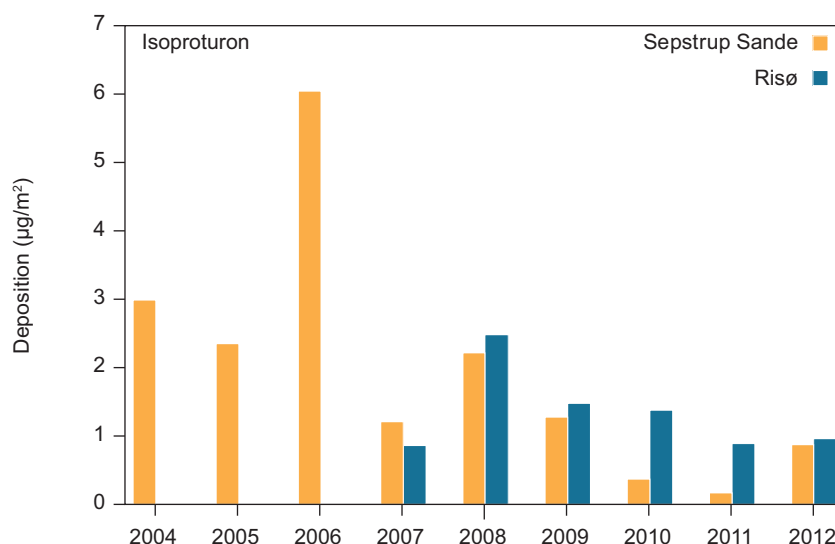
n.d. = under detektionsgrænse, i.a. = ikke analyseret.

**Figur 7.1.** Gennemsnitlig årlig deposition af 6 pesticider og nedbrydningsprodukter i Sepstrup Sande (2004-2012) og Risø (2007-2012). De seks pesticider er alle fundet med en gennemsnitlig årlig deposition  $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^2$  ved begge stationer.



Isoproturon har ikke været solgt i Danmark siden 2000 og terbuthylazin ikke siden 2008. Disse stoffer er alligevel fundet i regnvand. For isoproturon er der observeret en faldende tendens i deposition for både Sepstrup Sande og Roskilde (figur 7.2), mens deposition af terbuthylazin har været konstant over hele måleperioden.

**Figur 7.2.** Deposition af isoproturon ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{år}$ ) i Sepstrup Sande og Risø.



### 7.3.3 Pesticider i grundvand

Grundvandets indhold af pesticider er undersøgt ved grundvandsovervågningen i GRUMO-områderne og ved vandværkernes boringskontrol. I perioden 2004 – 2012 er der undersøgt for i alt 76 forskellige pesticider og nedbrydningsprodukter ved grundvandsovervågningen (bilag 6 tabel 1), hvoraf de 31 i dag indgår i analysepakken. Ved vandværkernes boringskontrol er der undersøgt for 120 forskellige pesticider og nedbrydningsprodukter (bilag 6 tabel 2), hvor 31 stoffer i dag indgår i boringskontrollen. I perioden 2007-2012 er der undersøgt for henholdsvis 32 og 42 forskellige pesticider og nedbrydningsprodukter (tabel 7.5 og bilag 6 tabel 3). Der er således en række stoffer, som kun er undersøgt i en del af perioden 2004-2012. En række stoffer udgik af grundvandsovervågningen ved revisionen i 2007 og i 2011 blev analysepakken justeret med inddragelse af ti nye stoffer. Fra vandværkernes undersøgelser er der data fra en række stoffer, som det ikke er obligatorisk at undersøge ved boringskontrollen, disse er typisk kun undersøgt få gange. Det samlede antal analyser af de enkelte stoffer fremgår af bilag 6.

Strategien for overvågning af pesticider i grundvand blev ændret i 2007 som følge af kravene i vandrammedirektivet, således at fokus i højere grad blev lagt på det overfladenære grundvand og således, at der blev målt hyppigst i borer, hvor der tidligere var fundet pesticider. Bilag 6 indeholder oversigter over koncentrationer og fundhyppigheder for perioden 2004-2012 og perioden 2007-2012. Data for stoffer, som er målt i begge perioder, er målt hyppigst i perioden 2007-2012. Stoffer, som kun er målt i perioden 2004-2006, blev kun fundet i få af de undersøgte borer, hvilket var begrundelsen for ikke at fortsætte målingerne.

Ved grundvandsovervågningen er alle de pesticider og nedbrydningsprodukter, der er undersøgt for, med en enkelt undtagelse, fundet i mindst en af de undersøgte borer (tabel 7.5). CyPM har været med i overvågningen i 2011-2012 og er ikke fundet i nogen af de i alt 763 undersøgte borer.

**Tabel 7.5.** Pesticider og nedbrydningsprodukter, som er fundet i mindst en boring i grundvandsovervågningen i perioden 2007-2012.

Grundvandsovervågning 2007-2012	Antal indtag			Andel (%)		Koncentration i µg/l		
	Total	≥ 0,01 µg/l	≥ 0,1 µg/l	≥ 0,01 µg/l	≥ 0,1 µg/l	maks	middel	median
2,6-Dichlorbenzamid	1.196	208	74	17,4	6,2	7,7	0,22	0,055
DEIA, Deethyl-desisopropylatrazin	1.194	174	43	14,6	3,6	0,76	0,091	0,044
Deisopropylatrazin	1.195	128	15	10,7	1,3	0,42	0,047	0,030
Didealkyl-hydroxy-atrazin	842	65	7	7,7	0,8	0,92	0,058	0,027
Deethylatrazin	1.196	79	13	6,6	1,1	1,2	0,079	0,029
Bentazon	1.196	64	15	5,4	1,3	0,91	0,092	0,033
Glyphosat	1.194	56	20	4,7	1,7	4,7	0,25	0,033
Deisopropyl-hydroxy-atrazin	842	38	2	4,5	0,2	0,32	0,035	0,020
Metribuz-desamino-diketo	1.193	52	18	4,4	1,5	2,0	0,16	0,070
Metribuzin-diketo	1.194	44	8	3,7	0,7	0,94	0,077	0,036
Atrazin	1.196	40	4	3,3	0,3	0,46	0,055	0,029
AMPA	1.194	36	11	3,0	0,9	9,1	0,49	0,044
Mechlorprop	1.196	29	7	2,4	0,6	5,3	0,35	0,058
Dichlorprop	1.195	27	7	2,3	0,6	4,1	0,46	0,040
Deethyl-hydroxy-atrazin	842	18	1	2,1	0,1	0,29	0,043	0,020
4CPP,2-(4-Chlorphenoxypropionsyre)	1.194	25	10	2,1	0,8	15	0,76	0,037
Trichloreddikesyre	1.194	25	4	2,1	0,3	1,9	0,18	0,017
2,6-dichlorbenzosyre	1.194	22	4	1,8	0,3	0,30	0,066	0,028
Simazin	1.174	21	3	1,8	0,3	0,27	0,051	0,040
4-Nitrophenol	1.194	21	0	1,8		0,065	0,026	0,025
Hydroxysimazin	142	2	1	1,4	0,7	0,17	0,11	0,11
Diuron	79	1	0	1,3		0,057	0,057	0,057
Hexazinon	1.196	15	2	1,3	0,2	0,37	0,075	0,038
2,6-DCPP	1.194	12	7	1,0	0,6	1,1	0,33	0,14
Dichlobenil	1.195	10	2	0,8	0,2	0,36	0,090	0,028
PPU (IN70941)	763	6	0	0,8		0,084	0,036	0,023
Metribuzin	1.195	9	3	0,8	0,3	0,35	0,10	0,034
Hydroxyterbutylazin	801	2	0	0,2		0,025	0,019	0,019
Picolinafen	763	1	0	0,1		0,016	0,016	0,016
CI153815	763	1	0	0,1		0,012	0,012	0,012
2-hydroxy-desethyl-terbutylazine	763	1	0	0,1		0,021	0,021	0,021

Ved vandværkernes undersøgelse af vandværksboringerne (boringskontrol) er 36 ud af 42 pesticider i perioden 2007-2012 fundet i mindst en af de undersøgte boringer (tabel 7.6). Følgende pesticider/nedbrydningsprodukter blev ikke påvist: cyanazin, dimethoat, metribuzin, desamino-metribuzin, diketo-metribuzin og pendimethalin.

**Tabel 7.6.** Pesticider og nedbrydningsprodukter, som er fundet i mindst en boring ved vandværkernes boringskontrol i perioden 2007-2012.

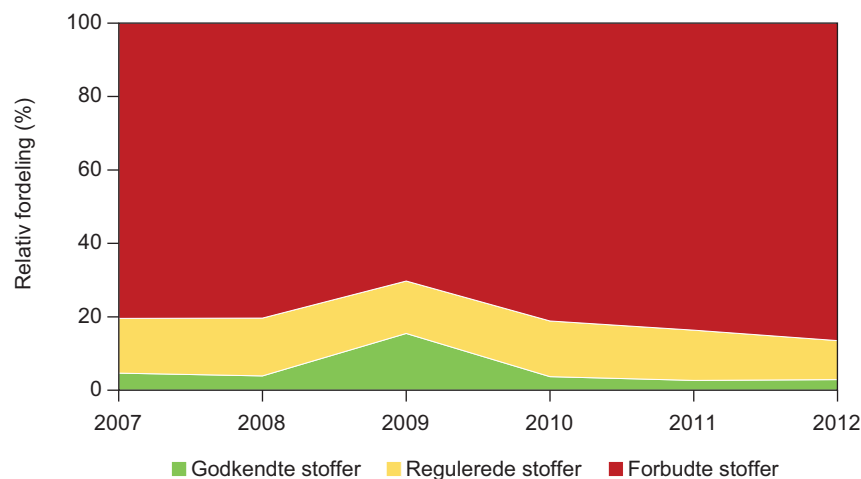
Vandværkernes boringskontrol 2007-2012	Antal boringer			Andel (%)		Koncentration i µg/l		
	Total	≥ 0,01 µg/l	≥ 0,1 µg/l	≥ 0,01 µg/l	≥ 0,1 µg/l	maks	middel	median
2,6-Dichlorbenzamid	5.980	904	147	15	2,5	904	0,068	0,033
DEIA, Deethyl-desisopropylatrazin	1.630	36	1	2,2	0,06	36	0,034	0,027
Bentazon	5.952	128	15	2,2	0,25	128	0,084	0,024
Mechlorprop	5.956	77	9	1,3	0,15	77	0,067	0,024
2,6-dichlorbenzosyre	1.537	16		1,0		16	0,028	0,022
Dichlorprop	5.955	60	8	1,0	0,13	60	0,054	0,025
4CPP, 2-(4-Chlorphenoxy)propionsyre)	2.108	21	7	1,0	0,33	21	0,076	0,044
Metribuzin-desamino-diketo	1.445	12	1	0,8	0,07	12	0,038	0,022
Deethyl-atrazin	5.953	49	2	0,8	0,03	49	0,027	0,018
Hexazinon	5.946	48	4	0,8	0,07	48	0,044	0,021
Deisopropyl-atrazin	5.953	46		0,8		46	0,020	0,016
Atrazin	5.953	46		0,8		46	0,024	0,018
Didealkyl-hydroxy-atrazin	1.633	10		0,6		0,085	0,028	0,019
4-Nitrophenol	1.646	9		0,5		9	0,016	0,012
2,6-DCPP	2.035	9		0,4		9	0,030	0,025
MCPA	5.955	22	4	0,4	0,07	22	0,168	0,035
Hydroxy-atrazin	5.951	19	2	0,3	0,03	19	0,040	0,030
Glyphosat	1.831	5		0,3		5	0,056	0,050
Hydroxy-simazin	1.656	4	1	0,2	0,06	4	0,093	0,055
Ethylentiurea	1.475	3	1	0,2	0,07	3	0,087	0,080
Desisopropyl-hydroxy-atrazin	1.638	3		0,2		0,091	0,037	0,011
Dichlobenil	5.544	8	1	0,1	0,02	8	0,065	0,038
Deethyl-hydroxy-atrazin	1.466	2		0,1		2	0,015	0,015
Hydroxy-terbuthylazin	805	1		0,1		1	0,018	0,018
Diuron	2.459	3		0,1		3	0,027	0,011
Simazin	5.946	7		0,1		7	0,035	0,038
AMPA	1.824	2	1	0,1	0,05	2	0,40	0,40
DNOC	5.690	5	2	0,1	0,04	30	6,0	0,011
Dinoseb	5.690	4		0,1		4	0,033	0,040
Deethyl-terbuthylazin	1.891	1		0,1		1	0,020	0,020
Terbuthylazin	5.388	1		0,0		1	0,010	0,010
Metamitron	5.690	1		0,0		1	0,020	0,020
Isoproturon	5.690	1		0,0		1	0,021	0,021
2,4-D	5.954	1	1	0,0	0,02	1	0,30	0,30
Azoxystrobin	97	2		2,1		2	0,014	0,014
Dichlorvos	38	1		2,6		1	0,011	0,011

#### Godkendte, regulerede og forbudte stoffer

Ved opgørelse af hvilke af de pesticider/nedbrydningsprodukter, der er undersøgt ved grundvandsovervågningen, der er henholdsvis godkendt, forbudt eller regulerede for at beskytte grundvandet efter den oprindelige godkendelse til anvendelse, finder man, at i 2012 blev to ud af fem godkendte stoffer påvist. De to stoffer var glyphosat med det tilhørende nedbrydningsprodukt AMPA. Blandt 21 stoffer, hvis anvendelse er forbudt, blev 18 stoffer påvist i 2012. Fem stoffer, som er blevet reguleret, således at de har fået en mere restriktiv godkendelse, bl.a. for at nedsætte risikoen for nedsivning til grundvandet, blev alle påvist i 2012. Det var pesticiderne bentazon, dichlorprop og mechlorprop samt to nedbrydningsprodukter, 4-CPP og 2,6-DCPP, som kan stamme fra såvel regulerede som forbudte pesticider. De er i opgørelsen medregnet som nedbrydningsprodukter af

regulerede pesticider. Forekomsten af regulerede pesticider og deres nedbrydningsprodukter kan skyldes den mindre restriktive anvendelse, der var tilladt før reguleringen. Fordelingen af godkendte, regulerede og forbudte stoffer i grundvandsovervågningen i perioden 2007-2012 er vist i figur 7.3. Det har ikke været muligt at finde årsagen til den relativt høje fundhyppighed af godkendte pesticider (glyphosat og AMPA) i 2009.

**Figur 7.3.** Relativ fordeling af godkendte, regulerede og forbudte pesticider og nedbrydningsprodukter fra disse i grundvandsovervågningen i perioden 2007-2012, beregnet som andel analyser med fund pr. år for de tre stofgrupper.

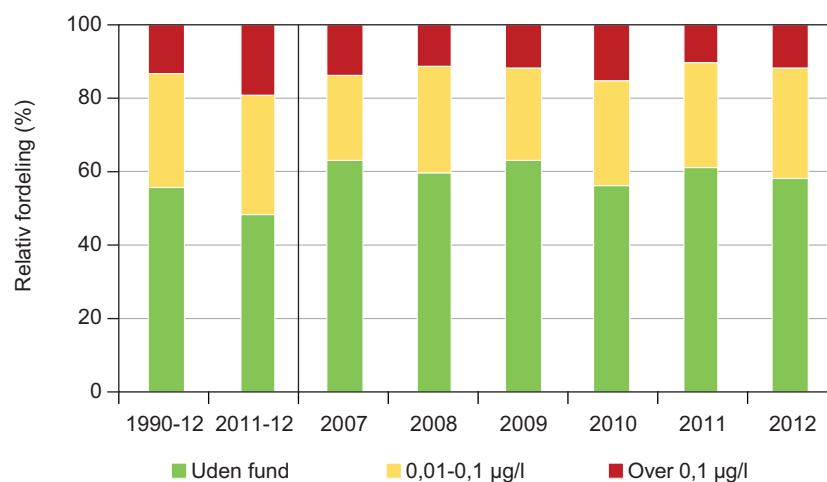


#### Udvikling i hyppighed af pesticidfund

I 2012 blev der i ca. 42 % af de undersøgte indtag fundet et eller flere af pesticider eller nedbrydningsprodukter, der indgik i undersøgelsen i 2012. Drikkevandskravet på 0,1 µg/l var overskredet i ca. 12 % af de undersøgte indtag (figur 7.4). Der er kun tale om små variationer i løbet af perioden 2007-2012. Inddragelse af ti nye stoffer i overvågningen i 2011 har ikke haft væsentlig betydning for udviklingen i fundhyppigheden, da antallet af fund af de fleste af de 10 nye stoffer i analyseprogrammet (2011-12) er lavt, og de optræder ofte i indtag, hvor der allerede er andre fund.

I vandværkernes indvindingsboringer blev der i 2010-2012 fundet pesticider i 20-25 % af de analyserede borer, mens der i hele undersøgelsesperioden blev fundet pesticider i ca. 27 % af borerne.

**Figur 7.4.** Fordeling af indtag med fund af pesticider i grundvandsovervågningen i perioden 2007 – 2012 samt samlet for perioden 1990-2012 og 2011-2012 for tre koncentrationsintervaller:  $\geq 0,1$  µg/l,  $[0,01-0,1]$  µg/l og uden fund.

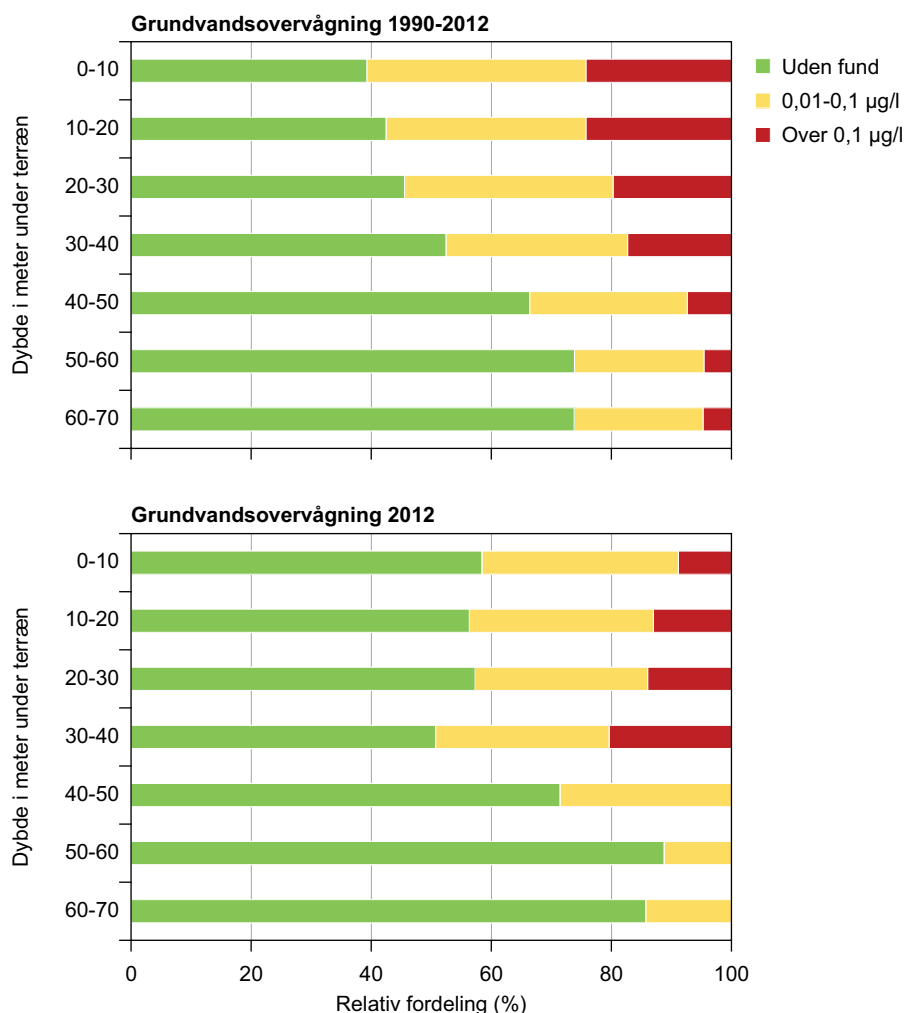


2,6-dichlorbenzamid (BAM), som er nedbrydningsprodukt af det forbudte stof dichlobenil, er i perioden 2007-2012 fundet hyppigst i alle typer pesticidundersøgelser af dansk grundvand, men også de i dag forbudte triaziner og de tilhørende nedbrydningsprodukter forekommer med stigende hyppighed i forhold til tidligere opgørelser, fx DEIA, der forekommer i næsten 15 % af indtagene i grundvandsovervågningen, samt deiso-propylatrazin, deethylatrazin, didealkylhydroxyatrazin og atrazin. Den stigende fundhyppighed af triazin-nedbrydningsprodukterne kan dels tilskrives ændringen i prøvetagningsstrategien i 2007, og dels at der er inddraget flere stoffer af gruppen triazin-nedbrydningsprodukter i overvågningen. Der er ikke fundet tilsvarende høj hyppighed af disse stoffer ved vandværkernes boringskontrol.

### Sammenhæng mellem pesticidfund og dybde i grundvandsmagasin

En analyse af udviklingen i fundhyppighed og hyppighed af overskridelse af grænseværdien i forskellige dybder i grundvandet indikerer, at pesticidkoncentrationen i udvaskningen fra overfladen er faldende (Thorling et al. 2013).

**Figur 7.5.** Dybdefordeling af pesticider og nedbrydningsprodukter fra GRUMO. De to figurer viser: dybde fra terræn til top af indtag i 2012, og i hele overvågningsperioden (1990-2012). Antallet af analyserede indtag i 2012 er lille i det dybtliggende interval, og ikke nødvendigvis repræsentativ, da prøvetagningsfrekvensen er højere i borerer med pesticidfund end i borerer uden fund.



I 2012 blev der fundet pesticider i mere end 40 % af de undersøgte indtag i intervallet 0 til 40 m. u.t. i grundvandsovervågningen. Andelen af fund over drikkevandskravet var stigende ned til denne dybde, hvorefter fundandelen over drikkevandskravet aftog med stigende dybde (figur 7.5). Dette mønster, hvor andelen af fund over drikkevandskravet stiger med stigende dybde, kan tyde på, at den samlede nedvaskning af pesticider og nedbrydningsprodukter fra overfladen er aftagende, og at det øverste grundvand i dag er mindre påvirket af pesticider.

Den dybdemæssige fordeling fra hele overvågningsperioden 1990-2012 viser, at der er fundet pesticider eller nedbrydningsprodukter i ca. 60 % af indtagene i dybdeintervallet 0-20 m. u.t., og at drikkevandskravet har været overskredet i ca. 25 % af indtagene i dette dybdeinterval. Antallet af fund aftager med dybden til ca. 25 % i intervallet 60-70 m. u.t., men der er også fundet pesticider i større dybder.

I vandværkernes indvindingsboringer er der i de boringer, der har været aktive i perioden 1992-2012, fundet pesticider i ca. 45 % af det øverste grundvand i intervallet 0-20 m.u.t., i ca. 10 % af boringerne blev der fundet pesticidindhold over drikkevandskravet. I 2012 blev der fundet pesticider i ca. 30 % af det undersøgte øverste grundvand, i ca. 7 % af boringerne var pesticidindholdet over drikkevandskravet.

#### **7.3.4 Pesticider i vandløb**

Der er i perioden 2011-2013 undersøgt for en række pesticider i vandprøver fra vandløb i forbindelse med kontrolovervågningen, som skal beskrive den generelle tilstand i vandløb, og i forbindelse med den operationelle overvågning, som skal beskrive tilstanden i vandløb, hvor der kan være risiko for manglende målopfyldelse. Desuden er der undersøgt for pesticider i vandløb inden overvågningen blev tilrettelagt med opdeling i kontrolovervågning og operationel overvågning. Data her fra er håndteret i en selvstændig gruppe som "andet". Stationerne i den operationelle overvågning af pesticider i vandløb er udvalgt i områder, hvor "landbrug og spredt bebyggelse" er den potentielle kilde, jf. afsnit 3.2. Endvidere er der målt pesticider i sediment fra vandløb ved kontrolovervågning og operationel overvågning (tabel 7.9).

Glyphosat og dets nedbrydningsprodukt AMPA, samt 2-6-dichlorbenzamid (BAM), som er nedbrydningsprodukt af det forbudte dichlobenil, er de hyppigst fundne pesticider og nedbrydningsprodukter i vandløb. Glyphosat og AMPA er samtidig de stoffer, der er fundet på det højeste koncentrationsniveau.

I det omfang, der er fastsat kvalitetskrav for de pesticider, der er analyseret i vandprøver fra vandløb, er der ikke fundet overskridelse af kvalitetskravene. Dette afspejler sig bl.a. ved at 90 %-fraktilerne er væsentlig lavere end såvel de generelle som korttidskvalitetskravene.

**Tabel 7.7.** Pesticider i vandprøver fra vandløb undersøgt ved kontrolovervågning, operationel overvågning samt "andre undersøgelser", dvs. undersøgelser som ikke kan henregnes bland kontrol- eller operationel overvågning. Perioder er angivet i parenteser.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	Antal statio- ner/ prøver	% fund >DG	DG (min-maks)
<b>2,4-D</b>							
Kontrol (2006)	<DG	<DG	<DG	<DG	1/12	17	0,01-0,03
<b>2,6-DCPP</b>							
Kontrol (2006)	<DG	<DG	<DG	<DG	1/12	0	0,01
<b>2,6-Dichlorbenzamid (BAM)</b>							
Kontrol (2006-2013)	0,016	0,015	<DG	0,029	16/185	63	0,01-0,05
Operationel (2012)	0,012	<DG	<DG	0,029	12/125	51	0,01
Andet (2004-2011)	0,041	0,015	0,011	0,12	13/24	92	0,01
<b>4-CPP</b>							
Kontrol (2006)	<DG	<DG	<DG	<DG	1/12	0	0,01-0,02
<b>4-Nitrophenol</b>							
Kontrol (2006-2013)	0,012	<DG	<DG	0,044	16/185	23	0,01-0,2
Operationel (2012)	0,012	<DG	<DG	<DG	12/125	8,8	0,01-0,05
Andet (2004-2011)	0,014	0,016	<DG	0,029	8/19	26	0,01
<b>AMPA</b>							
Kontrol (2006-2013)	0,12	0,12	<DG	0,28	16/185	80	0,01-0,2
Operationel (2012)	0,16	0,072	0,015	0,27	12/125	87	0,01
Andet(2004-2011)	0,11	0,11	0,027	0,22	8/19	95	0,01
<b>Atrazin</b>							
Kontrol (2006-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	16/185	1,1	0,01-0,1
Operationel (2012)	<DG	<DG	<DG	<DG	12/125	0	0,01
Andet(2004-2011)	<DG	<DG	<DG	<DG	8/19	0	0,01
<b>Desethylatrazin</b>							
Kontrol (2006)	<DG	<DG	<DG	<DG	1/12	0	0,01
<b>Desisopropylatrazin</b>							
Kontrol (2006-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	16/185	1,1	0,01-0,05
Operationel (2012)	<DG	<DG	<DG	<DG	12/125	2,4	0,01
Andet (2004-2011)	<DG	<DG	<DG	<DG	8/19	0	0,01
<b>Hydroxyatrazin</b>							
Kontrol (2006-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	16/185	2,7	0,01-0,05
Operationel (2012)	<DG	<DG	<DG	0,011	12/125	13	0,01
Andet (2004-2011)	<DG	<DG	<DG	<DG	10/23	0	0,01
<b>Bentazon</b>							
Kontrol (2006-2013)	<DG	<DG	<DG	0,021	15/173	13	0,01-0,1
Operationel (2012)	<DG	<DG	<DG	0,025	12/125	17	0,01
Andet(2011)	<DG	<DG	<DG	<DG	1/12	17	0,01
<b>DEIA</b>							
Kontrol (2006-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	16/185	2,2	0,01-0,1
Operationel (2012)	<DG	<DG	<DG	0,011	12/125	12	0,01-0,02
Andet(2004-2011)	<DG	<DG	<DG	0,022	8/12	5,3	0,01
<b>Dichlobenil</b>							
Andet (2004)	<DG	<DG	<DG	<DG	5/5	0	0,01
<b>Dichlorprop</b>							
Kontrol (2006)	<DG	<DG	<DG	<DG	1/12	0	0,01
<b>Dinoseb</b>							
Kontrol (2006)	<DG	<DG	<DG	<DG	1/12	0	0,01

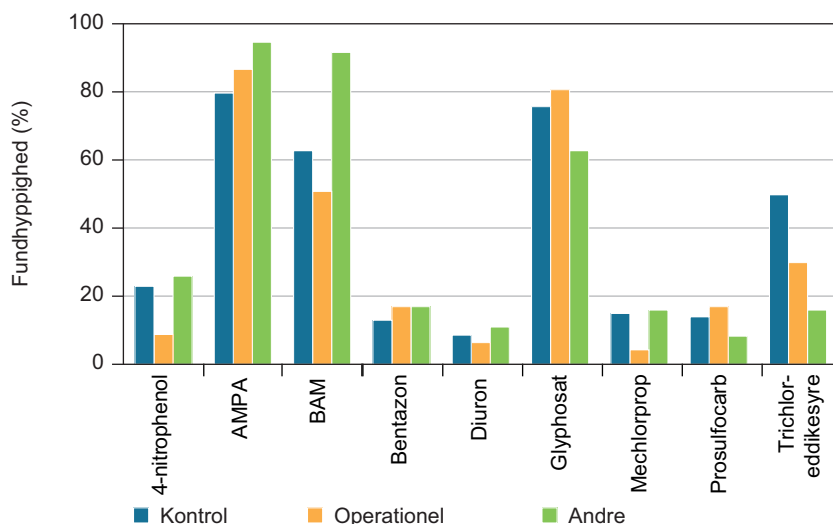


<b>Diuron</b>							
Kontrol (2006-2013)	<DG	<DG	<DG	0,028	16/185	8,6	0,01-0,1
Operationel (2012)	<DG	<DG	<DG	<DG	12/125	6,4	0,01
Andet(2004-2011)	<DG	<DG	<DG	0,01	8/19	11	0,01
<b>DNOC</b>							
Kontrol (2006-2013)	<DG	<DG	<DG	0,027	16/185	17	0,01-0,1
Operationel (2012)	<DG	<DG	<DG	<DG	12/125	4	0,01-0,02
Andet(2004-2011)	<DG	<DG	<DG	0,019	8/19	16	0,01
<b>Glyphosat</b>							
Kontrol (2006-2013)	0,15	0,078	<DG	0,55	16/185	76	0,01-0,1
Operationel (2012)	2,5	0,11	0,016	2,7	12/125	81	0,01
Andet (2004-2011)	0,055	0,037	0,018	0,16	8/19	63	0,01
<b>Hexazinon</b>							
Kontrol (2006)	<DG	<DG	<DG	<DG	1/12	0	0,01
<b>Isoproturon</b>							
Kontrol (2006-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	16/185	3,2	0,01-0,1
Operationel (2012)	<DG	<DG	<DG	<DG	12/125	0	0,01
Andet(2004-2011)	<DG	<DG	<DG	<DG	8/19	0	0,01
<b>MCPA</b>							
Kontrol (2006-2013)	0,16	0,02	<DG	0,086	16/185	36	0,01-0,02
Operationel (2012)	1,1	0,013	<DG	0,69	12/125	23	0,01
Andet(2004-2011)	<DG	<DG	<DG	0,021	8/19	16	0,01
<b>Mechlorprop</b>							
Kontrol (2006-2013)	0,01	<DG	<DG	0,016	16/185	15	0,01-0,02
Operationel (2012)	<DG	<DG	<DG	<DG	12/125	2,4	0,01
Andet(2004-2011)	<DG	<DG	<DG	0,031	8/19	16	0,01
<b>Metamitron</b>							
Kontrol (2006)	<DG	<DG	<DG	<DG	1/12	0	0,01
<b>Metribuzin</b>							
Kontrol (2006)	<DG	<DG	<DG	<DG	1/12	0	0,01
<b>Pendimethalin</b>							
Kontrol (2011-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	14/161	0,62	0,01-0,02
Operationel (2012)	<DG	<DG	<DG	<DG	12/125	1,6	0,01
Andet (2011)	<DG	<DG	<DG	<DG	1/12	0	0,01
<b>Prosulfocarb</b>							
Kontrol (2011-2013)	<DG	<DG	<DG	0,018	14/161	14	0,01
Operationel (2012)	0,05	<DG	<DG	0,021	12/125	17	0,01
Andet (2011)	<DG	<DG	<DG	<DG	01/12	8,3	0,01
<b>Simazin</b>							
Kontrol (2006-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	16/185	2,2	0,01-0,1
Operationel (2012)	<DG	<DG	<DG	<DG	12/125	4,8	0,01
Andet(2004-2011)	<DG	<DG	<DG	0,027	8/19	11	0,01
<b>Simazin, hydroxy</b>							
Kontrol (2006)	<DG	<DG	<DG	<DG	5/60	1,7	0,01-0,02
Andet (2004)	<DG	<DG	<DG	0,022	7/7	29	0,01
<b>Terbutylazin,desethyl</b>							
Kontrol (2006-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	16/185	3,8	0,01-1
Operationel (2012)	<DG	<DG	<DG	<DG	12/125	3,2	0,01
Andet (2004-2011)	<DG	<DG	<DG	<DG	8/19	0	0,01

<b>Terbuthylazin</b>							
Kontrol (2006-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	16/185	4,3	0,01-0,1
Operationel (2012)	<DG	<DG	<DG	<DG	12/125	4,8	0,01
Andet (2004-2011)	<DG	<DG	<DG	<DG	8/19	0	0,01
<b>Terbutylazin,hydroxy</b>							
Kontrol (2006)	<DG	<DG	<DG	<DG	1/12	8,3	0,01-0,02
<b>Trichloredikesyre</b>							
Kontrol (2006-2013)	0,047	0,011	<DG	0,11	16/185	50	0,01-0,05
Operationel (2012)	0,079	<DG	<DG	0,073	12/125	30	0,01
Andet (2004-2011)	0,057	<DG	<DG	0,42	8/19	16	0,01-0,03

Fundhyppigheden er for de fleste af pesticiderne på samme niveau i de tre grupper af overvågning (figur 7.6). Der er således fundet højest fundhyppighed af glyphosat, AMPA og BAM ved såvel kontrol som operationel og anden overvågning. Der er ikke med det foreliggende datagrundlag fundet generel højere fundhyppighed af pesticiderne ved den operationelle overvågning end ved kontrolovervågning og anden overvågning, således som man umiddelbart kunne forvente.

**Figur 7.6.** Fundprocent af udvalgte pesticider i vandløb, som er undersøgt med henblik på at beskrive den generelle tilstand (kontrol), med henblik på at beskrive tilstanden i vandløb, der er i risiko for manglende målopfyldelse (operationel) eller uden opdeling i kontrol- og operationel overvågning (andet). Fundprocenten er opgjort som procentdelen af målinger over detektionsgrænsen. Antallet af prøver/stationer fremgår af tabel 7.7.



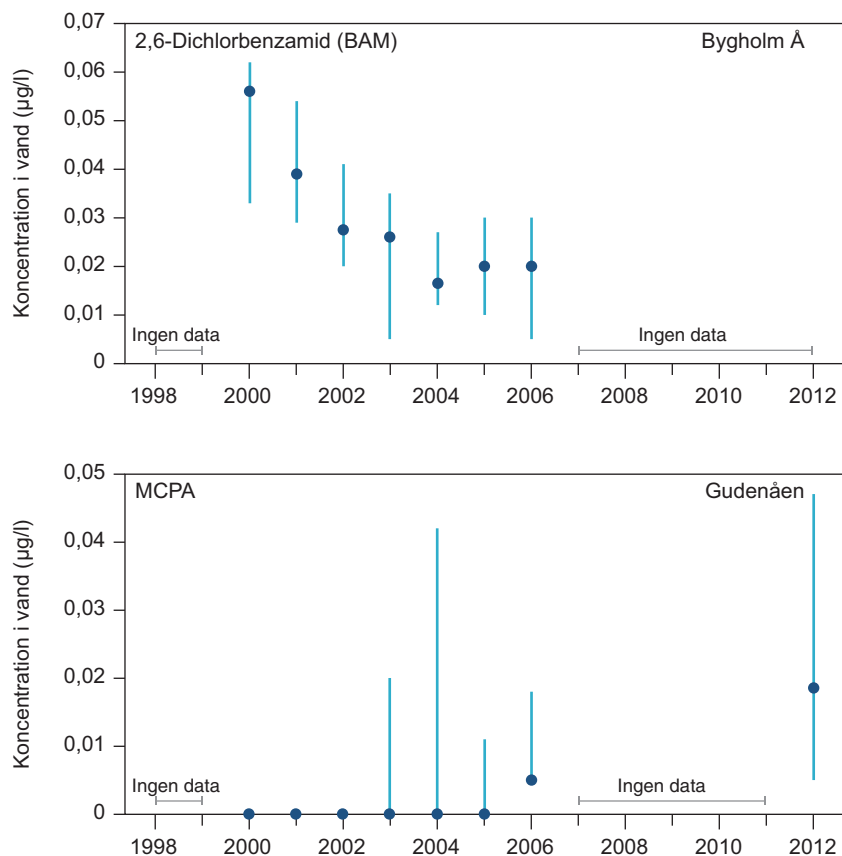
Ved vurdering af den tidlige udvikling i koncentrationen af pesticider i vandfasen i vandløb er der for syv pesticider fundet signifikant faldende tendens ved en eller to af de i alt 10 stationer, hvor der er tilstrækkeligt datagrundlag til en statistisk vurdering og tilsvarende signifikant stigende tendens for fire pesticider ved en eller to stationer (tabel 7.8). Der er to niveauer for den statistiske sikkerhed, der er størst sikkerhed ved  $P < 5\%$ . Ved størstedelen af pesticider/stationerne er der ikke fundet signifikant udvikling. Den statistiske behandling er uddybet i bilag 4 og eksempler på stationer, med signifikant tidlig udvikling er vist i figur 7.7.

**Tabel 7.8.** Udviklingstendens i pesticidkoncentration i vandløb ved stationer med målinger i mindst fem år, og hvor det seneste år er i perioden 2004-2013.

Parameter	Antal stationer	Faldende (antal stationer)	Stigende (antal stationer)	Ingen udvikling (antal stationer)
DEIA	5			5
Desethylterbutylazin	5	1*		4
Hydroxysimazin	4			4
Dichlobenil	2			2
Diuron	6	2*		4
2,6-Dichlorbenzamid	6	2**		4
4-Nitrophenol	6	1*	1*	4
Desisopropylatrazin	5			5
Hydroxyatrazin	6			6
Glyphosat	6			6
Pendimethalin	4			4
Terbutylazin	5	2**		3
MCPA	5		1*/1**	3
Mechlorprop	5			5
DNOC	5			5
Atrazin	5			5
Simazin	5			5
Trichloreddikesyre	4			4
AMPA	6	1*	1*	4
Bentazon	4			4
Isoproturon	5	1*/1**		3

\* angiver signifikansniveau  $P < 10\%$  og \*\* angiver signifikansniveau  $P < 5\%$ .

**Figur 7.7.** Eksempler på stationer med sigifikant ( $p < 0,05$ ) faldende (BAM) og stigende (MCPA) tendens de i årlige mediankoncentrationer af pesticider i vandløb (vand). I figuren er vist mediankoncentrationer og samt 10 % og 90 % fraktiler.



Ved screeningsundersøgelse af pesticiderne fenpropidin, chlorpyrifos, chlorfenvinfos, cypermethrin og tau-fluvalinat blev ingen af pesticiderne påvist i de undersøgte vandprøver fra vandløb (12 prøver fordelt på tre stationer) (Bossi et al. 2009). Ved screeningsundersøgelse af aclonifen, bifenox, cypermethrin, heptachlor og heptachlorepoxyd samt cybutryn/irgarol og terbutryn blev følgende ikke påvist i de undersøgte vandprøver fra vandløb (10-11 vandløb med en prøve pr. vandløb): aclonifen, bifenox, cypermethrin og heptachlor (Vorkamp et al. 2014). Cybutryn/irgarol, terbutryn og heptachlorepoxyd blev påvist i henholdsvis 4, 9 og 11 ud af 11 undersøgte prøver. De fundne koncentrationer var lavere end kvalitetskravene med undtagelse af heptachlorepoxyd, hvor indholdet i alle de undersøgte prøver var højere end det generelle kvalitetskrav. Det skal bemærkes, at der ved undersøgelse af cypermethrin blev analyseret med en detektionsgrænse på 0,11 µg/l, hvilket er ca. 100 gange højere end det generelle miljøkvalitetskrav for cypermethrin i ferskvand på  $8 \cdot 10^{-5}$  µg/l.

### Pesticider i sediment

En række pesticider er målt i sediment fra vandløb ved kontrolovervågning og operationel overvågning (tabel 7.9).

**Tabel 7.9.** Pesticider i sediment fra vandløb undersøgt ved kontrolovervågning og operationel overvågning. Der er undersøgt 1 prøve fra hver station. Middelværdi, medianværdi og fraktiler er normaliserede i forhold til glødetab. Til sammenligning er vist de ikke-normaliserede mediankoncentrationer. Perioder er angivet i parentes.

Enhed: mg/kg TS	Middel	Median	10 %-fraktil	90 %-fraktil	Antal		DG
					stationer	% fund >DG	(min-maks)
<b>Chlorpyrifos</b>							
Kontrol (2009-2013)	0,39	<DG	<DG	<DG	35	3	1-10
Operationel(2011-2012)	<DG	<DG	<DG	<DG	10	0	1
<b>Cyhalothrin, lambda-</b>							
Kontrol (2009)	<DG	<DG	<DG	<DG	20	0	10
<b>Cypermethrin</b>							
Kontrol (2011-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	14	0	2,5-40
Operationel(2011-2012))	11			53	10	10	40
<b>Cypermethrin, alfa-</b>							
Kontrol (2009)	<DG	<DG	<DG	<DG	20	0	30
<b>Isoproturon</b>							
Kontrol (2011-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	14	7	3
Operationel (2011-2012)	<DG	<DG	<DG	<DG	10	0	3
<b>Tau-fluvalinat</b>							
Kontrol (2009-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	34	0	2-30
Operationel (2011-2012)	<DG	<DG	<DG	<DG	10	0	2

I sediment fra vandløb var chlorpyrifos, cypermethrin og isoproturon de eneste af de undersøgte pesticider, der blev fundet i enkelte af de undersøgte prøver. De tre pesticider er på vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer, men ikke med kvalitetskrav for sediment. Der foreligger ikke datagrundlag til vurdering af en eventuel udvikling.

### 7.3.5 Pesticider i søer

Sediment fra 19 søer blev i 2008 undersøgt for indhold af følgende pesticider: atrazin, desethylatrazin, desisopropylatrazin, simazin, diuron og isoproturon. Ingen af de undersøgte pesticider blev påvist i nogen af de undersøgte prøver (detektionsgrænse: 0,01 mg/kg TS) (Bjerring et al. 2010).

Indenfor perioden 2011-2015 er der i 2012 målt for pesticider i vandfasen i fire søer med ca. 12 målinger i hver sø (tabel 7.10). Glyphosat og dets nedbrydningsprodukt AMPA blev samlet set fundet hyppigst i de undersøgte søer. Prosulfocarb og 2,6-dichlorbenzamid (BAM), som er nedbrydningsprodukt af dichlobenil, blev ligeledes fundet relativt hyppigt.

**Tabel 7.10.** Pesticider i vandfasen i søer undersøgt ved kontrolovervågning og operationel overvågning i 2012. Fundhyppigheden (% fund > DG) er baseret på alle målinger for stoffet. Den øvrige statistik er baseret på gennemsnitsværdier for de 12 målinger i søer. Der er ikke tilstrækkeligt datagrundlag til beregning af 10 %- og 90 %-fraktiler, i stedet er der anført minimum- og maksimum-værdier. Søer med mindre end seks årlige målinger indgår ikke i tabellen.

Enhed:µg/l	Middel	Median	Minimum	Maksimum	Antal prøver/ stationer	% fund >DG	DG
DEIA	<DG	<DG	< DG	<DG	46/4	2	0,01
Diuron	<DG	<DG	< DG	<DG	45/4	7	0,01
2,6-dichlorbenzamid (BAM)	<DG	<DG	< DG	0,01	45/4	22	0,01
4-nitrophenol	0,01	<DG	< DG	0,030	34/3	8,8	0,01
Desisopropylatrazin	<DG	<DG	< DG	<DG	45/4	0	0,01
Hydroxyatrazin	<DG	<DG	< DG	< DG	45/4	4	0,01
Glyphosat	0,035	0,012	< DG	0,11	41/4	66	0,01
Pendimethalin	<DG	<DG	< DG	0<DG	46/4	0	0,01
MCPA	0,011	<DG	< DG	0,041	45/4	20	0,01
Mechlorprop	<DG	<DG	< DG	<DG	45/4	0	0,01
DNOC	<DG	<DG	< DG	0,002	45/4	13	0,01
Atrazin	<DG	<DG	< DG	<DG	45/4	0	0,01
Simazin	<DG	<DG	< DG	<DG	45/4	0	0,01
AMPA	0,045	0,010	< DG	0,12	34/4	62	0,01
Bentazon	0,002	<DG	< DG	< DG	40/4	10	0,01
Isoproturon	<DG	<DG	<DG	<DG	45/4	0	0,01
Prosulfocarb	<DG	<DG	<DG	0,012	34/3	24	0,01
Desethylterbutylazin	<DG	<DG	<DG	<DG	34/4	0	0,01

Glyphosat, AMPA, prosulfocarb og 2,6-dichlorbenzamid (BAM) er alle samlet set fundet i mere end 20 % af de undersøgte prøver af søvand. BAM er det eneste af de fire stoffer, der er fastsat miljøkvalitetskrav for i vand. Ved beregning af den årlige gennemsnitskoncentration af BAM i de fire undersøgte søer finder man, at den højeste gennemsnitlige koncentration er ca. 5000 gange lavere end miljøkvalitetskravet. Koncentrationen af de øvrige stoffer i tabel 7.10 er ligeledes lavere end miljøkvalitetskravene i det omfang, de er fastsat for stofferne. Anvendelse af glyphosat og prosulfocarb er tilladt i Danmark. Prosulfocarb er blandt de pesticider, der er undersøgt i nedbør, det pesticid, der er fundet med størst gennemsnitlig årlig deposition i perioden 2004-2012. Dette tyder på, at tilførsel med nedbør er en væsentlig bi- dragyder til forekomsten af prosulfocarb i søer.

Følgende pesticider er ved screeningsundersøgelse undersøgt i vandprøver fra fem søer: aclonifen, bifenoxy, cybutryn, terbutryn, cypermethrin og heptachlor/heptachloepoxid. Heptachlor/heptachloepoxid er desuden undersøgt i prøver af biota fra fire søer. Aclonifen, bifenoxy, cypermethrin og heptachlor blev ikke påvist i nogen af de undersøgte vandprøver. Heptachloepoxid og terbutryn blev påvist i alle fem prøver, mens cybutryn blev påvist i to ud af fem prøver. De fundne koncentrationer var lavere end kvalitetskravene med undtagelse af heptachloepoxid, hvor indholdet i alle de undersøgte prøver var højere end det generelle kvalitetskrav. Heptachloepoxid blev påvist i tre ud af fire prøver af biota fra søer. Indholdet var højere end kvalitetskravet for heptachloepoxid i biota i en af de tre prøver.

### 7.3.6 Pesticider i marine områder

Overvågningen af pesticider i marine områder omfattede i perioden 2004-2012 en række klorerede pesticider som ikke anvendes i Danmark (tabel 7.11). Disse pesticider indgår i overvågningen på grund af internationale forpligtelser, og ikke som i de øvrige dele af overvågningen fordi de anvendes i dag eller har været anvendt indenfor de senere år.

**Tabel 7.11.** Klorerede pesticider i sediment og biota fra det marine miljø i perioden 2004-2012. Data markeret med \* er fra screeningsundersøgelse (Strand et al. 2010). Alle koncentrationer er omregnet til µg/kg tørstof, og de målte sedimentdata er normaliseret til et indhold på 2,5 % TOC. I de tilfælde, EU har fastsat kvalitetskrav (EQS) og/eller hvor OSPAR har fastsat miljøkvalitetskriterier (BAC og/eller EAC), er procentdelen af prøver større end disse værdier angivet.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	% fund >EQS	% fund >BAC	% fund >EAC	Antal prøver/ stationer	% fund > DG	DG
<b>DDT (sum af p,p- og o,p- DDT,DDE og DDD)</b>										
Blåmuslinger (2004-2012)	4,5	4,0	2,0	7,6				296/118	98 %	0,25
Fisk, muskel (2011-2012)	8,1	8,8	4,3	10				19/14	100 %	2,5
Fisk, lever (2004-2012)	44	33	10	88		100 %		340/16	97 %	2,5
Sediment (2007-2009)	0,67	0,51	0,077	1,3			9 %	33/24	88 %	0,05
<b>Hexachloro-cyklohexane, lindan (HCH, sum af α-, β- og γ-HCH)</b>										
Blåmuslinger (2004-2012)	1,0	1,0	0,5	1,4		4 %	1 %	298/120	100 %	0,15
Fisk, muskel (2011-2012)	0,27	0,24	0,16	0,48			0 %	19/14	100 %	0,55
Fisk, lever (2004-2012)	5,6	4,8	<DG	10			0 %	340/16	77 %	0,55
Sediment (2007-2009)	0,12	0,080	<DG	0,28			0 %	58/45	62 %	0,01
<b>Hexachlorbenzen (HCB)</b>										
Blåmuslinger (2004-2012)	<DG	<DG	<DG	0,44		0 %		291/117	26 %	0,3
Fisk, muskel (2011-2012)	0,45	0,27	0,24	1,0	0 %	37 %		19/14	100 %	0,2
Fisk, lever (2004-2012)	3,0	2,4	<DG	5,1	0 %	96 %		340/16	81 %	1
Sediment (2007-2009)	0,10	0,044	<DG	0,27			0 %	35/26	57 %	0,02
<b>Chlordan (Trans-nanochlor)</b>										
Blåmuslinger (2004-2012)	<DG	<DG	<DG	0,44				260/103	15 %	0,3
Fisk, muskel (2011-2012)	0,41	0,40	0,25	0,63				19/14	100 %	0,2
Fisk, lever (2004-2012)	1,8	1,3	<DG	3,6				339/16	63 %	1
<b>Hexachlorcyclopentadien (HCCPD)</b>										
Blåmuslinger (2008)*	<DG	>DG	<DG	<DG				10/10	0 %	30
Fisk, muskel (2007-2008)*	<DG	<DG	<DG	<DG				8/8	0 %	30

Det af EU fastsatte miljøkvalitetskrav for hexachlorbenzen (HCB) i biota (fisk) er ikke overskredet i nogen af de undersøgte prøver. De tre stoffer, som OSPAR har fastsat kvalitetskriterier for, er fundet i koncentrationer, der er højere end baggrundsniveauet (BAC). DDT indholdet var højere end baggrundsniveauet i alle de undersøgte prøver af levervæv fra fisk og HCB indholdet i 96 % af de undersøgte prøver.

Niveaue af klorerede pesticider i muslinger og fisk er generelt faldet igennem perioden. I perioden 2004 – 2010 er især indholdet af HCB, DDT og chlordan faldet i muslinger, mens HCH, men ikke de andre tre stoffer, derimod er faldet mest markant i fisk. De tre andre stoffer viser ingen trend i fisk. Dette er uddybet i bilag 2.

Indholdet af af HCB og HCH i sediment var på et niveau, hvor det ud fra OSPAR's vurderingskriterier ikke forventes at have økotoksikologisk effekt, mens indholdet af DDT i 9 % af prøverne er på et niveau, hvor der forventes at være økotoksikologisk effekt.

Følgende pesticider er ved screeningsundersøgelse undersøgt i vandprøver fra marine områder: aclonifen, bifenox, cybutryn, terbutryn, cypermethrin og heptachlor/heptachloepoxid (Vorkamp et al. 2014). Heptachlor/heptachloepoxid er desuden undersøgt i prøver af biota fra seks marine områder. Aclonifen, bifenox, cypermethrin og heptachlor blev ikke påvist i nogen af de undersøgte vandprøver. Heptachloepoxid blev undersøgt og påvist i tre prøver. Cybutryn og terbutryn blev påvist i henholdsvis 12 og 13 af de undersøgte 14 vandprøver. I tre prøver var indholdet af cybutryn højere end det generelle kvalitetskrav, men ikke højere end korttidskvalitetskravet. Indholdet af heptachloepoxid var ligeledes højere end det generelle kvalitetskrav, men ikke korttidskvalitetskravet. Heptachloepoxid blev påvist i seks undersøgte prøver af biota fra marine områder. Indholdet var i alle prøver højere end kvalitetskravet for heptachloepoxid i biota.

## 7.4 Sammenfatning

Der er i perioden 2004-2012 undersøgt for 76 forskellige pesticider og nedbrydningsprodukter ved grundvandsovervågningen og tilsvarende 120 forskellige stoffer ved vandværkernes boringskontrol. Ikke alle stoffer er analyseret i hele perioden, idet der flere gange er justeret i hvilke stoffer, der indgår ved de to typer af undersøgelser. Desuden blev strategien for pesticidovervågning af grundvandet i 2007 ændret, således at der i højere grad er fokus på den del af grundvandet, hvor der kan være risiko for forekomst af pesticider. I 2012 blev der i 42 % af de undersøgte grundvandsindtag fundet et eller flere af de pesticider eller nedbrydningsprodukter, der indgik i undersøgelsen i 2012 (12 % over grænseværdien i drikkevand). Der har kun været tale om små variationer i fundhyppigheden i 2007-2012. Det er primært forbudte pesticider eller pesticider hvis anvendelse er reguleret, der er påvist i grundvandet. Blandt de stoffer, der blev påvist i 2012 var glyphosat og dets nedbrydningsprodukt AMPA de eneste pesticid/nedbrydningsprodukt, der var tilladt til anvendelse uden regulering efter den oprindelige godkendelse. Der blev i 2012 undersøgt for fem pesticider/nedbrydningsprodukter, hvis anvendelse er tilladt. Alle regulerede pesticider/nedbrydningsprodukter blev påvist (5 stoffer) og 18 ud af 21 forbudte pesticider/nedbrydningsprodukter blev påvist. Der er fundet indikation på, at udvaskningen af pesticider fra overfladen er faldende, idet andelen af fund over drikkevandskravet er lavere i det øverste grundvand end i grundvand i 30 – 40 m's dybde.

I søer og vandløb er de undersøgte pesticider generelt fundet i vandet på koncentrationsniveauer, der var lavere i søerne end i vandløbene. I vandløb er der fundet signifikant faldende årlige gennemsnitskoncentrationer af syv pesticider ved en eller to af de 10 stationer, hvor der er tilstrækkeligt datagrundlag for den statistiske vurdering, og signifikant stigende tendens af fire pesticider ved en eller to stationer.

I sediment fra vandløb er de undersøgte pesticider kun påvist i få tilfælde og i søsediment blev der ikke påvist pesticider. Chlorpyrifos, cypermethrin og isoproturon blev påvist i vandløbssediment. Der er ikke undersøgt for disse pesticider i søsediment.

Prosulfocarb er blandt de pesticider, der blev fundet i højest koncentration i nedbør opsamlet ved to målestationer. Prosulfocarb er også blandt de fem hyppigst fundne pesticider i søer, og blandt de ti hyppigst fundne i vandløb. Dette tyder på, at tilførsel med nedbør kan være en væsentlig bidragsyder til prosulfocarb til vandmiljøet. Prosulfocarb var det ukrudtsmiddel, der blev solgt i størst mængde i Danmark i 2012 (Miljøstyrelsen 2013). Der har været

stor stigning i salget af prosulfocarb fra 2011 til 2012, hvilket kan skyldes opkøb til lager i forbindelse med en forventet stigning i afgiften i 2013.

BAM er blandt de hyppigst fundne pesticider og nedbrydningsprodukter i såvel grundvand som overfladevand (tabel 7.13). Derudover er det forskelligt, hvilke pesticider, der er fundet hyppigst.

**Tabel 7.13.** Fem hyppigst fundne pesticider i grundvand (grundvandvandsovervågning og vandværkernes boringskontrol) samt vandløb og søer og de fem pesticider, der er fundet med størst gennemsnitlig årlig deposition. Stofferne er oplistet i tabellen med faldende deposition/fundhyppighed.

<b>Luft (højest deposition)</b>	<b>Grundvand (GRUMO)</b>	<b>Grundvand (Boringskontrol)</b>	<b>Vandløb (vand)</b>	<b>Søer (vand)</b>
2004-2012	2007-2012	2007-2012	2011-2013	2012
Prosulfocarb	2,6-dichlorbenzamid (BAM)	2,6-dichlorbenzamid (BAM)	AMPA	AMPA
MCPA	Deethyldeiso-propylatrazin (DEIA)	Deethyldeiso-propylatrazin (DEIA)	Glyphosat	Glyphosat
Pendimethalin	Deisopropylatrazin	Bentazon	2,6-dichlorbenzamid MCPA (BAM)	
Desethylterbutylazin	Didealkyl-hydroxy-atrazin	Mechlorprop	Trichloreddikesyre	Prosulfocarb
Terbutylazin	Deethylatrazin	2,6-dichlorbenzosyre	Bentazon	2,6-dichlorbenzamid (BAM)

I marine områder er koncentrationsniveauet af klorerede pesticider i muslinger og fisk generelt faldet igennem perioden. I perioden 2004 – 2010 er især indholdet af HCB, DDT og chlordan faldet i muslinger, mens HCH, men ikke de andre tre stoffer, derimod er faldet mest markant i fisk. I ca. 10 % af de undersøgte sedimentprøver er DDT-koncentrationer på et niveau, hvor der ikke kan udelukkes miljømæssig effekt, mens indholdet af HCB og HCH var lavere end dette niveau i alle de undersøgte prøver.



## 8 Aromatiske kulbrinter

Aromatiske kulbrinter er i denne sammenhæng begrænset til den del af de aromatiske kulbrinter, der har op til to benzenringe. Aromatiske kulbrinter med én kulbrintering er karakteriseret ved at være flygtige og findes primært i vandfasen, mens de toringede (naphthalener) har større affinitet til partikler og dermed større sandsynlighed for at blive bundet i sediment. Flere af stofferne findes i miljøet som følge af, at de indgår i olieprodukter eller som nedbrydningsprodukter af olieprodukter.

Aromatiske kulbrinter, som har flere end to benzen-ringe, hører til gruppen af polyaromatiske kulbrinter (PAH) og er beskrevet i kapitel 14.

Stoffernes anvendelse samt deres fysiske kemiske egenskaber betyder, at de primært tilføres til miljøet via luften og spildevand.

### 8.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer omfatter følgende aromatiske kulbrinter: benzen og naphthalen. Begge stoffer har været med i overvågningen i 2004-2012, jf. tabel 8.2.

### 8.2 Kvalitetskrav

Miljøkvalitetskravene til aromatiske kulbrinter i overfladevand og grænseværdierne i drikkevand er oplistet i tabel 8.1 i det omfang, de er fastsat.

**Tabel 8.1.** Kvalitetskrav for aromatiske kulbrinter i overfladevand og drikkevand (Miljøministeriet 2010; Miljøministeriet 2014b).

	Vand (µg/l)				Sediment (µg/kg TS) <sup>3</sup>		Biota (mg/kg VV)		Drikkevand (µg/l)
	Generelt		Korttids-		Fersk	Marin	Fersk	Marin	
	kvalitetskrav		kvalitetskrav						
	Fersk	Marin	Fersk	Marin					
Benzen	10	8	50	50					1
Methylnaphthalener, sum <sup>1</sup>	0,12	0,12	2	2	478 x f <sub>oc</sub> <sup>2</sup>	478 x f <sub>oc</sub> <sup>2</sup>	2.400	2.400	
Moskusxylen	0,11	0,057	0,68	0,68					
Naphthalen	2,4	1,2	Anvendes ikke	Anvendes ikke					2
Toluen	74	7,4	380	380					
Xylener (o-, p- og m-)	10	1	100	100					

1: Sum af methylnaphthalener, herunder 1-methylnaphthalen, 2-methylnaphthalen, dimethylnaphthalen og trimethylnaphthalen.

2: f<sub>oc</sub> er fraktionen af organisk stof. 3: enheden fejlagtig angivet som mg/kg TS i Miljøministeriet (2010).

Kvalitetskravet for methylnaphthalener i sediment er fastsat i forhold til sedimentets fraktion af organisk stof. Sediment fra vandløb og søer er i nærværende rapport normaliseret til indhold af organisk stof bestemt som glødetab i % af tørstof (GLT). Sediment fra søer er normaliseret til 26 % GLT og sediment fra vandløb er normaliseret til 20 %. Ved 26 % GLT er kvalitetskravet 125 µg/kg TS og ved 20 % GLT er kvalitetskravet 96 µg/kg TS. Sediment fra marine områder er normaliseret til indhold af organisk stof bestemt som TOC. Ved 2,5 % TOC er kvalitetskravet 12 µg/kg TS.

### 8.3 Aromatiske kulbrinter i overvågningen

Aromatiske kulbrinter indgår i alle dele af programmet, og i såvel vandige matricer som sediment og biota (tabel 8.2).

**Tabel 8.2.** Aromatiske kulbrinter i overvågningen i 2004-2012.

	Punktkilder				Atmos- fære	Grund- vand	Vandløb		Søer	Marine områder	
	Spilde- vand	Slam	Regn- vand	Indu- stri	Nedbør		Sedi- ment	Vand	Sedi- ment	Sedi- ment	Biota
Benzen	X	X	X	X	X	X		X			
Biphenyl	X	X		X							
Dimethyl-naphthalener	X				X		X		X	X	X
Ethylbenzen	X	X	X	X	X						
Isopropylbenzen	X										
1-methyl-naphthalen					X		X		X	X	X
2-methyl-naphthalen					X		X		X	X	X
Naphthalen	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
P-tert-butyltoluen	X	X									
Toluen	X	X	X	X	X	X					
Trimethyl-naphthalener					X		X	X	X	X	X
Xylener (p,m og o)	X	X	X		X	X					
M+p-xylen			X								
o-xylen			X								

### 8.3.1 Aromatiske kulbrinter i punktkilder

Aromatiske kulbrinter er målt i spildevand fra renseanlæg (tabel 8.3). Desuden er aromatiske kulbrinter målt ved mekaniske renseanlæg repræsenterende spildevand fra spredt bebyggelse, spildevand fra industri samt ved regnbetingede udledninger fra separat og fælleskloakerede områder.

**Tabel 8.3.** Aromatiske kulbrinter i udløb fra renseanlæg beregnet på baggrund af udløbsdata fra renseanlæg i perioden 1998-2012. Nøgletal er det bedste bud på årlig middelværdi. Detektionsgrænsen er angivet som interval for højeste og laveste detektionsgrænse.

Enhed: µg/l	Nøgletal	Median konc.	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal renseanlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Benzen	< DG	< DG	< DG	0,05	56	314	14	0,01-0,02
Biphenyl	< DG	< DG	< DG	0,02	56	360	15	0,01
Ethylbenzen	< DG	< DG	< DG	< DG	56	304	5	0,01-0,05 (0,1)
Toluen	0,15	< DG	< DG	0,87	56	316	46	0,02-0,05 (0,1)
Xylen	0,039	< DG	< DG	0,22	54	228	25	0,02-0,1
M+P-xylen	< DG	< DG	< DG	0,03	44	144	17	0,01-0,05 (0,1)
Musk xylen	< DG	< DG	< DG	< DG	19	58	2	0,05-0,1
O-xylen	< DG	< DG	< DG	< DG	45	142	5	0,01-0,05 (0,1)
Naphtalen	0,04	< DG	< DG	0,07	48	155	46	0,01-0,05
Dimethyl-naphthalener	< DG	< DG	< DG	0,04	33	86	13	0,01

Ud over de i tabel 8.3 oplistede aromatiske kulbrinter blev følgende aromatiske kulbrinter analyseret men ikke påvist i udløb fra renseanlæg i perioden 2011-2013: isopropyl-benzen og p-tert-butyltoluen (DG=0,02 µg/l).

Naphthalen og toluen er de hyppigst fundne aromatiske kulbrinter i udløb fra renseanlæg, begge i knap halvdelen af de undersøgte prøver (tabel 8.3). De øvrige stoffer er fundet i en fjerdedel eller færre af de undersøgte prøver.

Aromatiske kulbrinter er ved den operationelle overvågning målt ved fem renseanlæg med mekanisk rensning (tabel 8.4). Disse målinger anses for at være repræsentative for udledning fra spredt bebyggelse. Aromatiske kulbrinter er endvidere målt i udløb fra industri i perioden 2004-2008 (tabel 8.5). Dimethylnaphtalener og muskxylen indgik ikke i målingerne på udledninger fra industri.

**Tabel 8.4** Aromatiske kulbrinter i udløb fra fem renseanlæg med mekanisk rensning. Udledningen fra de 5 renseanlæg repræsenterer den spredte bebyggelse. Der er udtaget omkring 23 prøver pr. stof i perioden 2011-2013.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksimum	Minimum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Benzen	<DG	<DG	<DG	<DG	0,029	<DG	9	0,02
Biphenyl	0,02	<DG	<DG	0,04	0,13	<DG	40	0,01
Ethylbenzen	<DG	<DG	<DG	-	0,13	<DG	17	0,02
Toluen	5,6	0,04	<DG	23	38	<DG	63	0,02
Xylen	0,04	<DG	<DG	0,12	0,23	<DG	39	0,02
M+P-xylen	0,03	<DG	<DG	0,07	0,18	<DG	42	0,02
O-xylen	<DG	<DG	<DG	<DG	0,45	<DG	16	0,02
Naphtalen	0,02	0,02	<DG	0,04	0,09	<DG	65	0,01
Dimethylnaphtalener	0,08	<DG	<DG	0,36	0,46	<DG	41	0,01

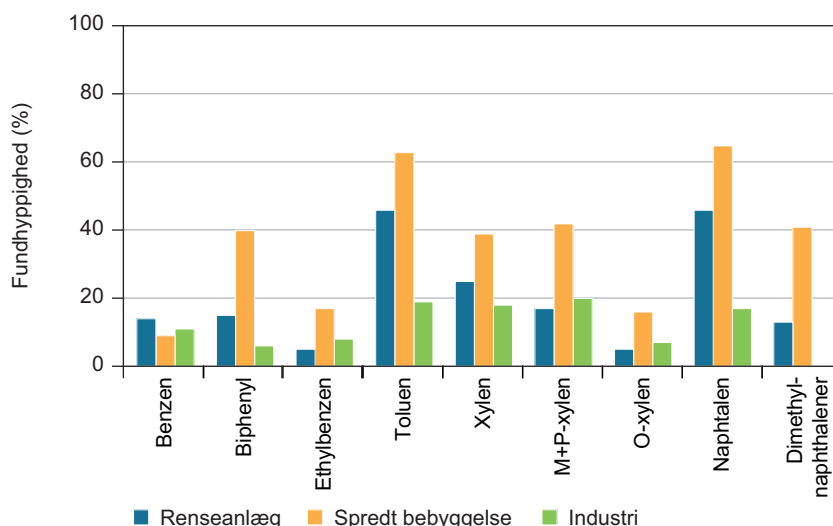
**Tabel 8.5.** Aromatiske kulbrinter i udløb fra industri i perioden 2004-2008. For m+p-xylen er der 15 analyser fordelt på 4 virksomheder, for xylen er der 21 analyser fordelt på 6 virksomheder og for de øvrige stoffer er der 36 analyser pr stof fordelt på 9 virksomheder.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksimum	Minimum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Benzen	-	-	-	-	0,25	<DG	11	0,02-0,05
Biphenyl	-	-	-	-	0,028	<DG	6	0,01
Ethylbenzen	-	-	-	-	0,19	<DG	8	0,02-0,1
Toluen	-	-	-	-	16	<DG	19	0,02-0,1
Xylen	-	-	-	-	1,4	<DG	18	0,1
M+P-xylen	0,015	0,01	0,01	0,03	0,05	<DG	20	0,02
O-xylen	-	-	-	-	0,05	<DG	7	0,02
Naphtalen	-	-	-	-	0,18	<DG	17	0,02-0,05

Data fra måling af regnbetingede udledninger findes i bilag 7.

Generelt er de aromatiske kulbrinter påvist hyppigere i udledninger repræsenterende spredt bebyggelse end i udledning fra renseanlæg og industri (figur 8.1). En mulig forklaring herpå kan være, at stofferne i de mekaniske renseanlæg har kortere opholdstid inden udledning end ved de mere avancerede renseanlæg, og dermed længere tid til omsætning, fordampning eller binding til slam. Det skal ved sammenligning af fundhyppighederne bemærkes, at der ved beregning af fundhyppighed indgår færre målinger fra udledninger repræsenterende spredt bebyggelse og industri end fra renseanlæg. Usikkerheden på fundhyppigheden ved spredt bebyggelse og industri er derfor større end ved renseanlæggene.

**Figur 8.1.** Hyppighed af fund af aromatiske kulbrinter i udledning fra renseanlæg, udledninger repræsenterende spredt bebyggelse og industri. Prøveantal fremgår af tabel 8.3, 8.4 og 8.5.



For ingen af de aromatiske kulbrinter er der indikation på, at udledning fra renseanlæg, spredt bebyggelse eller industri har givet anledning til overskridelse af kvalitetskravene i overfladevand.

Der er ikke tilstrækkeligt datagrundlag til at beskrive en eventuel tidslig udvikling i indholdet af aromatiske kulbrinter i spildevand.

Beregning af de samlede årlige udledninger af aromatiske kulbrinter fra renseanlæg, industri, spredt bebyggelse og regnbetingede udledninger viser, at toluen er udledt i størst mængde og i væsentlig større mængde end de øvrige stoffer. Såvel renseanlæg, spredt bebyggelse som regnbetingede udledninger er væsentlige bidragydere. De største årlige udledninger er fra renseanlæg på trods af, at stofferne generelt blev fundet hyppigere i spildevand repræsenterende spredt bebyggelse. Der er fra regnbetingede udledninger udledt samme årlige mængder fra fælles kloakerede områder og separat kloakerede områder.

**Tabel 8.6.** Samlet gennemsnitlig årlig udledning af aromatiske kulbrinter fra punktkilderne renseanlæg, industri, regnbetingede udledninger og spredt bebyggelse.

Enhed: kg/år	Udløb fra renseanlæg	Udledning fra industri	Fælles kloakeret	Udledning fra Separat-kloakeret	Udledning fra spredt bebyggelse
Benzen	-	-	3,5	-	-
Biphenyl	-	-	-	-	0,2
Ethylbenzen	-	-	1,3	-	-
Toluen	110	-	20	20	59,0
Xylen	28	-	-	-	0,4
M+P-xylen	-	0,9	-	-	0,3
O-xylen	-	-	1,9	-	-
Naphtalen	26	-	-	-	0,3
Dimethylnaphthalener	-	-	-	-	0,9

- for få analyseresultater til beregning.

Aromatiske kulbrinter er i slam fra renseanlæg påvist med større hyppighed end i spildevand (tabel 8.7). En anden mulig forklaring er, at der i slam er analyseret med detektionsgrænser, der er tilstrækkeligt lave til at måle de koncentrationer, stofferne forekommer i. Toluen er i slam ligesom i spildevand.

vand det stof fra gruppen af aromatiske kulbrinter, der er fundet på det højeste koncentrationsniveau. Xylen og naphthalen samt biphenyl er ligeledes fundet i slam på et relativt højt koncentrationsniveau, om end lavere end toluen. Xylen og naphthalen var ligeledes blandt stofferne, der blev påvist i spildevand.

**Tabel 8.7.** Aromatiske kulbrinter i slam i perioden 2004-2009. Prøverne er udtaget på mellem 21-23 renseanlæg.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksimum	Minimum	Antal prøver	Andel af prøver >DG %	Detektions- grænse
Benzen	-	-	-	-	110	<DL	30	13	10
Biphenyl	127	40	5	435	810	<DL	26	58	10-20
Ethylbenzen	41	11	5	92	190	<DL	31	52	10-20
Toluen	727	105	10	3.000	5.500	<DL	30	87	10
Xylen	207	125	5	506	960	<DL	30	83	10
Naphthalen	121	27	5	200	980	<DL	31	58	10-100
p-ter-butyl-toluen	-	-	-	-	21	<DL	14	8	10

### 8.3.2 Aromatiske kulbrinter i luft

Aromatiske kulbrinter findes i atmosfæren hovedsagelig i gasfasen, hvor de vil indgå i en ligevægt med regndråber og vil blive skyllet ud fra atmosfæren med regnvand. Processen kan beskrives med Henry's lov (fordeling af stofferne mellem gas- og vandfasen).

Måling af aromatiske kulbrinter i luft omfatter måling af naphthalenerne i nedbør. De målte stoffer er alle påvist i nedbør (tabel 8.8). Gennemsnitsdepositionen af naphthalen er væsentlig højere end depositionen af methyl-naphthalener i Sepstrup Sande, mens depositionen af de 3 stoffer i Risø er i samme størrelsesorden.

**Tabel 8.8.** Total årlig deposition af naphthalen og methylnaphthalener på Anholt (2004-2006), Risø (2007-2012) og Sepstrup Sande (2004-2012).

Enhed: µg/m <sup>2</sup> /år	Anholt	Sepstrup Sande	Risø
Naphthalen	19	23	7,3
1-methylnaphthalen	11	5,1	3,6
2-methylnaphthalen	22	7,9	4,3
Sum af naphthalener	51	36	15

Den totale årlige deposition af naphthalen og methylnaphthalener har været signifikant højere i Sepstrup Sande end Risø. Deposition af naphthalener er meget varierende fra år til år, og der kan ikke identificeres en klar tendens. Det skal dog påpeges, at de målte naphthalener er meget flygtige, og selvom regnvandet er kølet til 4°C under opsamling, kan der ske en fordampning af stofferne under opsamling, transport samt håndtering i felt og laboratorium. Naphthalener måles i nedbør sammen med PAH og udgør 30 % af total PAH deposition på Anholt, 25 % og 15 % i henholdsvis Sepstrup Sande og Risø.

### 8.3.3 Aromatiske kulbrinter i grundvand

Aromatiske kulbrinter er målt i grundvandet ved såvel grundvandsovervågningen som vandværkernes boringskontrol (tabel 8.9 og 8.10).

**Tabel 8.9** Aromatiske kulbrinter i grundvand baseret på GRUMO-data for perioden 2004-2012. Naphtalen er dog kun målt i perioden 2004-2006. Værdier under detektionsgrænsen (DG) indgår i beregning af middelværdien med detektionsgrænsens numeriske værdi. Resultaterne er vurderet i forhold til kvalitetskrav for drikkevand (DVKK).

Enhed: µg/l	DG (min-maks)	DVKK	Indtag		Analyser		Indtag med fund	
			Antal	Antal	Median	Middel	% > DG	%> DVKK
Benzen	0,02-0,05	1	1.036	2.359	<DG	0,029	6,4	0
Naphthalen	0,01-0,05	2	927	1.658	<DG	0,040	1,6	0
Toluen	0,01-0,05	5	1.039	2.360	<DG	0,050	19	0,1
Xylen	0,02	5	727	901	<DG	0,027	11	0
O-xylen	0,02-0,05	5	913	1.655	<DG	0,028	6,6	0
M+P-xylen	0,02-0,05	5	913	1.653	<DG	0,035	15	0

**Tabel 8.10.** Aromatiske kulbrinter i grundvand ved vandværker baseret på boringskontrolldata for perioden 2004-2006. Værdier under detektionsgrænsen (DG) indgår i beregning af middelværdien med detektionsgrænsens numeriske værdi. Resultaterne er vurderet i forhold til kvalitetskrav for drikkevand (DVKK).

Enhed: µg/l	DG (min-maks)	DVKK	Indtag		Analyser		Indtag med fund	
			Antal	Antal	Median	Middel	% >DG	%> DVKK
Benzen	0,02-0,05	1	2.146	4.918	< DG	0,066	2	<0,1
Naphthalen	0,01-0,05	2	2.094	4.827	< DG	0,029	1	0
Toluen	0,01-0,05	5	2.121	4.938	< DG	0,032	1	0
Xylen	0,02	5	593	1.114	< DG	0,035	8	0
O-xylen	0,02-0,05	5	1.939	4.331	< DG	0,027	2	0
M+P-xylen	0,02-0,05	5	1.941	4.346	< DG	0,032	5	<0,1

Aromatiske kulbrinter er fundet med større hyppighed i grundvandsovervågningen end ved vandværkernes boringskontrol (tabel 8.9 og 8.10). Det kan skyldes, at vandværksboringer, hvor der bliver fundet aromatiske kulbrinter, bliver taget ud af drift. Det kan ikke udelukkes, at den relativt hyppige forekomst af toluen ved grundvandsovervågningen skyldes kontaminering under prøvetagning.

#### 8.3.4 Aromatiske kulbrinter i vandløb

Aromatiske kulbrinter er i vandløb undersøgt i vandfasen og i sediment (tabel 8.11 og 8.12).

**Tabel 8.11.** Aromatiske kulbrinter i vandprøver fra vandløb. Naphtalen er undersøgt med henblik på at beskrive den generelle tilstand (kontrol) og "andre undersøgelse", dvs. undersøgelser som ikke er henregnet blandt kontrol- eller operationel overvågning. Undersøgelsesperioder er angivet i parenteser.

Enhed: µg/l	10 %-fraktil				Antal stationer/ prøver	%fund >DG	DG (min-maks)
	Middel	Median		90 %-fraktil			
Naphtalen (kontrol) (2006-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	15/173	1,7	0,01-1
Naphtalen (andet) (2002-2011)	<DG	<DG	<DG	0,029	12/35	31	0,01-0,02
1-methyl-naphtalen (2002-2004)	<DG	<DG	<DG	<DG	9/9	22	0,05
2-methylnaphtalen (2002-2004)	<DG	<DG	<DG	<DG	9/9	22	0,05
Dimethylnapthalener (2002-2006)	<DG	<DG	<DG	<DG	9/10	30	0,05
Trimethylnapthalener (2002-2004)	<DG	<DG	<DG	0,014	9/14	14	0,01-0,05

Naphthalener er fundet i op til 31 % af de undersøgte vandprøver fra vandløb. De fundne koncentrationer af aromatiske kulbrinter er lavere end miljøkvalitetskravene til stofferne (tabel 8.11).

Ved statistisk analyse af udviklingen af naphthalen-koncentrationen ved fire stationer, hvor der har tilstrækkeligt datagrundlag til at lave analysen, er der ikke fundet signifikant udvikling (bilag 4).

Aromatiske kulbrinter er fundet med fundhyppigheder på 52 – 86 % i sediment fra vandløb, hvilket er noget større fundhyppighed end i vandprøverne (tabel 8.12). Dimethyl- og trimethylnaphthalener er fundet på det højeste koncentrationsniveau.

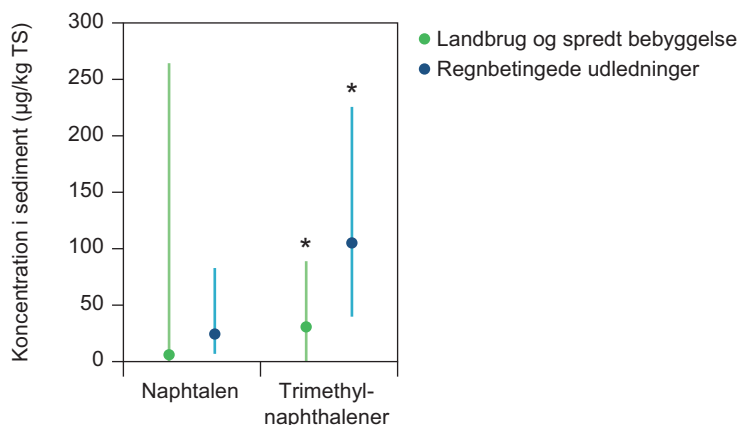
Der er fastsat kvalitetskrav for methylnaphthalener i sediment. Summen af medianværdierne af methylnaphthalenerne er lavere end kvalitetskravet, mens summen af 90 % fraktilerne er højere (se bemærkning til tabel 8.1 om udledning af kvalitetskravet).

**Tabel 8.12.** Aromatiske kulbrinter i sediment i vandløb undersøgt ved kontrolovervågning. Middelværdi, medianværdi og 10 samt 90 procent fraktiler er normaliserede i forhold til glødetab. Til sammenligning er vist de ikke-normaliserede mediankoncentrationer. Undersøgelsesperioder er angivet i parentes.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	Medianværdi unormaliseret	Antal stationer	% fund >DG	DG
Naphtalen (2009-2013)	27	9,4	0,67	83	8,5	35	86	0,8-2
1-methyl-naphtalen (2009)	2,6	1,9	0,64	6,2	2	21	52	2
2-Methylnaphtalen (2009)	5,0	1,5	0,63	15	2,3	20	55	2
Dimethylnaphthalener (2009)	71	28	6,5	204	30	21	71	20
Trimethylnaphthalener (2009-2013)	43	32	1,1	91	36	33	83	1

Ved analyse af indholdet af aromatiske kulbrinter i sediment fra vandløb i forhold til potentielle kilder i vandløbets opland er der skelnet mellem regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder og påvirkning fra landbrug og spredt bebyggelse. Det fremgår af figur 8.2, at indholdet af trimethylnaphthalener i sediment er signifikant højere i vandløb, hvor regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder er den primære potentielle kilde. Det skal dog bemærkes, at der indgår flere stationer af kategorien "landbrug og spredt bebyggelse".

**Figur 8.2.** Aromatiske kulbrinter i sediment fra vandløb, hvor de potentielle kilder til påvirkning er henholdsvis landbrugsmæssig arealanvendelse og spredt bebyggelse og regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder (RBU). Figuren viser medianværdi (blå firkant) samt minimum- og maksimumværdi (bund og top af bar). Antal stationer/prøver (en prøve per station): Landbrug: 26/24, RBU:5. \*: signifikant forskel.



### 8.3.5 Aromatiske kulbrinter i søer

Aromatiske kulbrinter er i søer undersøgt i sediment (tabel 8.13).

Dimethylnaphthalener er indenfor gruppen af aromatiske kulbrinter fundet i de højeste koncentrationer i sediment fra søer.

For alle de undersøgte aromatiske kulbrinter er koncentrationsniveauet højere i søer, der er undersøgt på grund af risiko for manglende målopfyldelse (operationel) end i søer, der er undersøgt for at beskrive den generelle tilstand (kontrol). Der er en faktor 1,4-2,0 forskel mellem middelværdierne.

**Tabel 8.13.** Aromatiske kulbrinter i sediment i søer undersøgt ved kontrolovervågning og operationel overvågning. Middelværdi, medianværdi og 10 samt 90 procent fraktiler er normaliserede i forhold til glødetab. Til sammenligning er vist de ikke-normaliserede mediankoncentrationer. De angivne intervaller for detektionsgrænse er intervallet mellem programbeskrivelsens detektionsgrænsekraft og de maksimale rapporterede detektionsgrænser.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10%- fraktil	90%- fraktil	Median - unnormaliseret	Antal stationer	% fund >DG	DG
<b>Dimethylnaphthalener</b>								
Kontrol	700	275	52	2.050	180	53	100	1-20
Operationel	1.370	927	61	3.410	1.025	22	91	1-20
<b>Naphtalen</b>								
Kontrol	35	20	5,6	72	12	53	100	0,5-0,8
Operationel	62	45	16	137	40	22	95	0,5-0,8
<b>2-Methylnaphtalen</b>								
Kontrol	11	7,8	2,3	21	6,3	53	96	0,5-1
Operationel	15	11	0,6	30	5,7	22	86	0,5-1
<b>Trimethylnaphthalener</b>								
Kontrol	42	10	0,4	113	9,6	53	85	1-20
Operationel	84	39	0,6	184	30	21	81	1-20
<b>1-methyl-naphtalen</b>								
Kontrol	7,4	2,9	0,3	13	2,6	53	72	0,5-0,5
Operationel	11	8,0	0,3	15	6,9	22	82	0,5-0,5
<b>Sum Methyl-naphthalener</b>								
Kontrol	760	296	63	2.170	194	53	100	
Operationel	1.470	1.335	118	3.450	1.075	22	100	

Ved vurdering af koncentrationerne af naphthalenerne i forhold til potentielle kilder i oplandet opdelt på henholdsvis landbrug og spredt bebyggelse og regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder er der ikke fundet signifikant forskel.

Ved sammenligning af resultaterne fra screeningsundersøgelse i 2009 og de fundne resultater i 2011/2013 blev der fundet signifikant lavere koncentrationsniveauer for enkelte aromatiske kulbrinter i 2011/2013. Det gælder 2-methylnaphthalen og trimethylnaphthalen (bilag 1).

Der er fastsat kvalitetskrav for metylnaphthalener i sediment. Bortset fra 10 % fraktilerne er de fundne koncentrationer højere end kvalitetskravet (se bemærkning til tabel 8.1 om udredning af kvalitetskravet).

### 8.3.6 Aromatiske kulbrinter i marine områder

Aromatiske kulbrinter er i marine områder undersøgt i sediment og muslinger (tabel 8.14).



**Tabel 8.14.** Aromatiske kulbrinter i sediment og muslinger fra det marine miljø i perioden 2004-2012. De målte sedimentdata er normaliseret til et indhold på 2,5 % TOC. I de tilfælde hvor OSPAR har fastsat vurderingskriterier (BAC og/eller EAC), er procentdelen af prøver større end disse værdier angivet. Undersøgellesperioder er angivet i parentes.

Antal										
Enhed: µg/kg TS			10 %-	90 %-	% fund	% fund	% fund	prøver/	% fund	
	Middel	Median	fraktil	fraktil	>BAC	>EAC	>EQS	stationer	> DG	DG
<b>Naphthalen</b>										
Blåmuslinger (2004-2012)	23	19	5,0	49	0	0		312/155	94	2,5
Sediment (2004-2012)	20	13	4,3	41	72	1		193/145	97	3
<b>Methyl-naphthalen (sum af C1-, C2- og C3-naphthalen)</b>										
Blåmuslinger (2004-2012)	116	103	40	215			0 %	325/137	97	5
Sediment (2004-2012)	89	55	9,9	154			0 %	162/119	94	5

Naphthalenerne er fundet i mere end 90 % af de undersøgte prøver af sediment og muslinger fra marine områder og i godt 70 % af prøverne i koncentrationer, der er højere end det af OSPAR fastlagte baggrunds niveau (BAC). Kun i enkelte tilfælde er der fundet højere koncentration end det niveau, der af OSPAR er fastlagt som niveauet, hvor der ikke kan udelukkes en miljømæssig effekt (EAC).

Indholdet af methylnaphthalener i biota er lavere end miljøkvalitetskrav, mens koncentrationerne i sediment er højere end kvalitetskravet (se bemærkning til tabel 8.1 om udredning af kvalitetskravet).

En statistisk analyse af udviklingen i indholdet af naphthalen og methylnaphthalen i muslinger viser, at der i perioden 2004-2012 har været signifikant faldende indhold af naphthalen ved 83 % af de undersøgte stationer, mens der ikke er fundet hverken faldende eller stigende indhold ved de resterende. Der kan ikke ses nogen udvikling i indholdet af summen af methylnaphthalener ved nogen af de undersøgte stationer. Dette er uddybet i bilag 2.

## 8.4 Sammenfatning

Toluen og naphthalen er de hyppigst fundne aromatiske kulbrinter i spildevand fra renseanlæg og udledninger repræsenterende spredt bebyggelse. Toluen er fundet på det højeste koncentrationsniveau og er også det stof fra gruppen af aromatiske kulbrinter, der er beregnet til at være blevet udledt i den største årlige mængde. Også i slam er toluen fundet på det højeste koncentrationsniveau. Generelt er aromatiske kulbrinter fundet hyppigere i udledning som anses for at være repræsentativ for udledningen fra spredt bebyggelse, end i udledning fra renseanlæg og industri. En mulig forklaring herpå kan være stoffernes kortere opholdstid i de lavteknologiske anlæg.

Der er på baggrund af de fundne koncentrationer i udledninger fra avancerede renseanlæg, renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse og industri samt i vandprøver fra vandløb ikke fundet indikation på, at aromatiske kulbrinter er forekommet i overfladevand i koncentrationer, der er højere end kvalitetskravene.

Koncentrationsniveauet af naphthalener i sediment er generelt højere i søer end i vandløb og marine områder (tabel 8.15).

**Tabel 8.15.** Medianværdier af aromatiske kulbrinter i sediment målt ved kontrolovervågning i vandløb, søer og marine områder.

Enhed: µg/kg TS	Vandløb	Søer	Marine områder
Naphtalen	9,4	21	13
1-methyl-naphtalen	1,9	3,0	
2-Methylnaphtalen	1,5	7,9	
Dimethylnaphthalener	28	291	Målt som sum: 55
Trimethylnaphthalener	32	9,8	

Ved en analyse af indholdet af aromatiske kulbrinter i sediment fra vandløb i forhold til potentielle kilder i vandløbets opland er der fundet generelt højere koncentrationsniveau i sediment, hvor regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder er den primære potentielle kilde til påvirkning, end i vandløb, hvor landbrug og spredt bebyggelse er den primære potentielle kilde. Der er ikke fundet tilsvarende signifikant forskel i søerne.

I grundvand er aromatiske kulbrinter påvist hyppigere ved grundvands-overvågningen end ved vandværkernes boringskontrol. Kun i et enkelt tilfælde var koncentrationen højere end grænseværdien for drikkevand.

## 9 Fenoler

Gruppen af fenoler er i denne sammenhæng begrænset til phenol, alkylphenoler og bisphenol A.

Alkylphenoler anvendes ved fremstilling af andre kemiske stoffer, bl.a. alkylphenoethoxylater, som historisk set har været meget anvendt som overfladeaktive stoffer i rengøringsmidler og sprøjtemidler. Alkylphenoler indgår desuden som bestanddel af eksempelvis maling og fugemasser (Lassen et al. 2013).

Det er primært langkædede alkylphenoethoxylater, der indgår i diverse produkter. Stofferne bliver i renseanlæg nedbrudt til de kortkædede alkylphenolmono- og di-ethoxylater og alkylphenol, og det er derfor disse stoffer, der indgår i overvågningen.

Bisphenol A (BPA) er et af de industrikemikalier, der produceres i størst volumen på verdensplan. Bisphenol A fungerer som byggesten for epoxyharpikser og polycarbonat plast og som sådan anvendes bisphenol A i en lang række af forbrugerprodukter og artikler. Anvendelsen af bisphenol A er begrænset i flere produkter på grund af mistanke om, at stoffet har hormonforstyrrende effekt (Møller et al. 2012).

Fenoler bliver tilført miljøet via spildevand samt evt. afstrømning fra sprøjtede marker som følge af anvendelsen af sprøjtemidler. Stofferne vil forekomme i såvel vandfase, dvs. overfladevand som partikulært bundet til sediment.

### 9.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer omfatter følgende fenoler: nonylphenol og octylphenol. Stofferne har været med i overvågningen i 2004-2012, jf. tabel 9.2.

Nonylphenoler og nonylphenoethoxylater samt octylphenol og octylphenoethoxylater er på HELCOM's liste over prioriterede stoffer.

Nonylphenol og -ethoxylater, octylphenol og pentachlorphenol er på OSPARs liste over stoffer for "priority action".

### 9.2 Kvalitetskrav

**Tabel 9.1.** Kvalitetskrav for fenoler i overfladevand (Miljøministeriet 2010; Miljøministeriet 2014b).

	Vand (µg/l)				Drikkevand (µg/l)
	Generelt kvalitetskrav		Korttidskvalitetskrav		
	Fersk	Marin	Fersk	Marin	
Bisphenol A	0,1	0,01	10	10	
Phenol	7,7	0,77	310	310	
Nonylphenol (4-nonylphenol)	0,3	0,3	2,0	2,0	
Octylphenol	0,1	0,01	Anvendes ikke	Anvendes ikke	
Sum af octylphenol og nonylphenol					20
Øvrige fenoler <sup>1</sup>					0,5

1: Ikke naturligt forekommende fenoler, som reagerer med klor.

### 9.3 Fenoler i overvågningen

Fenoler indgår i alle dele af programmet undtagen luftprogrammet. Overvågningen omfatter såvel vandige matricer som sediment (tabel 9.2).

**Tabel 9.2.** Fenoler i overvågningen i 2004-2012.

	Spildevand	Punktkilder			Grund- vand	Vandløb		Søer Sediment	Marine områder Sediment
		Slam	Regnvand	Industri		Sediment	Vand		
Bisphenol A	X	X	X	X		X	X	X	
Nonylphenol	X	X	X	X	X	X	X	X	X
4-nonylphenol	X					X	X	X	
Nonylphenol- monoethoxylater	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Nonylphenol- diethoxylater	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Nonylphenol- ethoxylater <sup>1</sup>					X				
Octylphenol						X		X	
4-tert-octylphenol						X		X	
Phenol	X	X	X	X	X				

1: sum af mono- og diethoxylater.

#### 9.3.1 Fenoler i punktkilder

Fenoler er målt i spildevand fra renseanlæg (tabel 9.3). Desuden er fenoler målt ved renseanlæg repræsenterende spildevand fra spredt bebyggelse, spildevand fra industri samt ved regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder.

Ud over de i tabel 9.3 oplistede fenoler er der i perioden 2011-2013 analyseret for 4-nonylphenol i udløb fra renseanlæg. Stoffet blev ikke påvist (DG=0,01 µg/l).

I udløb fra renseanlæg er phenol med en fundhyppighed på 79 % det hyppigst fundne stof i gruppen af fenoler. Phenol er ligeledes fundet på det højeste koncentrationsniveau i udløb fra renseanlæg (tabel 9.3).

**Tabel 9.3.** Fenoler i udløb fra renseanlæg beregnet på baggrund af udløbsdata fra renseanlæg i perioden 1998-2012. Nøgletal er det bedste bud på årlig middelværdi. Detektionsgrænsen er angivet som interval for højeste og laveste detektionsgrænse.

Enhed: µg/l	Nøgletal	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal rensean- læg	Antal prøver	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Bisphenol A	0,35	0,11	< DG	0,89	57	419	58 %	0,01-0,1 (0,2)
Nonylphenol-monoethoxylater (NP1EO)	< DG	< DG	< DG	0,28	57	408	22 %	0,05-0,1
Nonylphenol-diethoxylater (NP2EO)	< DG	< DG	< DG	0,15	57	403	14 %	0,05-0,1
Nonylphenoler	0,27	< DG	< DG	0,59	48	145	48 %	0,05-0,1
Phenol	0,5	0,2	< DG	2	57	371	79 %	0,03-0,1

**Tabel 9.4.** Fenoler i udløb fra 5 renseanlæg med mekanisk rensning. Udledningen fra de 5 renseanlæg repræsenterer den spredte bebyggelse. Der er udtaget omkring 23 prøver pr. stof i perioden 2011-2013.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksimum	Minimum	Andel af prøver >DG (%)	Detektionsgrænse
Bisphenol A	1,2	0,75	0,2	3,2	3,8	0,06	100 %	0,01
Nonylphenol-monoethoxylater (NP1EO)	0,46	0,26	<DG	1,2	2,6	<DG	60 %	0,05
Nonylphenol-diethoxylater (NP2EO)	0,36	0,05	<DG	0,5	4,8	<DG	41 %	0,05
Nonylphenoler	0,97	0,6	0,2	2,4	3,7	0,09	100 %	0,05
Phenol	21	6,3	0,7	38	190	0,26	100 %	0,05
4-nonylphenol	<DG	<DG	<DG	<DG	<DG	<DG	0 %	0,01

**Tabel 9.5.** Fenoler i udløb fra industri for perioden 2004-2008. Det er 36 analyser pr. stof fordelt på 9 virksomheder.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksimum	Minimum	Andel af prøver >DG (%)	Detektionsgrænse
Bisphenol A	0,17	<DG	<DG	0,41	0,86	<DG	49 %	0,1
Nonylphenol-monoethoxylater (NP1EO)	<DG	<DG	<DG	-	17	<DG	14 %	0,1-0,5
Nonylphenol-diethoxylater (NP2EO)	<DG	<DG	<DG	<DG	0,17	<DG	8 %	0,05-0,1
Nonylphenoler	0,68	0,05	0,05	0,34	11	<DG	30 %	0,1-0,2
Phenol	0,17	0,05	0,05	0,4	1	<DG	30 %	0,1

Phenol, bisphenol A og nonylphenoler blev fundet i alle de undersøgte prøver repræsenterende udledning fra spredt bebyggelse (tabel 9.4), og koncentrationerne af de undersøgte stoffer var generelt på et højere niveau i disse prøver end i prøverne af udledninger fra renseanlæg.

I udledninger fra industri er de undersøgte fenoler fundet med hyppigheder og på koncentrationsniveauer, som er sammenlignelige med hyppigheder og koncentrationsniveauer i udledninger fra renseanlæg (tabel 9.5). I de undersøgte prøver fra regnbetingede udledninger fra fælles kloakerede områder blev nonylphenoler og -ethoxylater fundet i højere koncentrationer end ved de øvrige udledninger. Data fra måling af regnbetingede udledninger findes i bilag 7.

Med udgangspunkt i antagelsen om, at der ved udledning fra renseanlæg til overfladevand sker en fortynding med en faktor 10, er der ikke indikation på, at udledningen af fenoler fra avancerede renseanlæg, mekaniske renseanlæg (spredt bebyggelse) og industri har givet anledning til overskridelse af kvalitetskravene for ferskvand for bisphenol A og nonylphenol, som er de to undersøgte fenoler, der er fastsat krav for (tabel 9.2). Hvis der anvendes en fortyndingsfaktor 50 ved udledning til marine områder, er den fortyndede mediankoncentration af udledninger fra renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse højere end kvalitetskravet for bisphenol A. Omfanget af udledning fra spredt bebyggelse til marine område må dog antages at være af begrænset omfang.

Ved en statistisk analyse af udviklingen af indholdet af nonylphenoler i spildevand fra renseanlæg i perioden 2004-2006 i forhold til perioden 2011-2012 blev der ikke fundet signifikant udvikling (bilag 5).

En beregning af de gennemsnitlige årligt udledte mængder af fenoler viser, at de største udledte mængder var bisphenol A og phenol udledt fra renseanlæg (tabel 9.6). Den udledte mængde af phenol fra spredt bebyggelse er sammenlignet med de øvrige fenoler og de øvrige typer af udledninger høj, idet den udgør ca. to tredjedel af udledningen fra renseanlæg.

**Tabel 9.6.** Samlet gennemsnitlig årlig udledning af fenoler fra renseanlæg, industri, regnbetingede udledninger og spredt bebyggelse.

Enhed: kg/år	Udløb fra renseanlæg	Udledning fra industri	Fælles kloakeret	Separat- kloakeret	Udledning fra spredt bebyggelse
Bisphenol A	256	10	8	-	12
Nonylphenol(NP1EO)	-	-	46	-	5
Nonylphenol(NP2EO)	-	-	15	-	4
Nonylphenoler	196	40	45	-	10
Phenol	365	10	16	31	219
4-nonylphenol	-	o.i.	-	-	-

- for få analyseresultater til beregning.

Phenol er i slam fra renseanlæg den dominerende af stofferne fra gruppen af fenoler, idet phenol er påvist i alle de undersøgte prøver, og på et højere koncentrationsniveau end de øvrige stoffer (tabel 9.7). Nonylphenol-diethoxylater (NP2EO) er påvist med lavest hyppighed og nonylphenoler med størst hyppighed blandt nonylphenol og -ethoxylater. Det samme gør sig gældende i spildevand. I modsætning til spildevand er bisphenol A i slam fundet på et lavere koncentrationsniveau end de øvrige fenoler, om end stoffet er påvist i 85 % af de undersøgte prøver.

**Tabel 9.7.** Fenoler i slam fra renseanlæg i perioden 2004-2009.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Antal Rense- anlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG %	Detek- tions- grænse
Bisphenol A	990	240	10	2.460	8.000	<DL	20	26	85	5-20
Nonylphenol-mono-ethoxylater (NP1EO)	1.890	520	100	4.220	12.000	<DL	21	26	35	20-200
Nonylphenol-diethoxy-later (NP2EO)	-	-	-	-	3.600	<DL	21	26	19	100-200
Nonylphenoler	8.520	4.850	270	21.500	39.000	<DL	21	26	88	20-100
Phenol	19.770	8.200	240	96.300	110.000	81	27	31	100	10

### 9.3.2 Fenoler i grundvand

Overvågningen af fenoler ved grundvandsovervågningen og ved vandværkernes boringskontrol omfatter phenol samt nonylphenol og -ethoxylater (tabel 9.8 og 9.9).

**Tabel 9.8.** Fenoler i grundvand baseret på GRUMOdatabaser for perioden 2004-2012. Værdier under detektionsgrænsen (DG) indgår i beregning af middelværdien med detektionsgrænsens numeriske værdi. Resultaterne er vurderet i forhold til kvalitetskrav for drikkevand (DVKK).

Enhed: µg/l	DG (min-maks)	DVKK	Indtag		Analyser		Indtag med fund	
			Antal	Antal	Median	Middel	% > DG	%> DVKK
Phenol	0,01-0,05	0,5	1024	2391	<DG	0,052	6,3	0,4
Nonylphenoler	0,05-1,0	0,5	1043	2581	<DG	0,068	7,4	0
Nonylphenolethoxylater	0,05-0,10	0,5	841	1438	<DG	<DG	0	0
Nonylphenol-monoethoxylater (NP1EO)	0,05-0,10	0,5	1023	2492	<DG	0,052	0,1	9,3
Nonylphenol-diethoxylater (NP2EO)	0,05-0,10	0,5	1024	2494	<DG	0,075	0,1	0
NPE NP1EO+NP2EO+NP	0,10	0,5	85	91	<DG	<DG	0	0

**Tabel 9.9.** Fenoler i grundvand ved vandværker baseret på boringskontrollata for perioden 2004-2006. Værdier under detektionsgrænsen (DG) indgår i beregning af middelværdien med detektionsgrænsens numeriske værdi. Resultaterne er vurderet i forhold til kvalitetskrav for drikkevand (DVKK).

Enhed: µg/l	DG (min-maks)	DVKK	Antal indtag/ analyser	Median	Middel	Indtag med fund	
						% >DG	% >DVKK
Phenol	0,01-0,05	0,5	675/1400	<DG	0,053	5	<0,1
Nonylphenoler	0,05-1,0	0,5	5/8	<DG	<DG	0	0
Nonylphenol-ethoxylater	0,05-0,10	0,5	3/6	<DG	<DG	0	0
Nonylphenol (NP1EO)	0,05-0,10	0,5	3/6	<DG	<DG	0	0
Nonylphenol (NP2EO)	0,05-0,10	0,5	3/6	<DG	<DG	0	0
NPE NP1EO+NP2EO+NP	0,6	0,5	1/1	<DG	<DG	0	0

Fenoler er påvist i få tilfælde i grundvand. Phenol er påvist i 6,3 og 5 % af de undersøgte indtag ved henholdsvis grundvandsovervågningen og vandværkernes boringskontrol og i få tilfælde i koncentrationer højere end grænseværdien for drikkevand (tabel 9.8 og 9.9). Det kan ikke udelukkes, at forekomsten af phenol i grundvandet skyldes naturlige processer i grundvandet.

Nonylphenoler er fundet i 7,4 % af de undersøgte indtag i grundvandsovervågningen men ikke ved vandværkernes boringskontrol, og nonylphenolethoxylaterne er ikke påvist ved hverken grundvandsovervågningen eller vandværkernes boringskontrol.

### 9.3.3 Fenoler i vandløb

Fenoler i vandløb er undersøgt i såvel vand som sediment (tabel 9.10 og 9.11).

Bisphenol A er den hyppigst fundne af de undersøgte fenoler i vandprøver fra vandløb (tabel 9.10). Der er ikke i de undersøgte vandløb fundet overskridelse af miljøkvalitetskravene for fenoler.

Ved statistisk analyse af udviklingen af koncentrationen af nonylphenoler, nonylphenol-monoethoxylater og nonylphenol-diethoxylater i vandprøver fra vandløb er der ved henholdsvis fem, to og to stationer ikke fundet signifikant udvikling i koncentrationen. Analysen omfatter de stationer, der har tilstrækkeligt datagrundlag til at lave analysen. Den statistiske analyse er uddybet i bilag 4.

**Tabel 9.10.** Fenoler i vandprøver fra vandløb undersøgt ved kontrolovervågning, operationel overvågning og andre undersøgelser (undersøgelser, som ikke kan henregnes til enten kontrol- eller operationel overvågning). Undersøgelsesperioder er angivet i parenteser.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 %-fraktil	90 %-fraktil	Antal stationer/ prøver	% fund > DG	DG (min-maks)
<b>Nonylphenoler</b>							
Kontrol (2006-2013)	0,014	<DG	<DG	0,017	16/185	6,5	0,01-0,2
Operationel (2012-2013)	<DG	<DG	<DG	0,068	23/257	7,8	0,05-0,3
Andet (2004-2011)	0,43	<DG	<DG	3,7	9/20	15	0,05
<b>4-Nonylphenol</b>							
Kontrol (2011-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	14/161	0	0,01
Operationel (2012-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	23/256	0,39	0,01
Andet (2011)	<DG	<DG	<DG	<DG	1/12	0	0,01
<b>Nonylphenol-monoethoxylater (NP1EO)</b>							
Kontrol (2006-2013)	<DG	<DG	<DG	0,017	16/185	1,1	0,01-0,1
Operationel (2012-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	23/257	1,6	0,05
Andet (2004-2012)	0,31	<DG	<DG	2,8	9/20	5,0	0,01-0,1
<b>Nonylphenol-diethoxylater (NP2EO)</b>							
Kontrol (2006-2013)	<DG	<DG	<DG	0,013	16/185	1,1	0,01-0,3
Operationel (2012-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	23/257	0,39	0,1
Andet (2004-2011)	0,026	<DG	<DG	0,23	9/20	5,0	0,01-0,1
<b>Bisphenol A</b>							
Operationel (2012-2013)	<DG	<DG	<DG	0,026	23/257	17	0,01-0,1

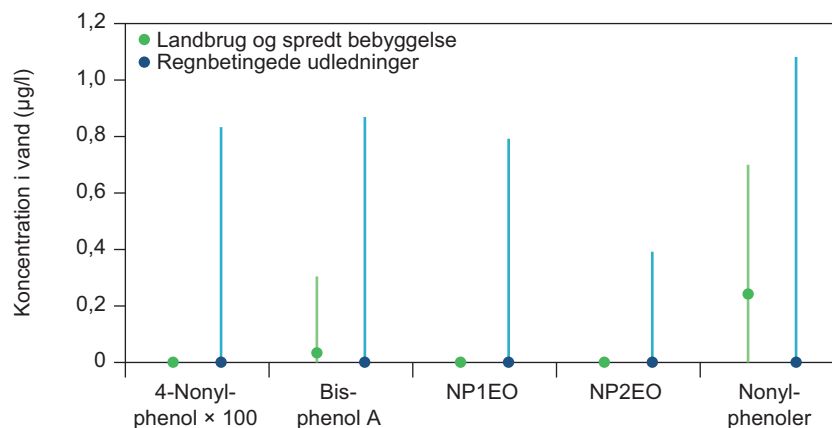
Nonylphenoler og -ethoxylater er i sediment fra vandløb fundet på et højere koncentrationsniveau end de øvrige undersøgte fenoler, dvs. octylphenol, bisphenol A og den specifikke nonylphenolforbindelse 4-nonylphenol (tabel 9.11). Bisphenol A er påvist i mindre end 10 % af de undersøgte sedimentprøver.

**Tabel 9.11.** Fenoler i sediment i vandløb undersøgt ved kontrolovervågning og operationel overvågning. Middelværdi, medianværdi og 10 samt 90 procent fraktiler er normaliserede i forhold til glødetab. Til sammenligning er vist de ikke-normaliserede mediankoncentrationer. Der er udtaget 1 prøve pr. station. Undersøgelsesperioder er angivet i parentes.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 %-fraktil	90 %-fraktil	Medianværdi unormaliseret	Antal stationer	% fund > DG	DG
<b>Nonylphenoler</b>								
Operationel (2013)	219	143	<DG	433	100	9	64	100
<b>4-nonylphenol</b>								
Operationel (2013)	2,7	<DG	<DG	10	< DG	11	27	0,6-3
<b>Nonylphenol-monoethoxylater (NP1EO)</b>								
Operationel (2013)	56	38	12	148	36	11	64	10
<b>Nonylphenol-diethoxylater (NP2EO)</b>								
Operationel (2013)	37	30	8,6	75	20	11	64	10
<b>Octylphenol</b>								
Kontrol (2009-2013)	1,3	<DG	<DG	2,6	< DG	34	18	1-10
<b>4-tert-octylphenol</b>								
Kontrol (2009-2013)	4,6	<DG	0,29	12	< DG	33	36	0,5-10
<b>Bisphenol A</b>								
Kontrol (2009-2013)	5,6	<DG	<DG	<DG	< DG	20	5	50
Operationel (2013)	1,1	<DG	<DG	<DG	< DG	11	9	6-30



**Figur 9.1.** Gennemsnitskoncentration af fenoler i vandprøver fra vandløb undersøgt ved operationel overvågning i kampagner i forhold til de potentielle kilder landbrug og spredt bebyggelse (Land) og regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder (RBU). Figuren viser medianværdi (blå firkant) samt minimum- og maksimumværdi (bund og top af bar). Antal stationer: RBU: 11, Land: 12.



Den operationelle overvågning har omfattet kampagner i vandområder, hvor enten regnbetingede udledninger, overløb fra separat- og fælleskloakerede områder (RBU) eller påvirkning fra landbrug og spredt bebyggelse har været potentielle kilder i oplandet til påvirkning af vandområdet, jf. afsnit 3.2. Der er ved de to kampagner ikke fundet signifikante forskelle i koncentrationen af fenoler i hverken vandfasen eller sediment i vandløb med de to forskellige potentielle kilder. Koncentrationen i vandfasen i vandløb med de to forskellige typer af potentielle kilder er illustreret i figur 9.1.

#### 9.3.4 Fenoler i søer

Fenoler er i søer undersøgt i sediment (tabel 9.12). Der er ikke foretaget målinger af fenoler i vandprøver fra søer i perioden 2004-2013.

Koncentrationen af de undersøgte fenoler er på samme niveau i søer, der er undersøgt ved henholdsvis kontrolovervågning og operationel overvågning. Octylphenoler og nonylphenoler er blandt de undersøgte fenoler fundet på de højeste koncentrationsniveauer, mens 4-nonylphenol og 4-tert-octylphenol (enkeltstoffer fra grupperne af henholdsvis nonylphenoler og octylphenoler) er fundet på de laveste koncentrationsniveauer.

Ved sammenligning af resultaterne fra screeningsundersøgelse i 2009 og de fundne resultater i 2011/2013 blev der fundet signifikant lavere koncentrationsniveau for nonylphenoler i 2011/2013, hvilket sandsynligvis skyldes, at der i 2011/2013 kun var få målinger over detektionsgrænsen (bilag 1).

**Tabel 9.12.** Alkylphenoler i sediment i søer undersøgt ved kontrolovervågning og operationel overvågning. Middelværdi, medianværdi og 10 samt 90 procent fraktiler er normaliserede i forhold til glødetab. Til sammenligning er vist de ikke-normaliserede mediankoncentrationer. De angivne intervaller for detektionsgrænse er intervallet mellem programbeskrivelsens detektionsgrænsekrav og de maksimale rapporterede detektionsgrænser.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10%-fraktil	90%-fraktil	Median - unormaliseret	Antal stationer	% fund >DG	DG
<b>Nonylphenoler</b>								
Kontrol	183	69	39	361	50	52	27	1-100
Operationel	164	84	34	440	50	100	43	1-100
<b>4-nonylphenol</b>								
Kontrol	0,3	<DG.	<DG.	1,1	<DG	45	13	0,5-3
Operationel	0,5	<DG	<DG	1,3	<DG	99	13	0,5-3
<b>Nonylphenol-monoethoxylater (NP1EO)</b>								
Kontrol	4,2	<DG	<DG	17	<DG	53	13	1-200
Operationel	6	<DG	<DG	25	<DG	100	18	1-200
<b>Nonylphenol-diethoxylater (NP2EO)</b>								
Kontrol	4,8	<DG	<DG	18	<DG	52	12	1-200
Operationel	< DG	<DG	<DG	<DG	<DG	22	0	1-200
<b>Octylphenoler</b>								
Kontrol	59	<DG	<DG	342	<DG	50	14	0,5-100
Operationel	352	57	24	569	50	21	24	0,5-100
<b>4-tert-octylphenol</b>								
Kontrol	3,2	1,8	0,2	7,2	1	45	58	0,5
Operationel	4,5	2,3	0,2	14,7	0,8	13	54	0,5
<b>Bisphenol A</b>								
Kontrol	< DG	< DG	<DG	<DG	<DG	17	0	50
Operationel	9	< DG	<DG	81	<DG	9	11	50
<b>Sum nonylphenol</b>								
Kontrol	189	87	37	381	50	53	47	
Operationel	170	94	34	440	63	100	58	
<b>Sum octylphenol</b>								
Kontrol	60	2	0,2	339	1,7	52	63	
Operationel	355	65	25	569	51	21	57	

### 9.3.5 Fenoler i marine områder

Fenoler er undersøgt i sediment fra marine områder (tabel 9.13). Der er ikke foretaget målinger af fenoler på biota eller havvand i perioden 2004 til 2012.

**Tabel 9.13.** Alkylphenoler i sediment fra det marine miljø i perioden 2007-2012. Alle koncentrationer er omregnet til enheden µg/kg tørstof, og de målte sedimentdata er normaliseret til et indhold på 2,5 % TOC. Middelværdi i parentes angiver, at data under detektionsgrænsen indgår i beregning som ½\*detektionsgrænse selv om % fund er <20 %. Perioder er angivet i parentes.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 %-fraktil	90 %-fraktil	Antal prøver/ stationer	% fund > DG	DG
<b>Nonylphenoler (sum af nonylphenol og 4t-nonylphenol)</b>							
Sediment (2007-2012)	452	91	5,7	1115	164/132	93 %	1
<b>Nonylphenol ethoxylater (sum af nonylphenol-monoethoxylater og -diethoxylater)</b>							
Sediment (2007-2012)	230	86	15	587	184/138	93 %	1
<b>Octylphenoler (sum af octylphenol og 4t-octylphenol)</b>							
Sediment (2011-2012)	(0,6)	<DG	<DG	<DG	66/60	9 %	2

Nonylphenol og nonylphenolethoxylater er fundet i mere end 90 % af de undersøgte prøver af sediment fra marine områder (tabel 9.13). Octylphenol er påvist i mindre end 10 % af de undersøgte prøver.

## 9.4 Sammenfatning

Phenol, bisphenol A og nonylphenoler er de hyppigst fundne fenoler i udledninger fra renseanlæg. De samme tre fenoler blev fundet i alle de undersøgte prøver repræsenterende udledning fra spredt bebyggelse. I vandløbsvand er bisphenol A og nonylphenoler de hyppigst fundne af fenolerne. Der er ikke undersøgt for phenol i vandløbsvand.

Bisphenol A blev i slam fra renseanlæg fundet på lavere koncentrationsniveau end de øvrige fenoler, men dog med relativ stor hyppighed.

Koncentrationsniveauerne af bisphenol A i vandløbsvand er væsentlig lavere end i spildevand og ca. 20 gange lavere end kvalitetskravet for ferskvand. Kvalitetskravet for bisphenol A i havvand er 10 gange lavere end i ferskvand. Hvis der regnes med en fortynding med en faktor 50 ved udledning af spildevand til marine områder, er den fortyndede mediankoncentration af bisphenol A i udledninger repræsenterende spredt bebyggelse højere end kvalitetskravet for bisphenol A i havvand. Omfanget af udledning fra spredt bebyggelse må antages at være begrænset.

Nonylphenoler og nonylphenoethoxylater er fundet i sediment fra vandløb, søer og marine områder med størst hyppighed i marine områder (tabel 9.14).

**Tabel 9.14.** Fundhyppighed af nonylphenol og nonylphenoethoxylater i sediment fra vandløb, søer og marine områder ved kontrol- og operationel overvågning.

	Vandløb (Operationel)	Søer (Kontrol/operationel)	Marine områder
Nonylphenoler	64 %	30 / 43 %	93 %
Nonylphenol-monoethoxylater (NP1EO)	64 %	13/18 %	Målt som sum: 93 %
Nonylphenol-diethoxylater (NP2EO)	64 %	11/0 %	

Beregning af de samlede gennemsnitlig årligt udledte mængder viser, at de største mængder af phenol og bisphenol A er udledt fra renseanlæg.

Ved statistisk analyse af fenolindholdet i sediment fra søer undersøgt i henholdsvis 2009 og 2011/2013 er der fundet lavere koncentrationsniveau af nonylphenoler i 2011/2013. I det omfang der i øvrigt har været tilstrækkeligt datamateriale til at lave statistisk analyse, er der ikke påvist signifikant udvikling i koncentrationerne af fenoler i spildevand eller vandløb.

Fenoler er i få tilfælde påvist i grundvand. Phenol er blandt de påviste stoffer, dette kan ikke udelukkes at skyldes naturlige processer i grundvandet. Nonylphenol er påvist i få indtag i grundvandsovervågningen men ikke ved vandværkernes boringskontrol.

## 10 Halogenerede alifatiske kulbrinter

Halogenerede alifatiske kulbrinter har udbredt anvendelse som opløsningsmiddel i fx maling og lak. Derudover anvendes halogenerede alifatiske kulbrinter i den kemiske industri ved syntese, ekstraktion og affedtning.

De halogenerede opløsningsmidler er letflygtige og letopløselige i vand. Deres tilførsel til miljøet vil derfor være gennem luften og med spildevand. Dog gælder dette ikke for hexachlorbutadien, som har lavere vandopløselighed og større evne til at blive bundet til partikler end de øvrige halogenerede alifatiske kulbrinter.

### 10.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Overvågning af halogenerede alifatiske kulbrinter er omfattet af vandrammedirektivet. Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer omfatter følgende halogenerede alifatiske kulbrinter: 1,2-dichlorethan, dichlormethan, hexachlorbutadien, trichlormethan. Alle fire stoffer har været med i overvågningen i 2004-2012, jf. tabel 10.1. Hexachlorbutadien indgik desuden i en screeningsundersøgelse i 2010 (Strand et al. 2010).

### 10.2 Kvalitetskrav

Miljøkvalitetskrav for alifatiske halogenerede kulbrinter i overfladevand og kvalitetskrav til drikkevand er oplistet i 10.1.

**Tabel 10.1.** Kvalitetskrav for alifatiske halogenerede kulbrinte i overfladevand (Miljøministeriet 2010; Miljøministeriet 2014b).

	Vand (vandløb, søer og havet)				Biota (µg/kg)	Drikkevand (µg/l)
	Generelt kvalitetskrav		Korttidskvalitetskrav			
	(µg/l)		(µg/l)			
	Fersk	Marin	Fersk	Marin		
1,2-dibromethan	0,002	0,002	0,02	0,02		
Dichlormethan	20	20	Anvendes ikke	Anvendes ikke		
Chloroform (trichlormethan)	2,5	2,5	Anvendes ikke	Anvendes ikke		
1,2 –dichlorethan	10	10	Ikke fastsat	Ikke fastsat		
1,1-dichlorethylen	6,8	0,68	68	68		
1,2-dichlorethylen						
Tetrachlormethan	10	10	Ikke fastsat	Ikke fastsat		
1,1,1-trichlorethan	21	2,1	54	54		
Vinylchlorid	0,05	0,05	0,5	0,5		0,3/0,5 <sup>2</sup>
Flygtige organiske klorforbindelser <sup>1</sup>						1
Sum af flygtige organiske klor-forbindelser <sup>1</sup>						3
Sum af trihalomethaner <sup>3</sup>						25
Hexachlorbutadien	0,1	0,1	0,6	0,6	55	

1: Flygtige organiske klorforbindelser omfatter: di- og trichlormethan, dichlorethener, 1,2-dichlorethan, trichlorethen, trichlorethaner, tetrachlorethen og tetrachlorethaner. 2: 0,3 µg/l ved afgang fra vandværk og indgang til ejendom. 0,5 µg/l ved forbrugers taphane. 3: Trihalomethaner omfatter: trichlormethan, dichlorbrommethan, chlordibrommethan og dibrommethan.

### 10.3 Halogenerede alifatiske kulbrinter i overvågningen

Halogenerede alifatiske kulbrinter har været med i alle dele af overvågningen undtagen overvågningsens luftprogram. Omfanget af overvågningen af halogenerede alifatiske kulbrinter har været størst ved punktkilder og i grundvand (tabel 10.2).

Hexachlorbutadien (HCBD) er ved screeningsundersøgelse undersøgt i biota fra søer og marine områder.

**Tabel 10.2.** Halogenerede alifatiske kulbrinter i overvågningen i 2004-2012.

	Punktkilder			Grund- vand	Vandløb		Søer Sediment	Marine områder	
	Spildevand	Slam	Industri		Sediment	Vand		Sediment	Biota
3-chlorpropen	X	X	X						
1,2-dibromethan	X			X					
1,2-dichlorethan									
1,2-dichlorethylen	X								
Dichlormethan	X	X	X						
Hexachlorbutadien (HCBD)		X			X		X	X	X
Tetrachlorethylen	X	X	X	X		X			
Tetrachlormethan	X	X	X	X					
1,1,1-trichlorethan	X		X	X					
1,1,2-trichlorethan	X								
Trichlorethylen	X	X	X	X		X			
Chloroform (trichlormethan)	X	X	X	X		X			
Petachlorethan		X							
Vinylchlorid	X			X					

### 10.3.1 Halogenerede alifatiske kulbrinter i punktkilder

Overvågning af halogenerede alifatiske kulbrinter i punktkilder omfattede spildevand og slam fra renseanlæg, spildevand fra anlæg, som repræsenterer spildevand fra spredt bebyggelse, samt udledninger fra industri. Der er ikke analyseret for halogenerede alifatiske kulbrinter i regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder.

Chloroform og tetrachlorethylen er de hyppigst fundne stoffer fra gruppen af halogenerede alifatiske kulbrinter i udløb fra avancerede renseanlæg, anlæg repræsenterende spredt bebyggelse og industri (tabel 10.3, 10.4 og 10.5). Der er dog stor forskel på hyppigheden, idet den ved renseanlæg var 25-42 %, ved anlæg repræsenterende spredt bebyggelse var den 90-95 % og ved udløb fra industri 6-11 %. De fundne koncentrationer var på samme niveau.

Ved en statistisk analyse af udviklingen af indholdet af chloroform i spildevand fra renseanlæg fra 2004-2006 til 2011-2012 blev der fundet signifikant stigende indhold (bilag 5).

**Tabel 10.3.** Halogenerede alifatiske kulbrinter i udløb fra renseanlæg beregnet på baggrund af udløbsdata fra renseanlæg i perioden 1998-2012. Nøgletal er det bedste bud på årlig middelværdi. Detektionsgrænsen er angivet som interval for højeste og laveste detektionsgrænse.

Enhed: µg/l	Nøgletal	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal renseanlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
1,1,2-trichlorethan	< DG	< DG	< DG	< DG	35	137	1%	0,002-0,2
1,1,1-trichlorethan	< DG	< DG	< DG	< DG	20	55	4 %	0,02
3-chlorpropen	< DG	< DG	< DG	< DG	56	266	1%	0,02-0,1
Chloroform	0,07	< DG	< DG	0,13	55	313	42%	0,02-0,1
Dichlormethan	< DG	< DG	< DG	< DG	56	271	5%	0,1-2
Tetrachlorethylen	0,03	< DG	< DG	0,10	48	308	25%	0,02-0,1
Trichlorethylen	< DG	< DG	< DG	< DG	48	304	8%	0,02-0,1

**Tabel 10.4.** Halogenerede alifatiske kulbrinter i udløb fra fem renseanlæg med mekanisk rensning. Udledningen fra de fem renseanlæg repræsenterer den spredte bebyggelse. Der er udtaget omkring 20 prøver pr. stof i perioden 2011-2013.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksimum	Minimum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
1,1,1-trichlorethan	-	-	-	-	<DG	<DG	0 %	0,02
3-chlorpropen	-	-	-	-	<DG	<DG	0 %	0,02
Chloroform	0,09	0,07	0,02	0,20	0,31	<DG	90 %	0,02
Dichlormethan	-	-	-	-	0,26	<DG	5 %	0,1
Tetrachlorethylen	0,10	0,10	0,03	0,15	0,21	<DG	95 %	0,02
Trichlorethylen					<DG	<DG	0 %	0,02

**Tabel 10.5.** Halogenerede alifatiske kulbrinter i udløb fra industri for perioden 2004-2008. Der er 36 analyser pr. stof fordelt på 9 virksomheder.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksimum	Minimum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
1,1,1-trichlorethan	i.o.	i.o.	i.o.	i.o.	i.o.	i.o.	i.o.	i.o.
3-chlorpropen	-	-	-	-	<DG	<DG	0 %	0,02-0,1
Chloroform	-	-	-	-	0,08	<DG	11 %	0,02-0,1
Dichlormethan	-	-	-	-	4	<DG	3 %	0,1-2
Tetrachlorethylen	-	-	-	-	0,15	<DG	6 %	0,02-0,1
Trichlorethylen	-	-	-	-	<DG	<DG	0 %	0,02-0,1
Tetrachlormethan	-	-	-	-	<DG	<DG	0 %	0,02-0,05

Chloroform og trichlorethylen er som de eneste to stoffer fra gruppen af halogenerede alifatiske kulbrinter udledt i mængder, der gav grundlag for beregning af udledningen. De to stoffer er udledt fra renseanlæg med gennemsnitlige årlige mængder på henholdsvis 51 og 19 kg (tabel 10.6).

Ud over de i tabel 10.3 oplistede halogenerede alifatiske kulbrinter er der i 2011-2013 ved renseanlæg analyseret, men ikke påvist følgende stoffer: 1,2-dichlorethylen, 1,2-dibromethan, tetrachlormethan, 1,2-dichlorethan og vinylchlorid (DG: 0,02 µg/l undtagen 1,2-dibromethan DG: 0,003 µg/l).

**Tabel 10.6.** Samlet gennemsnitlig årlig udledning af halogenerede alifatiske kulbrinter fra punktkilderne renseanlæg, industri og spredt bebyggelse. Regnbetingede udledninger er ikke med i opgørelsen, da stofgruppen ikke er undersøgt i regnbetingede udledninger.

Enhed: kg/år	Udløb fra renseanlæg	Udledning fra industri	Udledning fra spredt bebyggelse
1,1,2-Trichlorethan	-	i.m.	-
3-chlorpropen	-	-	-
Chloroform	51	-	1
Dichlormethan	-	-	-
Tetrachlorethylen	-	-	-
Trichlorethylen	19	-	1
Tetrachlormethan	-	-	i.m.

- for få analyseresultater til beregning. i.m. ikke målt.

I slam er pentachlorethan fundet som den eneste af de målte alifatiske halogenerede kulbrinter i alle de undersøgte prøver (tabel 10.7). Chloroform og trichlorethylen er påvist i ca. 10 % af de undersøgte prøver, og de øvrige stoffer er ikke eller kun i få tilfælde påvist.

**Tabel 10.7.** Halogenerede alifatiske kulbrinter i slam fra renseanlæg.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median konc.	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksimum	Minimum	Antal Renseanlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG %	Detektionsgrænse
3-chlorpropen	-	-	-	-	<DL	<DL	23	31	0	05-okt
Chloroform	-	-	-	-	200	<DL	22	27	7	5-20
Dichlormethan	-	-	-	-	230	<DL	22	30	3	50
Tetrachlorethylen	-	-	-	-	8,5	<DL	23	31	3	5-10
Trichlorethylen	-	-	-	-	200	<DL	23	31	10	5-10
Pentachlorethan	0,32	0,20	0,1	0,64	1	0,046	20	26	100	0,002-0,006
Hexachlorbutadien					<DL	<DL	23	31	0	10

### 10.3.2 Halogenerede alifatiske kulbrinter i grundvand

Halogenerede alifatiske kulbrinter har været med i grundvandsovervågningen i perioden 2004-2012 (tabel 10.8). Ved vandværkers boringskontrol har stofgruppen været med i perioden 2004-2006 (tabel 10.9).

**Tabel 10.8.** Halogenerede alifatiske kulbrinter i grundvand baseret på GRUModata for perioden 2004-2012. Det har ikke været muligt at beregne % indtag > DVKK for 1,2-dibromethan, idet detektionsgrænsen for dette stof hyppigt er højere end DVKK. Værdier under detektionsgrænsen (DG) indgår i beregning af middelværdien med detektionsgrænsens numeriske værdi. Resultaterne er vurderet i forhold til kvalitetskrav for drikkevand (DVKK).

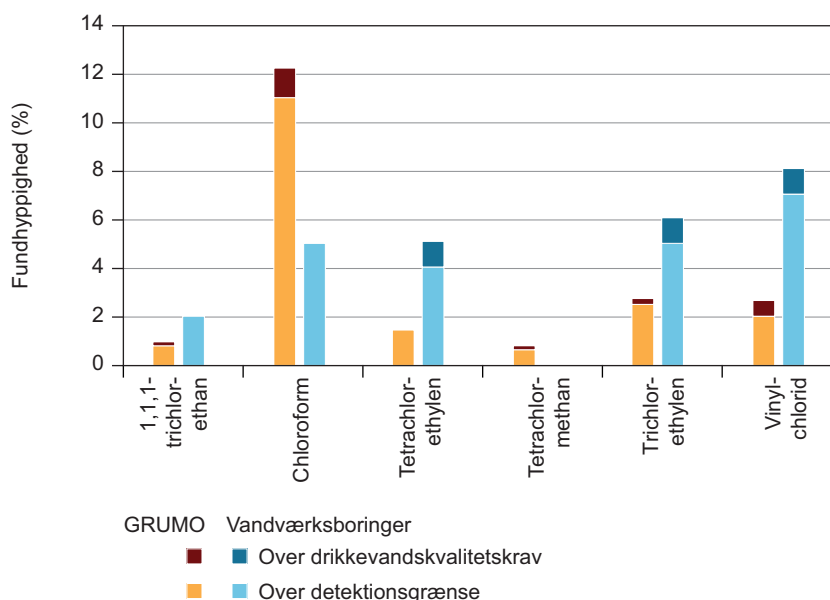
Enhed: µg/l	DG (min-maks)	DVKK	Indtag Antal	Analyser		Indtag med fund		
				Antal	Median µg/l	Middel	% > DG	% > DVKK
Tetrachlorethylen	0,02-0,05	1	1037	2367	<DG	0,022	1,4	0
Tetrachlormethan	0,02-0,05	1	1037	2368	<DG	0,029	0,6	0,1
Trichlorethylen	0,02-0,05	1	1036	2367	<DG	0,065	2,5	0,2
Chloroform	0,02-0,05	1	1017	2198	<DG	0,059	11	1,2
1,1,1-trichlorethan	0,02-0,05	1	1037	2369	<DG	0,030	0,8	0,1
1,2-dibromethan	0,003-0,20	0,01	1032	2343	<DG	0,019	1,4	
Vinylchlorid	0,02-0,20	0,3	1037	2367	<DG	0,045	2,0	0,6

**Tabel 10.9.** Halogenerede alifatiske kulbrinter i grundvand baseret på boringskontrolldata for perioden 2004-2006. Det har ikke været muligt at beregne % indtag > DVKK for 1,2-dibromethan, idet detektionsgrænsen for dette stof hyppigt er højere end DVKK. Værdier under detektionsgrænsen (DG) indgår i beregning af middelværdien med detektionsgrænsens numeriske værdi. Resultaterne er vurderet i forhold til kvalitetskrav for drikkevand (DVKK).

Enhed: µg/l	DG (min-maks)	DVKK	Indtag Antal	Analyser		Indtag med fund		
				Antal	Median	Middel	% > DG	% > DVKK
Tetrachlorethylen	0,02-0,05	1	2030	5527	<DG	0,12	4	1
Tetrachlormethan	0,02-0,05	1	2023	5473	<DG	0,028	<0,1	<0,1
Trichlorethylen	0,02-0,05	1	2025	5641	<DG	0,30	5	1
Chloroform (trichlormethan)	0,02-0,05	1	2029	5504	<DG	0,029	5	<0,1
1,1,1-trichlorethan	0,02-0,05	1	2029	5494	<DG	0,028	2	0
1,2-dibromethan	0,003-0,20	0,01	175	519	<DG	<DG	0	
Vinylchlorid	0,02-0,20	0,3	450	1896	<DG	0,043	7	1

Chloroform er den hyppigst fundne af de halogenerede alifatiske kulbrinter ved grundvandsovervågningen (tabel 10.8). En mulig forklaring på dette kan være, at chloroform kan dannes naturligt i grundvandet (Grøn 2007). Vinylchlorid er den hyppigst fundne ved vandværkernes boringskontrol (tabel 10.9). De samme stoffer er fundet med størst hyppighed af koncentrationer højere end grænseværdierne i drikkevand. De øvrige stoffer er alle fundet i få indtag (mindre end 2 %) i grundvandsovervågningen, mens der generelt ses større hyppighed ved vandværkernes boringskontrol (figur 10.1).

**Figur 10.1.** Hyppighed af fund af halogenerede alifatiske kulbrinter i grundvand i GRUMO i perioden 2004-2012 og vandværksboringer i perioden 22004-2006. Hyppigheden er opgjort som % indtag med fund i mindst én prøve af antallet af analyserede indtag.



### 10.3.3 Halogenerede alifatiske kulbrinter i vandløb

Overvågning af halogenerede alifatiske kulbrinter i vandløb omfattede chloroform og trichlorethylen i vand og hexachlorburadien i sediment.

**Tabel 10.11.** Halogenerede alifatiske kulbrinter i vandprøver fra vandløb undersøgt ved kontrolovervågning (2006) og andre undersøgelser (undersøgelser, som ikke kan henregnes til enten kontrol- eller operationel overvågning) (2004).

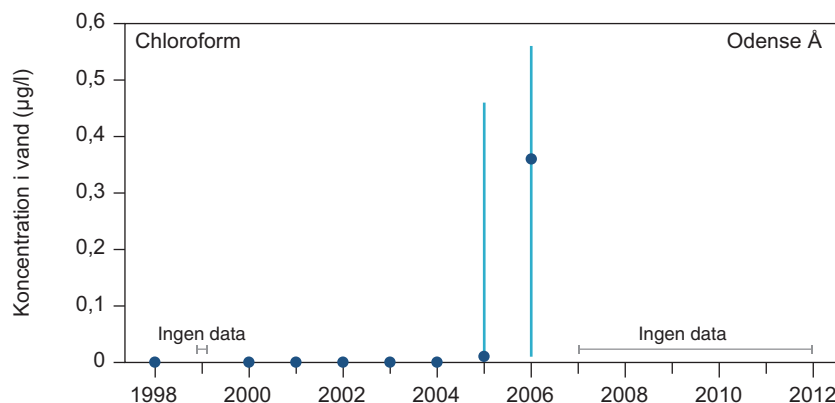
Enhed: µg/l	Middel	Median	10 %-fraktil	90 %-fraktil	Antal stationer/ prøver	% fund > DG	DG (min-maks)
<b>Chloroform (trichlormethan)</b>							
Kontrol	0,060	<DG	<DG	0,29	5/58	14	0,01-0,1
Andet	<DG	<DG	<DG	<DG	7/7	0	0,02-0,15
<b>Trichlorethylen</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	5/58	3,4	0,01-0,06
Andet	0,064	<DG	<DG	0,45	7/7	14	0,02

Der er ikke fundet indikation på, at der har været overskridelse af det generelle kvalitetskrav for chloroform (tabel 10.11).

Ved statistisk analyse af udviklingen i koncentrationen af halogenerede alifatiske kulbrinter i vandfasen i vandløb er der fundet tilstrækkelig datagrundlag til analyse af chloroform og trichlorethylen ved fire stationer for hvert stof. Der er fundet signifikant stigende indhold af chloroform ved en ud af fire stationer ( $P < 5\%$ ) (figur 10.2). Der er ikke fundet signifikant udvikling ved de øvrige stationer eller i indholdet af trichlorethylen.



**Figur 10.2.** Eksempel på station med signifikant ( $p < 0,05$ ) stigende tendens de i årlige mediankoncentrationer af chloroform i vandløb (vand). I figuren er vist mediankoncentrationer samt 10 % og 90 % fraktiler.



Hexachlorbutadien blev ikke påvist i nogen af de undersøgte prøver af sediment fra vandløb (2009) (detektionsgrænse: 10 µg/kg TS, 20 stationer).

#### 10.3.4 Halogenerede alifatiske kulbrinter i søer

Hexachlorbutadien er som det eneste stof fra gruppen af halogenerede alifatiske kulbrinter undersøgt i sediment og biota fra søer. Prøverne af biota er undersøgt ved en screeningsundersøgelse, og omfattede forskellige trofiske niveauer fra musling til odder (Strand et al. 2010).

Hexachlorbutadien blev ikke påvist i sediment i nogen af de undersøgte prøver (Kontrolovervågning: 16 stationer, operationel overvågning: 8 stationer: detektionsgrænse 10 µg/kg TS). Ved undersøgelse af hexachlorbutadien i biota blev stoffet ligeledes ikke påvist (13 prøver, detektionsgrænse: 0,02-0,14 µg/kg). Der blev således ikke fundet indikation på, at der forekommer overskridelse af kvalitetskravet for hexachlorbutadien i biota på 55 µg/kg.

#### 10.3.5 Halogenerede alifatiske kulbrinter i marine områder

Hexachlorbutadien er undersøgt i sediment og biota fra marine områder (tabel 10.12).

**Tabel 10.12.** Hexachlorbutadien i biota og sediment fra det marine miljø i perioden 2007-2012. Alle koncentrationer er omregnet til enheden µg/kg tørstof, og de målte sedimentdata er normaliseret til et indhold på 2,5 % TOC. Undersøgelesperioder er angivet i parentes.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 %-fraktil	90 %-fraktil	Antal prøver/stationer	% fund > DG	DG
<b>Hexachlorbutadien (HCBd)</b>							
Blåmuslinger (2008)*	<DG	<DG	<DG	<DG	10/10	0%	15
Fisk, muskel (2007-2008)*	<DG	<DG	<DG	<DG	8/8	0%	10
Sediment (2011-2012)	<DG	<DG	<DG	0,043	101/73	10%	0,03

Hexachlorbutadien blev påvist i 10 % af de undersøgte prøver af sediment, men ikke i biota. Hexachlorbutadien blev ligeledes ikke påvist i nogen af de undersøgte prøver af biota fra forskellige trofiske niveauer i marine områder ved screeningsundersøgelse (Strand et al. 2010).

### 10.4 Sammenfatning

Chloroform er sammen med tetrachlorethylen de to stoffer fra gruppen af halogenerede kulbrinter, der er udledt med spildevand med størst hyppighed fra rensesanlæg, anlæg repræsenterende spredt bebyggelse og industri.

Der er fundet signifikant stigende indhold af chlorofom i udløb fra renseanlæg fra perioden 2004-2006 til 2011-2012. Der er ligeledes fundet signifikant stigning i indholdet af chloroform i vandløbsvand ved en ud af fire stationer i vandløb, men ingen signifikant udvikling ved de resterende. De fundne koncentrationer i udløb fra renseanlæg og i vandløbsvand er på samme niveau.

Hexachlorbutadien blev ikke påvist i sediment fra vandløb eller søer, mens stoffet blev påvist i 10 % af de undersøgte sedimentprøver fra marine områder.

I det omfang, der er fastsat kvalitetskrav for stofferne målt i spildevand og vandløbsvand, er der ikke fundet koncentrationer, der forventes at have givet anledning til overskridelse af kvalitetskravene. Der er ikke fundet indikation på, at der forekommer overskridelse af kvalitetskravet for hexachlorbutadien i biota.

Halogenerede alifatiske kulbrinter er fundet med lave fundhyppigheder i grundvand. Chloroform er med fund i 11 % af undersøgte indtag den hyppigst fundne ved grundvandsovervågningen. 1 % af de undersøgte indtag var koncentrationen højere end kvalitetskravet til drikkevand.

## 11 Halogenerede aromatiske kulbrinter

Halogenerede aromatiske kulbrinter har eller har haft industriel anvendelse, bl.a. ved fremstilling af sprøjtemidler eller som sprøjtemiddel (hexachlorbenzen).

Halogenerede aromatiske kulbrinter er begrænset vandopløselige, og har til gengæld evne til at blive bundet til partikler. Stofferne vil således primært blive tilført miljøet via spildevand, og i miljøet primært forekomme bundet til partikler i sediment.

### 11.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Overvågning af halogenerede aromatiske kulbrinter er omfattet af vandrammedirektivet. Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer omfatter følgende halogenerede aromatiske kulbrinter: hexachlorbenzen, pentachlorbenzen og trichlorbenzen. Hexachlorbenzen og pentachlorbenzen har været med i overvågningen i 2004-2012, jf. tabel 11.2. 1,2,4-trichlorbenzen var med i overvågningen i af spildevand og slam fra renseanlæg, men blev fundet med så lav frekvens at fortsat overvågning ikke vurderedes relevant (Boutrup 2008).

### 11.2 Kvalitetskrav

Miljøkvalitetskrav for aromatiske halogenerede kulbrinter i overfladevand og kvalitetskrav til drikkevand er oplistet i tabel 11.1.

**Tabel 11.1.** Kvalitetskrav for aromatiske halogenerede kulbrinte i overfladevand (Miljøministeriet 2010; Miljøministeriet 2014b).

	Vand (vandløb, søer og havet) (µg/l)				Biota (µg/kg vv)	Drikkevand (µg/l)
	Generelt kvalitetskrav		Korttidskvalitetskrav			
	Fersk	Marin	Fersk	Marin		
Hexachlorbenzen	0,01	0,01	0,05	0,05	10	
Pentachlorbenzen	0,007	0,0007	Anvendes ikke	Anvendes ikke		
Trichlorbenzener	0,1	0,1	Ikke fastsat	Ikke fastsat		
Mono-, di- eller trichlorbenzener						1 <sup>1</sup>

1: Gælder for hvert enkelt stof.

### 11.3 Halogenerede aromatiske kulbrinter i overvågningen

Halogenerede aromatiske kulbrinter har i perioden 2004-2012 været med i alle dele af overvågningen undtagen overvågningsens luftprogram. Omfanget af overvågningen af halogenerede aromatiske kulbrinter har været størst ved punktkilder og i grundvand (tabel 11.2).

**Tabel 11.2.** Halogenerede aromatiske kulbrinter i overvågningen i 2004-2012.

	Spildevand	Punktkilder			Vandløb Sediment	Søer Sediment	Marine områder	
		Slam	Regnvand	Industri			Sediment	Biota
2,5-dichloranilin	X	X	X	X				
1,4-dichlorbenzen	X	X	X	X				
Hexachlorbenzen			X		X	X	X	X
Pentachlorbenzen	X	X	X		X	X		

### 11.3.1 Halogenerede aromatiske kulbrinter i punktkilder

Halogenerede aromatiske kulbrinter er målt i spildevand og slam fra renseanlæg og udledninger fra industri (tabel 11.3 og tabel 11.4). Stofgruppen er desuden målt i regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder, men blev kun fundet i få prøver (bilag 7). Der er ikke målt for halogenerede aromatiske kulbrinter ved renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse.

**Tabel 11.3.** Halogenerede aromatiske kulbrinter i udløb fra renseanlæg beregnet på baggrund af udløbsdata fra renseanlæg i perioden 1998-2012. Nøgletal er det bedste bud på årlig middelværdi. Detektionsgrænsen er angivet som interval for højeste og laveste detektionsgrænse.

Enhed: µg/l	Nøgletal	Median	10 %-fraktil	90 %-fraktil	Antal renseanlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG %	Detektionsgrænse
1,4-dichlorbenzen	< DG	< DG	< DG	< DG	40	298	6 %	0,01-0,1
Pentachlorbenzen	< DG	< DG	< DG	< DG	31	150	0 %	0,005-0,05
2,5-dichloranilin	< DG	< DG	< DG	< DG	40	285	8,4 %	0,05

**Tabel 11.4.** Halogenerede aromatiske i udløb fra industri for perioden 2004-2008. Der er 36 analyser pr stof fordelt på 9 virksomheder.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksimum	Minimum	Andel af prøver >DG %	Detektionsgrænse
1,4-dichlorbenzen	<DG	<DG	<DG	<DG	<DG	<DG	0 %	0,02-0,1
Pentachlorbenzen	-	-	-	-	-	<DG	0 %	0,005-0,01
2,5-dichloranilin	1,4	0,025	0,025	1,2	30	<DG	22 %	0,02-0,1

De tre målte stoffer fra gruppen af halogenerede aromatiske kulbrinter er kun i få tilfælde påvist i udløb fra renseanlæg (tabel 11.3). 2,5-dichloranilin er fundet med størst hyppighed i udløb fra industri (tabel 11.4).

Den forholdsvis høje 90 %-fraktil og middelværdi af 2,5-dichloranilin skyldes høje koncentrationer i udledningen fra en enkelt industri, og det kan ikke udelukkes, at der er tale om outliers. Den beregnede gennemsnitlige årlige udledning af 2,5-dichloranilin fra industri er derfor også forbundet med usikkerhed (tabel 11.5).

**Tabel 11.5.** Samlet gennemsnitlig årlig udledning af halogenerede aromatiske kulbrinter fra punktkilderne renseanlæg, industri og regnbetingede udledninger.

Enhed: kg/år	Udløb fra renseanlæg	Udledning fra industri	RBU	
			Fælleskloakeret	Separat kloakeret
1,4-dichlorbenzen	-	-	-	-
2,5-dichloranilin	-	83*	-	-

- for få analyseresultater til beregning. \*se tekst.

I slam fra renseanlæg er der påvist de samme to stoffer fra gruppen af halogenerede aromatiske kulbrinter, som blev påvist i spildevand (tabel 11.6). De to stoffer 1,4-dichlorbenzen og 2,5-dichloranilin blev påvist i henholdsvis 52 og 64 % af de undersøgte prøver. Pentachlorbenzen er ikke påvist i nogen af de undersøgte prøver af hverken spildevand eller slam.

**Tabel 11.6.** Halogenerede aromatiske kulbrinter i slam fra renseanlæg i perioden 2004-2009.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Antal Rense- anlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG %	Detek- tions- grænse
1,4-dichlorbenzen	17	6,8	2,5	46	53	<DL	23	32	52	5
Pentachlorbenzen	-	-	-	-	<DL	<DL	23	31	0	5-20
2,5-dichloranilin	51	5	5	181	300	<DL	23	30	64	10

### 11.3.2 Halogenerede aromatiske kulbrinter i vandløb

Halogenerede aromatiske kulbrinter er i vandløb målt i sediment (tabel 11.7). Der er ikke foretaget målinger i vandfasen.

**Tabel 11.7.** Halogenerede aromatiske kulbrinter i sediment i vandløb undersøgt ved kontrolovervågning i 2009. Middelværdi, medianværdi og 10 samt 90 procent fraktiler er normaliserede i forhold til glødetab. Til sammenligning er vist de ikke-normaliserede mediankoncentrationer. Der er udtaget en prøve per station.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 %-fraktil	90 %- fraktil	Medianværdi unormaliseret	Antal stationer	% fund > DG	DG
Hexachlorbenzen	1,9	0,27	0,15	4,4	0,25	20	30	0,5
Pentachlorbenzen	0,09	< DG	< DG	0,24	<DG	20	10	0,5

De to halogenerede aromatiske kulbrinter, der er undersøgt for i sediment fra vandløb, er begge påvist i de undersøgte vandløb. Hexachlorbenzen blev fundet hyppigst og på højest koncentrationsniveau.

Ved analyse af indholdet af halogenerede aromatiske kulbrinter i vandløbs-sediment i forhold til potentielle kilder i oplandet blev der ikke fundet signifikante forskelle på vandløb, der har henholdsvis regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder som potentielle kilder til påvirkning i oplandet og vandløb, der har landbrug og spredt bebyggelse som potentielle kilder.

### 11.3.3 Halogenerede aromatiske kulbrinter i søer

To halogenerede aromatiske kulbrinter, hexachlorbenzen og pentachlorbenzen, indgik ved undersøgelse af sediment i søer i 2009 (tabel 11.8). Det er de samme stoffer, som er undersøgt i vandløbssediment.

**Tabel 11.8.** Aromatiske kulbrinter i sediment i søer undersøgt ved kontrol- og operationel overvågning. Middelværdi, medianværdi og 10 samt 90 procent fraktiler er normaliserede i forhold til glødetabsindholdet. Til sammenligning er vist de ikke-normaliserede mediankoncentrationer.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10%- fraktil	90%- fraktil	Median - unormaliseret	Antal stationer	% fund >DG	DG
<b>Hexachlorbenzen</b>								
Kontrol	67	< DG	< DG	< DG	< DG	16	6	0,5-10
Operationel	329	< DG	< DG	2960	< DG	9	22	0,5-10
<b>Pentachlorbenzen</b>								
Kontrol	< DG	<DG.	<DG.	< DG	<DG	16	0	0,5-10
Operationel	< DG	<DG	<DG	< DG	<DG	9	0	0,5-10

Hexachlorbenzen blev som det eneste af stofferne påvist i 3 ud af samlet set 25 prøver, svarende til fund > detektionsgrænsen i 12 % af de undersøgte prøver.

#### **11.3.4 Halogenerede aromatiske kulbrinter i marine områder**

Hexachlorbenzen har som det eneste stof fra gruppen af halogenerede aromatiske kulbrinter været med i overvågningen af sediment og biota, fisk og muslinger fra marine områder. Hexachlorbenzen i marine områder er beskrevet sammen med øvrige klorerede pesticider i kap .7.

#### **11.4 Sammenfatning**

Halogenerede aromatiske kulbrinter er kun i få tilfælde påvist i udløb fra renseanlæg. To af de tre stoffer, der er undersøgt for, 1,4-dichlorbenzen og 2,5-dichloranilin, blev påvist i slam fra renseanlæg i 50-60 % af de undersøgte prøver.

Hexachlorbenzen, som er blandt vandrammedirektivets prioriterede stoffer, er undersøgt i fisk fra marine områder. Indholdet var lavere end kvalitetskravet for hexachlorbenzen i biota. Hexachlorbenzen er påvist i sediment fra vandløb, søer og marine områder med fundhyppigheder på henholdsvis 30, 12 og 57 %. Indholdet i marint sediment var lavere end OSPAR's EAC-værdi, dvs. den koncentration hvor der kan forventes en økotoksikologisk effekt.

## 12 Klorfenoler

Pentachlorphenol (PCP) har indtil 1977 haft udbredt anvendelse til konservering af træ, læder og visse tekstiler til udendørs brug. I dag kan en mulig tilførsel af PCP til miljøet være tilførsel via spildevandet fra vask af importerede PCP-impregnerede tekstiler (Kjølholt et al. 2007).

De øvrige klorfenoler anvendes ved fremstilling af pesticider, eller forekommer som forurening i pesticider eller nedbrydningsprodukt af pesticider. Dette betyder, at klorfenoler vil kunne spredes i omgivelserne via spildevand eller afstrømning fra dyrkede arealer. Stofferne vil kunne findes i såvel grundvand som overfladevand.

### 12.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer har pentachlorphenol som den eneste af klorfenolerne på listen. Pentachlorphenol har været med i overvågningen i 2004-2012, jf. tabel 12.2.

### 12.2 Kvalitetskrav

Miljøkvalitetskrav for klorfenoler i overfladevand og kvalitetskrav til drikkevand er oplyst i 12.1.

**Tabel 12.1.** Kvalitetskrav for klorfenoler i overfladevand og drikkevand (Miljøministeriet 2010; Miljøministeriet 2014b).

	Vand (vandløb, søer og havet) (µg/l)				Drikkevand (µg/l)
	Generelt kvalitetskrav		Korttidskvalitetskrav		
	Fersk	Marin	Fersk	Marin	
4-chlor-3-methylphenol	9	0,9	90	90	
Pentachlorphenol	0,4	0,4	1	1	0,01
Øvrige klorfenoler					0,1 <sup>1</sup>

1: gælder for hver enkelt type af klorfenol.

### 12.3 Klorfenoler i overvågningen

Klorfenoler har i perioden 2004-2012 været med i alle dele af overvågningen undtagen overvågnings luftprogram (tabel 12.2).

**Tabel 12.2.** Klorfenoler i overvågningen i 2004-2012.

	Spildevand	Punktkilder			Grundvand	Vandløb		Søer
		Slam	Regnvand	Industri		Sediment	Vand	
4-chlor-3-methylphenol	X	X	X	X				
2,4-dichlorphenol	X	X	X	X	X			
2,6-dichlorphenol					X			
Pentachlorphenol (PCP)	X	X	X	X	X	X	X	X
2,4,6-trichlorphenol	X	X	X	X				
2,4+2,5-dichlorphenol	X			X				

#### 12.3.1 Klorfenoler i punktkilder

Klorfenoler indgår i overvågning af punktkilder med målinger i spildevand og slam fra renseanlæg, udledninger fra industri samt regnbetingede udledninger fra separat og fælleskloakerede områder. Der er ikke målinger fra renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse.

**Tabel 12.3.** Klorfenoler i udløb fra renseanlæg beregnet på baggrund af udløbsdata fra renseanlæg i perioden 1998-2012. Nøgletal er det bedste bud på årlig middelværdi. Detektionsgrænsen (DG) er angivet som interval for højeste og laveste detektionsgrænse.

Enhed: µg/l	Nøgletal	Median	10 %-fraktil	90 %-fraktil	Antal renseanlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG (%)	Detektionsgrænse
2,4,6-trichlorphenol	< DG	< DG	< DL	0,04	31	303	23 %	0,01-0,05
2,4-dichlorphenol	0,04	< DG	< DL	0,09	36	193	42 %	0,01-0,1
4-chlor-3-methylphenol	< DG	< DG	< DL	< DG	40	295	9 %	0,01-0,1
Pentachlorphenol	< DG	< DG	< DL	0,03	41	307	13 %	0,01-0,1
2,4+2,5-dichlorphenol	0,07	< DG	< DL	0,18	27	112	32 %	0,05

**Tabel 12.4.** Klorfenoler i udløb fra industri for perioden 2004-2009. For stofferne 2,4,6-trichlorphenol, 4-chlor-3-methylphenol og pentachlorphenol er der 36 analyser pr. stof fordelt på 9 virksomheder. For 2,4-dichlorphenol er der 15 analyser fordelt på 3 virksomheder i perioden 2004-2006. For 2,4+2,5-dichlorphenol er der 21 analyser fordelt på 6 virksomheder i perioden 2007-2008.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksimum	Minimum	Andel af prøver >DG (%)	Detektionsgrænse
2,4,6-trichlorphenol	0,061	0,025	0,005	0,17	0,5	<DG	25 %	0,01-0,05
2,4-dichlorphenol	0,06	0,025	0	0,18	0,4	<DG	27 %	0,01-0,05
4-chlor-3-methylphenol	-	-	-	-	0,11	<DG	3 %	0,01-0,05
Pentachlorphenol	-	-	-	-	0,83	<DG	19 %	0,01-0,05
2,4+2,5-dichlorphenol	-	-	-	-	0,13	<DG	19 %	0,05

Alle de undersøgte klorfenoler er påvist i udløb fra renseanlæg og industri (tabel 12.3 og 12.4). I udløb fra renseanlæg er der fundet koncentrationsniveauer tæt på detektionsgrænsen, mens der er fundet højere koncentrationsniveauer for de fleste stoffer i udledninger fra industri. 2,4-dichlorphenol er den hyppigst påviste med en fundhyppighed på 42 % ved renseanlæg og 27 % ved industri. Det skal bemærkes, at der er færre data fra udløb fra industri end fra renseanlæg, og dermed større usikkerhed på vurderingerne af udledningen fra industri.

Der er ikke indikation på, at udledning af spildevand har givet anledning til overskridelse af kvalitetskravene for pentachlorphenol og 4-chlor-3-methylphenol, som er de to chlorphenoler, der er fastsat kvalitetskrav for.

På baggrund af målingerne er de gennemsnitlige årlige udledte mængder beregnet. 2,4-dichlorphenol og summen af 2,4- og 2,5-dichlorphenol er udledt fra renseanlæg i de største mængder (tabel 12.5).

**Tabel 12.5.** Samlet gennemsnitlig årlig udledning af klorfenoler fra punktkilderne renseanlæg, industri og regnbetingede udledninger.

Enhed: kg/år	Udløb fra renseanlæg	Udledning fra industri	Fælles kloakeret	RBU Separatkloakeret
2,4,6-trichlorphenol	-	4	-	-
2,4-dichlorphenol	29	4	-	i.o.
4-chlor-3-methylphenol	-	-	-	-
Pentachlorphenol	-	-	-	-
2,4+2,5-dichlorphenol	49	-	-	-

- for få analyseresultater til beregning. i.o. ikke i overvågningen.



Klorfenolerne er fundet i slam fra renseanlæg med fundhyppigheder på niveau med fundhyppighederne i spildevand, dog med undtagelse af 4-chlor-3-methylphenol, som er påvist hyppigere i slam end i spildevand. Det modsatte gør sig gældende for pentachlorphenol. 2,4-dichlorphenol og summen af 2,4- og 2,5-dichlorphenol er fundet på det højeste koncentrationsniveau og med størst hyppighed.

**Tabel 12.6.** Klorfenoler i slam fra renseanlæg i perioden 2004-2009.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Antal rense- anlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG %	Detekti- ons- grænse
2,4,6-trichlorphenol	11	5	5	20	78	<DG	27	31	23	1-10
2,4-dichlorphenol	101	100	29	176	230	<DG	7	31	23	1-10
4-chlor-3-methylphenol	15	5	5	17	120	<DG	23	30	27	1-25
Pentachlorphenol	<DG	<DG	<DG	<DG	26	<DG	26	30	3	1-20
2,4+2,5-dichlorphenol	38	29	5	87	130	<DG	19	23	65	10

### 12.3.2 Klorfenoler i grundvand

Tre stoffer fra gruppen af klorfenoler indgår i grundvandsovervågningen og ved vandværkernes boringskontrol (tabel 12.7 og 12.8).

**Tabel 12.7.** Klorfenoler i grundvand baseret på GRUModata for perioden 2004-2012. 2,4 dichlorphenol og 2,6 dichlorphenol er dog kun målt i perioden 2004-2006. Det har ikke været muligt at beregne % indtag > kvalitetskrav for drikkevand (DVKK) pentachlorphenol, idet detektionsgrænsen for dette stof hyppigt er højere end DVKK. Værdier under detektionsgrænsen (DG) indgår i beregning af middelværdien med detektionsgrænsens numeriske værdi. Resultaterne er vurderet i forhold til DVKK.

Enhed: µg/l	DG (min-maks)	DVKK	Indtag		Analyser		Indtag med fund	
			Antal	Antal	Median	Middel	% >DG	%> DVKK
2,4-dichlorphenol	0,01-0,05	0,1	913	1694	<DG	0,026	0,5	0,3
2,6-dichlorphenol	0,01-0,05	0,1	887	1611	<DG	0,025	0,1	0
Pentachlorphenol	0,01-0,05	0,01	1036	2407	<DG	0,020	0,6	Se tekst

**Tabel 12.8.** Klorfenoler i grundvand ved vandværker baseret på boringskontroldata for perioden 2004-2006. Det har ikke været muligt at beregne % indtag > kvalitetskrav for drikkevand (DVKK) for pentachlorphenol på grund af meget vekselende detektionsgrænser gennem perioden. Værdier under detektionsgrænsen (DG) indgår i beregning af middelværdien med detektionsgrænsens numeriske værdi. Resultaterne er vurderet i forhold til DVKK.

Enhed: µg/l	DG (min-maks)	DVKK	Indtag		Analyser		Indtag med fund	
			Antal	Antal	Median	Middel	% > DG	%> DVKK
2,4-dichlorphenol	0,01-0,05	0,1	604	12587	<DG	0,011	4	1
2,6-dichlorphenol	0,01-0,05	0,1	5534	9357	<DG	0,011	<0,1	0
Pentachlorphenol	0,01-0,05	0,01	1384	2260	<DG	0,013	<0,1	Se tekst

Der forekommer få fund af de undersøgte klorfenoler i grundvand ved såvel grundvandsovervågningen som vandværkernes boringskontrol (tabel 12.7 og 12.8). 2,4-dichlorphenol er som den eneste af klorfenolerne påvist i koncentrationer, der var højere end grænseværdien for indholdet i drikkevand.

### **12.3.3 Klorfenoler i vandløb**

Pentachlorphenol er i 2009 undersøgt i både vandfasen og sediment fra vandløb. Stoffet blev ikke påvist i nogen af de undersøgte prøver (vandfase: 60 prøver/5 stationer, detektionsgrænse 0,1-0,07 µg/l. Sediment: 20 stationer med en prøve pr. station, detektionsgrænse: 0,02-0,2 mg/ kg TS).

### **12.3.4 Klorfenoler i søer**

Pentachlorphenol indgik i undersøgelse af sediment i søer i 2009. Stoffet blev ikke påvist i nogen af de undersøgte prøver (25 søer/prøver, detektionsgrænse 0,01-0,02 mg/kg TS).

## **12.4 Sammenfatning**

De undersøgte klorfenoler er påvist i udløb fra renseanlæg og industri samt i slam fra renseanlæg. De fundne koncentrationsniveauer var i udløb fra renseanlæg tæt på detektionsgrænsen, mens niveauerne var lidt højere i udledninger fra industri. I det omfang, der er fastsat kvalitetskrav for klorfenoler, pentachlorphenol og 4-chlor-3-methylphenol, i overfladevand, er der ikke indikation på, at udledningen af spildevand har givet anledning til overskridelse af kvalitetskravene.

Der blev ikke påvist klorfenoler i de undersøgte vandløb og søer.

Der er fund af klorfenoler i få grundvandsindtag, i enkelte tilfælde i koncentrationer højere end kvalitetskravet for drikkevand.

## 13 Polychlorerede biphenyler (PCB)

Polychlorerede biphenyler (PCB) har på grund af deres evne som varmeledere haft udbredt anvendelse som isolatorer i kondensatorer, transformatorer og andre elektriske apparater. Desuden har PCB været anvendt i bl.a. maling og fugematerialer.

Siden 1998 har det været forbudt at sælge og importere apparater med PCB, og samtidig kom der restriktioner på anvendelse af apparater, som indeholder PCB. På trods af dette forbud findes PCB fortsat i omgivelserne, primært på grund af at PCB er langsomt nedbrydeligt og bliver bioakkumuleret. Yderligere tilførsel af PCB til miljøet bør dog være af meget begrænset omfang og alene begrundet i afgivelse fra de PCB-holdige produkter, der stadig er i anvendelse eller kasseres.

### 13.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Vandrammedirektivet liste over prioriterede stoffer omfatter ikke PCB.

PCB er omfattet af Stockholmkonventionens bilag C med stoffer, hvis utilsigtede udslip skal reduceres.

### 13.2 Kvalitetskrav

Der er ikke fastsat miljøkvalitetskrav for PCB.

### 13.3 PCB i overvågningen

PCB har i perioden 2004-2012 været med i overvågningen af slam fra renseanlæg samt overvågningen i marine områder (tabel 13.1).

**Tabel 13.1.** PCB i overvågningen i 2004-2012.

	Punktkilder	Marine områder	
	Slam	Sediment	Biota
PCB #28	X	X	X
PCB #31	X	X	X
PCB #52	X	X	X
PCB #101	X	X	X
PCB #105	X	X	X
PCB #118	X	X	X
PCB #138	X	X	X
PCB #153	X	X	X
PCB #156	X	X	X
PCB #180	X	X	X
Polychlorerede terphenyler	X		
PCB #126 (coplanar)		X	X
PCB #77 (coplanar)		X	X
PCB #169 (coplanar)		X	X
Arochlor	X		

### 13.3.1 PCB i punktkilder

Overvågningen af PCB i punktkilder har omfattet overvågning i slam i perioden 2004-2009 (tabel 13.2).

**Tabel 13.2.** PCB i slam fra rensesanlæg i perioden 2004-2009.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median konc.	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksi- mum	Minimum	Antal rense- anlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG %	Detek- tions- grænse
Polychlorineret terphenyl PCT	38	25	6,2	73	174	5	8	8	100	5
Arochlor	38	22	12	72	130	11	8	8	100	5

Ved måling af PCB i slam blev PCT (perchlorerede terphenyler) og arochlor (en blanding af PCB congenere) påvist i alle de undersøgte prøver. Derudover er der undersøgt for, men ikke fundet en række PCB congenere. 31 prøver indsamlet på 23 anlæg er analyseret for PCB #28, PCB #31, PCB #52, PCB #101, PCB #105, PCB #118, PCB #138, PCB #153, PCB #156, PCB #180 med detektionsgrænse på 5-10 µg/kg TS.

### 13.3.2 PCB i marine områder

Ved overvågning af PCB i marine områder er der undersøgt for en række PCB congenere (tabel 13.3). De enkelte congenere er fundet i fisk og sediment med hyppigheder mellem 70 og 100 %. I muslinger er fundhyppighederne mellem 40 og 99 %. PCB #118, PCB #138 og PCB #153 er fundet på de højeste koncentrationsniveauer i både muslinger, fisk og sediment.

Koncentrationerne af PCB #118 er i såvel sediment som muslinger og fisk fundet på et niveau, hvor der ud fra OSPAR's vurderingskriterier kan forventes en miljømæssig effekt.

En statistisk analyse af udviklingen i indholdet af PCB i muslinger og fisk viser, at indholdet af PCB er faldet ved flere stationer igennem perioden. Der er fundet signifikant faldende koncentrationer i fisk af 5 ud af 7 PCB congenere ved en ud af tre stationer. I muslinger er der ligeledes fundet signifikant fald koncentrationer af 5 ud af 7 congenere ved 1-3 stationer ud af otte stationer. Ved de øvrige stationer ses der ingen udvikling. Den statistiske analyse omfatter de stationer, hvor der er tilstrækkeligt datagrundlag for analysen. Analysen er uddybet i bilag 2.

**Tabel 13.3.** PCB i sediment og biota fra det marine miljø i perioden 2004-2012. De målte koncentrationer er omregnet til µg/kg tørstof, og sedimentdata er normaliseret til et indhold på 2,5 % TOC. I de tilfælde, hvor OSPAR har fastsat miljøkvalitetskrav (BAC og/eller EAC), er procentdelen af prøver større end disse værdier angivet.

Enhed: µg/kg tørstof	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	% fund >BAC	% fund >EAC	Antal prøver/ stationer	% fund > DG	DG
<b>PCB #28</b>									
Blåmuslinger (2004-2010)	0,45	0,35	>DG	0,8	11%	0%	286/116	49%	0,1
Fisk, muskel (2011-2012)	0,32	0,2	0,1	0,63	26%	0%	19/16	95%	1
Fisk, lever (2004-2012)	3,7	1,4	<DG	4,1	94%		340/16	74%	1
Sediment (2007-2009)	0,17	0,07	<DG	0,37	23%	0%	73/56	71%	0,03
<b>PCB #52</b>									
Blåmuslinger (2004-2010)	0,57	0,39	<DG	1	19%	0%	294/120	53%	0,1
Fisk, muskel (2011-2012)	0,39	0,31	0,12	0,98	32%	0%	19/16	95%	1
Fisk, lever (2004-2012)	4,8	2,4	<DG	7,6	97%	2%	340/16	81%	1
Sediment (2007-2009)	0,14	0,07	<DG	0,35	28%	0%	71/54	85%	0,03
<b>PCB #101</b>									
Blåmuslinger (2004-2010)	1,8	1,4	0,48	3,9	80%	2%	301/120	94%	0,25
Fisk, muskel (2011-2012)	1,4	1,3	0,46	3	100%	0%	19/16	100%	2,5
Fisk, lever (2004-2012)	13	8,2	1,5	27	100%	5%	340/16	94%	2,5
Sediment (2007-2009)	0,26	0,13	<DG	0,78	44%	0%	62/49	84%	0,08
<b>PCB #118</b>									
Blåmuslinger (2004-2010)	1,7	1,3	-0,4	3,2	79%	55%	301/120	86%	0,25
Fisk, muskel (2011-2012)	6,1	3,2	1,5	12	100%	100%	19/16	100%	2,5
Fisk, lever (2004-2012)	14	7,7	1,6	22	99%	47%	340/16	94%	2,5
Sediment (2007-2009)	0,33	0,11	<DG	0,88	40%	11%	70/53	79%	0,08
<b>PCB #138</b>									
Blåmuslinger (2004-2010)	3,6	2,7	1,1	7,2	93%	0%	301/120	98%	0,25
Fisk, muskel (2011-2012)	9,1	4,4	1,8	21	100%	47%	19/16	100%	2,5
Fisk, lever (2004-2012)	29	20	4,7	55	100%	4%	340/16	99%	2,5
Sediment (2007-2009)	0,59	0,19	0,07	1,2	59%	0%	63/50	92%	0,08
<b>PCB #153</b>									
Blåmuslinger (2004-2010)	5,5	4,3	1,6	10,6	95%	0%	301/120	99%	0,25
Fisk, muskel (2011-2012)	18	14	5,6	34	100%	0%	19/16	100%	2,5
Fisk, lever (2004-2012)	45	31	6,2	95	100%	0%	340/16	98%	2,5
Sediment (2007-2009)	0,7	0,3	0,08	1,5	65%	0%	62/49	97%	0,08
<b>PCB #180</b>									
Blåmuslinger (2004-2010)	0,42	<DG	<DG	0,79	18%	0%	294/119	40%	0,25
Fisk, muskel (2011-2012)	3,1	1,9	1	8	100%	0%	19/16	100%	2,5
Fisk, lever (2004-2012)	9,1	6,2	1,1	19	99%	0%	340/16	90%	2,5
Sediment (2007-2009)	0,3	0,1	<DG	0,58	51%	0%	73/56	74%	0,08

## 13.4 Sammenfatning

PCT (perchlorerede terphenyler) og arochlor er påvist i alle de undersøgte prøver af slam fra renseanlæg (8 prøver). Der er ikke påvist indhold af de enkelte specifikke congenere PCB.

PCB er fundet udbredt i muslinger, fisk og sediment i marine områder. En enkelt af PCBerne, PCB #118, er fundet på et koncentrationsniveau, hvor det ud fra OSPARs vurderingskriterier må forventes, at der er en miljømæssig effekt.

I det omfang det er muligt at finde en statistisk signifikant udvikling i PCB koncentrationen i det marine miljø, er der tale om faldende koncentration.

## 14 Polyaromatiske kulbrinter (PAH)

Polyaromatiske kulbrinter (PAH) er en væsentlig bestanddel i mange typer af råolie og stenkulstjære. PAH dannes desuden ved ufuldstændig forbrænding af organisk stof, hvilket betyder, at PAH også er naturligt forekommende forbindelser.

PAH er en gruppe af stoffer sammensat af et forskelligt antal benzenringe. Antallet af benzenringe er afgørende for de enkelte stoffers forekomst og skæbne i miljøet. Som hovedregel er stofferne mindre nedbrydelige og mindre vandopløselige jo flere benzenringe, de er sammensat af, og jo større tilbøjelighed har de til at blive bundet til partikler.

PAH spredes primært via luften til omgivelserne, men vil også via overfladisk afstrømning blive tilført til vandmiljøet.

PAH omfatter i overvågningen aromatiske kulbrinter med mellem 2 og 6 benzenringe. Her er beskrevet forbindelser med 3-6 ringe, mens de 2-ringede forbindelser er beskrevet sammen med aromatiske kulbrinter i kapitel 8.

### 14.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer omfatter følgende PAH: anthracen og fluoranthren. Desuden er PAH anført som en sum baseret på benzo(a)pyren, benzo(b)fluoranthener, benzo(k)fluoranthener og indeno(1,2,3-cd)pyren. Disse PAH-forbindelser har alle været med i overvågningen i 2004-2012, jf. tabel 14.2.

**Tabel 14.1.** Kvalitetskrav for PAH overfladevand (Miljøministeriet 2010; EU-kommissionen 2013).

	Vand (µg/l)				Biota <sup>1</sup> (µg/kg vv)
	Generelt kvalitetskrav		Korttidskvalitetskrav		
	Fersk	Marin	Fersk	Marin	
Acenaphthen	3,8	0,38	3,8	3,8	5
Acenaphthylen	1,3	0,13	3,6	3,6	
Anthracen	0,1	0,1	0,4	0,4	
Benzo(a)anthracen	0,012	0,0012	0,018	0,018	
Benzo(a)pyren	0,05	0,05	0,1	0,1	
Benzo(b+k)fluoranthren	0,03	0,03	Anvendes ikke	Anvendes ikke	30
Benzo(g,h,i)perylen	Sum=0,002	Sum=0,002	Anvendes ikke	Anvendes ikke	
Indeno(1,2,3-cd)pyren					
Crysen	0,014	0,0014	0,014	0,014	
Dibenz(a,h)anthracen	0,0014	0,00014	0,018	0,018	
Fluoranthren	0,1	0,1	1	1	
Fluoren	2,3	0,23	21,2	21,2	
Phenanthren	1,3	1,3	4,1	4,1	
Pyren	0,0046	0,0017	0,023	0,023	

1: EU-kommissionen 2013.

### 14.2 Kvalitetskrav

Miljøkvalitetskrav for PAH i overfladevand er oplistet i 14.1.

### 14.3 PAH i overvågningen

PAH indgår i alle dele af overvågningen undtagen i grundvand, jf. tabel 14.2.

**Tabel 14.2.** PAH i overvågningen i 2004-2012.

	Punktkilder			Atmosfære		Vandløb		Søer	Marine områder	
	Spilde- vand	Slam	Regn- vand	Industri	Nedbør	Sedi- ment	Vand	Sedi- ment	Sedi- ment	Biota
Acenaphthen	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Acenaphthylen	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Anthracen	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Benzo(a)anthracen	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Benzo(a)fluoren	X	X		X		X		X		
Benzo(a)pyren	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Benzo(e)pyren	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Benzo(ghi)perylene	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Benzfluoranthren b+j+k	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Crysen	X			X		X	X			
Crysen og triphenylen		X	X		X	X	X	X	X	X
Dibenz(a,h)anthracen	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Dibenzothiophen	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Dimethylphenanthren	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Fluoranthren	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Fluoren	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Indeno(1,2,3-cd)pyren	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Methyldibenzthiophen						X	X			
Methylphenanthrener						X	X			
2-methylphenanthren	X	X	X	X	X	X	X		X	X
1-methylpyren	X	X		X		X	X	X		
2-methylpyren	X	X		X		X	X	X		
Perylen	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Phenanthren	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Pyren	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Trimethylphenanthren						X	X			
Triphenylen						X	X			

### 14.3.1 PAH i punktkilder

PAH indgår i overvågning af punktkilder med målinger i spildevand og slam fra renseanlæg samt renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse, udledninger fra industri og regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder.

PAH forbindelserne er fundet i udløb fra renseanlæg i op til 22 % af de undersøgte prøver (tabel 14.3). De tre hyppigst fundne forbindelser er phenanthren, pyren og fluoranthren, som er fundet i henholdsvis 22 %, 18 % og 16 % af de undersøgte prøver. Samlet set er de undersøgte PAH fundet med lavere hyppighed i perioden 2011-2013 end i perioden 2004-2006 (bilag 5).

**Tabel 14.3.** PAH i udløb fra renseanlæg beregnet på baggrund af udløbsdata fra renseanlæg i perioden 1998-2012. Nøgletal er det bedste bud på årlig middelværdi. Detektionsgrænsen er angivet som interval for højeste og laveste detektionsgrænse.

Enhed: µg/l	Nøgletal	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal renseanlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
1-methylpyren	< DG	< DG	< DG	< DG	57	420	4%	0,01
2-methylphenanthren	< DG	< DG	< DG	0,01	57	421	11%	0,01
2-methylpyren	< DG	< DG	< DG	< DG	57	366	3%	0,01
Acenaphthen	< DG	< DG	< DG	< DG	54	428	9%	0,01
Acenaphthylen	< DG	< DG	< DG	< DG	49	226	8%	0,01
Antracen	< DG	< DG	< DG	0,01	57	427	11%	0,01
Benz(a)anthracen	< DG	< DG	< DG	< DG	57	421	8%	0,01
Benz(a)fluoren	< DG	< DG	< DG	< DG	57	416	4%	0,01
Benz(ghi)perylene	< DG	< DG	< DG	< DG	57	425	7%	0,01
Benzfluranthen b+j+k	< DG	< DG	< DG	0,02	57	423	14%	0,01
Benzo(e)pyren	< DG	< DG	< DG	< DG	57	416	9%	0,01
Benz(a)pyren	< DG	< DG	< DG	< DG	57	419	7%	0,01
Chrysen	< DG	< DG	< DG	< DG	34	173	7%	0,01
Dibenz(ah)anthracen	< DG	< DG	< DG	< DG	57	426	3%	0,01
Dibenzothiophen	< DG	< DG	< DG	< DG	50	221	4%	0,01
Dimethylphenanthren	< DG	< DG	< DG	< DG	57	409	3%	0,01
Fluoranthren	< DG	< DG	< DG	0,02	57	429	16%	0,01
Fluoren	< DG	< DG	< DG	0,01	57	424	11%	0,01
Indeno(1,2,3-cd)pyren	< DG	< DG	< DG	< DG	57	425	8%	0,01
Perylen	< DG	< DG	< DG	< DG	46	144	2%	0,01
Phenanthren	< DG	< DG	< DG	0,02	48	148	22%	0,01
Pyren	< DG	< DG	< DG	0,02	57	429	18%	0,01

Phenanthren, pyren og fluoranthren er sammen med benzfluranthen b+j+k og så de hyppigst fundne PAH i udledninger, som repræsenterer spredt bebyggelse (tabel 14.4). De fire stoffer er ikke fundet med markant højere hyppighed end de øvrige i udledning fra industri (tabel 14.5).



**Tabel 14.4.** PAH i udløbet fra fem renseanlæg med mekanisk rensning. Udledningen fra de fem renseanlæg repræsenterer spredt bebyggelse. Der er udtaget omkring 23 prøver pr. stof i perioden 2011-2013.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksimum	Minimum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
1-methylpyren					<DG	<DG	0 %	0,01
2-methylphenanthren	-	-	-	-	0,019	<DG	5 %	0,01
2-methylpyren					<DG	<DG	0 %	0,01
Acenaphthen					<DG	<DG	0 %	0,01
Acenaphthylen	-	-	-	-	0,01	<DG	5 %	0,01
Antracen	-	-	-	-	0,017	<DG	5 %	0,01
Benz(a)anthracen					<DG	<DG	0 %	0,01
Benz(a)fluoren					<DG	<DG	0 %	0,01
Benz(ghi)perylene	-	-	-	-	0,011	<DG	5 %	0,01
Benzfluranthen b+j+k	0,009	0,01	0,005	0,015	0,054	<DG	23 %	0,01
Benzo(e)pyren					<DG	<DG	0 %	0,01
Benz(a)pyren					<DG	<DG	0 %	0,01
Chrysen	-	-	-	-	0,012	<DG	9 %	0,01
Dibenz(ah)anthracen					<DG	<DG	0 %	0,01
Dibenzothiophen					<DG	<DG	0 %	0,01
Dimethylphenanthren					<DG	<DG	0 %	0,01
Fluoranthren	-	-	-	-	0,018	<DG	18 %	0,01
Fluoren					<DG	<DG	0 %	0,01
Indeno(1,2,3-cd)pyren					<DG	<DG	0 %	0,01
Perylen					0,032	<DG	5 %	0,01
Phenanthren	0,014	0,01	0,005	0,03	0,061	<DG	47 %	0,01
Pyren	0,008	0,01	0,005	0,015	0,026	<DG	33 %	0,01

Med en enkelt undtagelse (acenaphthan i udledning fra industri) er de fundne koncentrationer i spildevand tæt på detektionsgrænsen. Der er dermed ikke indikation på, at udledning af PAH har givet anledning til overskridelse af kvalitetskravene i overfladevand. Der skal ved vurderingen tages det forbehold, at kvalitetskravene for dibenz(a,h)anthracen og benzo(a)anthracen er lave i forhold til detektionsgrænserne ved målingerne.

I regnbetingede udledninger fra fælleskloakerede områder er der påvist de PAH, der er undersøgt for, mens mindre end halvdelen af stofferne er fundet i udledning fra separatkloakerede områder. Data fra måling af regnbetingede udledninger findes i bilag 7.

Kilden til de største beregnede gennemsnitlige årlige udledninger af PAH er regnbetingede udledninger, hvor det største bidrag er fra udledning fra fælleskloakerede områder (tabel 14.6).

**Tabel 14.5.** PAH i udløb fra industri i perioden 2007-2009. For stoffet crysen er der udtaget 5 analyser på 2 anlæg i perioden 2008-2009. For de øvrige stoffer er udtaget 21 analyser fordelt på 6 virksomheder.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksimum	Minimum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
1-methylpyren					<DG	<DG	0 %	0,01
2-methylphenanthren					<DG	<DG	0 %	0,01
2-methylpyren					<DG	<DG	0 %	0,01
Acenaphthen	-	-	-	-	1,6	<DG	10 %	0,01
Acenaphthylen					<DG	<DG	0 %	0,01
Antracen	-	-	-	-	0,018	<DG	5 %	0,01
Benz(a)anthracen					<DG	<DG	0 %	0,01
Benz(a)fluoren					<DG	<DG	0 %	0,01
Benz(ghi)perylene	-	-	-	-	0,019	<DG	10 %	0,01
Benzfluranthen b+j+k	-	-	-	-	0,056	<DG	10 %	0,01
Benzo(e)pyren	-	-	-	-	0,016	<DG	10 %	0,01
Benz(a)pyren	-	-	-	-	0,047	<DG	5 %	0,01
Chrysen					<DG	<DG	0 %	0,01
Dibenz(ah)anthracen					<DG	<DG	0 %	0,01
Dibenzothiophen					<DG	<DG	0 %	0,01
Dimethylphenanthren	-	-	-	-	0,011	<DG	5 %	0,01
Fluoranthren	-	-	-	-	0,02	<DG	10 %	0,01
Fluoren	-	-	-	-	0,07	<DG	5 %	0,01
Indeno(1,2,3-cd)pyren	-	-	-	-	0,018	<DG	5 %	0,01
Perylen	-	-		-	0,032	<DG	5 %	0,01
Phenanthren	-	-	-	-	0,084	<DG	10 %	0,01
Pyren	-	-	-	-	0,018	<DG	10 %	0,01

**Tabel 14.6.** Samlet gennemsnitlig årlig udledning af PAH fra punktkilderne renseanlæg, industri, regnbetingede udledninger og spredt bebyggelse. - for få analyseresultater til beregning.

Enhed: kg/år	Udløb fra renseanlæg	Udledning fra industri	RBU Fælles kloakeret	Udledning fra Separatkloakeret	Udledning fra spredt bebyggelse
1-methylpyren	-	-	-	-	-
2-methylphenanthren	-	-	1	-	-
2-methylpyren	-	-	-	-	-
Acenaphthen	-	-	-	-	-
Acenaphthylen	-	-	-	-	-
Antracen	-	-	1	-	-
Benz(a)anthracen	-	-	1	-	-
Benz(a)fluoren	-	-	-	-	-
Benz(ghi)perylene	-	-	2	-	-
Benzfluranthen b+j+k	-	-	4	3	0,09
Benzo(e)pyren	-	-	2	-	-
Benz(a)pyren	-	-	1	-	-
Chrysen	-	-	3	2	-
Dibenz(ah)anthracen	-	-	-	-	-
Dibenzothiophen	-	-	-	-	-
Dimethylphenanthren	-	-	-	-	-
Fluoranthren	-	-	3	3	-
Fluoren	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pyren	-	-	2	-	-
Phenanthren	-	-	2	2	0,015
Pyren	-	-	3	3	0,09

PAH er samlet set påvist i slam fra renseanlæg med større hyppighed end i spildevand (tabel 14.7). Der er ikke, som man umiddelbart kunne forvente, fundet tendens til, at forbindelser med det største antal ringe forekommer hyppigere i slam end i spildevand, og omvendt forbindelser med det laveste antal benzenringe hyppigst i spildevand.

**Tabel 14.7.** PAH i slam fra renseanlæg i perioden 2004-2009.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 %	90 %	Maksi-	Mini-	Antal	Antal	Andel af	Detektions-
		konc.	fraktil	fraktil	mum	mum	rense-	prøver	prøver	grænse-
							anlæg		>DG	
									%	
1-methylpyren	28	17	5	54	100	<DG	21	25	64	10
2-methylphenanthren	78	9	5	201	470	<DG	20	24	50	10
2-methylpyren	35	30	5	78	110	<DG	21	25	64	10
Acenaphthen	47	5	5	94	480	<DG	21	25	44	10
Acenaphthylen	38	14	5	84	330	<DG	21	25	50	10
Antracen	82	47	15	99	470	<DG	21	25	96	10
Benz(a)anthracen	134	100	7	241	580	<DG	21	25	88	10
Benz(a)fluoren	121	52	5	190	1.400	<DG	21	25	64	10
Benz(ghi)perylene	156	160	13	277	360	<DG	21	25	85	10
Benzfluranthen b+j+k	289	250	28	502	1.000	<DG	21	25	88	10
Benzo(e)pyren	143	140	17	272	410	<DG	21	25	88	10
Benz(a)pyren	144	130	10	236	630	<DG	21	25	96	10
Chrysen/triphenyl	210	210	15	409	580	<DG	20	24	92	10-20
Dibenz(ah)anthracen	22	18	5	42	95	<DG	21	25	62	10
Dibenzothiophen	20	14	5	48	67	<DG	21	26	23	10-50
Dimethylphenanthren	44	5	5	137	300	<DG	21	26	38	10
Fluoranthren	396	290	73	840	1.900	<DG	22	25	96	10
Fluoren	82	25	5	170	440	<DG	21	25	64	10
Indeno(1,2,3-cd)pyren	107	92	5	241	280	<DG	21	25	84	10
Perylen	104	39	5	99	1.500	<DG	21	25	81	10
Phenanthren	391	260	93	642	1.800	<DG	21	25	96	10
Pyren	379	310	65	814	1.500	<DG	21	25	96	10

### 14.3.2 PAH i luft

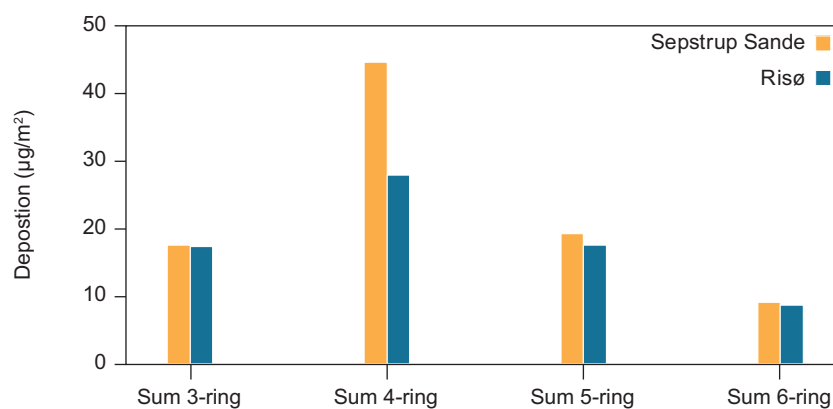
Alle de undersøgte PAH er med enkelte undtagelser påvist i nedbøren ved de tre undersøgte stationer. Fordelingen i forhold til PAH-forbindelsens antal af ringe på de to stationer, Roskilde og Sepstrup Sande fremgår af figur 14.1. Fordelingen mellem de fire grupper af PAH er sammenlignelig ved de to stationer. De 4-ringede PAH udgør ved begge stationer den største andel, henholdsvis 40 % af den totale PAH deposition ved Sepstrup Sande og 32 % ved Risø. Gruppen af 4-ringede forbindelser ved måling i nedbør består af benzo(a)anthracen, chrysen og triphenylen, fluoranthren og pyren.

**Tabel 14.8.** Total årlig deposition af PAH på Anholt (2004-2006), Risø (2007-2012) og Sepstrup Sande (2004-2012) angivet som gennemsnit af måleperiode.

Enhed: $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{år}$	Anholt	Sepstrup Sande	Risø
Acenaphthen	1,7	1,7	0,11
Acenaphthylen	2,1	3,3	3,3
Anthracen	0,61	0,24	0,31
Benzo(a)anthracen	2,9	2,5	3,5
Benzo(a)pyren	4,4	3,0	3,5
Benzo(e)pyren	4,8	3,6	4,0
Benzo(ghi)perylene	5,7	4,1	5,1
Benzo(b+j+k)fluoranthener	15	9,1	6,4
Crysen og triphenylen	27	10	7,8
Dibenz(a,h)anthracen	1,2	1,7	1,5
Dibenzothiophen	2,5	0,29	0,27
3,6-dimethylphenanthren	0,04	0,13	ip
Fluoranthren	13	9,0	10
Fluoren	4,6	2,8	2,4
Indeno(1,2,3-cd)pyren	5,9	5,1	3,5
2-methylphenanthren	2,4	0,92	1,6
Perylen	1,8	1,9	2,2
Phenanthren	12	8,1	9,7
Pyren	12	5,4	6,6
Sum 2-6 ring PAH <sup>1</sup>	171	109	87

Ip: ikke påvist. 1 Naphthalener (2-ringede PAH) måles i regnvand sammen med de øvrige PAH og indgår derfor i summen.

**Figur 14.1.** Fordeling af 3 til 6-ringede PAH (gennemsnit af den totale måleperiode) i nedbør opsamlet i Sepstrup Sande og Risø.



### 14.3.3 PAH i vandløb

PAH er undersøgt i såvel vandfasen som sediment fra vandløb (tabel 14.9 og 14.10).

**Tabel 14.9.** PAH i vandprøver fra vandløb undersøgt ved kontrolovervågning (2005-2006), operationel overvågning (2013) og anden overvågning (undersøgelser, som ikke kan henregnes til enten kontrol- eller operationel overvågning) (2004-2005). Undersøelsesperioder, der afviger fra de nævnte, er angivet i parentes.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 %-fraktil	90 %-fraktil	Antal stationer/ prøver	% fund > DG	DG (min-maks)
<b>Acenaphthen</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/36	0	0,01-0,04
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0	0,01
Andet	<DG	<DG	<DG	<DG	9/15	20	0,01
<b>Acenaphthylen</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/35	0	0,01-0,03
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0	0,01
Andet	<DG	<DG	<DG	0,015	9/15	27	0,01
<b>Antracen</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/36	0	0,01-0,04
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0,76	0,01
Andet	<DG	<DG	<DG	0,023	9/15	33	0,01
<b>Benz(a)anthracen</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/35	0	0,01-0,04
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0	0,01
Andet	0,015	<DG	<DG	0,079	9/15	47	0,01
<b>Benz(a)fluoren</b>							
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0	0,01
<b>Benz(ghi)perylene</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/34	0	0,01-0,04
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	1,5	0,01
Andet	0,013	<DG	<DG	0,059	9/15	47	0,01
<b>Benz[a]pyren</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/36	0	0,01-0,04
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	1,5	0,01
Andet	0,016	<DG	<DG	0,076	9/15	47	0,01
<b>Benzfluranthen b+j+k</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/36	0	0,01-0,06
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	1,5	0,01
Andet	0,03	<DG	<DG	0,14	9/15	53	0,01
<b>Benzo(e)pyren</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/36	0	0,01-0,04
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	1,5	0,01
Andet	<DG	<DG	<DG	0,03	9/15	47	0,01
<b>Crysen/triphenylen</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/36	0	0,01-0,06
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0,76	0,01
Andet	0,024	<DG	<DG	0,11	9/15	53	0,01
<b>Chrysen</b>							
Kontrol (2005)	<DG	<DG	<DG	<DG	1/11	0	0,01-0,02
<b>Triphenylen</b>							
Kontrol (2005)	<DG	<DG	<DG	<DG	1/11	0	0,01
<b>Dibenz(ah)anthracen</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/36	0	0,01-0,04
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0	0,01
Andet	<DG	<DG	<DG	0,015	9/15	20	0,01
<b>Dibenzothiophen</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/36	0	0,01-2
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0	0,01

<b>Fluoranthen</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/36	0	0,01-0,04
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0,76	0,01
Andet	0,036	<DG	<DG	0,19	9/15	53	0,01
<b>Fluoren</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/36	0	0,01-0,04
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0	0,01
Andet	<DG	<DG	<DG	0,011	9/15	13	0,01
<b>Indeno(1,2,3-cd)pyren</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/36	0	0,01-0,04
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0,76	0,01
Andet	<DG	<DG	<DG	0,046	9/15	33	0,01
<b>Perylen</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/36	0	0,01-0,04
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0,76	0,01
Andet (2004)	<DG	<DG	<DG	<DG	7/7	0	0,01
<b>Phenanthren</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/36	0	0,01-0,04
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0,76	0,01
Andet	0,017	<DG	<DG	0,081	9/15	47	0,01
<b>2-methylphenanthren</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/36	0	0,01-0,04
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0	0,01
Andet (2004)	<DG	<DG	<DG	<DG	7/7	0	0,01
<b>Dimethylphenanthren</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/36	0	0,01-0,04
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0	0,01
Andet (2004)	<DG	<DG	<DG	<DG	7/7	0	0,01
<b>Pyren</b>							
Kontrol	<DG	<DG	<DG	<DG	3/36	0	0,01-0,04
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0,76	0,01
Andet	0,034	<DG	<DG	0,18	9/15	53	0,01
<b>1-methylpyren</b>							
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0	0,01
<b>2-methylpyren</b>							
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	11/132	0	0,01

Ved vurdering af medianværdier og 90 %-fraktiler i forhold til henholdsvis de generelle og korttidsmiljøkvalitetskrav for PAH, er der ikke fundet indikation på, at der er forekommet overskridelse af kvalitetskravene for PAH.

Der er ikke fundet statistisk signifikant udvikling i indholdet af nogen af de undersøgte PAH'er ved tre stationer, hvor der var tilstrækkeligt datagrundlag til at lave analysen (bilag 4).

I de undersøgte sedimentprøver fra vandløb er de fleste af de undersøgte PAH'er med enkelte undtagelser fundet med fundprocenter nær 100 %. Benzfluoranthen (b+j+k), flouranthen og pyren er fundet på de højeste koncentrationsniveauer ved såvel kontrolovervågningen som den operationelle overvågning.

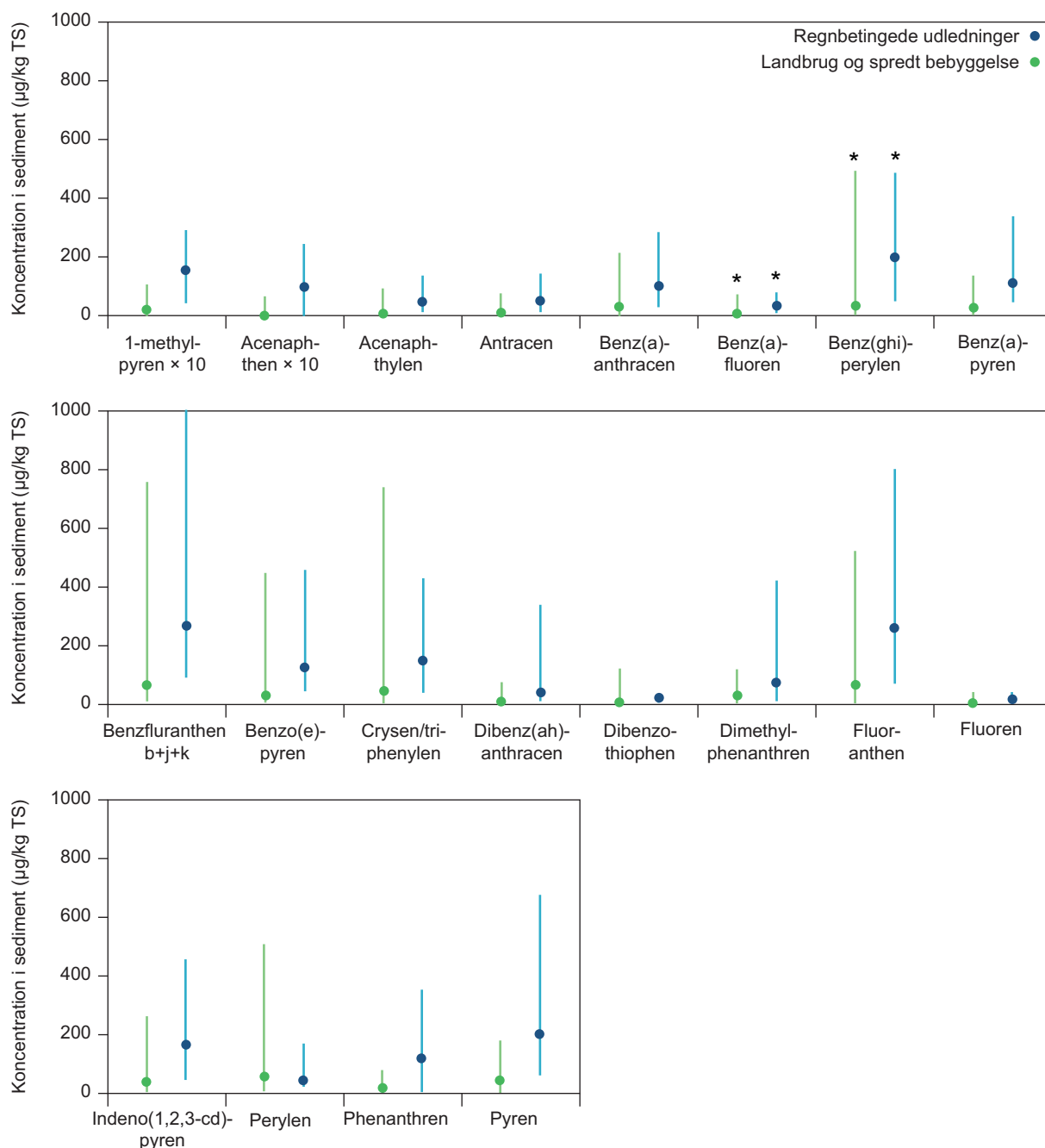
**Tabel 14.10.** PAH i sediment fra vandløb undersøgt ved kontrolovervågning, (2009-2013) og operationel overvågning (2011-2013). Middelværdi, medianværdi og 10 samt 90 procent fraktiler er normaliserede i forhold til glødetab. Til sammenligning er vist de ikke-normaliserede mediankoncentrationer. Undersøgelsesperioder, der afviger fra de anført, er angivet i parentes.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	Medianværdi unormaliseret	Antal stationer	% fund > DG	DG
<b>Acenaphthen</b>								
Kontrol	2,6	1,1	0,6	8,3	1	20	35	2
Operationel	8,4	4,2	1,25	19	2,9	21	90	0,6
<b>Acenaphthylen</b>								
Kontrol	32	13	2,1	70	9,8	35	97	2
Operationel	72	45	1,1	125	31	21	100	2
<b>Antracen</b>								
Kontrol	37	16	2,8	78	11,5	34	100	3
Operationel	76	44	1,8	211	30	21	100	3
<b>Benz(a)anthracen</b>								
Kontrol	68	41	8	169	38	35	97	1,5
Operationel	154	98	7,3	267	50	21	100	1,5
<b>Benz(a)fluoren</b>								
Kontrol	20	11	2,4	60	9,5	35	91	0,5-2
Operationel	49	25	0,6	87	15	21	95	0,5
<b>Benz(ghi)perylene</b>								
Kontrol	102	53	11	248	42	35	100	1
Operationel	180	100	4	343	60	21	100	1
<b>Benz[a]pyren</b>								
Kontrol	50	36	8	113	40	21	100	2
Operationel	176	98	6,1	338	53	21	100	2
<b>Benzfluranthen b+j+k</b>								
Kontrol	197	116	24	429	89	35	100	2
Operationel	396	240	16	743	140	21	100	2
<b>Benzo(e)pyren</b>								
Kontrol	87	51	5,1	200	38	35	100	1
Operationel	183	107	6,1	393	64	21	100	1
<b>Crysen/triphenylen</b>								
Kontrol	103	55	9,8	271	48	35	97	1
Operationel	253	140	10	607	84	21	100	1
<b>Triphenylen</b>								
Kontrol (2009)	22	14	4,2	42	16	21	95	2
<b>Dibenz(ah)anthracen</b>								
Kontrol	26	13	2,3	50	9,2	35	94	1-2
Operationel	53	26	1,3	87	17	21	95	1
<b>Dibenzothiophen</b>								
Kontrol	15	4,4	0,62	34	3,7	33	71	1-2
Operationel	28	11	2,3	39	9,6	21	95	1
<b>Fluoranthen</b>								
Kontrol	165	103	19	477	85	35	100	10
Operationel	361	217	12	743	120	21	100	10
<b>Fluoren</b>								
Kontrol	8	4	0,61	22	2,95	34	79	2
Operationel	13	9,7	0,51	39,2	4,2	21	86	0,5
<b>Indeno(1,2,3-cd)pyren</b>								
Kontrol	86	49	13	195	39	35	100	2
Operationel	140	83	4	266	50	21	100	2

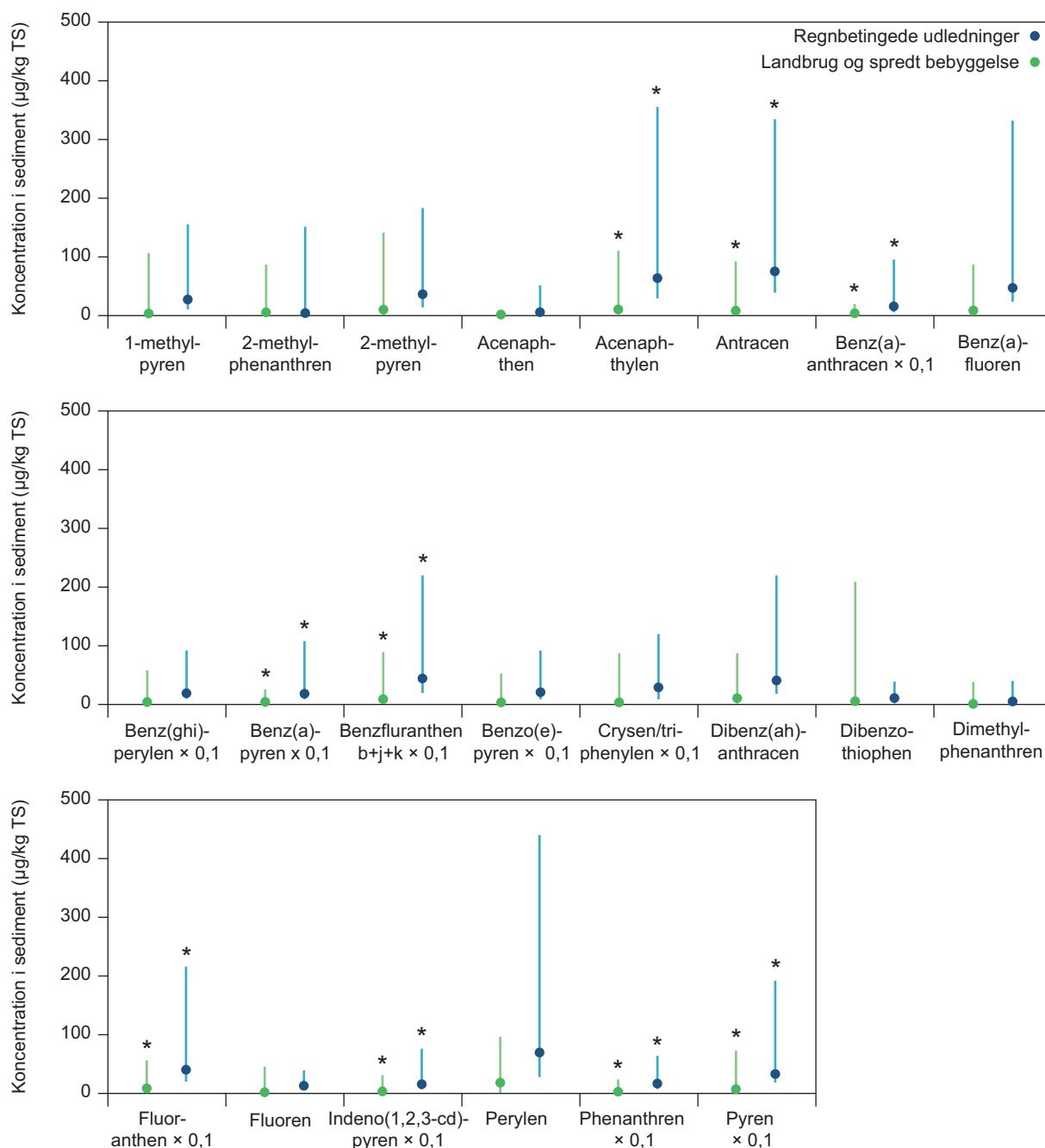
<b>Methyldibenzothiophenol</b>								
Kontrol (2009)	2,2	< DG	< DG	< DG	0	20	5	2-20
<b>Perylen</b>								
Kontrol	76	42	15	143	60	21	100	0,5
Operationel	73	48	4	96	36	21	100	0,5
<b>Phenanthren</b>								
Kontrol	38	22	4	78	24	21	100	3
Operationel	139	80	5,5	304	46	21	100	3
<b>Methylphenanthrener</b>								
Kontrol	12	5,8	0,65	18	6	21	86	2
<b>2-methylphenanthren</b>								
Kontrol (2011-2013)	19	8	0,31	73	5,5	14	79	0,5
Operationel	21	4,5	< DG	87	4	21	62	0,5-10
<b>Dimethylphenanthren</b>								
Kontrol	50	27	0,67	112	40	31	63	1-5
Operationel	7,2	2,5	< DG	20	1	21	57	1
<b>Trimethylphenanthrener</b>								
Kontrol (2009)	13	12	6,2	23	23	5	60	20
<b>Pyren</b>								
Kontrol	82	54	16	180	64	21	100	10
Operationel	330	200	10	677	90	21	100	10
<b>1-methylpyren</b>								
Kontrol	5,3	3,2	0,65	11	3,5	21	81	2
Operationel	26	12	0,51	46	7,1	21	90	0,5
<b>2-methylpyren</b>								
Operationel	37	17	< DG	79	11	21	57	10

Ved vurdering af PAH-koncentrationerne i sediment i vandløb i forhold til potentielle kilder i oplandet finder man ved såvel kontrolovervågningen som den operationelle overvågning generelt højere koncentrationsniveauer i vandløb, hvor den potentielle kilde er regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder, end i vandløb, hvor landbrug og spredt bebyggelse er den potentielle kilde (figur 14.2 og 14.3). Der er fundet signifikant højere koncentrationer af to PAH'er: Benz(a)pyren og benz(ghi)perylen ved kontrolovervågningen. Ved den operationelle overvågning er der fundet signifikant højere koncentrationer af ni PAH'er: acenaphtylen, anthracen, benz(a)anthracen, benz(a)pyren, benzfluoranthren (b+j+k), fluoranthren, indeno(1,2,3-cd)pyren, phenanthren og pyren. De højere koncentrationsniveauer i vandløb med regnbetingede udledninger i oplandet hænger sammen med, at der blandt de undersøgte punktkilder er det fra regnbetingede udledninger, der er udledt størst mængde. Det skal bemærkes, at der er undersøgt forskelligt antal vandløb med de to forskellige potentielle kilder i oplandet.





**Figur 14.2.** PAH i sediment fra vandløb undersøgt ved kontrolovervågning, hvor potentielle kilder i oplandet til påvirkning af vandløbet er henholdsvis landbrugsmæssig arealanvendelse og spredt bebyggelse (Landbrug) og regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder (RBU). Figuren viser medianværdi (blå firkant) samt minimum- og maksimumværdi (bund og top af bar). Bemærk en faktor ganget på koncentrationen af nogle af stofferne. Antal stationer/prøver (en prøve pr. station): Landbrug: 26-17, RBU:6-5. \*: signifikant forskel.



**Figur 14.3.** PAH i sediment fra vandløb undersøgt ved operationel overvågning, hvor potentielle kilder i oplandet til påvirkning af vandløbet er henholdsvis landbrugsmæssig arealanvendelse og spredt bebyggelse (Landbrug) og regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder (RBU). Figuren viser medianværdi samt minimum- og maksimumværdi (bund og top af bar). Bemærk forskellige koncentrationsniveauer ved de tre delfigurer, samt en faktor ganget på koncentrationen af nogle af stofferne. Antal stationer/prøver (en prøve pr. station): Landbrug:9, RBU:10. \*: signifikant forskel.

#### 14.3.4 PAH i søer

PAH er i søer undersøgt i sediment (tabel 14.11).

**Tabel 14.11.** Status for udvalgte PAH'er i sediment i søer undersøgt ved kontrolovervågning og operationel overvågning. Middelværdi, medianværdi og 10 samt 90 procent fraktiler er normaliserede i forhold til glødetabs-indholdet. Til sammenligning er vist de ikke-normaliserede mediankoncentrationer. De angivne intervaller for detektionsgrænse (DG) er intervallet mellem programbeskrivelsens detektionsgrænsekrav og de maksimale rapporterede detektionsgrænser.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10%- fraktil	90%- fraktil	Median - unnormaliseret	Antal stationer	% fund >DG	DG
<b>Perylen</b>								
Kontrol	100	36	15	244	29	53	100	0,5-1
Operationel	118	74	16	298	74	100	99	0,5-1
<b>Phenanthren</b>								
Kontrol	71	47	21	113	37	53	100	3
Operationel	133	61	24	303	60	100	100	3
<b>Acenaphthylen</b>								
Kontrol	22	10	4,6	30	8,3	53	98	0,5-0,5
Operationel	69	28	4,3	167	27	100	94	0,5-0,5
<b>Dibenz(ah)anthracen</b>								
Kontrol	27	15	4,6	66	14	53	94	1-1
Operationel	46	18	4,5	92	21	99	94	1-1
<b>Benz(ghi)perylene</b>								
Kontrol	101	57	21	260	49	53	98	1-1
Operationel	177	73	23	414	76	100	100	1-1
<b>Benz(a)anthracen</b>								
Kontrol	66	40	12	106	37	53	98	2-10
Operationel	166	56	16	434	59	100	100	2-10
<b>Fluoranthren</b>								
Kontrol	149	87	28	277	72	53	98	10-3
Operationel	344	138	40	920	140	100	100	10-3
<b>Indeno(1,2,3-cd)pyren</b>								
Kontrol	100	53	21	246	47	53	98	2-2
Operationel	158	66	19	349	70	100	100	2-2
<b>Acenaphthen</b>								
Kontrol	5,7	3,3	1,1	10	2,7	53	77	0,5-20
Operationel	15	9,1	2	43	8,9	100	90	0,5-20
<b>Dibenzothiophen</b>								
Kontrol	11	3,6	0,5	12	3,1	53	70	2-4
Operationel	12	5,4	1,1	34	5,8	99	87	2-4
<b>Benzo(e)pyren</b>								
Kontrol	84	54	19	155	42	53	98	1-1
Operationel	168	72	22	415	67	100	100	1-1
<b>Benzfluranthen b+j+k</b>								
Kontrol	208	136	49	372	99	53	98	2-2
Operationel	396	172	53	981	165	100	100	2-2
<b>1-methylpyren</b>								
Kontrol	8,1	5,3	2,4	16	4,1	53	92	0,5-0,5
Operationel	18	6,6	2,1	45	7,1	100	98	0,5-0,5
<b>2-methylphenanthren</b>								
Kontrol	13	6,5	0,3	34	5,9	53	75	0,5-0,5
Operationel	24	9,7	2,3	62	10	100	95	0,5-0,5
<b>2-methylpyren</b>								
Kontrol	3,3	<DG	<DG	6,3	0	45	11	0,5-10
Operationel	27	8,1	3,6	68	5	99	46	0,5-10

<b>Dimethylphenanthren</b>								
Kontrol	15	1,4	0,4	62	0,5	53	43	1-8
Operationel	6,2	0,7	0,3	13	0,5	100	26	1-8
<b>Benz(a)fluoren</b>								
Kontrol	20	13	3,7	40	11	53	92	0,5-0,5
Operationel	52	17	5	123	18	100	99	0,5-0,5
<b>Fluoren</b>								
Kontrol	19	14	5,9	36	9,9	53	100	2-0,5
Operationel	28	16	5,8	53	18	99	98	2-0,5
<b>Antracen</b>								
Kontrol	23	11	2,9	42	9,7	53	96	3-0,5
Operationel	74	26	9	190	29	100	100	3-0,5
<b>Pyren</b>								
Kontrol	122	69	22	224	61	53	96	3-10
Operationel	285	107	34	749	110	100	100	3-10
<b>Benz[a]pyren</b>								
Kontrol	87	53	18	161	41	53	98	2-1
Operationel	174	63	18	432	63	100	100	2-1
<b>Crysen/triphenylen</b>								
Kontrol	80	50	17	140	46	53	100	10
Operationel	189	70	19	506	76	100	100	10

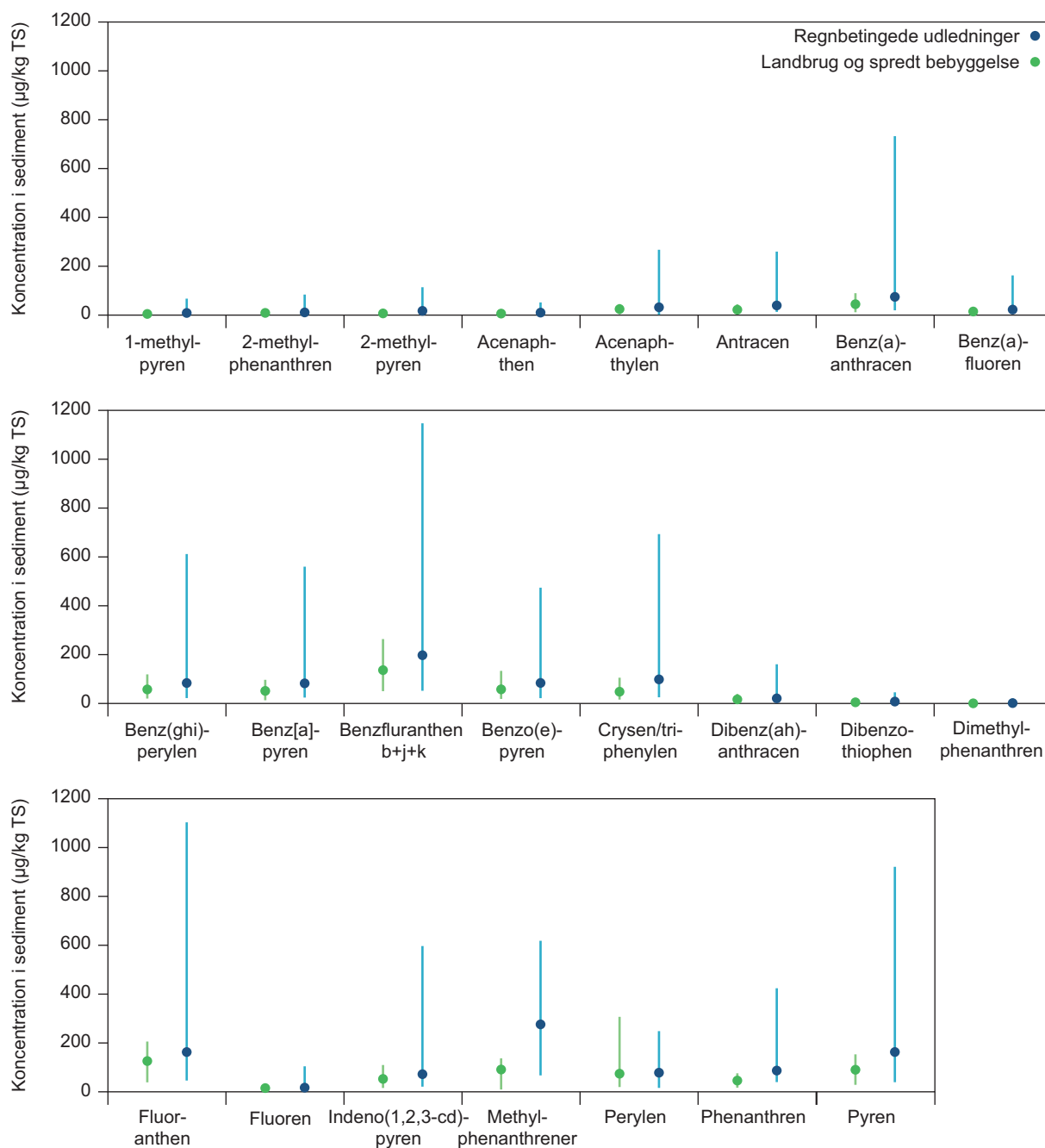
Benzfluoranthren b+j+k, fluoranthren og pyren er de PAHer, der er fundet i de højeste koncentrationer i sediment i søer.

Med enkelte undtagelser er koncentrationsniveauet for PAH højere i søer, der er undersøgt på grund af risiko for manglende mål opfyldelse (operationel) end i søer, der er undersøgt for at beskrive den generelle tilstand (kontrol). Størst forskel ses der for 2-methylpyren, antracen og acenaphthen, hvor der er henholdsvis en faktor 8,6, 3,2 og 2,6 mellem middelværdien af målingerne ved kontrolovervågning og operationel overvågning.

De undersøgte PAH er fundet i søsediment med fundhyppigheder mellem 70 og 100 % med undtagelse af 2-methylpyren og dimethylphenanthren, som er fundet med fundhyppigheder mellem 11 og 46 %.

Ved sammenligning af resultaterne fra screeningsundersøgelse i 2009 og de fundne resultater i 2011/2013 blev der fundet signifikant lavere koncentrationsniveauer for 15 ud af 21 PAH i 2011/2013 (bilag 1).

Ved vurdering af PAH-koncentrationerne i sediment i søer undersøgt ved den operationelle overvågning i forhold til potentielle kilder i oplandet finder man signifikant højere koncentrationsniveauer i søer, hvor den potentielle kilde er regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder, end i søer, hvor landbrug og spredt bebyggelse er den potentielle kilde for alle de undersøgte PAH undtagen perylen (figur 14.4). Mønsteret med højere koncentrationsniveauer i søer med regnbetingede udledninger i oplandet svarer til mønsteret i vandløb og hænger sammen med, at der blandt de undersøgte punktkilder er det fra regnbetingede udledninger, der er udledt størst mængde.



**Figur 14.4.** PAH i sediment fra søer undersøgt ved operationel overvågning, hvor potentielle kilder i oplandet til påvirkning af søerne er henholdsvis landbrugsmæssig arealanvendelse og spredt bebyggelse (Landbrug) og regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder (RBU). I figuren er vist mediankoncentrationer samt 10 % og 90 % fraktiler.

### 14.3.5 PAH i marine områder

PAH er i marine områder undersøgt i muslinger og sediment (tabel 14.12).

**Tabel 14.12.** PAH i sediment og biota fra det marine miljø i perioden 2004-2012. De målte sedimentdata er normaliseret til et indhold på 2,5 % TOC. I de tilfælde, hvor EU har fastsat kvalitetskrav (EQS) og/eller OSPAR har fastsat miljøkvalitetskrav (BAC og/eller EAC), er procentdelen af prøver større end disse værdier angivet.

Enhed: TS	µg/kg	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	fund >BAC (%)	fund > EAC (%)	fund >EQS	Antal prøver/ stationer	fund > DG (%)	DG
<b>Anthracen</b>											
Blåmuslinger	2,7	1,9		< DG	5,4	31	0		417/172	64	2,5
Sediment	43	15		< DG	77	83	10		133/113	89	3
<b>Phenanthren</b>											
Blåmuslinger	52	46		17	93	95	0		406/170	100	5
Sediment	91	43		18	127	67	3		177/138	100	3
<b>Pyren</b>											
Blåmuslinger	28	22		10	53	90	1		417/172	100	5
Sediment	140	68		28	174	93	3		192/145	99	10
<b>Fluoranthen</b>											
Blåmuslinger	34	26		3,2	81	73	2	?	417/172	100	2,5
Sediment	172	84		26	253	83	3		193/145	100	10
<b>Benzo(a)anthracen</b>											
Blåmuslinger	10	7,2		<DG	21	71	0		417/172	83	2,5
Sediment	84	32		11	111	82	0		191/144	96	10
<b>Benzo(b+j+k)fluoranthener</b>											
Blåmuslinger	19	15		6,3	36				417/172	100	2,5
Sediment	191	132		39	312				193/145	99	2
<b>Benzo(a)pyren</b>											
Blåmuslinger	7,1	5,2		1,9	15	88	0	1%	417/172	95	2,5
Sediment	93	50		16	148	75	2		191/144	97	2
<b>Benzo(ghi)perylene</b>											
Blåmuslinger	6,1	5,1		<DG	11	31	0		416/171	80	2,5
Sediment	92	60		18	158	33	29		193/145	98	1
<b>Indeno(1,2,3-cd)pyren</b>											
Blåmuslinger	5,6	<DG		<DG	12	34	0		406/167	49	2,5
Sediment	114	76		24	199	31			192/145	97	2

Phenanthren, fluoranthen og pyren er fundet i muslinger i de højeste koncentrationsniveauer ved de undersøgte stationer. Fluoranthen, pyren og indeno(1,2,3-cd)pyren er fundet i de højeste koncentrationsniveauer i sediment.

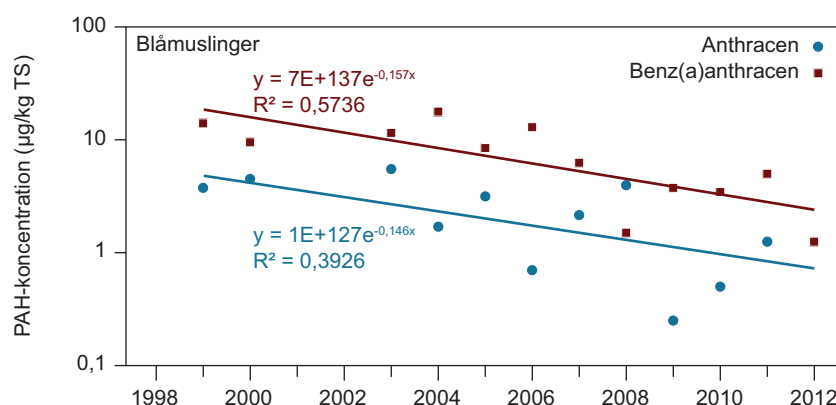
Der er fastsat kvalitetskrav i muslinger for fluoranthen og benzo(a)pyren. Benzo(a)pyren er markør for benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(ghi)perylene og indeno(1,2,3-cd)pyren. Indholdet af benzo(a)pyren i muslinger var højere end kvalitetskravet i 1 % af de undersøgte prøver af muslinger.

En statistisk analyse af udviklingen i indholdet af muslinger viser, at ved de stationer, hvor der er tilstrækkeligt datagrundlag for en statistisk analyse, er der for alle de undersøgte PAH sket et fald eller ingen udvikling (tabel 14.13 samt bilag 2). I ingen tilfælde ses der en stigning. Et eksempel på tidlig udvikling i indholdet af anthracen og benzo(a)anthracen i blåmuslinger ved en enkelt station er vist i figur 14.4.

**Tabel 14.13.** Andelen af tidstrendsstationer med signifikant stigende, nedadgående eller ingen trends for udvalgte PAH'er i muslinger, hvor der foreligger data fra mere end 5 år dels for perioden 2004 – 2012, dels for alle år med NOVANA data (angivet i parentes).

PAH i muslinger	Stigende trend (+)	Nedadgående trend (-)	Ingen trend (0)	Antal stationer	Antal år i tidsserien
Natphthalen	0% (0%)	83% (59%)	17% (41%)	6 (17)	6-7 (6-11)
Anthracen	0% (0%)	17% (45%)	83% (55%)	18 (22)	6-9 (6-13)
Phenanthren	0% (0%)	71% (64%)	29% (36%)	17 (22)	6-9 (6-13)
Pyren	0% (0%)	72% (55%)	28% (45%)	18 (22)	6-9 (6-13)
Fluoranthren	0% (0%)	11% (50%)	89% (50%)	18 (22)	6-9 (6-13)
Benzo(a)anthracen	0% (0%)	22% (27%)	78% (73%)	18 (22)	6-9 (6-13)
Benzo(b+j+k)fluoranthren	0% (0%)	22% (64%)	78% (36%)	18 (22)	6-9 (6-13)
Benzo(ghi)perylene	0% (0%)	17% (5%)	83% (95%)	18 (21)	6-9 (6-12)
Benzo(a)pyren	0% (0%)	11% (36%)	89% (64%)	18 (22)	6-9 (6-13)
Ideno(cd)Pyren	0% (0%)	12% (19%)	88% (81%)	17 (21)	6-9 (6-12)

**Figur 14.4.** Eksempel på de tydelige nedadgående trends for niveauet af forskellige PAH-forbindelser i muslinger fra de danske farvande, her eksemplificeret ved indholdet af anthracen og benzo(a)anthracen i blåmuslinger fra Vadehavet (station 2161010).



## 14.4 Sammenfatning

I det omfang der er fundet PAH i udløb fra renseanlæg, udløb repræsenterende spredt bebyggelse og udløb fra industri, er der tale om niveauer tæt på detektionsgrænsen. Phenanthren, pyren og fluoranthren er de hyppigst fundne PAH i udløb fra renseanlæg. Disse tre PAH er blandt de PAH, der indgår med størst mængde i den årlige deposition af PAH. Endvidere er disse tre PAH sammen med benzfluoranthren (b+j+k) beregnet til samlet set at være blevet udledt i de største gennemsnitlige årlige mængder. PAH er i slam fra renseanlæg fundet med større hyppighed end i spildevand. De fleste stoffer er fundet med fundhyppigheder mellem 74 og 100 %. Det er de samme stoffer som i spildevand og nedbør, der er fundet i slam på de højeste koncentrationsniveauer.

Hyppigheden af fund af PAH i spildevand er markant lavere i perioden 2011-2013 end i perioden 2004-2006.

I sediment fra de undersøgte vandløb og søer er benzfluoranthren (b+j+k), fluoranthren og pyren ligeledes fundet på de højeste koncentrationsniveauer, mens det i sediment fra marine områder er fluoranthren, pyren og indeno(1,2,3)pyren, der er fundet i de højeste koncentrationer ved de undersøgte stationer. I muslinger er phenanthren, fluoranthren og pyren fundet i de højeste koncentrationer.

I det omfang der er datagrundlag for at beskrive statistisk signifikant udvikling i marine områder, er der fundet faldende eller uændrede koncentrationer af PAH i muslinger. I de undersøgte søer er der ved sammenligning af koncentrationer i 2009 og 2011/2013 ligeledes fundet lavere koncentrationer for to tredjedele af PAH'erne i 2011/2013. I vandløb er der ikke fundet nogen udvikling.

Ved vurdering af medianværdierne af de målte koncentrationer af PAH i vandfasen i vandløb i forhold til de generelle miljøkvalitetskrav for PAH er der ikke indikation på, at der er forekommet overskridelse af kvalitetskravene.

Ved en analyse af koncentrationer i sediment fra vandløb og søer i forhold til potentielle kilder i oplandet er der fundet de højeste koncentrationer i områder, hvor regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder er de potentielle kilder. Denne kilde blev ved opgørelse af de samlede årlige udledninger af PAH fra punktkilder fundet til at være en væsentlig kilde.



## 15 Perfluorerede forbindelser (PFAS)

Perfluorerede forbindelser (PFAS) er en gruppe af stoffer, der primært anvendes i produkter som imprægneringsmidler til tekstiler, læder og papir, voks og anden polish, maling, lak og trykfarver samt rengøringsmidler. Spredningen af PFAS til omgivelserne kan ske direkte fra produktionsanlæg eller ved brug eller bortskaffelse af produkter, der indeholder stofferne.

PFAS er persistent, bioakkumulerbare og toksiske stoffer (PBT). I modsætning til de fleste PBT-stoffer er PFAS ikke lipofilt, hvilket betyder, at de i højere grad akkumuleres i indre organer som lever end i fedtvævet.

### 15.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer omfatter perfluoroktan sulfonat (PFOS) som det eneste stof fra gruppen af perfluorerede forbindelser. PFOS blev inddraget i overvågningen af spildevand og marin biota i 2007, jf. tabel 15.1, efter gennemførelsen af en screeningsundersøgelse (Strand et al. 2007).

PFOS og salte af PFOS samt perfluoroktan sulfonyl fluorid er omfattet af Stockholmkonventionen.

PFOS og PFOA er på HELCOM's liste over prioriterede stoffer.

### 15.2 Kvalitetskrav

Miljøkvalitetskrav for perfluorerede forbindelser i overfladevand er oplyst i tabel 15.1.

**Tabel 15.1.** Kvalitetskrav for PFAS i overfladevand (EU-kommissionen 2013).

	Vand (vandløb, søer og havet) (µg/l)				Biota (µg/kg vv)
	Generelt kvalitetskrav		Korttidskvalitetskrav		
	Fersk	Marin	Fersk	Marin	
PFOS	6,5 * 10 <sup>-4</sup>	1,3*10 <sup>-4</sup>	36	7,2	9,1

Det er i direktivet om prioriterede stoffer anført, at kvalitetskravet gælder for PFOS og derivater. Det er efterfølgende afklaret, at kun PFOS skal indtages ved vurdering i forhold til EQS (CIS Working Group 2014).

### 15.3 Perfluorerede forbindelser i overvågningen

Perfluorerede forbindelser indgår i overvågningen af punktkilder og marine områder. Desuden er perfluorerede forbindelser undersøgt ved en screeningsundersøgelse i bl.a. sediment og biota fra vandløb og søer (Strand et al. 2007) og ved en anden screeningsundersøgelse i grundvand (Enevoldsen & Juhler 2010).

**Tabel 15.2.** PFAS i overvågningen i 2007-2012.

	Punktkilder		Vandløb	Sø	Marine områder
	Spildevand	Slam	Vand	Sediment	Biota
Perfluorundecansyre (PFUnA)	X	X	X	X	X
Perfluornonansyre (PFNA)	X	X	X	X	X
Perfluoroktansyre (PFOA)	X	X	X	X	X
Perfluoroktan sulfonamid (PFOSA)	X	X	X	X	X
Perfluordecansyre (PFDA)	X	X	X	X	X
Perfluorhexan sulfonat (PFHxS)	X	X	X	X	X
Perfluoroktan sulfonat (PFOS)	X	X	X	X	X

### 15.3.1 Perfluorerede forbindelser i punktkilder

Perfluorerede forbindelser har været undersøgt i spildevand siden 2008 og i slam i 2008-2009. Stofgruppen er ikke undersøgt i udledninger fra industri eller regnbetingede udledninger.

**Tabel 15.3.** Perfluorerede forbindelser i udløb fra renseanlæg beregnet på baggrund af udløbsdata fra renseanlæg i perioden 2008-2012. Detektionsgrænsen er angivet som interval for højeste og laveste detektionsgrænse.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal rense- anlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Perfluorundecansyre (PFUnA)	< DG	< DG	< DG	< DG	38	159	4	0,002
Perfluornonansyre (PFNA)	0,003	0,0012	0,0004	0,0061	38	159	59	0,0008
Perfluoroktansyre (PFOA)	0,019	0,011	0,0025	0,031	38	159	91	0,002
Perfluoroktansulfonamid (PFOSA)	< DG	< DG	< DG	< DG	38	159	4	0,001
Perfluordecansyre (PFDA)	0,0074	0,001	0,001	0,007	38	159	42	0,002
Perfluorhexansulfonat (PFHxS)	0,0032	0,001	0,0004	0,0028	38	159	36	0,002
Perfluoroktan sulfonat (PFOS)	0,0095	0,0019	0,0005	0,019	38	159	55	0,001

**Tabel 15.4.** Perfluorerede forbindelser i udløb fra 5 renseanlæg med mekanisk rensning. Udledningen fra de 5 renseanlæg repræsenterer den spredte bebyggelse. Der er udtaget omkring 23 prøver pr. stof i perioden 2011-2013.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Perfluorundecansyre (PFUnA)	<DG	<DG	<DG	<DG	0,052	<DG	5 %	0,002
Perfluornonansyre (PFNA)	<DG	<DG	<DG	<DG	0,0014	<DG	18 %	0,0008
Perfluoroktansyre (PFOA)	0,0048	0,0028	0,0010	0,0091	0,032	<DG	63 %	0,002
Perfluoroktansulfonamid (PFOSA)	0,0027	0,0005	0,0005	0,0058	0,024	<DG	31 %	0,001
Perfluordecansyre (PFDA)	<DG	<DG	<DG	<DG	0,47	<DG	5 %	0,002
Perfluorhexansulfonat (PFHxS)	0,0066	0,0001	0,0001	0,0008	0,14	<DG	27 %	0,0002
Perfluoroktansulfonat (PFOS)	<DG	<DG	<DG	<DG	<DG	<DG	0 %	0,001

PFOA er i udløb fra renseanlæg og udløb repræsenterende spredt bebyggelse den hyppigst fundne af de undersøgte perfluorerede forbindelser (tabel 15.3 og 15.4). Det er desuden PFOA, der er fundet på det højeste koncentrationniveau i udløb fra renseanlæg. De perfluorerede forbindelser er fundet i udledning fra de fem renseanlæg, som repræsenterer spredt bebyggelse,

med høje maksimumkoncentrationer i forhold til de øvrige koncentrationer. De høje koncentrationer er tilsyneladende enkeltstående tilfælde, hvilket indikerer at stofferne kan forekomme i pulse.

PFOS er med en fundhyppighed på 55 % den tredje hyppigst fundne af de perfluorerede forbindelser i udløb fra renseanlæg. PFOS er ikke påvist i spildevand repræsenterende udledninger fra spredt bebyggelse.

PFOS er den eneste af de undersøgte perfluorerede forbindelser, der er fastsat miljøkvalitetskrav for. Ved vurdering ud fra de fundne koncentrationer af PFOS er der ikke indikation på, at udledning af perfluorerede forbindelser har givet anledning til overskridelse af miljøkvalitetskravet.

En beregning af de samlede gennemsnitlige årlige udledninger af perfluorerede forbindelser viser, at de største mængder udledes fra renseanlæg, samt at PFOA er det stof, der er udledt i størst mængde (tabel 15.5).

**Tabel 15.5.** Samlet gennemsnitlig årlig udledning af perfluorerede forbindelser fra punktkilderne renseanlæg (2008-2013) og spredt bebyggelse (2011-2013). Udledninger er ikke angivet for industri og regnbetingede udledninger, da stofferne ikke er undersøgt i udledninger herfra.

Enhed: kg/år	Udløb fra rense-anlæg	Udledning fra spredt bebyggelse
Perfluorundecansyre (PFUnA)	-	-
Perfluorononansyre (PFNA)	2	-
Perfluoroktansyre (PFOA)	13	0,05
Perfluoroktansulfonamid (PFO-SA)	-	0,03
Perfluorodecansyre (PFDA)	5	-
Perfluorhexansulfonat (PFHxS)	2	0,07
Perfluoroktansulfonat (PFOS)	7	-

- for få analyseresultater til beregning.

I slam fra renseanlæg er PFDA og PFOSA de hyppigst fundne perfluorerede forbindelse med fundhyppigheder på henholdsvis 100 og 92 % (tabel 15.6). PFOS blev påvist i 8 % af de undersøgte prøver.

**Tabel 15.6.** Perfluorerede forbindelser i slam fra renseanlæg i perioden 2004-2009.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Antal rense- anlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG %	Detektions- grænse
Perfluoroundecansyre (PFUnA)	-	-	-	-	2,2	<DG	10	12	8	1,7
Perfluorononansyre (PFNA)	1,5	1,2	0,35	2,4	7,3	<DG	10	12	58	1,0
Perfluoroktansyre (PFOA)	1,1	0,9	0,2	2,2	2,8	<DG	10	12	75	0,4
Perfluoroktansulfonamid (PFOSA)	15	10	5,2	19	67	<DG	10	12	92	1,0
Perfluorodecansyre (PFDA)	7,4	4,8	2,4	14	25	<DG	10	12	100	1,0
Perfluorhexansulfonat (PFHxS)	-	-	-	-	<DL	<DG	12	12	0	0,7
Perfluoroktansulfonat (PFOS)	-	-	-	-	11	<DG	10	12	8	0,9

### 15.3.2 Perfluorerede forbindelser i grundvand

Ved en screeningsundersøgelse med fokus på forekomst af perfluorerede forbindelser i det yngre grundvand er der undersøgt for seks perfluorerede forbindelser i 57 prøver fra øvre grundvandsmagasiner og markdræn fordelt på 43 lokaliteter, heriblandt to brandslukningsøvelsesområder og fem markdræn (Enevoldsen & Juhler 2010). Resultaterne fra screeningsundersøgelsen er vist i tabel 15.7.

**Tabel 15.7.** Perfluorerede forbindelser i yngre grundvand (Enevoldsen & Juhler 2010)

Enhed: µg/l	Middel*	Median*	Hyppighed >DG	Maks.- værdi	Antal lokali- teter/ prøver	Antal påvis- ninger >DG	DG
Perfluorbutansulfonat (PFBS)	0,003	0,0033	7 %	0,004	43/57	4	0,001
Perfluorheptansyre (PFHpA)	0,006	0,006	7 %	0,008	43/57	4	0,001
Perfluoroktansyre (PFOA)	0,005	0,004	7 %	0,006	43/57	4	0,001
Perfluoroktansulfonat (PFOS)	0,010	0,007	9 %	0,025	43/57	5	0,002
Perfluornonansyre (PFNA)	< DG	< DG	0 %	< DG	43/57	0	0,002
Perfluordecansyre (PFDA)	< DG	< DG	0 %	< DG	43/57	0	0,002

\* i prøver med fund. Fundhyppighed er vist i tabellen.

I tre af de henholdsvis fire og fem tilfælde, hvor fire af stofferne blev fundet, var der tale om borer, som lå ved den ene af de to brandslukningsøvelsesområder. De øvrige tilfælde, hvor stofferne blev fundet, var ved to lokaliteter udenfor brandslukningsøvelsesområderne.

### 15.3.3 Perfluorerede forbindelser i vandløb

Perfluorerede forbindelser er i vandløb undersøgt i vandfasen ved operationel overvågning (tabel 15.8).

**Tabel 15.8.** Perfluorerede forbindelser i vandprøver fra vandløb undersøgt ved operationel overvågning i 2012.

Enhed: µg/l	Antal stationer/ prøver	% fund >DG	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	DG
Perfluorhexansulfonat (PFHxS)	12/125	7,2	0,00077	<DG	<DG	0,00072	0,0002
Perfluoroktansulfonat (PFOS)	12/125	35	0,0045	0,0025	0,0010	0,0074	0,001
Perfluoroktansyre (PFOA)	12/125	22	<DG	<DG	<DG	0,0029	0,002
Perfluornonansyre (PFNA)	12/125	1,6	<DG	<DG	<DG	<DG	0,0008
Perfluoroktansulfonamid (PFOSA)	12/125	0,80	<DG	<DG	<DG	<DG	0,001
Perfluordecansyre (PFDA)	12/125	0	<DG	<DG	<DG	<DG	0,002
Perfluorundecansyre (PFUnA)	12/125	0,80	<DG	<DG	<DG	<DG	0,002

PFOS og PFOA er i vandløb de to hyppigst påviste stoffer fra gruppen af perfluorerede stoffer ved operationel overvågning. PFOS er samtidig det stof, der er fundet på det højeste koncentrationsniveau (tabel 15.7).

Ved vurdering af koncentrationsniveauet for PFOS ud fra medianværdien af målingerne kan det ikke udelukkes, at der er forekommet overskridelser af det generelle kvalitetskrav for PFOS på 0,00065 µg/l. Det skal bemærkes, at nogen af de analyser, der indgår i vurderingen, er gennemført med en detektionsgrænse, der er højere end kvalitetskravet.

Ved screeningsundersøgelse i 2007 blev der ikke påvist perfluorerede forbindelser i sediment fra ferskvand (7 prøver fra søer og vandløb). I biota blev der påvist et eller flere af de undersøgte stoffer i alle de undersøgte prøver (7 prøver fra vandløb og søer) (Strand et al. 2007).

### 15.3.4 Perfluorerede forbindelser i søer

Perfluorerede forbindelser indgik i undersøgelse af sediment i søer i 2009. Stofferne blev ikke påvist i nogen af de undersøgte søer (19 søer, detektionsgrænse 0,010 mg/kg TS). Stofferne i undersøgelsen var: PFOS, PFOSA, PFHxS, PFOA, PFNA, PFDA og PFUnA.

Screeningsundersøgelsen af perfluorerede forbindelser i 2007 omfattede sediment og biota fra vandløb og søer. Dette er beskrevet ovenfor under vandløb.

### 15.3.5 Perfluorerede forbindelser i marine områder

Perfluorerede forbindelser er ved overvågningen i marine områder undersøgt i leverprøver fra fisk (tabel 15.9).

De undersøgte perfluorede forbindelser blev alle – med undtagelse af PFHxS – fundet i lever fra fisk, og flere af stofferne i alle de undersøgte prøver (tabel 15.9). PFOS og PFOSA blev fundet på det højeste koncentrationsniveau. De to stoffer er målt som sum.

Indholdet af summen af PFOS og PFOSA i lever fra fisk var højere end det fastsatte miljøkvalitetskrav for PFOS i biota, dvs. fisk, på 9,1 µg/kg i 56 % af de undersøgte prøver. Da analyserne er foretaget på lever, og miljøkvalitetskravet antages at være gældende for "hele fisk", samt at der er målt sum af PFOS og PFOA, er resultaterne ikke direkte sammenlignelige med miljøkvalitetskravet.

**Tabel 15.9.** Perfluorerede forbindelser i biota fra det marine miljø i perioden 2004-2012. Alle koncentrationer er omregnet enheden µg/kg tørstof, og de målte sedimentdata er normaliseret til et indhold på 2,5 % TOC. Middelværdi i parentes angiver, at data under detektionsgrænsen indgår ½\*detektionsgrænse selv om % fund er <20 %. Undersøgelsesperiode er angivet i parentes.

Enhed: µg/kg TS	Middel-værdi	Median-værdi	10 %-fraktil	90 %-fraktil	Antal prøver/stationer	% fund > DG	DG
<b>Perfluoroktansulfonat og -sulfonamid (PFOS forbindelser, sum af PFOS og PFOSA)</b>							
Fisk, lever (2011-2012)	32	31	18	50	25/18	100%	2,5
<b>Perfluoroktansyre (PFOA)</b>							
Fisk, lever (2011-2012)	(2,8)	< DG	< DG	5,3	25/18	20%	4
<b>Perfluorohexansulfonat (PFHxS)</b>							
Fisk, lever (2011-2012)	< DG	< DG	< DG	< DG	25/18	0%	4
<b>Perfluordecansyre (PFDA)</b>							
Fisk, lever (2011-2012)	4,8	4,2	< DG	< DG	25/18	64%	4
<b>Perfluornonansyre (PFNA)</b>							
Fisk, lever (2011-2012)	8,3	6,0	< DG	20	25/18	56%	7
<b>Perfluorundecansyre (PFUnA)</b>							
Fisk, lever (2011-2012)	7,3	5,4	< DG	16	25/18	64%	5

Ved en screeningsundersøgelse af perfluorerede forbindelser blev stofferne ikke påvist i de undersøgte prøver af sediment og muslinger fra marine områder (Strand et al. 2007).

## 15.4 Sammenfatning

PFOS og PFOA er de hyppigst påviste af de undersøgte perfluorerede forbindelser i vandløb og sammen med PFNA de hyppigst påviste i udløb fra renseanlæg. Det er samtidig de stoffer, der er fundet på de højeste koncentrationsniveauer i både vandløb og spildevand. De højeste niveauer blev fundet i udløb fra renseanlæg. I slam fra renseanlæg blev PFDA og PFOSA

fundet hyppigst, mens PFOS blev fundet i mindre end 10 % af de undersøgte prøver.

I spildevand repræsenterende spredt bebyggelse er PFOA den hyppigst påviste perfluorerede forbindelse, mens PFOS ikke blev påvist.

Det kan på baggrund af de fundne koncentrationer af PFOS i udløb fra rensesanlæg og i vandløb ikke udelukkes, at der er forekommet overskridelse af det generelle miljøkvalitetskrav.

Der er ved en screeningsundersøgelse (få prøver) ikke påvist perfluorerede forbindelser i sediment fra søer eller marine områder. I lever fra fisk fra marine områder blev alle stoffer med undtagelse af PFHxS påvist. PFOS og PFOSA blev - målt som sum - fundet i lever i koncentrationer, der var højere end miljøkvalitetskravet for PFOS i fisk.

Ved en screeningsundersøgelse af perfluorerede forbindelser med fokus på stoffernes forekomst i det yngre grundvand blev der fundet fire ud af seks undersøgte forbindelser. Stofferne blev primært fundet nær en brandslukningsøvelseslokalitet, men også i to tilfælde udenfor dette område.

## 16 Blødgørere

Blødgørerne omfatter stofgruppen phthalater og en enkelt adipat, der anvendes som blødgørere i plastik, gummi, maling m.m. Blødgørerne har været medvirkende til at fx plastmaterialer har kunnet anvendes til en lang række produkter, hvor der er behov for meget forskellige egenskaber, lige fra den hårde tagrende til den bløde regnfrakke. Blandt blødgørerne har di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) tidligere haft størst anvendelse, men stoffet er blevet pålagt reguleringer, og forbruget er derefter faldet markant (Kjølholt et al., 2007).

Blødgørerne tilføres til omgivelserne med spildevand, med overfladisk afstrømning og via afdampning til atmosfæren, hvorfra det udvaskes. Blødgørerne har forskellig vandopløselighed, mindst vandopløselig er DEHP.

### 16.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer omfatter DEHP som det eneste stof fra gruppen af blødgørere. DEHP har været med i alle dele af overvågningen indenfor perioden 2004-2012, jf. tabel 16.2.

### 16.2 Kvalitetskrav

Miljøkvalitetskrav for blødgørere i overfladevand og kvalitetskrav i drikkevand er oplistet i tabel 16.1.

**Tabel 16.1.** Kvalitetskrav for blødgørere i overfladevand og drikkevand (Miljøministeriet 2010; Miljøministeriet 2014b).

Vand (vandløb, søer og havet) (µg/l)					Drikkevand (µg/l)
Generelt kvalitetskrav		Korttidskvalitetskrav			
Fersk	Marin	Fersk	Marin		
Butylbenzylphthalat (BBP)	7,5	0,75	15	15	
Di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA)	0,7	0,07	6,6	6,6	
Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	1,3	1,3	Anvendes ikke	Anvendes ikke	1
Dibutylphthalat	2,3	0,23	35	35	
Sum af øvrige phthalater					1 <sup>1</sup>

1: ved forbrugers taphane er kvalitetskravet 5 µg/l.

### 16.3 Blødgørere i overvågningen

Blødgørere indgår i alle dele af overvågningen, jf. tabel 16.2.

**Tabel 16.2.** Blødgørere i overvågningen i 2004-2012.

	Spildevand	Punktkilder		Grundvand	Vandløb		Søer	Marine områder	
		Slam	Regnvand		Sediment	Vand		Sediment	Biota
Butylbenzylphthalat (BBP)	X	X	X		X		X		
Di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA)	X	X	X		X		X	X	
Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Diisoninonylphthalat (DNP)	X	X	X	X	X		X	X	X
Di-n-octylphthalat (DOP)	X	X	X		X		X	X	X
Dibutylphthalat (DBP)	X	X	X	X	X		X	X	X
Diethylphthalat (DEP)	X	X	X		X		X		

### 16.3.1 Blødgørere i punktkilder

Blødgørere har i perioden 2004-2012 været undersøgt i spildevand og slam fra renseanlæg samt spildevand fra renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse, udledninger fra industri og regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder.

**Tabel 16.3.** Blødgørere i udløb fra renseanlæg beregnet på baggrund af udløbsdata fra renseanlæg i perioden 1998-2012. Nøgletal er det bedste bud på årlig middelværdi. Detektionsgrænsen er angivet som interval for højeste og laveste detektionsgrænse.

Enhed: µg/l	Nøgletal	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal rense- anlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Benzylbutylphthalat (BBP)	<DG	<DG	<DG	<DG	57	429	9 %	0,1
Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	3,0	0,49	<DG	7,5	48	150	79 %	0,1-0,5
Di(2-ethylhexyl)adip (DEHA)	<DG	<DG	<DG	<DG	48	144	6 %	0,1
Dibutylphthalat (DBP)	<DG	<DG	<DG	0,62	57	431	22 %	0,1-0,5
Diethylphthalat (DEP)	0,34	<DG	<DG	0,89	57	423	35 %	0,1-0,2 (0,5)
Diisononylphthalat (DNP)	0,46	<DG	<DG	1,6	47	141	38 %	0,1-0,3
Di-n-octylphthalat (DOP)	<DG	<DG	<DG	<DG	48	144	1 %	0,1

**Tabel 16.4.** Blødgørere i udløb fra 5 renseanlæg med mekanisk rensning. Udledningen fra de 5 renseanlæg repræsenterer den spredte bebyggelse. Der er udtaget omkring 23 prøver pr. stof i perioden 2011-2013.

Enhed: µg/l	Middel-	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Benzylbutylphthalat (BBP)	<DG	<DG	<DG	<DG	0,36	<DG	9 %	0,1
Di(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	9,5	6,1	2,6	21	61	<DG	96 %	0,1
Di(2-ethylhexyl)adip (DEHA)	<DG	<DG	<DG	<DG	0,16	<DG	9 %	0,1
Dibutylphthalat (DBP)	0,22	0,2	0,2	0,25	0,53	<DG	39 %	0,3-0,5
Diethylphthalat (DEP)	0,80	0,7	0,3	1,5	1,6	<DG	90 %	0,2
Diisononylphthalat (DNP)	3,0	3,2	0,6	5,6	7,5	<DG	91 %	0,1-0,3
Di-n-octylphthalat (DOP)	<DG	<DG	<DG	<DG	0,36	<DG	9 %	0,1

**Tabel 16.5.** Blødgørere i udløb fra industri for perioden 2006-2008. Der er 21 analyser pr stof fordelt på 6 virksomheder.

Enhed: µg/l	Middel	Median konc.	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Benzylbutylphthalat (BBP)	<DG	<DG	<DG	<DG	0,14	<DG	5 %	0,1
Di(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	9,7	1,1	0,25	17	140	<DG	62 %	0,5
Di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA)	<DG	<DG	<DG	<DG	28	<DG	19 %	0,1
Dibutylphthalat (DBP)	<DG	<DG	<DG	<DG	2	<DG	10 %	0,5
Diethylphthalat (DEP)	<DG	<DG	<DG	<DG	1	<DG	10 %	0,2
Diisononylphthalat (DNP)	0,58	0,15	0,15	1,7	3,5	<DG	28 %	0,3
Di-n-octylphthalat (DOP)	<DG	<DG	<DG	<DG	<DG	<DG	0 %	0,1

DEHP er den af blødgørerne, der med en fundhyppighed på 79 % er fundet hyppigst i udløb fra renseanlæg, og samtidig det stof, der er fundet på det højeste koncentrationsniveau (tabel 16.3). Det samme gælder i udløb repræsenterende spredt bebyggelse, industri og regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder (tabel 16.4, 16.5 og bilag 7).



Ud over DEHP er yderligere tre blødgørere fundet relativt hyppigt i udledninger fra renseanlæg og udledninger repræsenterende spredt bebyggelse sammenlignet med de øvrige undersøgte blødgørere. Det gælder diisononylphthalat (DNP), diethylphthalat (DEP) og dibutylphthalat (DBP). Samlet set er blødgørerne fundet hyppigere og på et højere koncentrationsniveau i udledninger repræsenterende spredt bebyggelse end i udledning fra renseanlæg.

Der er ikke indikation på, at udledning af blødgørere fra renseanlæg har givet anledning til overskridelse af miljøkvalitetskravene for blødgørere, når der tages udgangspunkt i, at der sker en fortynding med en faktor 10 ved udledning til overfladevand.

Ved en statistisk analyse af udviklingen af indholdet af blødgørere i spildevand fra renseanlæg fra 2004-2006 til 2011-2012 blev der ikke fundet signifikant udvikling i indholdet af DEHP og diisononylphthalat (DNP), som var de eneste to stoffer, hvor der var tilstrækkeligt datagrundlag til analysen (bilag 5).

På trods af de højere fundhyppigheder og højere koncentrationsniveauer af blødgørere i udledninger repræsenterende spredt bebyggelse i forhold til udledninger fra renseanlæg er de samlede gennemsnitlige årlige mængder, der er udledt fra renseanlæg, større end udledningerne repræsenterende spredt bebyggelse (tabel 16.6). Den beregnede udledning af DEHP fra industri udgør ca. en fjerdedel af udledningen fra renseanlæg, hvilket er en relativt større andel end for de øvrige blødgørere. Andelen af diisononylphthalat (DNP) udledt fra regnbetingede udledninger i fælleskloakerede områder og spredt bebyggelse er ligeledes relativt stor.

**Tabel 16.6.** Samlet gennemsnitlig årlig udledning af blødgørere fra punktkilderne renseanlæg, industri, regnbetingede udledninger og spredt bebyggelse.

Enhed: kg/år	Udløb fra renseanlæg	Udledning fra industri	Fælles kloakeret	Separat- kloakeret	Udledning fra spredt bebyggelse
Benzylbutylphthalat (BBP)	-	-	8	-	-
Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	2.172	567	298	82	101
Di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA)	-	-	9	-	-
Dibutylphthalat (DBP)	-	-	46	-	2
Diethylphthalat (DEP)	248	-	36	-	8
Diisononylphthalat (DNP)	336	34	284	-	32
Di-n-octylphthalat (DOP)	-	-	-	-	-

- for få analyseresultater til beregning.

DEHP og diisononylphthalat (DNP) er i slam fra renseanlæg fundet på samme koncentrationsniveau og på et væsentligt højere koncentrationsniveau end de øvrige blødgørere (tabel 16.7). De to stoffer er påvist i henholdsvis 81 og 92 % af de undersøgte prøver, mens de øvrige stoffer er påvist i 12-50 % af de undersøgte prøver.

**Tabel 16.7.** Blødgørere i slam fra renseanlæg i perioden 2004-2009.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Antal rense- anlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG %	Detektions- grænse
Benzylbutylphthalat (BBP)	120	38	25	251	870	<DL	19	24	33	10-50
Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	16.190	16.000	50	34.200	37.000	<DL	20	25	81	100
Di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA)	-	-	-	-	430	<DL	20	25	12	20-100
Dibutylphthalat (DBP)	340	75	50	725	3.300	<DL	21	26	50	100
Diethylphthalat (DEP)	69	25	25	172	410	<DL	20	25	31	50
Diisononylphthalat (DNP)	14.850	13.000	318	34.800	53.000	<DL	20	25	92	50
Di-n-octylphthalat (DOP)	-	-	-	-	1.600	<DL	21	26	12	20-50

### 16.3.2 Blødgørere i grundvand

Tre stoffer fra gruppen af blødgørere indgår i grundvandsovervågningen og ved vandværkernes boringskontrol (tabel 16.8 og 16.9).

**Tabel 16.8.** Blødgørere i grundvand baseret på GRUMO-data for perioden 2004-2012. Værdier under detektionsgrænsen (DG) indgår i beregning af middelværdien med detektionsgrænsens numeriske værdi. Resultaterne er vurderet i forhold til kvalitetskrav for drikkevand (DVKK).

Enhed: µg/l	DG (min-maks)	DVKK	Indtag	Analyser		Indtag med fund	
			Antal	Antal	Median	Middel	% > DG    %> DVKK
Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	0,10-0,50	1	1028	2445	<DG	0,13	5,7    1,0
Diisononylphthalat (DNP)	0,05-0,30	1	1028	2409	<DG	0,20	3,8    0,7
Dibutylphthalat (DBP)	0,10-0,50	1	1031	2590	<DG	<DG	2,1    0

**Tabel 16.9.** Blødgørere i grundvand ved vandværker baseret på boringskontrolldata for perioden 2004-2006. Værdier under detektionsgrænsen (DG) indgår i beregning af middelværdien med detektionsgrænsens numeriske værdi. Resultaterne er vurderet i forhold til kvalitetskrav for drikkevand (DVKK).

Enhed: µg/l	DG (min-maks)	DVKK	Indtag	Analyser		Indtag med fund	
			Antal	Antal	Median	Middel	% >DG    %> DVKK
DEHP	0,1	1	10	27	<DG	0,47	30    20
Diisononylphthalat	0,3	1	1	1	<DG	<DG	0    0
Dibutylphthalat	0,1	1	6	19	<DG	<DG	0    0

DEHP er den hyppigst fundne af blødgørerne i grundvand ved grundvandsovervågningen og den eneste af blødgørerne, der er fundet ved vandværkernes boringskontrol (tabel 16.8 og 16.9). Det er samtidig DEHP, der hyppigst er fundet i koncentrationer, der er højere end grænseværdien i drikkevand.

### 16.3.3 Blødgørere i vandløb

Blødgørere er i vandløb undersøgt i både vandfasen og sediment (tabel 16.10 og 16.11). Målingerne i vandfasen omfatter primært DEHP, der er kun få målinger af de øvrige blødgørere.

**Tabel 16.10.** Blødgørere undersøgt i vandprøver fra vandløb. DEHP er undersøgt ved kontrolovervågning (2006), operationel overvågning (2012-2013) og andre undersøgelser (undersøgelser, som ikke kan henregnes til hverken kontrol eller operationel overvågning i 2004-2006). De øvrige blødgørere er undersøgt ved "andre undersøgelser" i 2006, BBP dog i 2002-2006 og di-n-octylphthalat i 2002.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	Antal prøver/ stationer	% fund >DG	DG
<b>Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)</b>							
Kontrol	0,19	<DG	<DG	0,74	5/59	20	0,1-3
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	23/257	6,2	0,1
Andet	<DG	<DG	<DG	1,1	9/11	36	0,3-2
<b>Di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA)</b>	0,12	0,12*	<DG*	0,19*	2/2	100	0,05-0,1
<b>Diisononylphthalat (DNP)</b>	1,4	1,4*	0,12*	2,7*	2/4	50	0,02-0,1
<b>Di-n-octylphthalat (DOP)</b>	<DG	<DG	<DG	0,016	2/6	33	0,01
<b>Benzylbutylphthalat (BBP)</b>	0,017	0,017*	0,014*	0,020*	2/5	80	0,01
<b>Dibutylphthalat (DBP)</b>	0,081	0,081*	0,025*	0,14*	2/2	100	
<b>Diethylphthalat (DEP)</b>	<DG	<DG*	<DG*	0,013*	2/2	50	0,01-0,05

\* baseret på få målinger

Ved vurdering af 90 %-fraktilerne af koncentrationerne i de undersøgte prøver, er der ikke fundet indikation på, at der har været overskridelse af miljøkvalitetskravene for blødgørerne. Det skal bemærkes, at denne vurdering er baseret på analyse af de enkelte blødgørere i få prøver, med undtagelse af DEHP, hvor prøveantallet er væsentlig større.

DEHP indgår som den eneste af blødgørerne i den statistiske analyse af udviklingen af koncentrationen i vandløb. Der blev ved de fire stationer, hvor der var tilstrækkeligt datagrundlag til analysen, ikke fundet signifikant udvikling. Den statistiske analyse er uddybet i bilag 4.

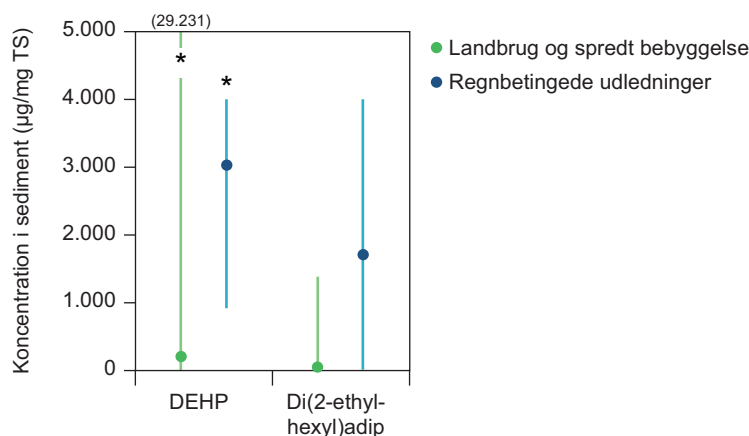
**Tabel 16.11.** Blødgørere i sediment fra vandløb undersøgt ved kontrolovervågning og DEHP desuden operationel overvågning. Middelværdi, medianværdi og 10 samt 90 procent fraktiler er normaliserede i forhold til glødetab. Til sammenligning er vist de ikke-normaliserede mediankoncentrationer. Undersøgelsesperioder er angivet i parentes.

Enhed: µg/kg TS	Middel- værdi	Median- værdi	10 %- fraktil	90 %- fraktil	Medianværdi unormaliseret	Antal stationer	% fund > DG	DG
<b>Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)</b>								
Kontrol (2009-2013)	1770	422	18	3710	300	35	80	10-100
Operationel (2011-2013)	3770	216	96	17800	295	10	84	100
<b>Benzylbutylphthalat (BBP)</b> <b>(2009)</b>	15	< DG	< DG	35	< DG	20	10	50
<b>Di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA)</b> (2009-2013)	514	95	19	1550	110	30	49	10-100
<b>Dibutylphthalat (DBP)</b> (2009)	< DG	< DG	< DG	< DG	< DG	20	0	50
<b>Diethylphthalat (DEP)</b> (2009)	< DG	< DG	< DG	< DG	< DG	20	0	50
<b>Diisononylphthalat (DNP)</b> (2011- 2013)	8660	401	71	14000	153	14	50	150
<b>Di-n-octylphthalat (DOP)</b> (2009)	0	< DG	< DG	< DG	< DG	20	0	50-200

Diisononylphthalat er fundet på det højeste koncentrationsniveau i sediment i de undersøgte vandløb, mens DEHP er hyppigst påvist.

Ved analyse af gennemsnitskoncentrationer DEHP og DEHA i sediment fra vandløb finder man signifikant højere indhold af DEHP i sediment fra vandløb med regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder som potentielle kilder i oplandet end i vandløb med landbrug og spredt bebyggelse og vandløb i oplandet (figur 16.1). Det skal dog bemærkes, at der er undersøgt forskelligt antal vandløb med de to forskellige potentielle kilder i oplandet. Der ses ikke tilsvarende signifikant forskel for DEHA, ligesom der ikke ses signifikant forskel på DEHP-koncentrationerne i vandfasen.

**Figur 16.1.** Blødgørerne DEHP og DEHA i sediment fra vandløb undersøgt ved kontrolovervågning, hvor potentielle kilder i oplandet til påvirkning af vandløbet er henholdsvis landbrug og spredt bebyggelse (Landbrug) og regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder (RBU). Figuren viser medianværdi samt minimum- og maksimumværdi (bund og top af bar). Antal stationer/prøver (en prøve per station): Landbrug: 26, RBU: 5. \*: signifikant forskel.



#### 16.3.4 Blødgørere i søer

Blødgørere er i søer undersøgt i sediment (tabel 16.12).

**Tabel 16.12.** Blødgørere i sediment i søer undersøgt ved kontrolovervågning og operationel overvågning. Middelværdi, medianværdi og 10 samt 90 procent fraktiler er normaliserede i forhold til glødetab. Til sammenligning er vist de ikke-normaliserede mediankoncentrationer. De angivne intervaller for detektionsgrænse er interval mellem programbeskrivelsens detektionsgrænsekrav og de maksimale rapporterede detektionsgrænser. Fundhyppigheden er angivet i % (% fund > DG).

Enhed: µg/kg TS	Middel-værdi	Median-værdi	10%-fraktil	90%-fraktil	Median - unormaliseret	Antal stationer	% fund >DG	DG
<b>Di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA)</b>								
Kontrol	38	< DG	< DG	191	0	53	19	1-200
Operationel	277	76	36	716	50	21	33	1-200
<b>DEHP</b>								
Kontrol	217	97	6,2	547	50	45	51	1-100
Operationel	573	189	4,9	1200	170	100	65	1-100
<b>Diisononylphthalat (DNP)</b>								
Kontrol	675	103	49	1660	75	53	26	1-1000
Operationel	1280	150	38	4930	75	22	36	1-1000
<b>Di-n-octylphthalat (DOP)</b>								
Kontrol	< DG	< DG	< DG	< DG	< DG	17	0	100
Operationel	< DG	< DG	< DG	< DG	< DG	9	0	100
<b>Benzylbutylphthalat (BBP)</b>								
Kontrol	28	< DG	< DG	127	< DG	16	13	100
Operationel	< DG	< DG	< DG	< DG	< DG	8	0	100
<b>Dibutylphthalat (DBP)</b>								
Kontrol	4,3	0	0	0	0	17	6	500
Operationel	27	0	0	241	0	9	12	500
<b>Diethylphthalat (DEP)</b>								
Kontrol	< DG	< DG	< DG	< DG	< DG	17	0	100
Operationel	< DG	< DG	< DG	< DG	< DG	9	0	100

Tre af de undersøgte blødgørere er fundet relativt hyppigt i sediment fra søer sammenlignet med de øvrige undersøgte stoffer. Det gælder DEHP, di(2-ethylhexylphthalat)adipat og diisononylphthalat (tabel 16.12). De tre stoffer er også fundet på et højere koncentrationsniveau end de øvrige blødgørere. DEHP er fundet hyppigst, og diisononylphthalat (DNP) på det højeste koncentrationsniveau.

Ved sammenligning af koncentrationsniveauerne af blødgørerne DEHP, di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA) og diisononylphthalat (DNP) i sediment undersøgt ved kontrolovervågning og ved operationel overvågning i søer opdelt i forhold til potentielle kilder i deres opland, henholdsvis landbrug og spredt bebyggelse og regnbetingede udledninger, blev der ikke fundet signifikante forskelle mellem søerne i de tre typer af overvågning.

Ved sammenligning af resultaterne fra screeningsundersøgelse i 2009 og de fundne resultater i 2011/2013 blev der i 2011/2013 fundet signifikant lavere koncentrationsniveauer for de to blødgørere, di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA) og diisononylphthalat (DNP) i sediment i de søer, hvor der var datagrundlag for sammenligningen (bilag 1).

### 16.3.5 Blødgørere i marine områder

Blødgørere er undersøgt i sediment fra marine områder (tabel 16.13).

**Tabel 16.13.** Blødgørere i sediment og biota fra det marine miljø i perioden 2004-2012. Alle koncentrationer er omregnet til enheden µg/kg tørstof, og de målte sedimentdata er normaliseret til et indhold på 2,5 % TOC. Undersøgelsesperioder er angivet i parentes.

Enhed: µg/kg TS	Middel-værdi	Median-værdi	10 %-fraktil	90 %-fraktil	Antal prøver/stationer	% fund > DG	DG
<b>Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP),</b>							
Sediment (2007-2012)	225	121	21	562	179/136	96%	1
<b>Diisononylphthalat (DNP)</b>							
Sediment (2007-2012)	397	217	28	696	150/116	96%	1
<b>Di-n-octylphthalat (DNOP)</b>							
Sediment (2007-2012)	6,8	2,8	<DG	13	186/140	63%	1
<b>Dibutylphthalat (DBPH)</b>							
Sediment (2007-2012)	81	45	8,3	158	186/140	94%	1
<b>Diethylphthalat (DEP)</b>							
Sediment (2007-2012)	10,4	3,2	<DG	29	66/60	59%	1

De undersøgte blødgørere er i sediment fra marine områder alle fundet med hyppigheder over 50 % (tabel 16.13). DEHP, diisononylphthalat (DNP) og dibutylphthalat (DBP) er fundet med de største hyppigheder og på de højeste koncentrationsniveauer.

## 16.4 Sammenfatning

DEHP er den af blødgørerne, der er fundet hyppigst i udløb fra renseanlæg, anlæg repræsenterende spredt bebyggelse og industri. Diisononylphthalat er fundet med næststørst hyppighed. Det er samtidig disse to stoffer, der er fundet på det højeste koncentrationsniveau, og dermed i de største gennemsnitlige årligt udledte mængder. De samme to stoffer er fundet hyppigst og på de højeste koncentrationsniveauer i slam fra renseanlæg. DEHP er ligeledes påvist i vandprøver fra vandløb, om end fundhyppigheden af DEHP i vandløb er større i sediment end i vandfasen.

DEHP og diisononylphthalat (DNP) er blandt blødgørerne ligeledes fundet med størst hyppighed i sediment i både vandløb, søer og marine områder. De to stoffer er desuden fundet på et højere koncentrationsniveau end de øvrige undersøgte blødgørere i sediment i både vandløb, søer og marine områder. Koncentrationerne er på samme niveau de tre steder. Fundhyppigheder og medianværdier for DEHP og diisononylphthalat (DNP) i sediment fra vandløb, søer og marine områder er vist i tabel 16.14.

**Tabel 16.14.** DEHP og diisononylphthalat (DNP) i sediment fra vandløb og søer ved kontrolovervågning og marine områder.

Enhed: µg/kg TS	Vandløb		Søer		Marine områder	
	% fund	Median	% fund	Median	% fund	Median
DEHP	80	422	51	97	96	121
Diisononylphthalat (DNP)	50	401	26	103	96	217

Ved analyse af gennemsnitskoncentrationer af blødgørere i sediment fra de undersøgte vandløb finder man signifikant højere indhold af DEHP i sediment fra vandløb, hvor regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder er potentielle kilder til påvirkning af vandkvaliteten i forhold til vandløb, hvor landbrug og spredt bebyggelse er de potentielle kilder. Der er ikke fundet tilsvarende signifikant forskel i vandfasen eller for de øvrige blødgørere i sediment. Ligeledes er der ikke fundet tilsvarende signifikant forskel for DEHP i sediment i søer.

Der er ikke fundet statistisk signifikant udvikling i indholdet af blødgørere i udløb fra renseanlæg i perioden 2004-2013 og ligeledes ikke i indholdet af DEHP i vandfasen i vandløb. I sediment fra søer er der i 2011-2013 fundet lavere indhold af DEHP og diisononylphthalat (DNP) end i 2009, primært fordi størstedelen af målingerne i 2011-2013 var under detektionsgrænsen.

Der er ikke fundet indikation på, at der er forekommet overskridelse af miljøkvalitetskravene for blødgørerne ved udledning af spildevand eller i vandløb.

I grundvand ved grundvandsovervågningen og vandværkernes boringskontrol er DEHP den hyppigst fundne af blødgørerne. Der er i enkelte tilfælde fundet koncentrationer højere end grænseværdien for drikkevand.

## 17 Organotinforbindelser

De mest udbredte anvendelser af organotinforbindelserne er anvendelsen af tributyltin (TBT) som antibegroningsmiddel i bundmaling til skibe og som biocid i træbeskyttelsesmidler. Triphenyltin (TPhT) har haft samme anvendelse. Disse anvendelser er ikke længere tilladt. De øvrige organotinforbindelser, mono- og dibutyltin anvendes som stabilisator i PVC-plast, og forekommer desuden som nedbrydningsprodukter af TBT.

TBT virker specifikt på snegle ved at fremprovokere kønsændringer i ellers normalt kønnede havsnegle. Undersøgelse af denne effekt har været med i overvågningen.

TBT og TPhT er langsomt nedbrydelige og bioakkumulerbare stoffer, og vil ud fra deres fysisk-kemiske egenskaber primært forekomme partikulært bundne.

### 17.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer omfatter tributyltinforbindelser, som de eneste fra gruppen af organotinforbindelser. Tributyltin har været med i overvågningen af punktkilder og overfladevand i perioden 2004-2013, jf. tabel 17.2.

Tributyltin og triphenyltin er på HELCOM's liste over prioriterede stoffer.

### 17.2 Kvalitetskrav

Miljøkvalitetskrav organotinforbindelser i overfladevand er oplistet i tabel 17.1.

**Tabel 17.1.** Kvalitetskrav for tributyltin i overfladevand (Miljøministeriet 2010).

	Vand (vandløb, søer og havet) (µg/l)			
	Generelt kvalitetskrav		Korttidskvalitetskrav	
	Fersk	Marin	Fersk	Marin
Tributyltin (TBT)	0,0002	0,0002	0,0015	0,0015

#### 17.2.1 Organotinforbindelser i overvågningen

Organotinforbindelser indgår i overvågningen af punktkilder og overfladevand, jf. tabel 17.2.

**Tabel 17.2.** Organotinforbindelser i overvågningen i 2004-2012.

	Punktkilder			Vandløb		Søer	Marine områder	
	Spildevand	Slam	Industri	Sediment	Vand	Sediment	Sediment	Biota
Monobutyltin (MBT)	X			X	X	X		
Dibutyltin (DBT)	X			X	X	X		
Tributyltin (TBT)	X			X	X	X	X	X
Triphenyltin (TPhT)	X	X	X	X	X	X	X	X

### 17.2.2 Organotinforbindelser i punktkilder

Organotinforbindelser har i perioden 2011-2013 været undersøgt i spildevand fra renseanlæg samt renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse og udledninger fra industri (tabel 17.3 og 17.4). Triphenyltin er som den eneste af organotinforbindelserne undersøgt i spildevand siden 2002 og er desuden undersøgt i slam. Der er ikke undersøgt for organotinforbindelser i regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder.

**Tabel 17.3.** Organotinforbindelser i udløb fra renseanlæg beregnet på baggrund af udløbsdata fra renseanlæg i perioden 2011-2013 med undtagelse af triphenyltin, som er fra perioden 2002-2010.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal renseanlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Triphenyltin	< DG	< DG	< DG	< DG	31	160	1	0,001 (0,003)
Monobutyltin	0,022	0,014	0,005	0,047	33	133	70	0,01
Dibutyltin	< DG	< DG	< DG	< DG	33	133	7	0,005
Tributyltin (TBT)	< DG	< DG	< DG	< DG	31	133	2	0,004

**Tabel 17.4.** Organotinforbindelser i udløb fra fem renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse. 23 analyser fordelt på 5 anlæg i perioden 2011-2013.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Monobutyltin	0,035	0,021	0,012	0,079	0,1	<DG	91	0,01
Dibutyltin	0,006	0,003	0,003	0,01	0,072	<DG	30	0,005
Tributyltin (TBT)	-	-	-	-	0,021	<DG	9	0,004

Monobutyltin er med en fundhyppighed på 70 % i udløb fra renseanlæg den hyppigst fundne af de undersøgte organotinforbindelser (tabel 17.3). De øvrige organotinforbindelser er fundet i op til 7 % af de undersøgte prøver. Organotinforbindelserne er påvist med større hyppighed i spildevand repræsenterende udledning fra spredt bebyggelse end i spildevand fra de øvrige renseanlæg (tabel 17.4). Monobutyltin er begge steder påvist med størst hyppighed.

Triphenyltin er som den eneste af organotinforbindelserne analyseret i udledning fra industri, stoffet blev ikke påvist i de undersøgte prøver (detektionsgrænse 0,001 µg/l, 17 prøver fordelt på 5 anlæg).

Det er på baggrund af datagrundlaget ikke muligt at vurdere, om der kan være forekommet overskridelser af miljøkvalitetskravet for tributyltin som følge af udledning fra renseanlæg på trods af, at stoffet ikke blev påvist i de undersøgte prøver. Det skyldes, analyserne er udført med en detektionsgrænse, der er en faktor 20 gange højere end miljøkvalitetskravet, så selv ved koncentrationer under detektionsgrænsen og med en fortynding på en faktor 10 ved udledning til overfladevand, kan der forekomme koncentrationer, der er højere end miljøkvalitetskravet. I udledning fra renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse er TBT påvist i 2 ud af 23 undersøgte prøver med den højeste koncentration mere end 10 gange højere korttidskvalitetskravet, og det kan derfor ikke udelukkes, at der er forekommet overskridelse af kvalitetskravet.

Det største bidrag til samlet gennemsnitlig årlig udledning af organotinforbindelser er udledning af monobutyltin fra renseanlæg (tabel 17.5).



**Tabel 17.5.** Samlet gennemsnitlig årlig udledning af organotinforbindelser fra punktkilderne renseanlæg, industri, regnbetingede udledninger og spredt bebyggelse. Organotinforbindelser er ikke analyseret i regnbetingede udledninger.

Enhed: kg/år	Udløb fra renseanlæg	Udledning fra industri	Udledning fra spredt bebyggelse
Triphenyltin	-	-	i.o.
Monobutyltin	16	i.m.	0,4
Dibutyltin	-	i.m.	0,1
Tributyltin	-	i.m.	-

- for få analyseresultater til beregning. i.m.: ikke målt

Der er ikke tilstrækkeligt datagrundlag til at beskrive en eventuel tidslig udvikling i indholdet af organotinforbindelser i spildevand.

Triphenyltin er som den eneste af organotinforbindelserne undersøgt i slam fra renseanlæg i perioden 2004-2009. Stoffet blev ikke påvist (Detektionsgrænse: 20-50 µg/kg TS, 27 prøver fordelt på 22 stationer).

### 17.2.3 Organotinforbindelser i vandløb

Organotinforbindelser er i vandløb undersøgt i både vandfasen og sediment (tabel 17.6 og 17.7). Målingerne i vandfasen omfatter primært TBT, der er kun få målinger af de øvrige organotinforbindelser.

**Tabel 17.6.** Organotinforbindelser undersøgt i vandprøver fra vandløb. TBT er undersøgt ved operationel overvågning (2012) og andre undersøgelser (undersøgelser, som ikke kan henregnes til enten kontrol- eller operationel overvågning) (2004). De øvrige organotinforbindelser er undersøgt ved andre undersøgelser.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	Antal stationer/ prøver	% fund > DG	DG
<b>Tributyltin (TBT)</b>							
Operationel	<DG	<DG	<DG	<DG	12/125	0	0,001-0,002
Andet	<DG	<DG	<DG	<DG	7/7	0	0,005
<b>Dibutyltin</b>	<DG	<DG	<DG	0,0050	7/7	14	0,005
<b>Monobutyltin</b>	<DG	<DG	<DG	<DG	7/7	0	0,01

Dibutyltin er den eneste af de undersøgte organotinforbindelser, der er påvist i vandprøver fra vandløb (tabel 17.6). Der er tale om koncentrationer tæt på detektionsgrænsen.

Der er ikke påvist tributyltin (TBT) i nogen af de undersøgte vandprøver, hvilket indikerer, at der ikke er forekommet overskridelse af miljøkvalitetskravet for TBT. Det skal dog bemærkes, at nogle af prøverne er analyseret med detektionsgrænser, der højere end miljøkvalitetskravet.

Mono- og dibutyltin er begge fundet i ca. halvdelen af de undersøgte prøver af sediment fra vandløb, de to stoffer er fundet på samme koncentrationsniveau (tabel 17.7).

Ved analyse af gennemsnitskoncentrationer af organotinforbindelser i sediment fra vandløb finder man ikke signifikante forskelle på koncentrationerne i sediment fra vandløb, hvor henholdsvis regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder og landbrug og spredt bebyggelse er potentielle kilder til påvirkning af vandkvaliteten.

**Tabel 17.7.** Organotinforbindelser i sediment fra vandløb undersøgt ved kontrolovervågning (2011-2013). Middelværdi, medianværdi og 10 samt 90 procent fraktiler er normaliserede i forhold til glødetabsindholdet. Til sammenligning er vist de ikke-normaliserede mediankoncentrationer.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	Medianværdi unormaliseret	Antal stationer	% fund > DG	DG
Tributyltin (TBT)	2,2	< DG	< DG	6,0	< DG	14	14	1-2
Dibutyltin	10	4,9	1,4	31	3,5	14	57	1-5
Monobutyltin	11	5,0	2,9	23	3,5	14	50	1-7
Triphenyltin (TPhT)	< DG	< DG	< DG	< DG	< DG	14	0	0,1-1

#### 17.2.4 Organotinforbindelser i søer

Organotinforbindelser er i søer undersøgt i sediment (tabel 17.8).

**Tabel 17.8.** Organotinforbindelser i sediment i søer undersøgt ved kontrolovervågning og operationel overvågning. Middelværdi, medianværdi og 10 samt 90 procent fraktiler er normaliserede i forhold til glødetab. Til sammenligning er vist de ikke-normaliserede mediankoncentrationer.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10%- fraktil	90%- fraktil	Median - unormaliseret	Antal stationer	% fund >DG	DG
<b>Dibutyltin</b>								
Kontrol	4,7	3,4	< DG	11	2,3	53	70	1-30
Operationel	10	3,4	< DG	35	4,4	59	56	1-30
<b>Monobutyltin</b>								
Kontrol	4,3	3,0	1,1	8,2	2,8	53	64	1-70
Operationel	5,8	3,3	1,6	13	3,5	59	24	1-70
<b>Tributyltin (TBT)</b>								
Kontrol	3,4	1,5	< DG	9,2	1	53	43	1-20
Operationel	3,6	1,3	< DG	8,1	1	59	36	1-20
<b>Triphenyltin (TPhT)</b>								
Kontrol	< DG	< DG	< DG	< DG	0	53	13	5-2
Operationel	< DG	< DG	< DG	< DG	0	22	9	5-2

Alle de undersøgte organotinforbindelser er påvist i sediment fra søer. Mono-, di- og tributyltin er fundet med fundhyppigheder på samme niveau, og koncentrationerne ligeledes på samme niveau. Triphenyltin er fundet med lavere fundhyppighed og på et lavere koncentrationsniveau end de øvrige stoffer.

Ved sammenligning af resultater fra screeningsundersøgelse i 2009 og de fundne resultater i 2011/2013 blev der ikke fundet signifikante ændringer i koncentrationsniveauerne af organotinforbindelser (bilag 1).

#### 17.2.5 Organotinforbindelser i marine områder

Organotinforbindelser er i marine områder undersøgt i sediment samt biota (muslinger og fiskelever) (tabel 17.9). Der er undersøgt for to af organotinforbindelserne, TBT og triphenyltin. Monobutyltin og dibutyltin har tidligere været med i undersøgelserne i marine områder (Boutrup et al. 2006).

Tributyltin er i marine områder fundet med større hyppighed og på et højere koncentrationsniveau end triphenyltin i både biota og sediment end triphenyltin (tabel 17.9). Koncentrationerne af tributyltin i muslinger og sediment er på et niveau, hvor det ud fra OSPAR's vurderingskriterier ikke kan udelukkes, at der er en økotoksikologisk effekt i henholdsvis 81 og 27 % af de undersøgte prøver.

**Tabel 17.9.** Organotinforbindinger i sediment og biota fra det marine miljø i perioden 2004-2012. De målte sedimentdata er normaliseret til et indhold på 2,5 % TOC. Middelværdi i parentes angiver, at data under detektionsgrænsen indgår ½\*detektionsgrænse selv om % fund er <20 %. I de tilfælde, hvor OSPAR har fastsat BAC eller EAC, er procentdelen af prøver større end disse værdier angivet.

Enhed: µg/kg TS	Middel- værdi	Median- værdi	10 %- fraktil	90 %- fraktil	% fund >BAC	% fund >EAC	Antal prøver/ stationer	% fund > DG	DG
<b>Tributyltin (TBT)</b>									
Blåmuslinger (2004-2012)	19	11	2,9	31	94 %	81 %	391/162	95 %	5
Fisk, lever (2011-2012)	15	5,4	1,7	40			23/16	91 %	5
Sediment (2004-2012)	8,2	2,0	(0,5)	14	61 %	27 %	138/104	54 %	1
<b>Triphenyltin (TPHT)</b>									
Blåmuslinger (2010-2012)	(6,7)	(3,8)	(2,3)	(17)			111/81	1 %	10
Fisk, lever (2011-2012)	33	17	(3,4)	72			23/16	74 %	10
Sediment (2010-2012)	(3,9)	(3,0)	(0,8)	(7,9)			80/73	0 %	5

Ved statistisk analyse af udviklingen i indholdet af TBT i muslinger er der fundet markante fald i TBT niveauer (tabel 17.10). Faldet er især sket efter forbuddet på brugen af TBT som antibegroningsmiddel i skibsmaling, som trådte i kraft i 2003. I de senere år er faldet fladet noget ud igen på et niveau, der ca. svarer til 10 % af det tidligere høje niveau i 2003.

**Tabel 17.10.** Andelen af tidstrendsstationer med signifikant stigende, nedadgående eller ingen trends for TBT i muslinger hvor n > 5 år dels for perioden 2004 – 2012, dels for alle år med NOVANA data (angivet i parentes).

Metaller i muslinger	Stigende trend (+)	Nedadgående trend (-)	Ingen trend (0)	Antal stationer	Antal år i tidsserien
TBT	0% (0%)	50% (81%)	50% (19%)	16 (21)	6-9 (6-15)

### 17.3 Sammenfatning

Monobutyltin er den hyppigst påviste af organotinforbindingerne i udløb fra renseanlæg, mens dibutyltin er den eneste, der er påvist i en enkelt ud af syv vandprøver fra vandløb. I sediment fra vandløb og søer er der fundet både monobutyltin, dibutyltin og tributyltin – de to førstnævnte med større fund-hyppighed end tributyltin i både vandløb og søer.

I marine områder er der analyseret for tributyltin og triphenyltin, men ikke mono- og dibutyltin. Koncentrationerne af tributyltin i muslinger og sediment er fundet på et niveau, hvor det ikke kan udelukkes, at der er en økotoxikologisk effekt. Der er i perioden fundet statistisk signifikant faldende indhold af tributyltin i muslinger ved halvdelen af de undersøgte stationer i marine områder. Dette fald kobles med forbuddet mod brugen af tributyltin i bundmaling til skibe. Der er ikke tilsvarende fundet faldende koncentrationer i sediment fra søer, datagrundlaget for denne vurdering er dog væsentlig mindre end grundlaget for vurderingen i marine områder.

Datagrundlaget giver ikke mulighed for at vurdere, om udledning af tributyltin har givet anledning til overskridelse af miljøkvalitetskravet, da kvalitetskravet er lavt i forhold til detektionsgrænserne ved nogle af de gennemførte undersøgelser.

## 18 Dioxiner og furaner

Dioxiner og furaner kan dannes ved forbrænding af klorholdigt organisk materiale. Stofferne tilføres til omgivelserne via luften ved atmosfærisk deposition.

Dioxiner og furaner er langsomt nedbrydelige, bioakkumulerbare og toksiske, og vil i miljøet forekomme bundet til partikler.

Der har været internationale dioxinskandaler, bl.a. med dioxinforurenset dyrefoder i Belgien i 1999, og disse har været medvirkende til, at der er gjort en indsats såvel i Danmark som i EU for at reducere dioxin-emissionen fra forbrændingsanlæg. Det har betydet en stor reduktion i de danske dioxinudslip.

Dioxiner og furaner er toksiske stoffer, men med forskellig toksicitet af de enkelte stoffer i de to stofgrupper. Koncentrationen af dioxiner og furaner i biota angives i toksicitets-ækvivalenter beregnet med en omregningsfaktor fastsat af WHO (WHO-TEQ). Coplanare PCB-forbindelser har tilsvarende toksicitet, og henregnes til gruppen af dioxiner og furaner som "dioxinlignende forbindelser".

### 18.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer omfatter dioxin og dioxinlignende forbindelser.

Dioxiner og furaner er på Stockholmkonventionens liste over persistente organiske miljøgifte (POP stoffer), hvis udslip skal reduceres med henblik på ophør (Annex C).

Dioxiner, furaner og dioxinlignende forbindelser er på HELCOM's liste over prioriterede stoffer.

Dioxiner og furaner har været med i overvågningen af punktkilder og marine områder i perioden 2004-2012, jf. tabel 18.1.

### 18.2 Kvalitetskrav

Kvalitetskravet for dioxiner og furaner i overfladevand er fastsat som summen af toksicitets-ækvivalenter af dioxiner, furaner og dioxinlignende forbindelser i biota. Kvalitetskravet er 0,0065 µg TEQ/ kg (EU 2013).

Der er ikke fastsat miljøkvalitetskrav i vand for denne stofgruppe med den begrundelse, at der ikke foreligger tilstrækkelige oplysninger til, at kravene kan fastsættes.

### 18.3 Dioxiner og furaner i overvågningen

Dioxiner og furaner indgik i overvågningen af punktkilder, slam fra renseanlæg i perioden 2004 – 2006, og i perioden 2004-2012 i marine områder, jf. tabel 18.1. I marine områder er der desuden undersøgt for coplanare PCB-forbindelser.

**Tabel 18.1.** Dioxiner og furaner i overvågningen i 2004-2012.

	Punktkilder	Marine områder	
	Slam	Sediment	Biota
2378-TCDD	X	X	X
12378-PeCdd	X	X	X
123478-HxCDD	X	X	X
123678-HxCDD	X	X	X
123789-HxCDD	X	X	X
1234678-HpCDD	X	X	X
OCDD	X	X	X
2378-TCDF	X	X	X
12378-PeCDF	X	X	X
23478-PeCDF	X	X	X
123478-HxCDF	X	X	X
123678-HxCDF	X	X	X
123789-HxCDF	X	X	X
234678-HxCDF	X	X	X
1234678-HpCDF	X	X	X
1234789-HpCDF	X	X	X
OCDF	X	X	X

### 18.3.1 Dioxiner og furaner i punktkilder

Dioxiner og furaner er målt i slam fra renseanlæg, alle de undersøgte stoffer er påvist med fundhyppigheder på 42 – 100 % (tabel 18.3).

**Tabel 18.3.** Dioxiner og furaner i slam fra renseanlæg. Der er udtaget mellem 24-26 prøver på 19-21 renseanlæg i perioden 2004-2009.

Enhed: ng/kg TS	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Andel af prøver >DG %	Detektions- grænse
OCDD	753	750	380	1200	1800	160	100	3-10
OCDF	315	202	104	635	1000	46	100	3-10
1234678HpCDD	98	84	60	152	280	32	100	0,43-2
1234678-Hp	78	54	27	144	230	18	100	0,46-2
123478-HxC	1,8	0,81	0,46	2,7	21	<DL	65	0,14-3
123478-HxCDF	3,5	2,1	1,3	7,2	17	<DL	92	0,1-0,4
123678-HxC	6,0	4,2	2,5	11	21	<DL	96	0,17-2,4
123678-HxCDF	3,1	1,9	1,1	4,5	17	<DL	92	0,1-0,4
123789-HxCDD	3,2	2,0	1,2	6,8	13	<DL	96	0,76-3,6
1234789-HpCDF	3,0	2,1	1	4,8	20	<DL	64	0,13-2
123789-HxCDF	1,7	0,5	0,25	1,7	24	<DL	63	0,14-1
12378-PeCDD	1,9	0,88	0,19	2,5	24	<DL	56	0,12-1
12378-PeCDF	2,1	0,9	0,5	2,9	24	<DL	77	0,26-2
234678-HxCDF	3,5	2,6	1	5,6	19	<DL	88	0,1-2
23478-PeC	3,5	2,3	1,1	6,5	19	<DL	96	0,1-2
2378-TCDD	0,43	0,3	0,07	0,85	2,9	<DL	42	0,07-2
2378-TCDF	2,6	2,4	1	5,2	6,2	<DL	77	0,29-2

### 18.3.2 Dioxiner og furaner i marine områder

Dioxiner, furaner og coplanare PCB-forbindelser er i marine områder undersøgt i sediment samt biota (muslinger og fiskelever) (tabel 18.4). De tre stofgrupper er analyseret som sum af hver stofgruppe og omregnet til toksicitets-ækvivalenter.

**Tabel 18.4.** Dioxiner (PCDD) og furaner (PCDF) samt coplanare PCB i sediment og biota fra det marine miljø i perioden 2004-2012. Alle koncentrationer er angivet som WHO-TEQ omregnet til ng/kg tørstof, og de målte sedimentdata er normaliseret til et indhold på 2,5 % TOC. I de tilfælde, EU har fastsat kvalitetskrav (EQS), er procentdelen af prøver større end disse værdier angivet.

Enhed: ng/kg TS	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	% fund >EQS	Antal prøver/ stationer	% fund > DG	DG
<b>WHO-TEQ PCB (sum af 3 co-planare PCB: CB77, 126 og 169)</b>								
Blåmuslinger (2007-2012)	0,85	0,95	0,18	1,4		44/28	100 %	
Fisk, muskel (2011-2012)	0,86	0,69	0,25	1,7		27/19	100 %	
Sediment (2008-2012)	0,48	0,21	0,07	1,2		146/114	100 %	
<b>WHO-TEQ PCDD/F (sum af 7 PCDD og 8 PCDF)</b>								
Blåmuslinger (2009-2012)	0,85	0,95	0,18	1,4		44/13	100 %	
Fisk, muskel (2011-2012)	0,63	0,48	0,17	1,5		27/19	100 %	
Sediment (2011-2012)	3,4	3,1	0,65	6,0		64/58	100 %	
<b>WHO-TEQ total (sum af WHO-TEQ 15 PCDD/F og 3 PCB)</b>								
Blåmuslinger (2011-2012)	1,4	1,4	0,75	2,1	(0 %) <sup>1,2</sup>	12/6	100 %	
Fisk, muskel (2011-2012)	1,5	1,4	0,55	2,7	(0 %) <sup>1</sup>	27/19	100 %	
Sediment (2011-2012)	3,5	3,2	0,68	6,3		64/58	100 %	

1: EQS WHO-TEQ total er baseret på summen af WHO-TEQ 15 PCDD/F og 14 PCB'er og ikke kun 3 PCB'er. 2: kvalitetskravet gælder for fisk.

De undersøgte dioxiner, furaner og coplanare PCB-forbindelser er påvist i alle de undersøgte prøver af sediment, muslinger og fisk fra marine områder (tabel 18.4).

Der er ikke fundet overskridelse af miljøkvalitetskravet for dioxiner og furaner i biota. Der skal dog tages det forbehold, at miljøkvalitetskravet er fastsat som summen af 15 dioxiner og furaner samt 15 dioxinlignende PCBer, mens der ved målingerne indgår 15 dioxiner og furaner samt 3 dioxinlignende PCBer – dvs. ikke alle de dioxinlignende PCBer, der indgår i miljøkvalitetskravet, er med ved målingerne.

## 18.4 Sammenfatning

Dioxiner og furaner blev påvist i slam fra renseanlæg med fundhyppigheder mellem 42 og 100 % for de undersøgte stoffer.

I sediment og biota fra marine områder blev dioxiner, furaner og coplanare PCB-forbindelser påvist i alle de undersøgte prøver. Der blev ikke fundet indikation på overskridelse af kvalitetskravet for stofgruppen i marin biota, dog med det forbehold, at der i målingerne ikke indgår alle de stoffer, som kvalitetskravet er baseret på.

## 19 Bromerede flammehæmmere

Bromerede flammehæmmere anvendes i plast, skum og tekstiler for at forhindre brand i f.eks. computere og fjernsyn. De bromerede flammehæmmere frigives med tiden fra de produkter, de anvendes i, og mange af dem ophobes i miljøet. Gruppen af bromerede flammehæmmere omfatter bromerede diphenylethere (BDE) samt hexabromcyclododecan (HBCDD).

### 19.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer omfatter gruppen af bromerede diphenylethere (BDE) med en præcisering af, at miljøkvalitetskravet gælder for summen af BDE congenere #28, 47, 99, 100, 153 og 154 samt hexabromcyclododecan (HBCDD), som kom på listen ved revisionen i 2013. De bromerede diphenylethere, der indgår i kvalitetskravet, har alle med undtagelse af BDE #28 været med i overvågningen af punktkilder og overfladevand i perioden 2004-2012, jf. tabel 19.2. HBCDD var med i en screeningsundersøgelse i 2012 (Vorkamp et al. 2014).

Fire bromerede diphenylethere, BDE#153, 154, 175 og 183 er på Stockholm-konventionens liste over POP stoffer, hvis produktion og anvendelse skal udfases (Annex A).

Penta-, octa- og deca-bromdiphenyl ether er på HELCOM's liste over prioriterede stoffer. BDE #85, 99, 100 og 119 hører til gruppen af penta-bromdiphenylethere. BDE #196, 197 og 203 hører til gruppen af octa-bromdiphenylethere og BDE #209 er den eneste deca-bromdiphenylether.

### 19.2 Kvalitetskrav

Miljøkvalitetskrav for bromerede flammehæmmere i overfladevand i overfladevand er vist i tabel 19.1.

**Tabel 19.1.** Kvalitetskrav for bromerede diphenylethere i overfladevand (Miljøministeriet 2010; EU-kommissionen 2013).

	Vand (vandløb, søer og havet) (µg/l)				Biota (µg/kg vådvægt)
	Generelt kvalitetskrav		Korttidskvalitetskrav		
	Fersk	Marin	Fersk	Marin	
Bromerede diphenylethere (sum af BDE #28, 47, 99, 100, 153 og 154) <sup>1)</sup>	1,3	1,3	Anvendes ikke	Anvendes ikke	
Bromerede diphenylethere (sum af BDE #28, 47, 99, 100, 153 og 154) <sup>2)</sup>	-	-	0,14	0,14	0,0085

1: Miljøministeriet 2010; 2: EU-kommissionen 2013

### 19.3 Bromerede flammehæmmere i overvågningen

Overvågning af bromerede flammehæmmere omfattede i perioden 2004-2012 overvågning af bromerede diphenylethere i punktkilder og overfladevand, jf. tabel 19.2. HBCDD er i 2012 undersøgt i en screeningsundersøgelse omfattede prøver fra ferskvand, havvand og biota fra søer og marine områder (Vorkamp et al. 2014). Analysen af HBCDD omfattede tre isomere forbindelser,  $\alpha$ -,  $\beta$ - og  $\gamma$ -HBCDD.

**Tabel 19.2.** Bromerede diphenylethere i overvågningen i 2004-2012.

	Punktkilder			Søer	Marine områder	
	Spildevand	Slam	Industri	Sediment	Sediment	Biota
BDE #17		X				
BDE #28	X	X	X		X	X
BDE #47	X	X	X	X	X	X
BDE #49		X				
BDE #66		X				
BDE #85	X	X	X			
BDE #99	X	X	X	X	X	X
BDE #100	X	X	X	X	X	X
BDE #153	X	X	X	X	X	X
BDE #154	X	X	X	X	X	X
BDE #175					X	X
BDE #183	X	X	X			X
BDE #197						X
BDE #203						X
BDE #209	X	X	X	X		

### 19.3.1 Bromerede flammehæmmere i punktkilder

Overvågning af bromerede flammehæmmere i punktkilder har omfattet undersøgelse af bromerede diphenylethere i spildevand og slam fra renseanlæg samt spildevand fra renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse og udledninger fra industri. Der er ikke undersøgt for bromerede flammehæmmere i regnbetingede udledninger.

**Tabel 19.3.** Bromerede diphenylethere i udløb fra renseanlæg beregnet på baggrund af udløbsdata fra renseanlæg i perioden 1998-2012. Nøgletal er det bedste bud på årlig middelværdi. Detektionsgrænsen er angivet som interval for højeste og laveste detektionsgrænse.

Enhed: µg/l	Nøgletal	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal renseanlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
BDE #28	<DG	<DG	<DG	<DG	21	68	0%	0,005-0,01
BDE #47	<DG	<DG	<DG	<DG	46	149	1%	0,005-0,01
BDE #85	<DG	<DG	<DG	<DG	21	68	0%	0,005-0,01
BDE #99	<DG	<DG	<DG	<DG	46	149	3%	0,005-0,01
BDE #100	<DG	<DG	<DG	<DG	29	112	1%	0,005-0,01
BDE #153	<DG	<DG	<DG	<DG	29	112	0%	0,005-0,01
BDE #154	<DG	<DG	<DG	<DG	29	112	0%	0,005-0,01
BDE #183	<DG	<DG	<DG	<DG	28	106	0%	0,005
BDE #209	<DG	<DG	<DG	<DG	46	149	3%	0,01-0,2

**Tabel 19.4.** Bromerede diphenylethere i udløbet fra fem renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse. Der er udtaget omkring 23 prøver pr. stof i perioden 2011-2013.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
BDE #47	<DG	<DG	<DG	<DG	<DG	<DG	0 %	0,005
BDE #99	<DG	<DG	<DG	<DG	<DG	<DG	0 %	0,005
BDE #209	<DG	<DG	<DG	<DG	1,9	<DG	10 %	0,01



De undersøgte bromerede dihenylethere er kun påvist i få af de undersøgte prøver fra udløb fra renseanlæg og renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse (tabel 19.3 og tabel 19.4). Ved renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse er der undersøgt for tre bromerede diphenylethere, hvor et af stofferne BDE#209 er påvist i 10 % af de undersøgte prøver.

Der er i udledning fra industri undersøgt for de samme bromerede diphenylethere som ved renseanlæg (17 prøver fordelt på 5 industrianlæg). Stofferne blev ikke påvist i udledninger fra industri bortset fra BDE #209 i en enkelt prøve (konc. 0,14 µg/l).

Med de anvendte detektionsgrænser ved analyserne er der ikke indikation på, at udledning fra renseanlæg har givet anledning til koncentrationer i overfladevand, der er højere end miljøkvalitetskravene.

Der er ikke beregnet en gennemsnitlig årlig udledning af bromerede diphenylethere, da fundhyppigheden er så lav, at en beregning ikke giver mening.

Der er ikke tilstrækkeligt datagrundlag til at beskrive en eventuel tidslig udvikling i indholdet af bromerede diphenylethere i spildevand.

**Tabel 19.5.** Bromerede diphenylethere i slam fra renseanlæg i perioden 2004-2009.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Antal rense- anlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG %	Detektions- grænse
BDE #17	3,5	2,5	0,76	6,1	15	<DG	7	9	67	0,5-5
BDE #28	2,0	2,5	0,85	2,5	2,5	<DG	14	14	36	0,5-5
BDE #47	29	25	3,3	40	117	<DG	18	24	88	0,2-5
BDE #49	3,3	2,0	1,3	6,7	9,4	1,1	5	5	100	0,5
BDE #66	1,3	1,1	0,81	1,9	2,4	0,75	5	5	100	0,2
BDE #85	2,6	2,5	1,7	3	5,2	<DG	16	18	33	0,2-5
BDE #99	32	29	3,3	47	125	<DG	18	24	88	0,2-5
BDE #100	6,3	5,2	2,5	8,1	28	<DG	18	24	54	0,2-5
BDE #153	3,5	2,5	2,5	5,1	10	<DG	18	24	25	0,2-5
BDE #154	3,3	2,5	2,5	4,1	11	<DG	18	24	25	0,2-5
BDE #183	3	2,5	2	2,5	13	<DG	17	23	26	0,5-5
BDE #209	363	280	10	944	1.200	<DG	18	23	83	4-20

Bromerede diphenylethere er påvist i slam med fundhyppigheder mellem 25 og 100 % (tabel 19.5). De hyppigst fundne congenere er BDE #49 og BDE #66. Den høje fundhyppighed i slam sammenlignet med fundhyppigheden i spildevand fortæller, at stofferne bliver tilbageholdt i slam.

### 19.3.2 Bromerede flammehæmmere i vandløb

HBCDD blev ved en screeningsundersøgelse (Vorkamp et al. 2014) undersøgt i vandprøver fra fire vandløb og en sø samt prøver af biota fra seks søer. Resultatet er omtalt i det følgende afsnit om søer. Derudover er der ikke undersøgt bromerede flammehæmmere i vandløb.

### 19.3.3 Bromerede flammehæmmere i søer

Undersøgelse af bromerede flammehæmmere i søer omfatter undersøgelse af bromerede diphenylethere i sediment i 2009 (tabel 19.6) samt undersøgelse af HCBDD i vandprøver fra en sø samt biota fra seks søer. Prøverne af biota var alle fra aborre.

**Tabel 19.6.** Bromerede diphenylethere i sediment fra søer undersøgt i 2009.

	Antal stationer	% fund > DG	DG (µg/kg TS)
BDE #47	25	4	0,2-0,5
BDE #99	25	4	0,2-0,5
BDE #100	25	4	0,2-0,5
BDE #154	25	0	0,5-2,0
BDE #153	25	0	0,5-2,0
BDE #209	25	0	2,0-100

Tre af stofferne fra gruppen af bromerede diphenylethere blev fundet i én af de 25 søer, hvorfra der er undersøgt prøver af sediment, svarende til 4 % af de undersøgte prøver (tabel 19.6).

HBCDD er undersøgt i vandprøver fra en sø og fire vandløb og i biota fra seks søer (Vorkamp et al. 2014). HBCDD blev påvist i alle de undersøgte vandprøver fra vandløb og søer samt prøver af biota fra søer. Indholdet i vandprøverne var lavere end korttidskvalitetskravet for HBCDD, i to af prøverne var indholdet højere end det generelle kvalitetskrav. Indholdet af HBCDD i de undersøgte prøver af biota var væsentlig lavere end kvalitetskravet for HBCDD i biota.

#### 19.3.4 Bromerede flammehæmmere i marine områder

Overvågning af bromerede flammehæmmere i marine områder omfattede undersøgelse af bromerede diphenylethere i sediment og biota (fiskemuskel og muslinger) samt undersøgelse af HCBDD i vandprøver fra fem marine områder og biota (fisk) fra ligeledes fem marine områder.

**Tabel 19.7.** Status for forekomsten af udvalgte bromerede diphenylethere i det marine miljø i perioden 2004-2012. Alle koncentrationer er omregnet til enheden µg/kg tørstof og de målte sedimentdata er desuden normaliseret til et indhold på 2,5 % TOC. Data, som er under den målte detektionsgrænsen, er medtaget som den halve værdi af detektionsgrænsen. Undersøgelsesperiode er angivet i parentes.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	% fund >EQS	Antal prøver/ stationer	% fund > DG	DG
<b>Bromerede diphenylethere (tri-, penta og hexa-BDE, sum af BDE #28, #47, #99, #100, #153 og #154)</b>								
Blåmuslinger (2004-2006)	0,76	0,64	0,18	1,5		151/58	100 %	0,5
Fisk, muskel (2011-2012)	0,42	0,4	0,18	0,71	100 %	28/18	100 %	0,5
Sediment (2004-2006)	0,057	<DG	<DG	0,11		100/75	41 %	0,5
<b>Heptabromodiphenyl ether (sum af BDE #175 og #183)</b>								
Fisk, muskel (2011-2012)	< DG	<DG	<DG	<DG		28/18	4 %	1
<b>Octabromodiphenyl ether (sum af BDE #197 og #203)</b>								
Fisk, muskel (2011-2012)	<DG	<DG	<DG	<DG		28/18	0 %	1
<b>Decabromodiphenyl ether (BDE #209)</b>								
Fisk, muskel (2011-2012)	0,92	0,53	<DG	2,5		28/18	61 %	1
<b>Hexabromocyclododecane (sum af α-, β- og γ-HBCDD)</b>								
Fisk, muskel (2011-2012)	0.43	0.32	<DG	0.87		28/18	57 %	1

Bromerede diphenylethere bestemt som sum af seks congenere (#28, #47, #99, #100, #153 og #154) er påvist i 41 % af de undersøgte prøver af sediment fra marine områder (tabel 19.7)

Der foreligger EQS-værdi for bromerede diphenylethere i biota bestemt som sum af kongenerne 28, 47, 99, 100, 153 og 154 i fisk. EQS værdien er 0,0085 µg/kg vådvægt, hvilket omregnet til tørstof svarer til 0,039 µg/kg tørstof, og

dermed ca. 10 gange lavere end den detektionsgrænse, der er analyseret med. Summen af de seks congenere er påvist i alle de undersøgte prøver. Det betyder, at alle målinger af summen af bromerede diphenylethere i fisk er højere end miljøkvalitetskravet.

HBCDD er undersøgt i vandprøver fra fem marine områder og i biota fra fem marine områder. HBCDD blev påvist i alle de undersøgte vandprøver og i fire af de fem prøver af biota. Indholdet var i såvel vandprøver som biotaprøver lavere end kvalitetskravene for HBCDD.

#### **19.4 Sammenfatning**

De undersøgte bromerede diphenylethere er kun påvist i få af de undersøgte prøver fra udløb fra renseanlæg. I slam fra renseanlæg er de undersøgte congenere påvist i 25 – 100 % af de undersøgte prøver, dvs. stofferne bliver på renseanlæggene primært bundet i slam og kun i ringe omfang ført ud med spildevand.

I de undersøgte prøver af sediment fra søer er der i en ud af 25 prøver påvist bromerede diphenylethere. I sediment fra marine områder er summen af seks congenere bromerede diphenylethere påvist i ca. 40 % af prøverne. Det kan ikke udelukkes, at den højere fundhyppighed i prøverne fra marine områder skyldes, at stofferne i de marine prøver er bestemt som sum.

De bromerede diphenylethere er påvist med varierende hyppighed i fisk fra marine områder – fra 0 til 100 %. Indholdet var i alle de undersøgte prøver af fisk højere end EU's miljøkvalitetskrav for summen af seks congenere bromerede diphenylethere.

HBCDD er ved en screeningsundersøgelse undersøgt i prøver af vand og biota fra søer og marine områder. HBCDD blev påvist i alle de undersøgte prøver med undtagelse af en enkelt prøve af biota fra marint område. De fundne koncentrationer var i alle tilfælde lavere end kvalitetskravene for HBCDD i vand og biota, dog var indholdet i to ud af fem vandprøver fra søer højere end det generelle kvalitetskrav for HBCDD.

## 20 Etherer

Etheren tert-butylmethyl-ether (MTBE) anvendes som hjælpestof i benzin i stedet for bly for at øge oktantallet og fremme forbrændingen i motoren. Triclosan, som også er en ether, er et biocid, der anvendes som konserveringsmiddel og antibakteriel middel i bl.a. tandpasta.

MTBE spredes i miljøet via spildevand og overfladisk afstrømning samt eventuel udsivning til grundvand fra forureninger ved benzinstationer. Der er indgået en frivillig aftale med benzin-branchen om kun at bruge MTBE i 98 oktan benzin, hvilket må antages at have betydet en reduktion i spredningen af MTBE. Den væsentligste kilde til spredning af triclosan er spildevand.

### 20.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer omfatter ikke stoffer fra gruppen af etherer.

### 20.2 Kvalitetskrav

Miljøkvalitetskrav for etherer i overfladevand og kvalitetskrav i drikkevand er opført i tabel 20.1.

**Tabel 20.1.** Kvalitetskrav for MTBE i overfladevand (Miljøministeriet 2010; Miljøministeriet 2014b).

Vand (vandløb, søer og havet) (µg/l)									Drikkevand (µg/l)
	Generelt kvalitetskrav		Korttidskvalitetskrav		Sediment (mg/kg TS)		Biota (µg/kg vådvægt)		
	Fersk	Marin	Fersk	Marin	Fersk	Marin	Fersk	Marin	
MTBE	10	10	90	90	0,081	0,081	24	24	5

### 20.3 Etherer i overvågningen

Etherer indgik i perioden 2004-2012 i overvågningen af punktkilder og overfladevand, jf. tabel 20.2.

Ved en screeningsundersøgelse af triclosan i punktkilder og vandmiljøet blev der ikke påvist triclosan i det undersøgte grundvand (Mogensen et al. 2007). Triclosan blev ved undersøgelsen fundet i det undersøgte slam fra renseanlæg.

**Tabel 20.2.** Etherer i overvågningen i 2004-2012.

	Spildevand	Punktkilder			Grundvand	Vandløb Vand
		Slam	Regnvand	Industri		
Tert-butylmethyl-ether (MTBE)	X	X	X	X	X	X
Triclosan	X					

#### 20.3.1 Etherer i punktkilder

Overvågning af etherer i punktkilder har omfattet undersøgelse af tert-butylmethyl-ether (MTBE) og triclosan i spildevand fra renseanlæg og renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse. I slam fra renseanlæg og udløbninger fra industri er der undersøgt for MTBE.

**Tabel 20.3.** Tert-butylmethyl-ether (MTBE) i udløb fra renseanlæg beregnet på baggrund af udløbsdata fra renseanlæg i perioden 1998-2012. Triclosan er målt i perioden 2011-2013. Nøgletal er det bedste bud på årlig middelværdi.

Enhed: $\mu\text{g/l}$	Nøgletal	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal renseanlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
MTBE	<DG	<DG	<DG	0,14	48	161	16%	0,1
Triclosan		<DG	<DG	<DG	33	132	8 %	0,1

**Tabel 20.4.** Etherer i udløb fra fem renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse. Der er udtaget omkring 23 prøver pr. stof i perioden 2011-2013.

Enhed: $\mu\text{g/l}$	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
MTBE	<DG	<DG	<DG	<DG	<DG	<DG	0 %	0,1
Triclosan	0,12	<DG	<DG	0,40	0,51	<DG	23 %	0,1

**Tabel 20.5.** Etherer i udløb fra industri. Der er analyseret 17 prøver fordelt på 5 industrier. Triclosan er ikke undersøgt i udløb fra industri.

Enhed: $\mu\text{g/l}$	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
MTBE	-	-	-	-	93	<DG	18 %	0,1

Tert-butylmethyl-ether (MTBE) er påvist i 16 % af de undersøgte prøver fra udløb fra renseanlæg (tabel 20.3). Fundhyppigheden er på samme niveau i udløb fra industri, om end der er færre analyser, mens MTBE ikke er påvist i udledning repræsenterende spredt bebyggelse (tabel 20.4 og 20.5). 90 %-fraktilen i udløb fra renseanlæg er tæt på detektionsgrænsen, dvs. at de fundne koncentrationer primært er spor tæt på detektionsgrænsen. I udledning fra industri er der i enkelte prøver fundet høje koncentrationer af MTBE. Disse prøver er fra udledninger ved oliebranchen.

Triclosan er med en fundhyppighed på 23 % påvist med større hyppighed i spildevand repræsenterende udledning fra spredt bebyggelse end i udledning fra renseanlæg.

Med de anvendte detektionsgrænser ved analyserne er der ikke indikation på, at udledning af MTBE fra renseanlæg har givet anledning til koncentrationer i overfladevand, der er højere end miljøkvalitetskravene.

**Tabel 20.6.** Samlet gennemsnitlig årlig udledning af etherer fra punktkilderne renseanlæg, industri, regnbetingede udledninger og spredt bebyggelse.

Enhed: $\text{kg/år}$	Udløb fra renseanlæg	Udledning fra in- dustri	RBU Fælles kloakeret	Separatkloakeret	Udledning fra spredt bebyggelse
MTBE	-	-	-	-	-
Triclosan	-	i.m.	i.m.	i.m.	1,3

- for få analyseresultater til beregning. i.m.: ikke målt.

Der er beregnet en samlet gennemsnitlig årlig udledning af triclosan fra spredt bebyggelse på 1,3 kg/år (tabel 20.6).

Der er ikke tilstrækkeligt datagrundlag til at beskrive en eventuel tidslig udvikling i indholdet af ethere i spildevand.

MTBE er undersøgt i slam fra 22 renseanlæg (30 prøver). MTBE blev ikke opvist i nogen af de undersøgte prøver (detektionsgrænse: 5 µg/kg TS).

### 20.3.2 Ethere i grundvand

Overvågning af ethere i grundvand har omfattet undersøgelse af tert-butylmethyl-ether (MTBE) ved grundvandsovervågningen og vandværker-nes boringskontrol (tabel 20.7 og 20.8).

**Tabel 20.7.** Ethere i grundvand baseret på GRUMO-data for perioden 2004-2012. Værdier under detektionsgrænsen (DG) indgår i beregning af middelværdien med detektionsgrænsens numeriske værdi. Resultaterne er vurderet i forhold til kvalitetskrav for drikkevand (DVKK).

Enhed: µg/l	DG (min-maks)	DVKK	Indtag		Analyser		Indtag med fund	
			Antal	Antal	Median	Middel	% > DG	%> DVKK
MTBE	1	5	144	154	<DG	0,078	2,1	0

**Tabel 20.8.** Ethere i grundvand ved vandværker på boringskontroldata for perioden 2004-2006. Værdier under detektionsgrænsen (DG) indgår i beregning af middelværdien med detektionsgrænsens numeriske værdi. Resultaterne er vurderet i forhold til kvalitetskrav for drikkevand (DVKK).

Enhed: µg/l	DG (min-maks)	DVKK	Indtag		Analyser		Indtag med fund	
			Antal	Antal	Median	Middel	% > DG	%> DVKK
MTBE	0,01	5	358	2408	<DG	1,01	32	5

Tert-butylmethyl-ether (MTBE) er fundet i ca. en tredjedel af de undersøgte indtag ved vandværkerne boringskontrol, og i 5 % af indtagene i koncentrationer, der var højere end grænseværdien for drikkevand (tabel 20.8). Det er væsentligt hyppigere end ved grundvandsovervågningen. Forskellen kan muligvis skyldes, at der er relativt flere bynære borer ved vandværkerne end ved grundvandsovervågningen, og de bynære borer er i større risiko for forurening med MTBE.

### 20.3.3 Ethere i vandløb

Tert-butylmethyl-ether (MTBE) er undersøgt i vandprøver fra vandløb ved kontrolovervågning og andre undersøgelser. Der er ikke fundet MTBE i nogen af de undersøgte prøver (detektionsgrænse: 0,01-0,4 µg/l). Ved kontrolovervågning i 2011-2013 er der undersøgt 161 prøver fordelt på 14 stationer og ved andre undersøgelser i 2011 er der undersøgt 12 prøver fra 1 station. Der er således ikke fundet overskridelse af miljøkvalitetskravet for MTBE.

Triclosan er undersøgt i vandprøver fra 12 vandløb ved screeningsundersøgelse i 2007. Triclosan blev ikke påvist i nogen af de undersøgte prøver (detektionsgrænse: 0,1 µg/l) (Mogensen et al. 2007).

## 20.4 Sammenfatning

MTBE er fundet i lave koncentrationer i 16 % af de undersøgte prøver fra udløb fra renseanlæg. MTBE er ikke påvist i slam fra renseanlæg eller i vandprøver fra vandløb.

I grundvand er MTBE ved vandværkernes boringskontrol påvist med relativ stor hyppighed (32 %) sammenlignet med hyppigheden ved grundvands-overvågningen (2,1 %).

Triclosan er påvist i udløb fra renseanlæg og udløb repræsenterende spredt bebyggelse med fundhyppigheder på henholdsvis 8 og 23 %. Triclosan blev ikke påvist i vandprøver fra vandløb.

## 21 Fosfor-triestere

Fosfor-triestere (P-triestere) er fosforholdige organiske forbindelser, der anvendes som overfladeaktive stoffer, blødgørere, brandhæmmere og udfyldningsmateriale i bl.a. bygningsmaterialer og elektriske artikler.

### 21.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

P-triestere er ikke med på vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer. Stofferne er ligeledes ikke omfattet af lister i regi af HELCOM eller OSPAR.

### 21.2 Kvalitetskrav

Miljøkvalitetskrav for fosfor-triestere i overfladevand er oplyst i tabel 21.1.

**Tabel 21.1.** Kvalitetskrav for P-triestere i overfladevand (Miljøministeriet 2010; Miljøministeriet 2014b).

	Vand (vandløb, søer og havet) (µg/l)			
	Generelt kvalitetskrav		Korttidskvalitetskrav	
	Fersk	Marin	Fersk	Marin
Tris-(2-chloro-1-methylethyl)phosphat (TCPP)	640	64	640	640
Tri-n-butylphosphat	82	8,2	170	170
Triphenylphosphat	0,74	0,074	1,8	1,8

#### 21.2.1 P-triestere i overvågningen

P-triestere indgår i overvågning af punktkilder, og ikke i andre dele af overvågningen (tabel 21.2)

**Tabel 21.2.** P-triestere i overvågningen i 2004-2012.

	Spildevand	Punktkilder	
		Slam	Industri
Tri-n-butylphosphat	X	X	X
Trichlorpropylphosphat (TCPP)	X	X	X
Tricresylphosphat	X	X	X
Triphenylphosphat	X	X	X

#### 21.2.2 P-triestere i punktkilder

P-triestere er undersøgt i spildevand og slam fra renseanlæg samt spildevand fra renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse og udledninger fra industri. Endvidere er P-triestere undersøgt i regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder.

**Tabel 21.3.** P-triestere i udløb fra renseanlæg beregnet på baggrund af udløbsdata fra renseanlæg i perioden 1998-2012. Nøgletal er det bedste bud på årlig middelværdi. Detektionsgrænsen (DG) er angivet som interval for højeste og laveste detektionsgrænse.

Enhed: µg/l	Nøgletal	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal rense- anlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
TCPP	1,6	1,1	0,011	2,3	48	152	89	0,02-0,05
Tributylphosphat	0,20	0,091	0	0,41	57	384	86	0,02
Tricresylphosphat	<DG	<DG	<DG	<DG	48	144	1	
Triphenylphosphat	0,046	0,023	<DG	0,0801	57	380	56	0,02



**Tabel 21.4.** P-triestre for 5 renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse. Der er udtaget omkring 23 prøver pr. stof i perioden 2011-2013.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksimum	Minimum	Andel af prøver >DG (%)	Detektionsgrænse
TCPP	1,17	1,1	0,43	2,5	3,1	0,054	100	0,05
Tributhylphosphat	0,07	0,05	0,01	0,156	0,27	<DG	77	0,02
Tricresylphosphat	<DG	<DG	<DG	<DG	0,021	<DG	5	0,02
Triphenylphosphat	0,08	0,06	0,033	0,13	0,33	<DG	77	0,02

**Tabel 21.5.** P-triestre i udløb fra industri for perioden 2004-2008. Der er 22 analyser pr. stof fordelt på 9 virksomheder.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksimum	Minimum	Andel af prøver >DG (%)	Detektionsgrænse
TCPP	0,20	0,11	0,01	0,43	0,84	<DG	67	0,02-0,05
Tributhylphosphat	0,03	0,01	0,01	0,033	0,29	<DG	24	0,02
Tricresylphosphat	-	-	-	-	0,044	<DG	5	0,02
Triphenylphosphat	0,05	0,01	0,01	0,08	0,45	<DG	30	0,02

Alle de undersøgte P-triestere er påvist i udledninger fra renseanlæg og industri samt udledninger repræsenterende spredt bebyggelse, det ene af stofferne – tricresylphosphat dog kun i få prøver (tabel 21.3, 21.4 og 21.5). Trichlorpropylphosphat (TCPP) er den hyppigst påviste af de undersøgte P-triestere og den af P-triesterne, der er fundet på det højeste koncentrationsniveau i alle tre typer af udledning af spildevand. I regnbetingede udledninger fra fælleskloakerede områder er P-triesterne fundet i koncentrationer på niveau med de øvrige udledninger fra punktkilder. Data fra måling af regnbetingede udledninger findes i bilag 7.

Der er ikke fundet indikation på, at udledning af P-triestere med spildevand har givet anledning til overskridelse af miljøkvalitetskravene i overfladevand. Ved vurderingen er der taget udgangspunkt i, at der sker en fortynding med en faktor 10 ved udledning fra renseanlæg til overfladevand. Fortyndingen er højere ved udledning til havvand.

Det største bidrag til den samlede gennemsnitlige årlige udledning af P-triestere stammer fra renseanlæg, mens der kun er udledt en mindre mængde fra spredt bebyggelse (tabel 21.6). Mængden af TCPP, der er udledt fra spredt bebyggelse, svarer til 1 % af udledningen fra renseanlæg. Udledningen fra industri og spredt bebyggelse er på samme niveau.

Der er ikke tilstrækkeligt datagrundlag til at beskrive en eventuel tidslig udvikling i indholdet af P-triestere i spildevand.

**Tabel 21.6.** Samlet gennemsnitlig årlig udledning af P-triestre fra punktkilderne renseanlæg, industri, regnbetingede udledninger og spredt bebyggelse.

Enhed: kg/år	Udløb fra renseanlæg	Udledning fra industri	RBU		Udledning fra spredt bebyggelse
			Fælles kloakeret	Separatkloakeret	
TCPP	1.190	12	25	11	12
Tributhylphosphat	145	2	3	-	1
Tricresylphosphat	-	-	-	-	-
Triphenylphosphat	33	3	2	-	1

- for få analyseresultater til beregning.

P-triesterne er påvist i slam med fundhyppigheder mellem 19 og 58 % (tabel 21.7). Ligesom i spildevand er TCCP det stof, der i slam er fundet hyppigst og på det højeste koncentrationsniveau. Den relative fordeling mellem fundhyppigheder og koncentrationsniveauer af P-triesterne i slam svarer til hyppigheder og niveauer i spildevand.

**Tabel 21.7.** P-triesterne i slam fra renseanlæg i perioden 2004-2009.

Enhed: µg/kg TS	Middel	Median	10 % percen-til	90 % fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Antal rense- anlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG %	Detek- tions- grænse
TCCP	984	830	50	2.100	4.700	<DL	23	31	58	50-100
Tributhylphosphat	656	25	25	620	11.000	<DL	23	31	23	50
Tricresylphosphat	-	-	-	-	930	<DL	23	31	19	50
Triphenylphosphat	65,8	25	25	130	280	<DL	23	31	38	50

### 21.3 Sammenfatning

P-triesterne er ved overvågningen målt i udløb og slam fra renseanlæg, renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse og industri. Trichlorpropylphosphat (TCCP) er den hyppigst påviste af de undersøgte P-triesterne i såvel spildevand som slam.

Der er ikke fundet indikation på, at P-triesterne har givet anledning til koncentrationer, der er højere end miljøkvalitetskravene for P-triesterne i overfladevand.

## 22 Detergenter

Anioniske og kationiske detergenter er overfladeaktive stoffer, der især bruges i vaske og rengøringsmidler. Vaskemiddeleffekten beror på stoffernes evne til at mindske overfladespændingen mellem vand og olie, og derved få snavs til at gå i opløsning i vaskevandet.

Anioniske og kationiske detergenter er grupper af stoffer, som ikke nødvendigvis tilhører samme kemiske stofgruppe.

Indholdet af anioniske stoffer bestemmes ved en indekssværdi i forhold til metylenblåt (MBAS). Lineære alkylbenzensulfonater (LAS) hører til gruppen af anioniske detergenter. LAS er nedbrydeligt under iltede forhold, både i renseanlæg og i naturen, men ikke fuldstændigt under iltfattige forhold. LAS er giftigt overfor vandlevende organismer.

### 22.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer omfatter ikke stoffer fra gruppen af anioniske eller kationiske detergenter.

### 22.2 Kvalitetskrav

Miljøkvalitetskrav for detergenter i overfladevand og kvalitetskrav i drikkevand er oplistet i tabel 22.1.

**Tabel 22.1.** Kvalitetskrav for LAS i overfladevand (Miljøministeriet 2010; Miljøministeriet 2014b).

	Vand (vandløb, søer og havet) (µg/l)				Drikkevand (µg/l)
	Generelt kvalitetskrav		Korttidskvalitetskrav		
	Fersk	Marin	Fersk	Marin	
LAS	54	54	160	160	
Anioniske detergenter					100

### 22.3 Detergenter i overvågningen

Gruppen af detergenter består af anioniske detergenter og kationiske detergenter. Anioniske detergenter indgår i overvågningen, dels som lineære alkylbenzensulfonater (LAS) og dels uspecificeret som "anioniske detergenter" som vist i tabel 22.2. Kationiske detergenter indgår kun i overvågning af spildevand.

**Tabel 22.2.** LAS i overvågningen i 2004-2012.

	Spildevand	Punktkilder			Grundvand	Vandløb Vand
		Slam	Regnvand	Industri		
LAS	X	X	X	X	X	X
Anioniske detergenter					X	
Kationiske detergenter	X			X		

### 22.3.1 Anioniske og kationiske detergenter i punktkilder

Overvågning af detergenter ved punktkilder omfatter undersøgelse af anioniske og kationiske detergenter i spildevand og slam fra renseanlæg samt udledninger fra industri og regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder. Ved renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse er der undersøgt for anioniske men ikke kationiske detergenter.

**Tabel 22.3.** Anioniske og kationiske detergenter i udløb fra renseanlæg beregnet på baggrund af udløbsdata fra renseanlæg i perioden 1998-2012. Nøgletal er det bedste bud på årlig middelværdi. Detektionsgrænsen er angivet som interval for højeste og laveste detektionsgrænse.

Enhed: µg/l	Nøgletal	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal rense- anlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Alkylbenzensulfonat (LAS)	50	9,6	<DG	308	49	153	60%	5 (25)
Detergenter, kationiske	44	23	6,1	103	31	147	92%	5-10

**Tabel 22.4.** Detergenter i udløb fra 5 renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse. Der er udtaget 22 prøver pr. stof i perioden 2011-2013.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Alkylbenzensulfonat (LAS)	988	965	159	1.800	2.200	<DG	95 %	5

**Tabel 22.5.** Detergenter i udløb fra industri for perioden 2004-2008. Det er 31 (kationiske detergenter) og 36 (LAS) analyser pr stof fordelt på 8 virksomheder.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Alkylbenzensulfonat (LAS)	-	-	-	-	120	<DG	17 %	5
Detergenter, kationiske	54	15	5	150	430	<DG	84 %	5-10

Anioniske detergenter målt som alkylbenzensulfonat (LAS) er påvist i 60 % af de undersøgte prøver fra udløb fra renseanlæg, mens fundhyppigheden i udledninger repræsenterende spredt bebyggelse var 95 % (tabel 22.3 og 22.4). Koncentrationsniveauet var ca. 10 gange højere i udledninger repræsenterende spredt bebyggelse end i udledninger fra renseanlæg. I udledninger fra industri blev LAS fundet i 17 % af de undersøgte prøver og på et lavere koncentrationsniveau end i udledninger fra renseanlæg vurderet ud fra 90 %-fraktil og maksimum-koncentration (tabel 22.5).

Data fra måling af regnbetingede udledninger findes i bilag 7.

Kationiske detergenter blev påvist i 92 % af prøverne fra udløb fra renseanlæg og i 84 % af prøverne fra udløb fra industri (tabel 22.3 og 22.5). De fundne koncentrationer er på samme niveau.

Der er ikke fundet indikation på, at udledning af LAS har givet anledning til koncentrationer højere end miljøkvalitetskravet i overfladevand. Denne vurdering er baseret på antagelsen om, at der ved udledning af spildevand fra renseanlæg til fersk overfladevand sker en fortynding med en faktor 10. De samlede gennemsnitlige årlige udledninger fra renseanlæg og regnbetingede udledninger fra fælleskloakerede områder er på samme niveau (tabel

22.6). De regnbetingede udledninger fra fælleskloakerede områder udgør således en relativ stor andel sammenlignet med andre stoffer. Udledningen fra spredt bebyggelse udgør ligeledes en relativ stor andel af den samlede udledning af LAS. Den samlede årlige udledning af kationiske detergenter fra industri udgør ca. 10 % af udledningen fra renseanlæg.

**Tabel 22.6.** Samlet gennemsnitlig årlig udledning af detergenter fra punktkilderne renseanlæg, industri, regnbetingede udledninger og spredt bebyggelse.

Enhed: kg/år	Udløb fra renseanlæg	Udledning fra industri	Fælles kloakeret	Separat kloakeret	Udledning fra spredt bebyggelse
Alkylbenzensulfonat (LAS)	36.500		34.700	-	10.400
Detergenter, kationiske	32.400	3.140	914	-	i.m.

- for få analyseresultater til beregning. i.m.: ikke målt.

Ved en statistisk analyse af udviklingen af indholdet af LAS i spildevand fra renseanlæg fra 2004-2006 til 2011-2012 blev der ikke fundet signifikant udvikling (bilag 5).

LAS er fundet i størstedelen af de undersøgte prøver af slam, fundhyppigheden var 92 % (tabel 22.7). Det lavere koncentrationsniveau af LAS i udledninger fra renseanlæg i forhold til udledning repræsenterende spredt bebyggelse kan hænge sammen med den hyppige forekomst i slam, idet en delmængde af LAS bliver tilbageholdt i slam på renseanlæggene.

**Tabel 22.7.** LAS i slam fra renselæg i perioden 2009.

Enhed: mg/kg TS	Middel	Median konc.	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksimum	Minimum	Antal prøver	Andel af prøver >DG %	Detektionsgrænse
Alkylbenzensulfonat (LAS)	789	480	17	1.560	4.400	<DL	25	92	5

### 22.3.2 Anioniske detergenter i grundvand

Anioniske detergenter og LAS er undersøgt ved såvel grundvandsovervågningen som vandværkernes boringskontrol. Der er analyseret for både uspecifiserede anioniske detergenter og alkylbenzensulfonat (LAS) (tabel 22.8 og 22.9).

Anioniske detergenter og LAS er ved både grundvandsovervågningen og vandværkernes boringskontrol i få tilfælde fundet i koncentrationer, som er højere end grænseværdien for anioniske detergenter i drikkevand.

**Tabel 22.8.** Anioniske detergenter i grundvand baseret på GRUMOData for perioden 2004-2012. Anioniske detergenter er dog kun målt i perioden 2004-2006. Det har ikke været muligt at beregne % fund af anioniske detergenter på grund af meget vekslende detektionsgrænser gennem perioden. Beregningerne for anioniske detergenter er baseret på koncentrationer > 10 µg/l. Resultaterne er vurderet i forhold til kvalitetskrav for drikkevand (DVKK).

Enhed: µg/l	DG (min-maks)	DVKK	Indtag		Analyser		Indtag med fund	
			Antal	Antal	Median	Middel	% > DG	% > DVKK
Anioniske detergenter	3	100	439	491	<DG	<DG	Se tekst	0
Alkylbenzensulfonat (LAS)	2-4	100	887	1505	<DG	<DG	1,0	0,1

**Tabel 22.9.** Anioniske detergenter i grundvand ved vandværker baseret på boringskontrolldata for perioden 2004-2006. Det har ikke været muligt at beregne % fund af anioniske detergenter og LAS på grund af meget vekslende detektionsgrænser gennem perioden. Beregningerne for anioniske detergenter er baseret på koncentrationer > 10 µg/l. Resultaterne er vurderet i forhold til kvalitetskrav for drikkevand (DVKK).

Enhed: µg/l	DG (min-maks)	DVKK	Indtag  Antal	Analyser		Indtag med fund	
				Antal	Median Middel	% >DG	% > DVKK
Anioniske detergenter	3	100	1189	2451	<DG	54	Se tekst
Alkylbenzensulfonat (LAS)	2-4	100	9	11	<DG	22	Se tekst

### 22.3.3 Anioniske detergenter i vandløb

Anioniske detergenter er i vandløb undersøgt i vandfasen ved måling af såvel uspecificerede anioniske detergenter som alkylbenzensulfonat (LAS).

**Tabel 22.10.** Anioniske detergenter i vandprøver fra vandløb undersøgt ved kontrolovervågning og andre undersøgelser.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	Antal station- er/ prøver	% fund > DG	DG
<b>Anioniske detergenter</b>							
Kontrol (2010)	<DG	<DG	<DG	<DG	1/12	100	30
Andet (2010)	769	769	769	769	1/12	100	
<b>LAS</b>							
Kontrol (2006-2013)	<DG	<DG	<DG	<DG	17/198	3,5	2-10
Andet (2004-2011)	13	<DG	<DG	<DG	15/37	2,7	1-2

Anioniske detergenter målt som uspecificerede anioniske detergenter er påvist i alle de undersøgte vandprøver fra vandløb, mens LAS er påvist i 3-4 % af de undersøgte prøver (tabel 22.10). Det skal dog bemærkes, at anioniske detergenter er undersøgt ved to vandløbsstationer, mens LAS er undersøgt ved et større antal stationer og prøver.

Der er ikke fundet indikation på, at koncentrationerne har været højere end miljøkvalitetskravet for LAS i de undersøgte vandløb.

Ved en statistisk analyse af udviklingen af den tidlige udvikling i koncentrationen af LAS i vandløb er der fundet signifikant faldende koncentration ved to ud af otte stationer, hvor der var tilstrækkeligt datagrundlag til analysen. Ved én station, hvor der var tilstrækkeligt datagrundlag for analyse af udviklingen af anioniske detergenter, blev der ikke fundet udvikling.

## 22.4 Sammenfatning

Anioniske detergenter bestemt som alkylbenzensulfonat (LAS) er i spildevand fundet hyppigere i udledninger og på højere koncentrationsniveau i udledninger fra anlæg, som repræsenterer spredt bebyggelse end fra avancerede renseanlæg. LAS er fundet hyppigt i slam fra renseanlæg. Den samlede gennemsnitlige årlige udledning fra LAS fra regnbetingede udledninger fra fællekkloakerede områder er på niveau med udledningen fra renseanlæg, mens udledningen fra spredt bebyggelse udgør ca. en fjerdedel af udledningen fra renseanlæg.

Der er ikke fundet indikation på at udledning af LAS med spildevand har givet anledning til koncentrationer, der har været højere end miljøkvalitets-

kravet for LAS i overfladevand. Tilsvarende er der, i det omfang LAS er påvist i vandløb, ikke fundet indikation på, at koncentrationen har været højere end miljøkvalitetskravene i de undersøgte vandløb.

Ved statistisk analyse af indholdet af LAS i spildevand fra renseanlæg er der ikke fundet nogen udvikling. I vandløb er der fundet signifikant faldende koncentration af LAS i to ud af otte vandløb.

I grundvand er uspecificerede anioniske detergenter fundet hyppigere end LAS. Anioniske detergenter er fundet med større hyppighed i grundvandet ved vandværkernes boringskontrol end ved grundvandsovervågningen.

## 23 Kloralkaner

Kloralkaner har haft udbredt anvendelse som bl.a. blødgørere og flammehæmmere i plast- og maleindustrien og som tilsætningsstoffer i skærevæsker og smøremidler i metalforarbejdnings- og skibsindustrien.

Der skelnes mellem kortkædede (SCCP, C10-C13), mellemkædede (MCCP, C14-C17) og langkædede (LCCP, C18-C30) kloralkaner.

Kloralkaner er persistente og giftige for vandlevende organismer.

### 23.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Kortkædede kloralkaner (SCCP) er på vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer samt på HELCOM's liste over prioriterede stoffer.

### 23.2 Kloralkaner i overvågningen

Kloralkaner er undersøgt ved en screeningsundersøgelse i 2010 (Larsen et al. 2010). Kloralkaner er derudover ikke undersøgt i overvågningen.

Undersøgelsen af kloralkaner omfattede analyse af SCCP og MCCP i sediment fra 10 søer og 10 marine områder.

SCCP blev fundet i alle de undersøgte prøver med koncentrationer på samme niveau i prøverne fra henholdsvis søer og marine områder. MCCP blev ikke påvist i de undersøgte prøver fra søer, men blev påvist i to ud af 10 marine prøver. Koncentrationerne var på et niveau, hvor de ikke forventes at have miljømæssig effekt.



## 24 Lægemidler, veterinære og humane

Lægemidler er en gruppe af stoffer, der har deres anvendelse som enten humant eller veterinært lægemiddel til fælles. Som stofgruppe er der tale om stoffer med forskellige kemiske egenskaber, og dermed forskellige egenskaber i forhold til forekomst i miljøet. Fælles for de humane lægemidler er dog, at tilførslen til omgivelserne sker via spildevand. De veterinære lægemidler kan ud over tilførslen med spildevand tilføres til overfladevand i form af overskud fra deres anvendelse i dambrug og via gylle fra landbrug.

### 24.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer omfatter ikke lægemidler, hverken humane eller veterinære.

### 24.2 Kvalitetskrav

Miljøkvalitetskrav for lægemidler i overfladevand er oplistet i tabel 24.1.

**Tabel 24.1.** Kvalitetskrav for lægemidler i overfladevand (Miljøministeriet 2010).

	Vand (vandløb, søer og havet) (µg/l)			
	Generelt kvalitetskrav		Korttidskvalitetskrav	
	Fersk	Marin	Fersk	Marin
Amoxillin	0,078	0,078	0,37	0,37
Benzokain	7,2	0,72	72	72
Florfenicol	9	0,42	21	1,3
Oxylinsyre	15	15	18	18
Oxytetracyklin	10	10	21	21
Sulfadiazin	4,6	4,6	14	14
Trimethoprim	100	10	160	160

### 24.3 Lægemidler, veterinære og humane i overvågningen

Humane og veterinære lægemidler har været med i overvågning af punktkilder i perioden 2011-2013. Det fremgår af tabel 24.2, hvilke stoffer overvågningen har omfattet.

Ved en screeningsundersøgelse af lægemidler i punktkilder og vandmiljøet i 2007 blev der undersøgt for i alt 31 lægemidler, heraf et nedbrydningsprodukt (Mogensen et al. 2007). Undersøgelsen har indgået som grundlag for udvælgelsen af hvilke lægemidler, der skulle indgå i overvågningen. I 2012 er der gennemført endnu en screeningsundersøgelse af humane lægemidler i punktkilder og vandmiljøet (Naturstyrelsen 2014b). Denne undersøgelse omfattede 27 lægemiddelstoffer. Resultaterne af disse to screeningsundersøgelser er beskrevet i de respektive rapporter.

**Tabel 24.2.** Lægemidler i overvågningen i 2010-2012.

		Punktkilder	
		Spildevand	Dambrug
Amoxillin	Antibiotika		X
Benzokain	Anæstesi		X
Cimetidin	Syreregulerende	X	
Florfenicol	Antibiotika		X
Furosemid	Vanddrivende	X	
2-hydroxy-ibuprofen	Nedbrydningsprodukt	X	
Ibuprofen	Smertestillende	X	
Oxylinsyre	Antibiotika		X
Oxytetracyklin	Antibiotika		X
Paracetamol	Smertestillende	X	
Salicylsyre	Smertestillende	X	
Sulfadiazin	Antibiotika		X
Sulfamethizol	Antibiotika	X	
Sulfamethoxazol	Antibiotika	X	
p-Toluensulfonamid	Nedbrydningsprodukt		X
Trimethoprim	Antibiotika	X	X

### 24.3.1 Lægemidler i punktkilder

Overvågning af lægemidler ved punktkilder omfatter undersøgelse af spildevand fra renseanlæg samt fra renseanlæg, som repræsenterer spredt bebyggelse.

De undersøgte lægemidler, heriblandt humane antibiotika, er alle påvist i udløb fra renseanlæg og i udledninger repræsenterende spredt bebyggelse (tabel 23.3 og 23.4). De hyppigst påviste stoffer i udledninger fra renseanlæg er furosemid, sulfamethiazol og 2-hydroxy-ibuprofen, som alle er påvist i mere end 90 % af de undersøgte prøver (tabel 24.3). 2-hydroxy-ibuprofen er nedbrydningsprodukt af ibuprofen, som blev påvist i 62 % af de undersøgte prøver. I udledninger repræsenterende spredt bebyggelse er furosemid og 2-hydroxy-ibuprofen ligeledes påvist i alle eller næsten alle undersøgte prøver. Ibuprofen er påvist i alle prøver, mens sulfamethiazol er påvist i 57 % af de undersøgte prøver repræsenterende spredt bebyggelse.

**Tabel 24.3.** Lægemidler, herunder humane antibiotika i udløb fra renseanlæg i perioden 2011-2013. Detektionsgrænsen er angivet som interval for højeste og laveste detektionsgrænse.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal rense-anlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG %	Detektions-grænse
Cimetidin	0,011	0,003	0,003	0,029	33	133	32	0,005
Furosemid	15	3,6	1,1	45	33	133	98	0,01
2-hydroxy-ibuprofen	6,4	0,64	0,06	22	33	133	93	0,05
Ibuprofen	2,3	0,16	0,05	8,7	33	133	62	0,10
Paracetamol	6,3	0,01	0,01	0,9	33	133	19,5	0,03
Salicylsyre	-	-	-	-	33	133	13,5	0,1-10
Sulfamethiazol	1,1	0,64	0,03	1,8	33	133	93	0,005
Sulfamethoxazol	0,064	0,025	0,003	0,087	33	133	54	0,005-0,05
Trimethoprim	0,044	0,025	0,003	0,085	33	133	62	0,005-0,05

**Tabel 24.4.** Lægemidler i udløbet fra 5 renseanlæg med mekanisk rensning. Udledningen fra de 5 renseanlæg repræsenterer den spredte bebyggelse. Der er udtaget omkring 23 prøver pr. stof i perioden 2011-2013.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Cimetidin	0,01	0,003	0,003	0,031	0,057	<DG	39	0,005
Furosemid	21	8,3	1,2	60	110	<DG	96	0,01
2-hydroxy-ibuprofen	30	23	2,6	66	110	0,08	100	0,05
Ibuprofen	9,4	8,7	1,7	21	25	<DG	100	0,10
Paracetamol	36	0,013	0,013	88	360	<DG	48	0,03
Salicylsyre	9,7	0,5	0,5	33	47	<DG	39	0,1-10
Sulfamethiazol	2,4	0,59	0,003	6,2	13	<DG	57	0,005
Sulfamethoxazol	-	-	-	-	0,17	<DG	9	0,005-0,05
Trimethoprim	0,02	0,01	0,003	0,025	0,06	<DG	35	0,005-0,05

Trimethoprim er det eneste af de stoffer, der er undersøgt i udløb fra renseanlæg, hvor der er fastsat miljøkvalitetskrav i overfladevand. Der er ikke fundet indikation på, at udledning af trimethoprim fra renseanlæg eller spredt bebyggelse har givet anledning til koncentrationer, der er højere end miljøkvalitetskravene i overfladevand. Ved vurderingen er der taget udgangspunkt i, at der sker en fortynding med en faktor 10 ved udledning til fersk overfladevand.

En beregning af de samlede gennemsnitlig årlig udledte mængder af lægemidler, herunder antibiotika viser, at furosemid er udledt i størst mængde med det største bidrag fra renseanlæg (tabel 24.5). Fra spredt bebyggelse er paracetamol det lægemiddel, der er udledt i størst gennemsnitlig årlig mængde.

**Tabel 24.5.** Samlet gennemsnitlig årlig udledning af lægemidler, herunder humane antibiotika fra punktkilderne renseanlæg og spredt bebyggelse. Lægemidler indgik ikke i overvågningen af industri og regnbetingede udledninger.

Enhed: kg/år	Udløb fra renseanlæg	Udledning fra spredt bebyggelse
Cimetidin	8	0,1
Furosemid	10.640	223
2-hydroxy-ibuprofen	4.530	314
Ibuprofen	1.600	99
Paracetamol	4.480	381
Salicylsyre	-	103
Sulfamethiazol	780	25
Sulfamethoxazol	45	
Trimethoprim	31	0,2

### 24.3.2 Lægemidler ved dambrug

Indholdet af lægemidler er undersøgt i prøver indsamlet ved indløb og udløb fra dambrug (tabel 24.6 og 24.7). Der er foretaget en sammenstilling af indløbsprøver på dambrug, der ligger i vandløbssystemer, hvor der ikke er andre dambrug eller renseanlæg opstrøms (tabel 24.8). Disse prøver må antages at repræsentere bidrag fra øvrige kilder som landbrug, spredt bebyggelse eller regnbetingede udledninger (RBU).

Tre af de stoffer, der er undersøgt for, blev ikke påvist ved nogen af målingerne (ikke med i tabellerne). Det gælder følgende: amoxillin, benzokain og oxyllinsyre.

**Tabel 24.6.** Lægemidler i indløb til dambrug.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal rense- anlæg	Antal prøver	Antal prøve > DG (%)	Detektions- grænse
Florfenicol	-	-	-	-	3	17	6	0,007
Sulfadiazin,	0,18	0,042	0,004	0,31	3	17	65	0,007
Trimethoprim	0,018	0,016	0,003	0,034	3	17	71	0,005

**Tabel 24.7.** Lægemidler i udløb fra dambrug.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal rense- anlæg	Antal prøver	Antal prøve > DG (%)	Detektions- grænse
p-toluen-sulfonamid	-	-	-	-	10	32	3	0,5
Florfenicol	-	-	-	-	10	32	15	0,007
Oxytetracyklin	-	-	-	-	10	32	6	0,2
Sulfadiazin	4,9	0,070	0,004	14	10	32	82	0,007
Trimethoprim	1,1	0,035	0,006	3,2	10	32	90	0,005

**Tabel 24.8.** Lægemidler i vandløb, opstrøms dambrug, og hvor der ikke er andre dambrug eller renseanlæg opstrøms.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal rense- anlæg	Antal prøver	Antal prøve > DG (%)	Detektions- grænse
Florfenicol	-	-	-	-	2	10	10	0,007
Sulfadiazin	0,09	0,00	0,00	0,15	2	10	40	0,007
Trimethoprim	0,02	0,01	0,00	0,04	2	10	50	0,005

Sulfadiazin og trimethoprim er antibiotika og bestanddele i kombinationsmedicinen tribrissen, hvor midlerne indgår i forholdet trimethoprim:sulfadiazin 1:5, hvilket de fundne koncentrationer i udløb også afspejler. De to stoffer er fundet i vandløb opstrøms dambrug på samme koncentrationsniveau som i indløb til dambrug, hvilket fortæller, at der er andre kilder end dambrug til stoffernes forekomst. Tribriksen benyttes til behandling af dyr. Trimethoprim indgår også i humane lægemidler, mens sulfadiazin ikke anvendes i humane lægemidler i Danmark.

Hvis man antager, at vandføringen i vandløbet, hvor en prøve er indsamlet, har været svarende til en medianminimumsituation, kan det ikke afvises, at koncentrationen af sulfadiazin i udledningsvandet fra et af dambrugene har været over korttidskvalitetskravet. Det gælder dog ikke det generelle kvalitetskrav.

For de øvrige stoffer er der ikke indikation på, at udledningerne fra dambrugene har givet anledning til, at stofferne har forekommet i vandløb i koncentrationer, der er højere end miljøkvalitetskravene.

## 24.4 Sammenfatning

De undersøgte lægemidler er alle, med undtagelse af tre stoffer undersøgt ved dambrug, påvist i det omfang, der er analyseret for dem i udløb fra renseanlæg og i udløb repræsenterende spredt bebyggelse og i såvel indløb som udløb fra dambrug samt i vandløb opstrøms dambrug. Furosemid, sulfamethoxazol, ibuprofen og 2-hydroxy-ibuprofen, som er nedbrydningsprodukt af ibuprofen, er de hyppigst påviste lægemidler i spildevand.

På baggrund af forekomsten af veterinære lægemidler ikke kun i udløb, men også i indløb til dambrug, som ligger i vandløb uden renseanlæg eller andre dambrug opstrøms, konkluderes det, at der også er andre kilder end dambrug og renseanlæg til stoffernes forekomst i vandløb. Mulige andre kilder er landbrug og spredt bebyggelse.

Der er ikke fundet indikation på, at udledning af lægemidler fra renseanlæg har givet anledning til koncentrationer i overfladevand, der er højere end miljøkravet for trimethoprim. Der er fundet indikation på, at udledning fra dambrug af sulfadiazin har givet anledning til overskridelse af korttidskvalitetskravet for sulfadiazin. Derudover er der ikke fundet indikation på, at udledning af lægemidler fra dambrug har givet anledning til koncentrationer højere end miljøkvalitetskravene.

## 25 Østrogen

Østrogen er kvindelige kønshormoner, hvor østron og 17  $\beta$ -østradiol er de naturlige hormoner, mens det kunstige hormon ethinyløstradiol indgår i p-piller. Østrogenen omdannes i kroppen inden udskillelse til forbindelser, som er langt mere vandopløselige end østrogenen. Omdannelsen betyder, at stofferne let udskilles med urin, og bliver ført med urin og spildevand til renseanlæg. På renseanlæg sker der endnu en omdannelse, således at stofferne reaktiveres til de oprindelige østrogenforbindelser med deraf følgende risiko for østrogen effekt af stofferne i miljøet (Ingerslev et al. 2003).

### 25.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer omfatter ikke østrogen.

### 25.2 Kvalitetskrav

Miljøkvalitetskrav for østrogen i overfladevand er oplistet i tabel 25.1.

**Tabel 25.1.** Kvalitetskrav for østrogen i overfladevand (Miljøministeriet 2010).

	Vand (vandløb, søer og havet) ( $\mu\text{g/l}$ )			
	Generelt kvalitetskrav		Kortidskvalitetskrav	
	Fersk	Marin	Fersk	Marin
Ethinyløstradiol	0,000075	0,000075	0,00075	0,00075
17 $\beta$ -østradiol	0,0001	0,0001	4,6	4,6

### 25.3 Østrogen i overvågningen

Østrogen har været med i overvågning af punktkilder i perioden 2010-2013. Det fremgår af tabel 25.2 hvilke østrogen, der er undersøgt for.

**Tabel 25.2.** Østrogen i overvågningen i 2010-2013.

	Punktkilder Spildevand	Vandløb Vand
Østron E1	X	
17 $\beta$ -østradiol E2	X	X
Ethinyløstradiol EE2	X	

#### 25.3.1 Østrogen i punktkilder

Overvågning af østrogen ved punktkilder omfatter undersøgelse i spildevand fra renseanlæg samt fra renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse.

**Tabel 25.3.** Østrogen i udløb fra renseanlæg i perioden 2011-2013. Detektionsgrænsen (DG) er angivet som interval for højeste og laveste detektionsgrænse.

Enhed: ng/l	Middel konc.	Median konc.	10 % frak- til	90 % frak- til	Antal rense- anlæg	Antal prøver	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Østron	20	3,4	1	52	33	133	61	1-10 (50)
Ethinyløstradiol	-	-	-	-	33	133	2	1
17 $\beta$ -østradiol	-	-	-	-	33	147	12	1-10 (50)

**Tabel 25.4.** Østrogener i udløbet fra 5 renseanlæg med mekanisk rensning. Udledningen fra de 5 renseanlæg repræsenterer den spredte bebyggelse. Der er udtaget omkring 23 prøver pr. stof i perioden 2011-2013.

Enhed: ng/l	Middel-	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Maksi- mum	Mini- mum	Andel af prøver >DG (%)	Detektions- grænse
Østron	66	45	12	138	230	<DG	91	1-2
Ethinyløstradiol	-	-	-	-	<DG	<DG	0	1
17 β-østradiol	5,7	0,5	0,5	12	63	<DG	30	1

De to naturlige østrogener, østron og 17 β-østradiol er påvist hyppigst i udløb fra renseanlæg og udledninger repræsenterende spredt bebyggelse (tabel 25.3 og 25.4), mens det syntetiske hormon ethinyløstradiol kun er påvist i få prøver i udløb fra renseanlæg og ikke i udløb repræsenterende spredt bebyggelse.

Såvel korttids- som det generelle miljøkvalitetskrav for ethinyløstradiol og det generelle miljøkvalitetskrav for 17 β-østradiol er lavere end detektionsgrænserne ved de gennemførte undersøgelser. Ved vurdering ud fra maksimumkoncentrationen af 17 β-østradiol i udledning repræsenterende spredt bebyggelse og under forudsætning af en fortynding med en faktor 10 er der indikation på, at der har forekommet enkelte koncentrationer, der var højere end korttidskvalitetskravet. Der er ikke indikation på, at det samme gør sig gældende ved udledninger fra renseanlæg. Der kan ikke drages konklusioner i forhold til de øvrige kvalitetskrav.

Den samlede gennemsnitlige årlige udledning af østrogener er størst fra renseanlæg, og består primært af østron (tabel 25.5).

**Tabel 25.5.** Samlet gennemsnitlig årlig udledning af østrogener fra punktkilderne renseanlæg og spredt bebyggelse.

Enhed: kg/år	Udløb fra renseanlæg	Udledning fra spredt bebyggelse
Østron	14	0,7
Ethinyløstradiol	-	-
17 β-østradiol	-	0,06

- for få analyseresultater til beregning.

### 25.3.2 Østrogener i vandløb

Overvågning af østrogener i vandløb omfatter undersøgelse af vandprøver.

**Tabel 25.6.** Østrogener i vandprøver fra vandløb undersøgt ved operationel overvågning i 2012-2013.

Enhed: ng/l	Middel	Median	10 %- fraktil	90 %- fraktil	Antal prøver/ stationer	% fund > DG	DG
17 β-østradiol	0,33	< DG	< DG	< DG	254/23	5,5	1,5-35

Der er ikke indikation på, at der har forekommet koncentrationer højere end miljøkvalitetskravet for 17-beta-østradiol i de undersøgte vandløb.

Ved vurdering af gennemsnitkoncentration af 17 β-østradiol i vandprøver fra vandløb undersøgt ved operationel overvågning, og ved opdeling af vandløbene i forhold til de potentielle kilder i oplandet til påvirkning af

vandløbet (landbrugsmæssig arealanvendelse og spredt bebyggelse henholdsvis og regnbetingede udledninger fra separat-og fælleskloakerede områder) er der ikke fundet signifikant forskel.

#### **25.4 Sammenfatning**

De undersøgte østrogener er påvist i såvel udløb fra renseanlæg og udledninger repræsenterende spredt bebyggelse som i vandfasen i vandløb. Østron, det naturlige østrogen, er blandt østrogenerne fundet med størst hyppighed og på det højeste koncentrationsniveau i såvel udløb fra renseanlæg som udledninger repræsenterende spredt bebyggelse.

Der er ikke på baggrund af de foreliggende undersøgelser indikation på, at der har været overskridelse af miljøkvalitetskravene for østrogener med undtagelse af enkelte tilfælde af overskridelse af korttidskvalitetskravet for det naturlige østrogen, 17-  $\beta$ -østradiol som følge af udledning fra anlæg repræsenterende spredt bebyggelse.

Der er ikke fundet signifikant forskel på gennemsnitskoncentration af 17-  $\beta$ -østradiol i vandløb, hvor de potentielle kilder i oplandet er henholdsvis landbrug og spredt bebyggelse og regnbetingede udledninger.



## 26 Dambrugs-hjælpestoffer

Ved drift af ferskvandsdambrug anvendes der en række hjælpestoffer, som skal bidrage til forhindre sygdom hos fiskene i dambruget.

### 26.1 Direktiv-, lovgivnings- og konventionsmæssig status

Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer omfatter ikke dambrugs-hjælpestoffer.

### 26.2 Kvalitetskrav

Miljøkvalitetskrav for dambrugs-hjælpestoffer i overfladevand er oplistet i tabel 26.1.

**Tabel 26.1.** Kvalitetskrav for hjælpestoffer i overfladevand (Miljøministeriet 2010).

	Vand (vandløb, søer og havet) (µg/l)			
	Generelt kvalitetskrav		Korttidskvalitetskrav	
	Fersk	Marin	Fersk	Marin
Chlorbutanol	130	13	1300	1300
Formaldehyd	9,2 <sup>1</sup>	9,2 <sup>1</sup>	46	46
Iod	10 <sup>1</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>1</sup>
Kloramin-T	5,8	0,58	5,8	5,8
Kobber	1 <sup>1</sup> /12 <sup>2</sup>	1 <sup>1</sup> /2,9 <sup>2</sup>	2 <sup>1</sup>	2 <sup>1</sup>

1: tilføjet værdi, 2: øvre værdi.

### 26.3 Hjælpestoffer i overvågningen

Hjælpestofferne har været med i overvågning af indløb til og udløb fra dambrug i perioden 2010-2013. Hjælpestofferne i overvågningen fremgår af tabel 26.2.

**Tabel 26.2.** Hjælpestoffer i overvågningen i 2010-2013.

	Punktkilder Dambrug
Chlorbutanol	X
Formaldehyd	X
Iod	X
Kloramin-T	X
Kobber	X

Hjælpestofferne er i lighed med lægemidler undersøgt i prøver fra indløb og udløb fra dambrug (tabel 26.3 og 26.4). To af de undersøgte hjælpestoffer blev ikke påvist i nogen af de undersøgte prøver, det gælder chlorbutanol og kloramin-T.

**Tabel 25.3.** Hjælpestoffer i indløb til dambrug.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal stationer	Antal prøver	Antal prøve>DG (%)	Detektions- grænse
Iod (I)	7,8	8,00	5,1	10	3	17	100	5
Kobber (Cu)	2,3	2,00	0,50	4,6	3	17	100	1
Formaldehyd	-	-	-	-	3	17	6	0,1

**Tabel 25.3.** Hjælpestoffer i udløb fra dambrug.

Enhed: µg/l	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	Antal stationer	Antal prøver	Antal prøve>DG (%)	Detektions- grænse
Iod (I)	8,6	5,6	2,5	11	10	32	100	5
Kobber (Cu)	5,0	2,4	0,5	11	10	32	100	1
Formaldehyd	-	-	-	-	10	32	3	0,1

Iod og kobber er naturligt forekommende stoffer. Iod er påvist i alle undersøgte prøver i såvel ind- og udløb ved dambrug.

Kobber er påvist i alle undersøgte prøver i ind- og udløb ved dambrug. Indholdet af kobber i udløb fra dambrug er dobbelt så højt som i indløbet. De fundne kobberkoncentrationer i dambrугenes indløbsvand tyder på høje koncentrationer vurderet i forhold til miljøkvalitetskravene. De høje koncentrationer er ikke isoleret til små bække, men findes også i store vandløbssystemer som Kongeåen, hvor der er fundet kobberkoncentrationer over 3 µg/l i 4 ud af 7 analyser af indløbsvand på et enkelt dambrug.

Formaldehyd blev påvist i få prøver fra såvel indløb og udløb som opstrøms dambrug.

## 27 Hormonforstyrrende stoffer – stoffer på EU's liste over potentielt hormonforstyrrende stoffer

Stofferne på EU's liste over potentielt hormonforstyrrende stoffer er opdelt i tre kategorier (<http://mst.dk/virksomhed-myndighed/kemikalier/fokus-paa-saerlige-stoffer/hormonforstyrrende-stoffer/eus-liste-over-hormonforstyrrende-stoffer/www.mst.dk>):

- Kategori 1: Stoffer, hvor der er dokumenteret hormonforstyrrende aktivitet i mindst én undersøgelse af en levende organisme
- Kategori 2: Stoffer uden tilstrækkelig bevis for hormonforstyrrende effekter, men med dokumentation, der tyder på biologisk aktivitet relateret til hormonforstyrrelser
- Kategori 3: Stoffer, hvor der ikke er tegn på hormonforstyrrende egenskaber eller som ikke kan vurderes på grund af manglende data.

En delmængde af listens i alt 194 stoffer af kategori 1 har været med i overvågningen indenfor perioden 2004-2012 (tabel 27.1). Stofferne er beskrevet i afsnittene for de respektive stofgrupper i det foregående.

**Tabel 27.1.** Stoffer fra EU's liste over hormonforstyrrende stoffer kategori 1, som har været med i overvågningen i perioden 2004-2012.

Navn	CAS nr.	Navn	CAS nr.
<b>Pesticider</b>		<b>PCB</b>	
Chlordane	12789-03-6	PCB 153	35065-27-1
DDT (technical) (Clofenotane)	50-29-3	PCB 77	32598-13-3
p,p'-DDT	50-29-3	PCB 28	7012-37-5
Gamma-HCH (Lindane)	58-89-9	PCB 52	35693-99-3
Atrazine	1912-24-9	PCB 138	35065-28-2
m,p'-DDD	08-12-4329	PCB180	35065-29-3
o,p'-DDD	53-19-0	PCB 118	31508-00-6
o,p'-DDE	3424-82-6	<b>PAH</b>	
o,p'-DDT	789-02-6	Benzo[a]pyrene (BAP)	50-32-8
p,p'-DDD	72-54-8	<b>Blødgørere</b>	
p,p'-DDE	72-55-9	Butylbenzylphthalate (BBP)	85-68-7
Metribuzin	1087-64-9	DEHP (Di-(2-ethylhexyl) phthalate)	117-81-7
Terbutryn	86-50-0	DBP (Di-n-butylphthalate)	84-74-2
Trifluralin	1582-09-8	Diethyl phthalate (DEP)	84-66-2
<b>Phenoler</b>		<b>Organotinforbindelser</b>	
Bisphenol A	80-05-7	Tributyltin compounds	No CAS
4-tert-octylphenol	140-66-9	Triphenyltin	Flere CAS-numre
Phenol, nonyl-	25154-52-3	<b>Dioxiner og furaner</b>	
Pentachlorophenol (PCP)	87-86-5	1,2,3,7,8-Pentachloro-dibenzodioxin (1,2,3,7,8-PCDD)	40321-76-4
4-octylphenol	1806-26-4	2,3,7,8-Tetrachloro-dibenzo-p-dioxin	1746-01-6
Nonylphenoethoxylat	9016-45-9	1,2,3,7,8-Pentabromo-dibenzofuran	107555-93-1
Nonylphenol (4-NP)	104-40-5	<b>Ether</b>	
<b>Halogenerede aromatiske kulbrinter</b>		Methyl-tert-butylether (MTBE)	1634-04-4
Hexachlorobenzene (HCB)	118-74-1	<b>Kloralkaner</b>	
Pentachlorobenzene	608-93-5	Short chain chlorinated paraffins	85535-84-8

## 28 Referencer

- Bak, J. & Jensen, J. 2014: Baggrundsværdier for metaller i søer (vand og sediment) og vandløb (vand). Fagligt notat fra DCE. Under udgivelse.
- Bijl, L. van der, Boutrup, S., Jensen, P.N. (red) 2007: NOVANO. Det nationale program for overvågning af vandmiljøet og naturen. Programbeskrivelse 2007-2009 – del 2. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 120 s. Faglig rapport fra DMU nr. 615.
- Bijl, L. van der, Boutrup, S., Jensen, P.N. (red) 2009: DEVANO. Decentral Vand- og Naturovervågning. Programbeskrivelse 2009. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 34 s. Faglig rapport fra DMU nr. 718.
- Bjerring, R. Johansson, L.S., Lauridsen, T.L., Søndergaard, M., Landkildehus, F., Sortkjær, L. & Wiindolf, J. 2010: Søer 2009. NOVANA. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 96s. Faglig rapport fra DMU nr. 803.
- Bossi, R., Sortkjær, O. & Juhler, R.K. 2009: Screening for udvalgte pesticider i vandløb og grundvand. Arbejdsrapport fra DMU nr. 252.
- Boutrup, S. (red), Fauser, P., Thomsen, M., Dahlöf, I., Larsen, M.M., Strand, J., Sortkjær, O., Ellermann, T., Rasmussen, P., Jørgensen, L.F., Pedersen, M.W. & Munk, L.M. 2006: Miljøfremmede stoffer og tungmetaller i vandmiljøet. Tilstand og udvikling 1998-2003. Faglig rapport fra DMU, nr. 585.
- Boutrup, S. 2008: Vandrammedirektivets prioriterede stoffer. Hvordan indgår de i overvågningen af overfladevand i den danske natur- og miljøovervågning. Bilag til Programbeskrivelsen for NOVANA, del 3. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 15. september 2008.
- Boutrup, S. & Munk, L.M. (red.) 2009: Overordnet tværgående strategi for overvågning af miljøfremmede stoffer og tungmetaller. Notat af 7. maj 2009. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet.
- Bøgestrand, J. (red.) 2005: Vandløb 2004. NOVANA. Danmarks Miljøundersøgelser. 82 s. Faglig rapport fra DMU nr. 554.
- Bøgestrand, J. (red.) 2007: Vandløb 2006. NOVANA. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 96 s. Faglig rapport fra DMU nr. 642.
- Carstensen, J. og Larsen, S. E. 2006: Statistisk bearbejdning af overvågningsdata – Trendanalyser. Teknisk anvisning fra DMU nr. 24. 38 s.
- CIS Working Group Chemicals 2014: Meeting of WFD CIS Working Group Chemicals 16-17. October 2014.
- Ellermann, T., Andersen, H.V., Monies, C., Kemp, K., Bossi, R., Mogensen, B.B., Løfstrøm, P., Christensen, J. & Frohn, L.M. 2005: Atmosfærisk deposition 2004. NOVANA. Danmarks Miljøundersøgelser. 76s. Faglig rapport fra DMU, nr. 555.

Ellermann, T., Andersen, H.V., Bossi, R., Brandt, J., Christensen, J., Frohn, L.M., Geels, C., Kemp, K., Løfstrøm, P., Mogensen, B.B., & Monies, C., 2006: Atmosfærisk deposition 2005. NOVANA. Danmarks Miljøundersøgelser. 66 s. Faglig rapport fra DMU, nr. 595.

Ellermann, T., Andersen, H.V., Bossi, R., Christensen, J., Geels, C., Kemp, K., Løfstrøm, P., Mogensen, B.B. & Monies, C. 2007: Atmosfærisk deposition 2007. NOVANA.. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 97 s.- Faglig rapport fra DMU, nr. 708.

Ellermann, T., Andersen, H.V., Bossi, R., Christensen, J., Kemp, K., Løfstrøm, P. & Monies, C. 2010a: Atmosfærisk deposition 2008. NOVANA. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 74 s. Faglig rapport fra DMU, nr. 761.

Ellermann, T., Andersen, H.V., Bossi, R., Christensen, J., Løfstrøm, P., Monies, C., Grundahl, L. & Geels, C. 2010b: Atmosfærisk deposition 2009. NOVANA. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 95 s.- Faglig rapport fra DMU, nr. 801.

Ellermann, T., Andersen, H.V., Bossi, R., Christensen, J., Løfstrøm, P., Monies, C., Grundahl, L. & Geels, C. 2011: Atmosfærisk deposition 2010. NOVANA. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi. 109s. Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 2.

Ellermann, T., Andersen, H.V., Bossi, R., Christensen, J., Løfstrøm, P., Monies, C., Grundahl, L. & Geels, C. 2012: Atmosfærisk deposition 2011. NOVANA. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi. 82s. Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 30.

Enevoldsen, R. & Juhler, R.K. 2010: Afklaring af mulig forekomst af PFOS, PFOA og lignende PFC forbindelser i grundvand. Notat. Geokemisk afdeling, GEUS.

EU Kommissionen 2000: Europa-Parlamentets og rådets forordning (EF) nr. 2000/60/EF af 23. oktober 2000 om fastlæggelse af en ramme for Fællesskabets vandpolitiske foranstaltninger.

EU Kommissionen 2004: Europa-Parlamentets og rådets forordning (EF) nr. 850/2004 af 29. april 2004 om persistente organiske miljøgifte og om ændring af direktiv 79/117/EØF.

EU Kommissionen 2004: Europa-Parlamentets og rådets direktiv (EF) nr. 107/2004 af 15. december 2004 om arsen, cadmium, kviksølv, nikkel og polyaromatiske kulbrinter i luften.

EU Kommissionen 2006: Europa-Parlamentets og rådets direktiv (EF) nr. 118/2004 af 12. december 2006 om beskyttelse af grundvandet mod forurening og forringelse.

EU Kommissionen 2008: Europa-Parlamentets og rådets forordning (EF) 2008/50/EF af 21. maj 2008 om luftkvalitet og renere luft i Europa.

EU Kommissionen 2013: Europa-Parlamentets og rådets direktiv 2013/39/EU af 12. august 2013 om ændring af direktiv 2000/60/EF og 2008/105/EF for så vidt angår prioriterede stoffer inden for vandpolitikken.

Grøn, C. 2007: Chloroform i grundvand. En kagebog for vandværker for indsatsen overfor chloroform fra naturlige kilder.

Hansen, J.W. (red.) 2012: Marine områder 2011. NOVANA. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 154 s. - Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 34.

Hansen, J.W. & Petersen, D.L.J. (red.) 2011: Marine områder 2010. NOVANA. Tilstand og udvikling i miljø- og naturkvaliteten. Aarhus Universitet, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi. 120 s. - Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 6.

HELCOM 2007: Baltic Sea Action Plan. HELCOM Ministerial Meeting. Krakow, Poland, 15 November 2007.

<http://www.helcom.fi/Documents/Baltic%20sea%20action%20plan/Contents/Indicators%20and%20targets%20for%20monitoring%20and%20evaluation%20of%20implementation%20of%20the%20Baltic%20Sea%20Action%20Plan.pdf>

Johansson, L.S. & Wiberg-Larsen, P. 2011: Kviksølv i fisk i søer – prøveindsamling. Teknisk anvisning S09, version 1. 07.09.2011. Teknisk anvisning fra DCE – Nationalt Cnter for Miljø og Energi, Aarhus Universitet.

Ingerslev, F., Andersen, H.R., Jacobsen, A.-M., Krogh, K. A., Søeborg, T. Hansen, M. & Halling-Sørensen, B. 2003: Nye kemiske analysemetoder finder østrogener i ng/l niveau. Lægemedelforskning 2003. Danmarks Farmaceutiske Universitet.

Kjølholt, J., Skaarup, S. & Ringgaard, K.W. 2007: Basisviden om EU-regulerede stoffer i vandmiljøet. Regulering, anvendelser, forureningskilder og forekomst. Miljøprojekt nr. 1181. Miljøstyrelsen.

Larsen, M.M., Hjorth, M. & Sortkjær, O. 2010: Screening for kloralkaner i sediment. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. Faglig rapport fra DMU nr. 782.

Larsen, M.M., Strand, J. & Boutrup, S. 2013: Notat om udredning af metode til databehandling og datavurdering af miljøfarlige stoffer i vand, sediment og biota søer og kystvand. Notat fra DCE, Aarhus Universitet. 12. december 2013.

Lassen, C., Jensen, A.A., Maag, J., Christensen, F., Kjølholt, J., Jeppesen, C.N., Mikkelsen, S.H. & Innanenet, S. 2013: Survey of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates. Miljøprojekt nr. 1470, 2013. Miljøstyrelsen.

Miljøministeriet 2009: Bekendtgørelse om fastsættelse af miljømål for vandløb, søer, kystvande, overgangsvande og grundvand. Bekendtgørelse nr. 1433 af 6. december 2009.

Miljøministeriet 2010: Bekendtgørelse om miljøkvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af forurenende stoffer til vandløb, søer eller havet. Bekendtgørelsen nr. 1022 af 25. august 2010.

Miljøministeriet 2011: Bekendtgørelse om ændring af bekendtgørelse om fastsættelse af miljømål for vandløb, søer, kystvande, overgangsvande og grundvand. Bekendtgørelsen nr. 902 af 17. august 2011.

Miljøministeriet 2013: Lov om vandplanlægning. Lov nr. 1606 af 26. december 2013.

Miljøministeriet 2014a: Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger. Bekendtgørelsen nr. 231 af 5. marts 2014.

Miljøministeriet 2014b: Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. Bekendtgørelsen nr. 292 af 26. marts 2014.

Miljøstyrelsen 2013: Bekæmpelsesmiddelstatistik 2012. Orinetering fra Miljøstyrelsen nr. 4, 2013.

Mogensen, B., Bossi, R., Kjær, J. & Boutrup, S. 2007: Lægemidler og triclosan i punktkilder og vandmiljøet. NOVANA-screeningsundersøgelse af det akvatiske miljø. Faglig rapport fra DMU nr. 638, 2007.

Møller, L., Fotel, F.L. & Larsen, P.B. 2012: Survey of Bisphenol A and Bisphenol-A-diglycidylether polymer. Miljøprojekt nr. 1483, 2012. Miljøstyrelsen.

Nanos, T., Boye, K., Kreuger, J. 2012: Resultat från miljöövervakningen av bekämpningsmedel (växtskyddsmedel) – Årssammanställning 2011. Sveriges lantbruksuniversitet, ISRN SLU-VV-EKOHYD-132-SE.

Naturstyrelsen 2011a: NOVANA. Det nationale program for overvågning af vandmiljøet og naturen. Programbeskrivelse 1. del.

Naturstyrelsen 2011b: Punktkilder 2010.

Naturstyrelsen 2011c: Det intensive måleprogram for de regnbetingede udløb 2007-2010 – Gistrup oplandet.

Naturstyrelsen 2011d: NOVANA. Det nationale program for overvågning af vandmiljøet og naturen 2011-2015. Programbeskrivelse 2. del.

Naturstyrelsen 2012: Punktkilder 2011.

Naturstyrelsen 2014a: Nøgletal for miljøfarlige stoffer i spildevand fra renseanlæg. Naturstyrelsen. Under udgivelse.

Naturstyrelsen 2014b: Screening for humane lægemidler i vandmiljøet. Naturstyrelsen Under udgivelse.

OSPAR 2011: OSPAR List of Chemicals for Priority Action (Revised 2011). Reference number 2004-12.

Svendsen, L.M., Bijl, L. van der, Boutrup, S. & Norup, B. (red.) 2005: NOVANA. Det nationale program for overvågning af vandmiljøet og naturen. Programbeskrivelse – del 2. Danmarks Miljøundersøgelser. Faglig rapport fra DMU nr. 508.

Stockholm Convention 2009: 4. møde den 4.-8. maj 2009.

<http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>

Strand, J., Bossi, R., Sortkjær, O., Landkildehus, F. & Larsen, M.M. 2007: PFAS og organotinforbindelser i punktkilder og det akvatiske miljø. NOVANA screeningsundersøgelse. Faglig rapport fra DMU nr. 608, 2007.

Strand, J., Vorkamp, K., Larsen, M.M., Reichenberg, F., Lassen, P., Elmeros, M. & Dietz, R. 2010: Kviksølvforbindelser, HCB og HCCPD i det danske vandmiljø. NOVANA screeningsundersøgelse. Faglig rapport fra DMU nr. 794, 2010.

Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüsch, W., Møller, R.R., Mielby, S. og Højberg, A.L. 2010: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2009. Teknisk rapport, GEUS 2010.

Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüsch, W., Møller, R.R., Mielby, S. og Højberg, A.L. 2011: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2010. Teknisk rapport, GEUS 2011.

Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüsch, W., Møller, R.R. & Mielby, S. 2012: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2011. Teknisk rapport, GEUS 2012.

Thorling, L., Brüsch, W., Hansen, B., Langtofte, C., Mielby, S., Troldborg, L., & Sørensen, B.L. 2013: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2012. Teknisk rapport, GEUS 2013.

Tørslev, J., Winther-Nielsen, M., Pedersen, F. & Dørge, J. 2002: Udledning af miljøfarlige stoffer med spildevand. Miljøprojekt Nr. 690, 2002. Miljøstyrelsen.

Vorkamp, K., Bossi, R. & Bester, K. 2014: Screening af miljøfremmede stoffer i vandmiljøet. Naturstyrelsen 2014.

Wiberg-Larsen, P., Windolf, J., Baattrup-Pedersen, A., Bøgestrand, J., Ovesen, N.B., Larsen, S.E., Thodsen, H., Sode, A., Kristensen, E., Kronvang, B. & Kjeldgaard, A. 2010: Vandløb 2009. NOVANA. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 100 s. Faglig rapport fra DMU nr. 804.



## Bilag 1. Sammenligning mellem søsediment analyseret i 2009 og i 2011/2013

I 2009 blev der i NOVANA-regi foretaget en screeningsundersøgelse af miljøfremmede stoffer i søsediment fra 25 søer (Bjerring et al. 2010). Sytten af disse søers sediment er igen i perioden 2011-2013 blevet analyseret. Resultaterne fra 2009 og 2011/2013 er sammenlignet med henblik på at se, om der er en generel op- eller ned-adgående udvikling i stofkoncentrationerne, når alle søer inddrages i vurderingen.

Der er foretaget en statistisk analyse på normaliserede værdier. Alle metaller er opgjort i mg/kg tørstof og herefter normaliseret til et indhold af lithium på 6,8 mg/kg tørstof (medianen af alle sedimentprøver fra 16 søer i 2009 og 2011-13). Alle organiske forbindelser er opgjort i ug/kg tørstof og er normaliseret til 21 % glødetab (medianen for alle sedimentprøver i de 17 søer i 2009 og 2011-13). Normaliseringen er foretaget, da enkelte søer afveg i glødetab og lithiumkoncentration mellem årene. For en del stoffer kan der være forskel på detektionsgrænsen for målingerne. I de tilfælde hvor målinger i begge år var under detektionsgrænsen er differencen i koncentration mellem 2009 og 2011/13 sat til nul. Hvis detektionsgrænsen det ene år har en højere værdi end en reel måling over den aktuelle detektionsgrænse det andet år er differencen i koncentration mellem 2009 og 2011/13 ligeledes sat til nul. I alle øvrige tilfælde indgår værdier under detektionsgrænsen med den halve værdi. Det er angivet om differencen var uændret, højere eller lavere i 2011/13. Der er ikke taget hensyn til størrelsen af ændringen i denne opgørelse. Test for signifikant ændring mellem de to perioder er foretaget med Students t-test for metaller og organotinforbindelser, mens der for de øvrige stoffer er anvendt non-parametrisk sign-test (test-værdi og P-værdi er opgivet i tabel 1). Resultatet af de gennemførte test ses i tabel 1.

For metaller er det kun muligt at sammenstille 16 søer, da der for en enkelt sø ikke var lithium-måling, som anvendes til normalisering.

Baseret på de relativt få antal prøver ses en tendens til reducerede koncentrationer af phenoler, blødgørere samt en del PAH'er og enkelte aromatiske kulbrinter i de 17 sø-sedimenter undersøgt i både 2009 og 2011/13. Kun få målinger af stofferne nonylphenoler, dimethylphenanthren, di(2-ethylhexyl)adip, diisononylphthalat blev målt over detektionsgrænsen i 2011/13 sammenlignet med i år 2009, hvilket giver en signifikant ændring i normaliserede koncentrationer mellem årene. Der kunne ikke ses nogen generel ændring i koncentrationer af metaller og organotinforbindelser mellem de 2 perioder.

**Tabel 1.** Opgørelse over ændringen i miljøfremmede stoffer undersøgt i 2009 og 2011/13 i sediment fra 17 søer.

	Antal stationer	fund >DL (2009 vs 2011/13 )	T-værdi/ Sign Mværdi	P-værdi	Antal søer Uændret	Antal søer Højere i 2011/13	Antal søer Lavere i 2011/13	Maximal DG (2009/2011_13)
<b>Tungmetaller og uorganiske sporstoffer</b>								
Arsen	12	12/12	1,11	0,292		5	7	
Bly	16	16/16	0,52	0,614		8	8	
Cadmium	16	16/16	0,45	0,657		8	8	
Chrom	16	16/16	1,44	0,170		7	9	
Kobber	16	16/16	0,77	0,455		10	6	
Kviksølv	16	14/16	0,94	0,360	1	5	10	0,04/ ,
Nikkel	16	16/16	0,99	0,338		9	7	
Zink	16	16/16	1,33	0,204		6	10	
<b>Aromatiske kulbrinter</b>								
Dimethylnaphthalener	12	11/12	0	1,000		6	6	20/ ,
Naphtalen	12	12/12	2	0,388		4	8	
2-methylnaphtalen	12	11/11	5	<0,05		2	10	2/1
Trimethylnaphthalener	12	11/10	6	<0,001		1	11	20/1
1-methyl-naphtalen	12	10/11	3	0,146	1	3	8	2/0,5
<b>Phenoler</b>								
Nonylphenoler	16	16/2	7	<0,001	3	1	12	,/100
<b>Polyaromatiske kulbrinter (PAH)</b>								
Perylen	17	17/17	5,5	<0,05		3	14	
Phenanthren	17	17/17	4,5	<0,05		4	13	
Acenaphthylen	17	16/15	2,5	0,332		6	11	2/0,5
Dibenz(ah)anthracen	17	17/15	7,5	<0,001		1	16	,/1
Benz(ghi)perylene	17	17/16	7,5	<0,001		1	16	,/1
Benz(a)anthracen	17	17/16	6,5	<0,05		2	15	,/ 2
Fluoranthren	17	17/16	7,5	<0,001		1	16	,/3
Indeno(1,2,3-cd)pyren	17	17/16	7,5	<0,001		1	16	,/ 2
Acenaphthen	17	14/14	3,5	0,143	1	6	10	2/0,6
Dibenzothiophen	17	11/10	2,5	0,332	3	7	7	2/1
Benzo(e)pyren	17	17/16	6,5	<0,05		2	15	,/1
Benzfluranthen b+j+k	17	17/16	7,5	<0,001		1	16	,/2
1-methylpyren	17	16/16	6,5	<0,05		3	14	2/0,5
2-methylphenanthren	17	15/13	3,5	0,143	1	6	10	10/0,5
Dimethylphenanthren	17	16/4	8,5	<0,001	1		16	20/1
Benz(a)fluoren	17	17/16	7,5	<0,001		1	16	,/0,5
Fluoren	17	15/16	0,5	1,000		8	9	2/0,5
Antracen	17	16/17	1,5	0,629		7	10	2/ ,
Pyren	17	17/16	7,5	<0,001		1	16	,/3
Benz[a]pyren	17	17/16	7,5	<0,001		1	16	,/1
Crysen/triphenylen	17	17/17	5,5	<0,05		3	14	
<b>Blødgørere</b>								
Di(2-ethylhexyl)adipat	12	9/1	5	<0,05	2	1	9	100/100
Diisononylphthalat	12	9/2	6	<0,001	3		9	1000/200
<b>Organotinforbindelser</b>								
Dibutyltin	13	7/8	-0,62	0,544	3	7	3	1/3
Monobutyltin	13	10/7	1,22	0,246	4	3	6	1/7
Tributyltin (TBT)	13	6/2	1,10	0,292	6	2	5	2/2

## Bilag 2. Tidsslig udvikling i marine områder

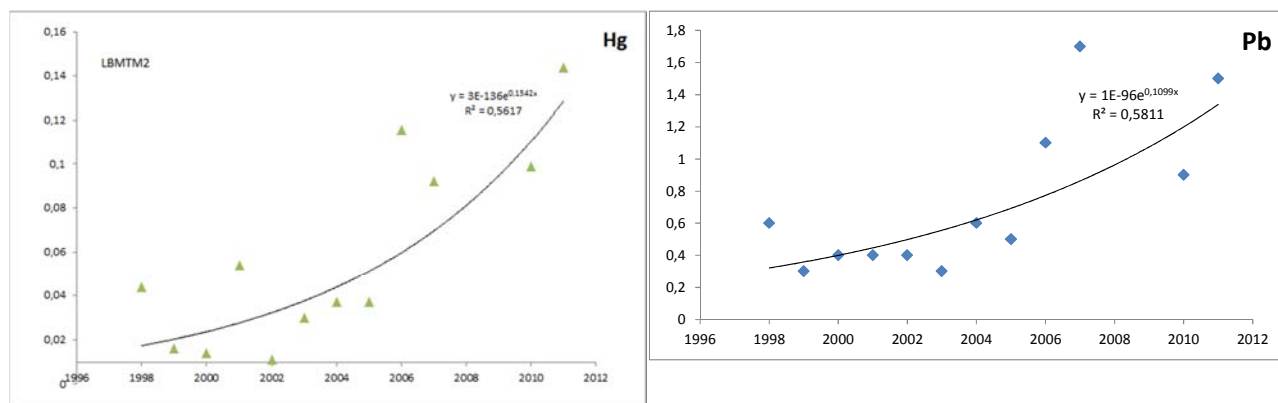
### Tidsslig udvikling af metaller i marine muslinger og fisk

Ved de fleste af de pågældende tidstrendstationer med mere end 5 års data er der ingen signifikante trends i udviklingen af metaller i muslinger og fisk. Der er dog nogle enkelte undtagelser, hvor der enten er stigende eller nedgående trends. F.eks. er der ved flere stationer sket signifikante fald i niveauerne af både kviksølv, zink, bly, nikkel, mens cadmium niveauerne er steget igennem perioden.

Der er dog også nogle stationer, som udviser stigende trends, bl.a. station LBMTM2, hvor både indholdet af kviksølv, zink, nikkel, cadmium og kobber i blåmuslinger steget signifikant i perioden 1998 – 2012, hvilket kan tyde på en påvirkning fra en markant vedvarende kilde i området (se figur 1).

**Tabel 1.** Andelen af tidstrendsstationer med signifikant stigende, nedadgående eller ingen trends for metaller i muslinger hvor n > 5 år dels for perioden 2004 – 2012, dels for alle år med NOVANA data (angivet i parentes).

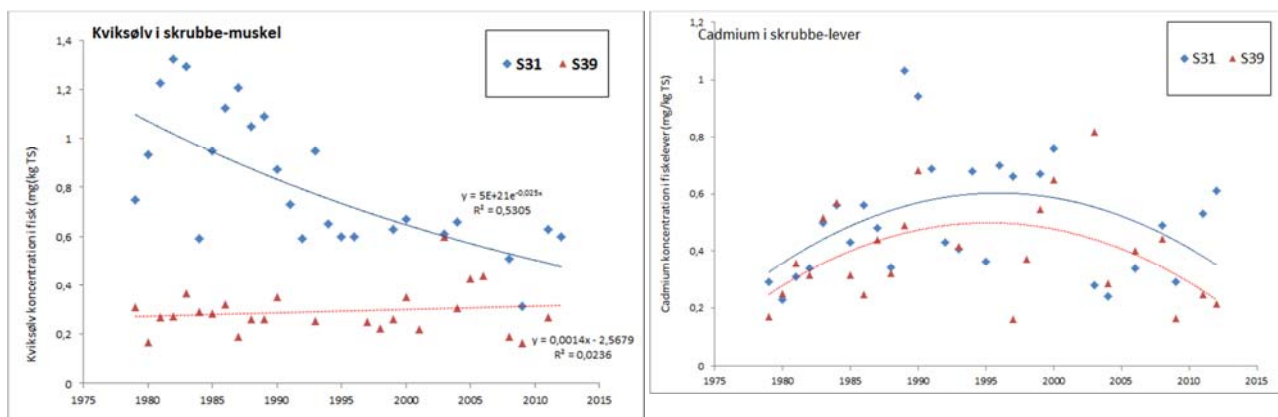
Metaller i muslinger	Stigende trend (+)	Nedadgående trend (-)	Ingen trend (0)	Antal stationer	Antal år i tidsserien
Cd	11% (14%)	0% (0%)	89% (86%)	18 (22)	6-9 (6-15)
Cu	0% (5%)	0% (0%)	100% (95%)	18 (22)	6-9 (6-15)
Hg	0% (9%)	11% (5%)	89% (86%)	18 (22)	6-9 (6-15)
Ni	6% (0%)	0% (5%)	94% (95%)	17 (22)	6-9 (6-15)
Pb	0% (9%)	6% (5%)	94% (86%)	18 (22)	6-9 (6-15)
Zn	6% (9%)	11% (14%)	83% (77%)	18 (22)	6-9 (6-15)



**Figur 1.** Niveauerne af metaller i muslinger stiger flere steder i de danske farvande, her eksemplificeret ved signifikante stigninger i hhv. kviksølv og bly i blåmuslinger fra Lillebælt (station LBMTM2). Ved netop samme station er også niveauet af andre metaller så som zink, bly, nikkel og cadmium steget signifikant i perioden 1998 – 2012, hvilket kan tyde på en påvirkning fra en markant vedvarende kilde i området.

**Tabel 2.** Andelen af tidstrendsstationer med signifikant stigende, nedadgående eller ingen trends for metaller i fisk hvor n > 5 år dels for perioden 2004 – 2012, dels for alle år med NOVANA data (angivet i parentes).

Metaller i fisk	Stigende trend (+)	Nedadgående trend (-)	Ingen trend (0)	Antal stationer	Antal år i tidsserien
Cd (lever)	25% (0%)	0% (0%)	75% (100%)	4 (6)	6-8 (7-28)
Cu (lever)	0% (17%)	0% (0%)	100% (83%)	4 (6)	6-8 (8-28)
Ni (lever)	0% (0%)	0% (0%)	100% (100%)	4 (5)	6-8 (8-12)
Pb (lever)	50% (17%)	0% (0%)	50% (83%)	4 (6)	6-8 (6-28)
Zn (lever)	0% (0%)	25% (17%)	75% (83%)	4 (6)	6-8 (8-28)
Hg (lever)	0% (0%)	0% (0%)	100% (100%)	4 (5)	6-8 (8-12)
Hg (muskul)	0% (0%)	0% (33%)	100% (67%)	4 (6)	6-8 (7-26)



Figur 2. Den tidlige udvikling af hhv. kviksølv i muskel og cadmium i lever fra skrubbe indsamlet i hhv. Øresund (S31) og Storebælt (S39) siden 1979. For kviksølv er der sket et markant fald i Øresund frem til 1995. Faldet kan relateres til begrænsningen i tilførsler fra Københavns Havn. For cadmium ses sammenlignelige trends i både Ørsund og Storebælt, hvor niveauet toppede i løbet af 90'erne.

### Tidlig udvikling af TBT i marine muslinger

Markante fald i TBT niveauer er især sket efter forbuddet på brugen af TBT som antibegroningsmiddel i skibsmalinger som trådte i kraft i 2003. I de senere år er faldet fladet noget ud igen på et niveau, der ca. svarer til 10 % af det tidligere høje niveau i 2003.

**Tabel 3.** Andelen af tidstrendsstationer med signifikant stigende, nedadgående eller ingen trends for TBT i muslinger hvor n > 5 år dels for perioden 2004 – 2012, dels for alle år med NOVANA data (angivet i parentes).

Metaller i muslinger	Stigende trend (+)	Nedadgående trend (-)	Ingen trend (0)	Antal stationer	Antal år i tidsserien
TBT	0% (0%)	50% (81%)	50% (19%)	16 (21)	6-9 (6-15)

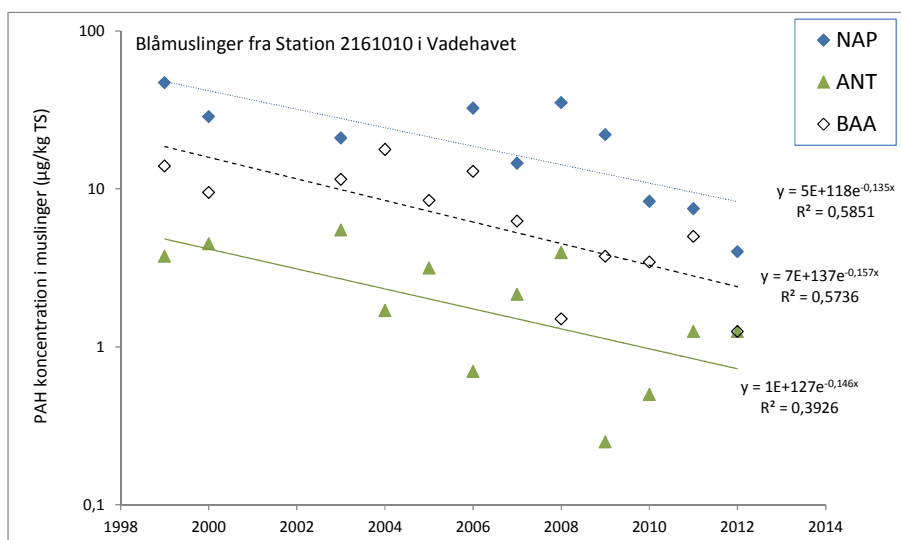
### Tidlig udvikling af PAH i marine muslinger

Niveauerne af PAH er generelt faldet ved en række af tidstrendstationerne dels i perioden 2004 – 2012, som også kommer til udtryk igennem hele NOVANA perioden fra 1998 – 2012.

**Tabel 4.** Andelen af tidstrendsstationer med signifikant stigende, nedadgående eller ingen trends for udvalgte PAH'er i muslinger, hvor n > 5 år dels for perioden 2004 – 2012, dels for alle år med NOVANA data (angivet i parentes).

PAH i muslinger	Stigende trend (+)	Nedadgående trend (-)	Ingen trend (0)	Antal stationer	Antal år i tidsserien
Natphthalen	0% (0%)	83% (59%)	17% (41%)	6 (17)	6-7 (6-11)
Sum methylnaphthalen	0% (0%)	0% (14%)	100% (86%)	10 (21)	6-8 (6-12)
Anthracen	0% (0%)	17% (45%)	83% (55%)	18 (22)	6-9 (6-13)
Phenanthren	0% (0%)	71% (64%)	29% (36%)	17 (22)	6-9 (6-13)
Pyren	0% (0%)	72% (55%)	28% (45%)	18 (22)	6-9 (6-13)
Fluoranthren	0% (0%)	11% (50%)	89% (50%)	18 (22)	6-9 (6-13)
Benzo(a)anthracen	0% (0%)	22% (27%)	78% (73%)	18 (22)	6-9 (6-13)
Benzo(b+j+k)fluoranthren	0% (0%)	22% (64%)	78% (36%)	18 (22)	6-9 (6-13)
Benzo(ghi)perylene	0% (0%)	17% (5%)	83% (95%)	18 (21)	6-9 (6-12)
Benzo(a)pyren	0% (0%)	11% (36%)	89% (64%)	18 (22)	6-9 (6-13)
Ideno(cd)Pyren	0% (0%)	12% (19%)	88% (81%)	17 (21)	6-9 (6-12)

**Figur 3.** Eksempel på de tydelige nedadgående trends for niveauet af forskellige PAH-forbindelser i muslinger fra de danske farvande, her eksemplificeret ved indholdet af hhv. naphthalen, anthracen og benzo(a)anthracen i blåmuslinger fra Vadehavet (station 2161010).



### Tidlig udvikling af klorerede pesticider i marine muslinger og fisk

Niveauet af klorerede pesticider i muslinger og fisk er generelt faldet igennem perioden. I perioden 2004 – 2010 er især indholdet af HCB, DDT og Chlordan faldet i muslinger, men HCH og ikke de andre tre stoffer derimod er faldet mest markant i fisk.

**Tabel 5.** Andelen af tidstrendsstationer med signifikant stigende, nedadgående eller ingen trends for klorerede pesticider i muslinger, hvor n > 5 år dels for perioden 2004 – 2010, dels for alle år med NOVANA data (angivet i parentes).

Klorpest. i muslinger	Stigende trend (+)	Nedadgående trend (-)	Ingen trend (0)	Antal stationer	Antal år i tidsserien
HCB	0% (0%)	50% (20%)	50% (80%)	8 (20)	6-7 (8-13)
sumDDT	0% (0%)	38% (15%)	62% (85%)	8 (20)	6-7 (7-13)
sumHCH	0% (0%)	13% (45%)	87% (55%)	8 (20)	6-7 (8-13)
Chlordan	0% (5%)	40% (20%)	60% (75%)	6 (20)	6-7 (7-13)

**Tabel 6.** Andelen af tidstrendsstationer med signifikant stigende, nedadgående eller ingen trends for klorerede pesticider i fisk, hvor n > 5 år dels for perioden 2004 – 2012, dels for alle år med NOVANA data (angivet i parentes).

Klorpest. i fisk	Stigende trend (+)	Nedadgående trend (-)	Ingen trend (0)	Antal stationer	Antal år i tidsserien
HCB	0% (0%)	0% (0%)	100% (100%)	3 (4)	7-8 (8-11)
sumDDT	0% (0%)	0% (0%)	100% (100%)	3 (4)	7-8 (8-11)
sumHCH	0% (0%)	100% (100%)	0% (0%)	3 (4)	7-8 (8-11)
TNOC	0% (0%)	0% (25%)	100% (75%)	3 (4)	7-8 (8-11)

### Tidslig udvikling af PCB i marine muslinger og fisk

Niveauet af PCB i muslinger og fisk er faldet ved flere stationer igennem perioden.

**Tabel 7.** Andelen af tidstrendsstationer med signifikant stigende, nedadgående eller ingen trends for PCB i muslinger, hvor n > 5 år dels for perioden 2004 – 2010, dels for alle år med NOVANA data (angivet i parentes).

PCB i muslinger	Stigende trend (+)	Nedadgående trend (-)	Ingen trend (0)	Antal stationer	Antal år i tidsserien
PCB #28	0% (0%)	13% (15%)	87% (85%)	8 (20)	6-7 (8-13)
PCB #52	0% (0%)	0% (30%)	100% (70%)	8 (20)	6-7 (8-13)
PCB #101	0% (0%)	13% (25%)	87% (75%)	8 (20)	6-7 (8-13)
PCB #118	0% (0%)	13% (40%)	87% (60%)	8 (20)	6-7 (8-13)
PCB #138	0% (0%)	38% (40%)	62% (60%)	8 (20)	6-7 (8-13)
PCB #153	0% (0%)	0% (20%)	100% (80%)	8 (20)	6-7 (8-13)
PCB #180	0% (0%)	25% (25%)	75% (75%)	8 (20)	6-7 (8-13)

**Tabel 8.** Andelen af tidstrendsstationer med signifikant stigende, nedadgående eller ingen trends for PCB i fisk, hvor n > 5 år dels for perioden 2004 – 2012, dels for alle år med NOVANA data (angivet i parentes).

PCB i fisk	Stigende trend (+)	Nedadgående trend (-)	Ingen trend (0)	Antal stationer	Antal år i tidsserien
PCB #28	0% (0%)	33% (50%)	67% (50%)	3 (4)	7-8 (8-11)
PCB #52	0% (0%)	33% (25%)	67% (75%)	3 (4)	7-8 (8-11)
PCB #101	0% (0%)	33% (0%)	67% (100%)	3 (4)	7-8 (8-11)
PCB #118	0% (0%)	33% (0%)	67% (100%)	3 (4)	7-8 (8-11)
PCB #138	0% (0%)	33% (0%)	67% (100%)	3 (4)	7-8 (8-11)
PCB #153	0% (0%)	0% (0%)	100% (100%)	3 (4)	7-8 (8-11)
PCB #180	0% (0%)	0% (0%)	100% (100%)	3 (4)	7-8 (8-11)

### **Bilag 3. Fordeling af søer med forskellige kilder til belastning med miljøfremmede stoffer**

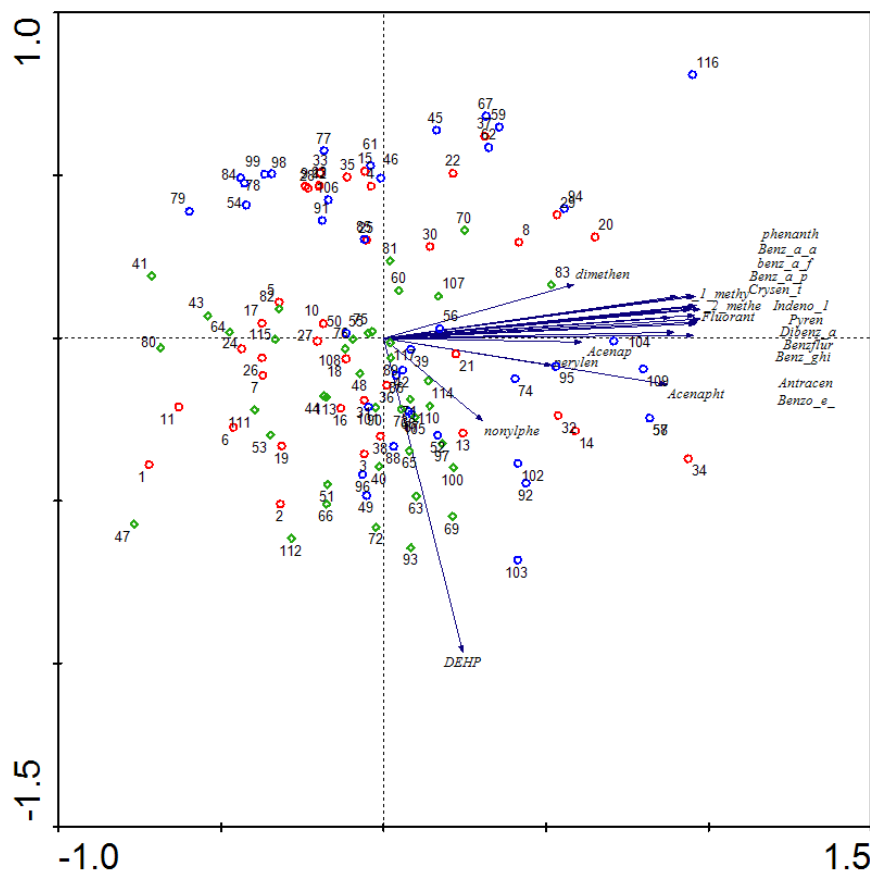
I NOVANA overvågningsprogrammet er den operationelle overvågning af miljøfremmede stoffer og tungmetaller i søer kategoriseret efter 2 primære potentielle kilder til belastning af miljøfremmede stoffer: Landbrug og spredt bebyggelse, primært i landområder og regnbetingede udledninger og overløb fra fælleskloak i byområder. Fælles stofgrupper undersøgt i disse programmer er tungmetaller, phenoler, PAH'er og blødgørere. 131 af de undersøgte søer kunne indgå i en multivariat analyse (PCA) af fordelingen af de fundne miljøfremmede stoffer (kun stoffer med 20 % fundhyppighed er medtaget) og søerne indbyrdes (figur 1). Metaller måtte helt udelades pga. forskellig normaliseringsmetode og den multivariate analyses restriktion om værdier for alle stoffer.

Førsteaksen i analysen (PCA1) forklarede 65 % af variationen i data for miljøfremmede stoffer, mens andenaksen (PCA2) forklarede 14 %. Førsteaksen repræsenterer dermed en helt dominerende miljømæssig gradient, som størstedelen af de 21 miljøfremmede stoffer er stærkt korreleret med. Kun DEHP og til en vis grad nonylphenol adskiller sig fra denne tendens. Disse to stoffer forklares tilsyneladende af en anden miljømæssig karakter end de øvrige stoffer.

Signaturerne på de 131 søer i analysen er opdelt i 3 kategorier: 1: kontrol søer, 2: søer med regnbetingede udledninger og/eller overløb fra fælleskloak som primære kilde til miljøfremmede stoffer og 3: søer hvis primære kilde til miljøfremmede stoffer vurderes til at være fra landbrug og/eller spredt bebyggelse. Der kan dog ikke ses nogen klar tendens til gruppering i forekomsten af miljøfremmede stoffer i disse kategorier: Dog ligger flere kontrol søer til venstre i plottet, der indikerer de laveste forekomster af miljøfremmede stoffer (DEHP undtaget), mens en del søer, hvis primære potentielle kilde til påvirkning med miljøfremmede stoffer vurderes at være regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder, ligger til højre i plottet, dvs. har høje koncentrationer. Heller ikke hvis akserne i PCA-plottet, der beskriver den miljømæssige gradient, søerne fordeler sig efter med hensyn til miljøfremmede stoffer, relateres til hhv. procentandel opdyrket areal i oplandet og procentandel befæstet areal i oplandet, kan der ses en klar relation. Det må også her bemærkes, at søer, der er kategoriseret som primært belastet af regnbetingede udledninger og/eller overløb fra fælleskloak, også kan have relativt høje procentandele opdyrket areal i oplandet. Samstemmende med dette viste en multivariat analyse (RDA) af søerne (inkluderende søer undersøgt ved såvel kontrol- som operationel overvågning) og de miljøfremmede stoffers fordeling med tvungen relation til procentandel opdyrket areal i oplandet og procentandel befæstet areal i oplandet, kun forklarede en lille del af variationen (hhv. 9 og 15 %).

Analyserne viser, at der er en klar sammenhæng mellem forekomsten af miljøfremmede stoffer, og at den er tæt korreleret indbyrdes, dvs. er en sø belastet med et af stofferne, vil den sandsynligvis også være belastet af andre stoffer også. Sammenhængen kunne dog ikke forklares ved kategorisering af søer i forhold til primær belastningskilde eller med procentuel opdyrket areal eller befæstet areal i oplandet.

Samme analyser blev foretaget med et reduceret antal søer (91), men med flere stofgrupper (tungmetaller, phenoler, PAH'er, blødgørere, i alt 30 stoffer) inkluderet. Samme tendenser kunne ses her, hvor kun DEHP relaterede sig til anden akse. Der var heller ikke i denne analyse en klar sammenhæng mellem kategoriseringen af søer eller procentandel opdyrket areal eller procentandel befæstet areal i oplandet.



**Figur 1.** Principal Component Analysis (PCA) på logtransformerede normaliserede koncentrationer af 21 miljøfremmede stoffer repræsenterende stofgrupperne phenoler, PAH'er og blødgørere i overfladesediment fra 131 søer. Søerne er repræsenteret ved farvede symboler og er kategoriseret i kontrolsøer (rød cirkel) og operationelle søer udvalgt således, at de repræsenterer hhv. primær påvirkning fra regnbetingede udløb og/eller overløb fra fælleskloak (blå cirkel) og landbrug/spredt bebyggelse (grøn firkant). De enkelte søers placering i figuren afspejler forskelle og ligheder i forhold til indholdet af de målte stoffer. De enkelte stoffers betydning i forhold til figurens to akser (PCA akse 1 og PCA akse 2) er udtrykt ved længden og retningen af de viste vektorer, hvor stoffer tættest relateret til førsteaksen (PCA akse 1) er mest betydende.

Sammenlignes medianværdier for udvalgte stoffer mellem de tre grupper af søer ses der ikke markante forskelle, men dog tendens til højere PAHkoncentration i søer med regnbetingede udløb som potentielle kilder i oplandet. For stoffer, hvor der er mere end 10 resultater, er der testet for signifikant forskel på sedimentkoncentrationer i søer med forskellige potentielle kilder i oplandet (tabel 1-6). Under antagelse af at der for de enkelte stoffer er uafhængighed mellem forekomster, viser der sig at være signifikant højere koncentrationer af en række PAH'er i søer med regnvandsbetingede udløb fra separat og fælleskloakerede områder som potentielle kilder i oplandet end i søer med landbrug og spredt bebyggelse som potentielle kilder (tabel 4 og figur 2). For øvrige stofgrupper ses ingen signifikante forskelle (tabel 1-3 og 5-6).



**Tabel 1.** Tungmetaller i sediment fra søer undersøgt ved operationel overvågning. Søer er opdelt i forhold til potentielle kilder i oplandet, dels regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder (RBU) og dels landbrug og spredt bebyggelse (Landbrug). NS: ikke signifikans

	Antal stationer	Middelværdi	Medianværdi	10%-fraktil	90%-fraktil	Signifikans (t-test)
<b>Arsen (As) mg/kg tørstof</b>						
RBU	7	48	7.1	1.4	306	NS
Landbrug	11	15	3.4	2.3	22	
<b>Bly (Pb) mg/kg tørstof</b>						
RBU	44	59	20	6	137	NS
Landbrug	10	39	27	13	91	
<b>Cadmium (Cd) mg/kg tørstof</b>						
RBU	44	1.6	0.59	0.14	2.1	NS
Landbrug	10	2.1	0.67	0.46	7.7	
<b>Kobber (Cu) mg/kg tørstof</b>						
RBU	44	123	16	8	88	NS
Landbrug	10	18	15	11	33	
<b>Kviksølv (Hg) mg/kg tørstof</b>						
RBU	44	0.29	0.10	0.02	0.52	NS
Landbrug	10	0.11	0.06	0.02	0.32	
<b>Nikkel (Ni) mg/kg tørstof</b>						
RBU	44	19	11	4	39	NS
Landbrug	10	46	11	8	186	
<b>Zink (Zn) mg/kg tørstof</b>						
RBU	44	387	113	26	542	NS
Landbrug	10	193	76	43	679	

**Tabel 2.** Aromatiske kulbrinter i sediment fra søer undersøgt ved operationel overvågning. Søer er opdelt i forhold til potentielle kilder i oplandet, dels regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder (RBU) og dels landbrug og spredt bebyggelse (Landbrug). NS: ikke signifikans

	Antal stationer	Middelværdi	Medianværdi	10%-fraktil	90%-fraktil	Signifikans (t-test)
<b>Dimethylnaphthalener µg/kg TS</b>						
RBU	5	1029	904	24	2080	NS
Landbrug	11	1722	1988	61	3421	
<b>Naphtalen µg/kg TS</b>						
RBU	5	84	60	35	203	NS
Landbrug	11	64	52	22	137	
<b>2-Methylnaphtalen µg/kg TS</b>						
RBU	5	30	12	11	90	NS
Landbrug	11	12	11	1.4	30	
<b>Trimethylnaphthalener µg/kg TS</b>						
RBU	5	229	184	34	588	NS
Landbrug	11	47	39	3.0	64	
<b>1-methyl-naphtalen µg/kg TS</b>						
RBU	5	21	10	7.4	64	NS
Landbrug	11	10	11	1.9	14	

**Tabel 3.** Fenoler i sediment fra søer undersøgt ved operationel overvågning. Søer er opdelt i forhold til potentielle kilder i oplandet, dels regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder (RBU) og dels landbrug og spredt bebyggelse (Landbrug). NS: ikke signifikans. lb: ikke beregnet. DG: Detektionsgrænse

	Antal stationer	Middelværdi	Medianværdi	10%-fraktil	90%-fraktil	Signifikans (t-test)
<b>Nonylphenoler µg/kg TS</b>						
RBU	47	138	<DG	<DG	244.71	NS
Landbrug	40	178	<DG	<DG	511.88	
<b>Octylphenol µg/kg TS</b>						
RBU	4	1350	670	76	3990	NS
Landbrug	11	155	43.	25	481	
<b>4-tert-octylphenol µg/kg TS</b>						
RBU	1	<DG	<DG	<DG	<DG	lb
Landbrug	7	1.78	2.19	<DG	4.84	

**Tabel 4.** PAH i sediment fra søer undersøgt ved operationel overvågning. Søer er opdelt i forhold til potentielle kilder i oplandet, dels regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder (RBU) og dels landbrug og spredt bebyggelse (Landbrug). NS: ikke signifikans, \*\*\*<0,001, \*\* <0,01. DG: Detektionsgrænse

	Antal stationer	Middelværdi	Medianværdi	10%-fraktil	90%-fraktil	Signifikans (t-test)
<b>Perylen µg/kg TS</b>						
RBU	47	112	78	16	248	NS
Landbrug	40	127	74	19	307	
<b>Phenanthren µg/kg TS</b>						
RBU	47	209	87	40	424	***
Landbrug	40	49	46	17	75	
<b>Acenaphthylen µg/kg TS</b>						
RBU	47	107	32	1.8	268	**
Landbrug	40	25	25	3.7	45	
<b>Dibenz(ah)anthracen µg/kg TS</b>						
RBU	46	68	21	5.7	161	**
Landbrug	40	20	17	<DG	39	
<b>Benz(ghi)perylene µg/kg TS</b>						
RBU	47	268	84	22	612	**
Landbrug	40	73	58	20	119	
<b>Benz(a)anthracen µg/kg TS</b>						
RBU	47	271	75	20	733	**
Landbrug	40	49	45	12	90	
<b>Fluoranthren µg/kg TS</b>						
RBU	47	532	163	46	1103	**
Landbrug	40	128	126	39	206	
<b>Indeno(1,2,3-cd)pyren µg/kg TS</b>						
RBU	47	237	72	21	596	**
Landbrug	40	67	53	15	109	
<b>Acenaphthen µg/kg TS</b>						
RBU	47	19	10	3.9	52	**
Landbrug	40	9.3	6.3	<DG	19	
<b>Dibenzothiophen µg/kg TS</b>						
RBU	46	18	7.8	1.3	46	**
Landbrug	40	4.9	4.8	<DG	9.4	
<b>Benzo(e)pyren µg/kg TS</b>						
RBU	47	252	84	22	474	**
Landbrug	40	72	58	19	134	

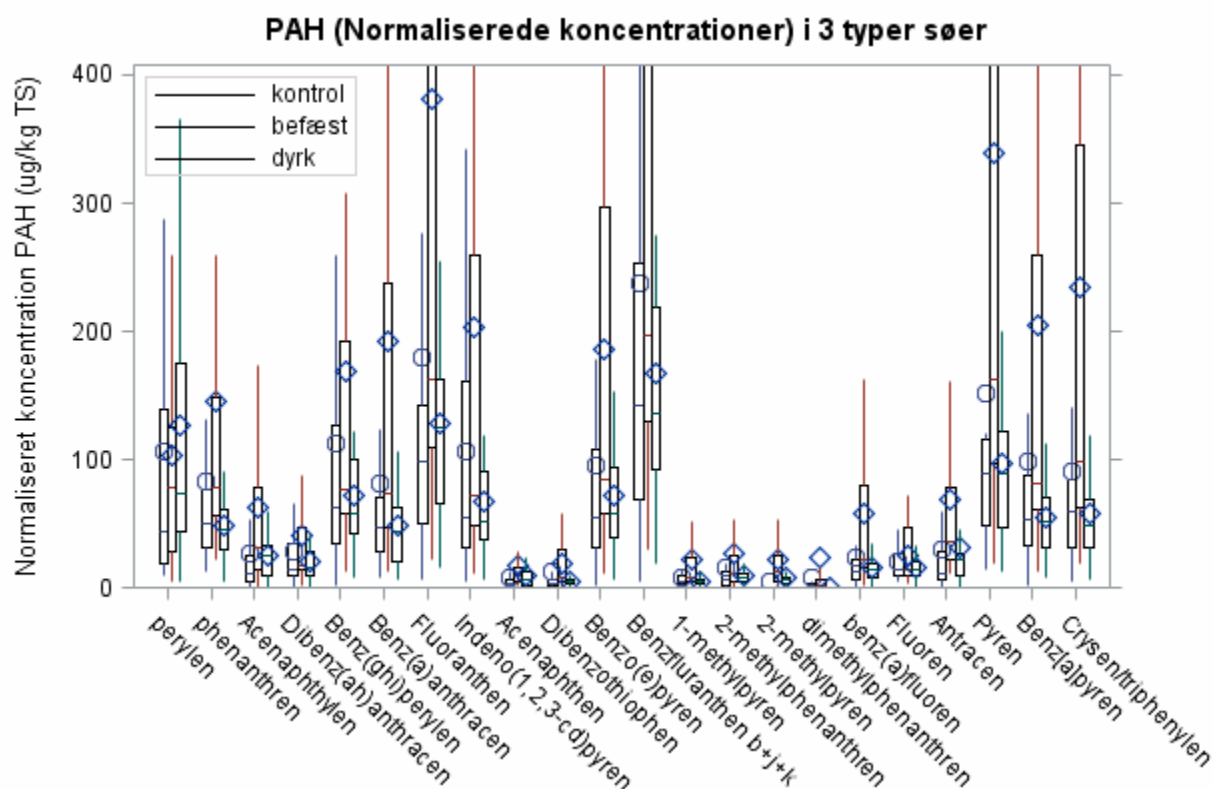
<b>Benzfluranthen b+j+k µg/kg TS</b>						
RBU	47	590	198	52	1147	**
Landbrug	40	167	137	50	264	
<b>1-methylpyren µg/kg TS</b>						
RBU	47	29	8.7	2.8	67	**
Landbrug	40	5.6	4.7	1.5	10	
<b>2-methylphenanthren µg/kg TS</b>						
RBU	47	38	11	2.3	84	**
Landbrug	40	9.2	8.9	1.3	17	
<b>2-methylpyren µg/kg TS</b>						
RBU	47	44.38	17.33	<DG	114.00	**
Landbrug	40	<DG	<DG	<DG	19.15	
<b>Dimethylphenanthren µg/kg TS</b>						
RBU	47	7.9	1.4	0.5	20	**
Landbrug	40	<DG	<DG	<DG	3.0	
<b>Benz(a)fluoren µg/kg TS</b>						
RBU	47	84	23	6.9	163	*
Landbrug	40	16	15	4.3	31	
<b>Fluoren µg/kg TS</b>						
RBU	46	42	17	6.0	104	**
Landbrug	40	16	15	5.8	28	
<b>Antracen µg/kg TS</b>						
RBU	47	113	40	13	260	**
Landbrug	40	31	22	5.4	44	
<b>Pyren µg/kg TS</b>						
RBU	47	453	163	39	921	**
Landbrug	40	97	90	28	153	
<b>Benz[a]pyren µg/kg TS</b>						
RBU	47	277	82	24	560	**
Landbrug	40	56	51	13	97	
<b>Crysen/triphenylen µg/kg TS</b>						
RBU	47	312	99	25	693	**
Landbrug	40	57	48	16	105	

**Tabel 5.** Blødgørere i sediment fra søer undersøgt ved operationel overvågning. Søer er opdelt i forhold til potentielle kilder i oplandet, dels regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder (RBU) og dels landbrug og spredt bebyggelse (Landbrug). NS: ikke signifikans. DG: Detektionsgrænse

	Antal stationer	Middelværdi	Medianværdi	10%-fraktil	90%-fraktil	Signifikans (t-test)
Di(2-ethylhexyl)adipat µg/kg TS						
RBU	5	727	716	76	1658	NS
Landbrug	11	161	68	36	340	
DEHP µg/kg TS						
RBU	47	779	173	<DG	1343	NS
Landbrug	40	399	184	32	1220	
Diisononylphthalat µg/kg TS						
RBU	5	2635	1658	245	7610	NS
Landbrug	11	616	<DG	<DG	722	

**Tabel 6.** Organotinforbindelser i sediment fra søer undersøgt ved operationel overvågning. Søer er opdelt i forhold til potentielle kilder i oplandet, dels regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder (RBU) og dels landbrug og spredt bebyggelse (Landbrug). NS: ikke signifikans. DG: Detektionsgrænse

	Antal stationer	Middelværdi	Medianværdi	10%-fraktil	90%-fraktil	Signifikans (t-test)
<b>Dibutyltin µg/kg TS</b>						
RBU	7	21	12	2.5	48	NS
Landbrug	41	8.6	2.3	<DG	22	
<b>Monobutyltin µg/kg TS</b>						
RBU	7	9.1	5.4	2.7	28	NS
Landbrug	41	5.8	3.1	1.6	9.2	
<b>Tributyltin (TBT) µg/kg TS</b>						
RBU	7	12	6.3	2.5	32	NS
Landbrug	41	2.2	1.1	<DG	5.8	



**Figur 2.** Boxplot (bokse repræsenterer 25 og 75 % fraktilen, tværlinjen og symbolet repræsenterer hhv. medianen og gennemsnittet) af normaliserede koncentrationer af PAH'er i 3 typer af søer kategoriseret i kontrolsøe (kontrol, n=47), operationelle søer med primær påvirkning fra regnbetingede udløb og/eller overløb fra fælleskloak (befæst, n=47) og operationelle søer med primær påvirkning fra landbrug/spredt bebyggelse (dyrk, n=40).

## Bilag 4. Tidslig udvikling i stofkoncentrationer i vandprøver fra vandløb

Den tidsmæssige udvikling er undersøgt for de stoffer, der på en specifik station er målt i mindst år (den seneste måling foretaget efter 2003). Det drejer sig om i alt 56 stoffer, som er analyseret på en til flere af i alt 10 stationer. For 42 af stofferne er der ikke målt nogen signifikant ændring.

For chloroform og MCPA er der målt en stigning med et signifikansniveau på <5% på én station for hver af stofferne, mens koncentrationen af cadmium, glyphosat, MCPA og AMPA er steget på hver én station og kviksølv på to stationer med et signifikansniveau på <10%.

Alkylbenzensulfonat, 2,6-Dichlorbenzamid, terbutylazin er reduceret i koncentration på hver to stationer og zink og isoproturon på hver én station med et signifikansniveau på <5%. Koncentrationen af diuron er steget på to stationer mens terbutylazin, desethyl, cadmium, 4-nitrophenol og isoproturon er faldet i koncentration på hver én station med et signifikansniveau på <10%. Beregningerne er foretaget på årsmedianværdier.

De anvendte statistiske metoder er Mann-Kendall trend test og Theil-Sen slope estimator og er beskrevet i Carstensen og Larsen (2006). Kort om statistisk metode: Trendanalysen er en ikke-parametrisk statistisk metode, dvs. metoden antager ikke noget om den statistiske fordeling af data i tidsserierne. Metoden beregner en testsandsynlighed for trenden, et estimat for den årlige ændring i tidsserien (Theil-Sen estimatet), samt et tilhørende 95 % konfidensinterval (mål for usikkerhed) for estimatet for den årlige ændring (trend) og endelig et estimat for værdien af tidsserien i det første år. Det er år-til-år variationen, som er byggestenen i den statistiske metode, og denne bidrager således til muligheden for at beregne et 95 % konfidensinterval. De nævnte statistiske teststørrelser og estimater bliver alt andet lige mere sikkert bestemt desto flere år tidsserien indeholder (dvs. der dannes et "smalere" 95 % konfidensinterval).

**Tabel 1.** Vandløbsstationer med signifikant udvikling i vandprøver - signifikansniveauer ved test af tidlig udvikling.

<b>Antal stationer</b>	<b>I alt</b>	<b>Ingen ændring</b>	<b>Fald i stofkonc. (p&lt;0,05)</b>	<b>Fald i stofkonc. (p&lt;0,1)</b>	<b>Stigning i stofkonc. (p&lt;0,05)</b>	<b>Stigning i stofkonc. (p&lt;0,1)</b>
<b>Metaller</b>						
Bly	5	4		1		
Cadmium	8	6		1		1
Kobber	4	4				
Kviksølv	8	6			1	1
Nikkel	2	1		1		
Zink	5	3	1	1		
<b>Pesticider</b>						
DEIA	5	5				
Desethyl-terbutylazin	5	4		1		
Simazin, hydroxy	4	4				
Dichlobenil	2	2				
Diuron	6	4		2		
2,6-dichlorbenzamid (BAM)	6	4	2			
4-nitrophenol	6	4		1		1
Desisopropylatrazin	5	5				
Hydroxyatrazin	6	6				
Glyphosat	6	6				
Pendimethalin	4	4				
Terbutylazin	5	3	2			
MCPA	5	3			1	1
Mechlorprop	5	5				
DNOC	5	5				
Atrazin	5	5				
Simazin	5	5				
Trichloreddikesyre	4	4				
AMPA	6	4		1		1
Bentazon	4	4				
Isoproturon	5	3	1	1		
<b>Aromatiske kulbrinter</b>						
Naphtalen	4	4				
<b>Fenoler</b>						
Nonylphenoler	5	5				
Nonylphenol-monoethoxylater(NP1EO)	2	2				
Nonylphenol-diethoxylater(NP2EO)	2	2				
<b>Halogenerede alifatiske kulbrinter</b>						
Chloroform	4	3	1			
Trichlorethylen	4	4				
Klorfenoler						
Pentachlorphenol	3	3				
<b>PAH</b>						
Perylen	3	3				
Phenanthren	3	3				
Acenaphthylen	2	2				
Dibenz(ah)anthracen	3	3				
Benz(ghi)perylene	3	3				
Benz(a)anthracen	3	3				

Fluoranthen	3	3	
Indeno(1,2,3-cd)pyren	3	3	
Acenaphthen	3	3	
Dibenzothiophen	3	3	
Benzo(e)pyren	3	3	
Benzfluranthen b+j+k	3	3	
2-methylphenanthren	3	3	
dimethylphenanthren	3	3	
Fluoren	3	3	
Antracen	3	3	
Pyren	3	3	
Benz[a]pyren	3	3	
Crysen/triphenylen	2	2	
<b>Blødgørere</b>			
DEHP	4	4	
<b>Ethere</b>			
MTBE	3	3	
<b>Detergenter</b>			
Alkylbenzensulfonat	8	6	2
Anioniske detergenter	1	1	

## Bilag 5. Spildevand – tidslig udvikling

I tabellerne er vist data for spildevand fra renselanlæg i to tidsperioder, 2004-2006 og 2011-2013.

Ved P-værdier mindre end 0,05 er der signifikant forskel mellem de to perioder. I kolonnen "trend" er anført om der er tale om en signifikant reduktion eller signifikant forøgelse. \* angiver signifikant forskel.

Den anvendte statistiske metode er en two-tailed Fisher's exact test (2x2 contingency Test) og er beregnet vha. Graph.Pad<sup>2</sup>.

### Metaller

	År	Middel	Median	90 % fraktil	10 % fraktil	Maks.	Min.	Antal data	Fundhyppighed	LD	Trend	P-værdi
Nikkel	2004-2006	11,5	4,9	12	2,8	380	DG	101	99,0 %	0,3-1	Reduktion	0,0001*
	2011-2013	4,7	3,2	10	1,2	29	DG	161	90,6 %	1		
Kviksølv	2004-2006	0,28	0,05	0,33	0,01	9	DG	104	25,7 %	0,02-0,1 (0,3)	Reduktion	0,0001*
	2011-2013	0,05	0,003	0,04	0,001	1,4	DG	140	47,9 %	0,002-0,005		
Bly	2004-2006	1,86	0,50	6,0	0,30	19	DG	101	36,5 %	0,6-1	Reduktion	0,0081*
	2011-2013	0,89	0,25	1,86	0,25	14	DG	155	36,5 %	0,5		
Kobber	2004-2006	11,6	2,1	46	0,5	120	DG	101	86,1 %	1	Reduktion	0,163
	2011-2013	6,7	3,10	19,1	0,5	60	DG	160	65 %	1		
Zink	2004-2006	71,9	47,0	140	21,2	330	DG	101	99,0 %	4-5	Reduktion	0,0001*
	2011-2013	38,0	25,0	80	10,0	300	DG	149	97,3 %	5		
Cadmium	2004-2006	0,097	0,03	0,23	0,025	2,7	DG	101	38,6 %	0,05-0,1	Reduktion	0,038*
	2011-2013	0,04	0,03	0,08	0,03	0,32	DG	160	20,0 %	0,05		

<sup>2</sup> <http://graphpad.com/quickcalcs/contingency1.cfm>



## Phenoler

	År	Middel	Median	90 % fraktil	10 % fraktil	Maks.	Min.	Antal data	Fundhyppighed	LD	Trend	P-værdi
Nonylphenoler	2005-2007	0,20	0,12	0,43	0,05	1,1	DG	42	54,8 5	0,05-0,1	Ingen påviselig	0,70
	2011-2013	0,28	0,08	0,60	0,025	3,7	DG	107	61,7 %	0,05		

## Polyaromatiske kulbrinter

	År	Middel	Median	90 % fraktil	10 % fraktil	Maks.	Min.	Antal data	Fundhyppighed	LD	Trend	P-værdi
Antracen	2004-2006					0,05	DG	104	17,3 %	0,01		
	2011-2013					0,17	DG	109	1,8 %	0,01		
Fluoranthren	2004-2006	0,01	0,01	0,03	0,005	0,13	DG	104	21,2 %	0,01		
	2011-2013					0,06	DG	109	8,30 %	0,01		
Benz(a) pyren	2004-2006					0,04	DG	104	12,5 %	0,01		
	2011-2013					0,019	DG	109	1,8 %	0,01		
Benz(bk)fluoranthren	2004-2006					0,15	DG	104	17,3 %	0,01		
	2011-2013					0,054	DG	109	7,4 %	0,01		
Benz(ghi)perylene	2004-2006					0,06	DG	104	11,6 %	0,01		
	2011-2013					0,014	DG	109	1,8 %	0,01		
Ideno(1,2,3-cd)pyren	2004-2006					0,15	DG	104	13,5 %	0,01		
	2011-2013					0,015	DG	109	0,9 %	0,01		
Dimethylphenanthren	2004-2006					0,036	DG	104	4,8 %	0,01		
	2001-2013					0,017	DG	109	0,9 %	0,01		
2-methylphenanthren	2004-2006					0,08	DG	104	15,4 %	0,01		
	2001-2013					0,019	DG	109	1,0 %	0,01		

## Halogenerede alifatiske kulbrinter

	År	Middel	Median	90 % fraktil	10 % fraktil	Maks.	Min.	Antal data	Fundhyppighed	LD	Trend	P-værdi
Chloroform	2004-2006	0,06	0,05	0,090	0,016	0,4	DG	117	35,0 %	0,02-0,1	Forøgelse	0,012*
	2011-2012	0,13	0,05	0,27	0,01	1,2	DG	53	84,9 %	0,02		
Dichlormethan	2004-2006					2	DG	79	3,8 %	0,1-2		
	2011-2012					0,26	DG	53	3,8 %	0,02-0,1		

## Blødgørere

	År	Middel	Median	90 % fraktil	10 % fraktil	Maks.	Min.	Antal data	Fundhyppighed	LD	Trend	P-værdi
DEHP	2005-2007	3,04	0,64	8,84	0,12	27	DG	42	80,0 %	0,1-0,5	Ingen påviselig	0,712
	2011-2013	3,63	0,60	9,5	0,05	61	DG	109	78,9 %	0,1		
Diisononyl-phthalat	2005-2007	0,36	0,15	0,84	0,05	2,9	DG	38	34,2 %	0,1-0,3	Ingen påviselig	0,82
	2011-2013	0,96	0,15	3,36	0,05	22	DG	109	33,9 %	0,1-0,3		
Dii(2-ethylhexyl)-adiapat	2005-2007					0,75	DG	42	4,8 %	0,1		
	201-2013					0,29	DG	109	3,7 %	0,1		

## Anioniske detergenter

	År	Middel	Median	90 % fraktil	10 % fraktil	Maks.	Min.	Antal data	Fundhyppighed	LD	Trend	P-værdi
LAS	2004-2006	35,2	10,0	77,8	2,5	350	DG	32	62,5 %	5-20	Ingen påviselig	0,54
	2011-2013	218	12,5	951	2,5	2200	DG	108	64,8 %	5		

## Bromerede Flammehæmmere

	År	Middel	Median	90 % fraktil	10 % fraktil	Maks.	Min.	Antal data	Fundhyppighed	LD	Trend	P-værdi
BDE209	2004-2006					LD	DG	68	0 %	0,03-0,2		
	2011-2013					1,9	DG	53	3,8 %	0,01		
BDE99	2004-2006					LD	DG	53	0 %	0,005		
	2011-2013					0,037	DG	68	5,9 %	0,05		

## Bilag 6. Pesticider i grundvand

Tabel 1. Pesticider i grundvandsovervågningen i perioden 2004-2012.

GR 2004-2012	Boringer				Andel (%)		Koncentration i µg/l		Fraktil	
	Antal	≥ 0,01	≥ 0,1	≥ 0,01	≥ 0,1	maks	middel	median	10 %	90 %
2,6-Dichlorbenzamid	1310	236	87	18,0	6,64	7,7	0,243	0,065	0,016	0,608
DEIA	1295	193	44	14,9	3,40	0,76	0,091	0,044	0,013	0,240
Atrazin, desisopropy	1309	139	18	10,6	1,38	0,42	0,050	0,030	0,012	0,110
Didealk.-hydr.atraz.	842	65	7	7,7	0,83	0,92	0,058	0,027	0,011	0,106
Atrazin, desethyl-	1310	94	14	7,2	1,07	1,2	0,077	0,031	0,011	0,149
Bentazon	1310	85	19	6,5	1,45	0,91	0,094	0,030	0,012	0,273
4-Nitrophenol	1293	81	5	6,3	0,39	0,49	0,041	0,025	0,011	0,052
Glyphosat	1295	76	20	5,9	1,54	4,7	0,190	0,029	0,011	0,402
Metribuz-desam-diket	1291	66	25	5,1	1,94	2,8	0,163	0,070	0,020	0,250
Trichloreddikesyre	1293	59	15	4,6	1,16	17	0,695	0,028	0,012	0,584
Delsopr.-hydr.atraz.	842	38	2	4,5	0,24	0,32	0,035	0,020	0,013	0,060
Metribuzin-desamino	112	5	2	4,5	1,79	8,8	1,830	0,065	0,038	5,360
Metribuzin-diketo	1293	48	13	3,7	1,01	3,6	0,160	0,046	0,012	0,285
Atrazin	1310	46	5	3,5	0,38	0,46	0,055	0,030	0,012	0,100
AMPA	1295	45	11	3,5	0,85	9,1	0,394	0,030	0,010	0,427
Mechlorprop	1310	37	10	2,8	0,76	7,6	0,362	0,051	0,012	0,472
Dalapon	76	2	0	2,6		0,024	0,021	0,021	0,018	0,023
Dichlorprop	1309	34	8	2,6	0,61	4,9	0,433	0,035	0,011	0,660
4CPP,2-(4-Chlorpheno	1295	32	10	2,5	0,77	15	0,600	0,033	0,011	0,578
2,6-dichlorebnzosyre	1294	28	5	2,2	0,39	0,3	0,061	0,030	0,012	0,166
Deeth.-hydr.-atrazin	842	18	1	2,1	0,12	0,29	0,043	0,020	0,010	0,076
Simazin	1292	27	3	2,1	0,23	0,27	0,046	0,025	0,011	0,066
Hexazinon	1310	21	4	1,6	0,31	0,44	0,075	0,034	0,016	0,230
2,6-DCPP	1293	16	8	1,2	0,62	1,1	0,279	0,076	0,013	0,805
Dichlobenil	1304	13	2	1,0	0,15	0,36	0,076	0,029	0,012	0,268
Metribuzin	1295	12	5	0,9	0,39	3,7	0,387	0,069	0,012	0,189
PPU (IN70941)	763	6	0	0,8		0,084	0,036	0,023	0,021	0,064
Atrazin, hydroxy-	928	7	0	0,8		0,05	0,019	0,015	0,010	0,032
desethylterbutylazi	903	6	0	0,7		0,05	0,021	0,019	0,010	0,035
MCPA	933	5	1	0,5	0,11	0,46	0,106	0,010	0,010	0,292
Diuron	919	4	0	0,4		0,057	0,022	0,011	0,010	0,043
Hydroxyterbutylazin	1157	5	0	0,4		0,05	0,023	0,017	0,011	0,040
hydroxysimazin	935	4	1	0,4	0,11	0,17	0,063	0,036	0,015	0,041
Dinoseb	928	3	1	0,3	0,11	0,6	0,209	0,018	0,012	0,484
2,4_D	945	3	1	0,3	0,11	0,34	0,120	0,010	0,010	0,274
Metamitron	928	2	0	0,2		0,054	0,032	0,032	0,014	0,050
Pendimethalin	928	2	0	0,2		0,016	0,013	0,013	0,011	0,015
Terbutylazin	940	2	0	0,2		0,01	0,010	0,010	0,010	0,010
Picolinafen	763	1	0	0,1		0,016	0,016	0,016	0,016	0,016
Cl153815	763	1	0	0,1		0,012	0,012	0,012	0,012	0,012
2-hydroxy-desethyl-terbutylazine	763	1	0	0,1		0,021	0,021	0,021	0,021	0,021
DNOC	928	1	0	0,1		0,01	0,010	0,010	0,010	0,010
Isoproturon	933	1	0	0,1		0,01	0,010	0,010	0,010	0,010
hydroxycarbofuran	2	0	0	0,0		0				
2-(2,6-dich.ph)props	1	0	0	0,0		0				
2,4,5-T	1	0	0	0,0		0				

Bromoxynil	3	0	0	0,0	0
Chloridazon	4	0	0	0,0	0
Chlorsulfuron	2	0	0	0,0	0
Clopyralid	1	0	0	0,0	0
Cyanazin	50	0	0	0,0	0
Dicamba	2	0	0	0,0	0
Dimethoat	50	0	0	0,0	0
Ethofumesat	3	0	0	0,0	0
Ethylenthiohurea	2	0	0	0,0	0
Fenpropimorph	2	0	0	0,0	0
Flamprop-M-isopropyl	1	0	0	0,0	0
Ioxynil	3	0	0	0,0	0
Lenacil	53	0	0	0,0	0
Linuron	20	0	0	0,0	0
Maleinhydrazid	2	0	0	0,0	0
Metazachlor	1	0	0	0,0	0
Methabenzthiazuron	2	0	0	0,0	0
Metsulfuron methyl	2	0	0	0,0	0
Pirimicarb	3	0	0	0,0	0
Prochloraz	1	0	0	0,0	0
Propiconazol	3	0	0	0,0	0
Propyzamid	2	0	0	0,0	0
Triadimenol	1	0	0	0,0	0
Trifluralin	1	0	0	0,0	0
Carbofuran	3	0	0	0,0	0
Alachlor	1	0	0	0,0	0
2,4,5-Trichlorphenol	87	0	0	0,0	0
Omethoat	1	0	0	0,0	0
CyPM	763	0	0	0,0	0
PPU-desamino (IN70942)	763	0	0	0,0	0

**Tabel 2.** Pesticider undersøgt ved vandværkerne boringskontrol i perioden 2004-2012

BK 2004-2012	Boringer			Andel (%)		Koncentration i µg/l		
	Antal	≥ 0,01	≥ 0,1	≥ 0,01	≥ 0,1	maks	midde	median
2,6-Dichlorbenzamid	6071	1009	169	16,6	2,8	3,7	0,069	0,033
Bentazon	6051	144	16	2,4	0,3	2,5	0,078	0,022
DEIA	1645	36	1	2,2	0,1	0,17	0,034	0,027
Mechlorprop	6056	90	11	1,5	0,2	0,63	0,070	0,026
4CPP,2-(4-Chlorpheno	2202	26	8	1,2	0,4	0,43	0,081	0,038
Dichlorprop	6056	70	8	1,2	0,1	0,47	0,052	0,025
Atrazin, desisopropy	6056	62	1	1,0	0,02	0,11	0,023	0,018
2,6-dichlorebnzsyre	1569	16	0	1,0		0,082	0,028	0,022
Atrazin, desethyl-	6056	60	2	1,0	0,03	0,14	0,028	0,017
Hexazinon	6050	59	4	1,0	0,1	0,47	0,048	0,026
Metribuzin-desamino-	1471	13	1	0,9	0,1	0,18	0,038	0,023
Atrazin	6056	51	1	0,8	0,02	0,13	0,027	0,019
4-Nitrophenol	1668	12	0	0,7		0,04	0,017	0,014
Didealkyl-hydroxy-atrazin	1633	10	0	0,6	0,0	0,085	0,028	0,019
Glyphosat	1856	10	0	0,5		0,099	0,038	0,025
2,6-DCPP	2083	11	0	0,5		0,072	0,032	0,027
MCPA	6056	25	4	0,4	0,1	2,4	0,151	0,034
Atrazin, hydroxy-	6055	21	2	0,3	0,03	0,15	0,040	0,032
Dicamba	380	1	0	0,3		0,085	0,085	0,085
Diuron	2915	7	0	0,2		0,06	0,022	0,013
hydroxysimazin	1680	4	2	0,2	0,1	0,39	0,154	0,092
AMPA	1849	4	1	0,2	0,1	0,79	0,210	0,019
Ethylentiurea	1475	3	1	0,2	0,1	0,17	0,087	0,080
Dichlobenil	5636	11	1	0,2	0,02	0,28	0,051	0,028
Desisopropyl-hydroxy-atrazin	1638	3	0	0,2	0,0	0,091	0,037	0,011
Simazin	6050	11	0	0,2		0,099	0,033	0,020
DNOC	5870	9	2	0,2	0,03	30	3,355	0,011
Deethyl-hydroxy-atrazin	1466	2	0	0,1		0,019	0,015	0,015
Hydroxyterbuthylazin	839	1	0	0,1		0,018	0,018	0,018
Dinoseb	5870	5	0	0,1		0,04	0,028	0,040
Cyanazin	5868	4	0	0,1		0,03	0,015	0,011
Metamitron	5870	4	1	0,1	0,02	0,17	0,060	0,031
Linuron	1813	1	1	0,1	0,1	10	10,000	10,000
Terbuthylazin	5590	3	0	0,1		0,01	0,010	0,010
desethylterbuthylazi	1914	1	0	0,1		0,02	0,020	0,020
Pendimethalin	5870	3	0	0,1		0,035	0,022	0,020
Isoproturon	5870	3	0	0,1		0,021	0,017	0,020
2,4_D	6056	3	1	0,0	0,02	0,3	0,107	0,012
Dimethoat	5868	1	0	0,0		0,01	0,010	0,010
Azoxystrobin	97	2	0	2,1		0,014	0,014	0,014
Malathion	40	3	2	7,5	5,0	0,42	0,242	0,210
DICHLORVOS	39	1	0	2,6		0,011	0,011	0,011
Bromophos-methyl	12	2	1	16,7	8,3	0,37	0,200	0,200
Urea, CH4N2O	12	1	1	8,3	8,3	0,23	0,230	0,230
Metribuzin	1627							
Metribuzin-diketo	1470							
Metribuzin-desamino	1368							
Propyzamid	425							
Chloridazon	424							
Methabenzthiazuron	416							
Trifluralin	383							
2,4,5-T	352							

---

2-(2,6-dich.ph)props	162
Propiconazol	143
fluazifop-p-butyl	137
Ethofumesat	125
Pirimicarb	123
Trichloredidikesyre	121
loxynil	119
Carbofuran	119
Bromoxynil	118
Fenpropimorph	113
Lenacil	93
hydroxycarbofuran	85
Metazachlor	76
Triadimenol	72
Prochloraz	67
Chlorsulfuron	46
Metsulfuron methyl	46
Thifensulfuron methy	43
Flamprop-M-isopropyl	41
Parathion	40
METOXURON	39
Clopyralid	39
Esfenvalerat	39
Propachlor	39
Alachlor	33
Omethoat	28
Phenmedipham	27
2,4,5-trichlorphenol	26
Chlormequat-chlorid	25
Fluroxypyr	17
Rimsulfuron	17
Bifenox	16
TFMP	16
Metamitron-desamino	16
Tebuconazol	16
CyPM	16
Picolinafen	16
CI153815	16
2-hydroxy-desethyl-terbutylazine	16
PPU (IN70941)	16
PPU-desamino (IN70942)	16
Prosulfocarb	13
Amidosulfuron	13
Clomazon	13
2CPP, 2-(2-Chlorphen	8
2CPA, 2-Chlorphenoxy	8
2C6MPP, 2-(2-chlor-6	8
Dalapon	7
Diazinon	7
Propazin	7
3-Chlorphenol	5
Fluazifop-butyl	5
Tribenuron methyl	4
thiram	3
Endosulfan	3

---

---

Endosulfan, alpha	2
Endosulfan, beta	2
2-M-4,6-DCPP	2
Dieldrin	1
Endrin	1
Lindan	1
Aldrin	1
Chlorothalonil	1
Cypermethrin	1
Parathion-methyl	1
Permethrin	1
Tolylfluanid	1
Vinclozolin	1

---

**Tabel 3.** Pesticider undersøgt ved vandværkerne boringskontrol i perioden 2007-2012.

BK 2007-2012	Boringer			Andel (%)		Koncentration i µg/l		
	Antal	≥ 0,01	≥ 0,1	≥ 0,01	≥ 0,1	maks	middel	median
2,6-Dichlorbenzamid	5980	904	147	15,1	2,46	904	0,068	0,033
DEIA, Deethyldeisopropylatrazin	1630	36	1	2,2	0,06	36	0,034	0,027
Bentazon	5952	128	15	2,2	0,25	128	0,084	0,024
Mechlorprop	5956	77	9	1,3	0,15	77	0,067	0,024
2,6-dichlorebenzosyre	1537	16		1,0		16	0,028	0,022
Dichlorprop	5955	60	8	1,0	0,13	60	0,054	0,025
4CPP, 2-(4-Chlorphenoxypronionsyre)	2108	21	7	1,0	0,33	21	0,076	0,044
Metribuzin-desamino-diketo	1445	12	1	0,8	0,07	12	0,038	0,022
Deethyl-atrazin	5953	49	2	0,8	0,03	49	0,027	0,018
Hexazinon	5946	48	4	0,8	0,07	48	0,044	0,021
Deisopropyl-atrazin	5953	46		0,8		46	0,020	0,016
Atrazin	5953	46		0,8		46	0,024	0,018
Didealkyl-hydroxy-atrazin	1633	10		0,6		0,085	0,028	0,019
4-Nitrophenol	1646	9		0,5		9	0,016	0,012
2,6-DCPP	2035	9		0,4		9	0,030	0,025
MCPA	5955	22	4	0,4	0,07	22	0,168	0,035
Hydroxy-atrazin	5951	19	2	0,3	0,03	19	0,040	0,030
Glyphosat	1831	5		0,3		5	0,056	0,050
Hydroxy-simazin	1656	4	1	0,2	0,06	4	0,093	0,055
Ethylentiurea	1475	3	1	0,2	0,07	3	0,087	0,080
Desisopropyl-hydroxy-atrazin	1638	3		0,2		0,091	0,037	0,011
Dichlobenil	5544	8	1	0,1	0,02	8	0,065	0,038
Deethyl-hydroxy-atrazin	1466	2		0,1		2	0,015	0,015
Hydroxy-terbuthylazin	805	1		0,1		1	0,018	0,018
Diuron	2459	3		0,1		3	0,027	0,011
Simazin	5946	7		0,1		7	0,035	0,038
AMPA	1824	2	1	0,1	0,05	2	0,402	0,402
DNOC	5690	5	2	0,1	0,04	30	6,028	0,011
Dinoseb	5690	4		0,1		4	0,033	0,040
Deethyl-terbuthylazin	1891	1		0,1		1	0,020	0,020
Terbuthylazin	5388	1		0,0		1	0,010	0,010
Metamitron	5690	1		0,0		1	0,020	0,020
Isoproturon	5690	1		0,0		1	0,021	0,021
2,4-D	5954	1	1	0,0	0,02	1	0,300	0,300
Azoxystrobin	97	2		2,1		2	0,014	0,014
Dichlorvos	38	1		2,6		1	0,011	0,011
Cyanazin	5690							
Dimethoat	5689							
Metribuzin	1569							
Metribuzin-desamino	1368							
Metribuzin-diketo	1445							
Pendimethalin	5690							



## Bilag 7. Udledning af metaller og miljøfremmede stoffer fra regnbetingede udledninger

**Tabel 1.** Udledning af miljøfremmede stoffer fra regnbetingede udledninger. En fælles kloakeret og en separat kloakeret. Minimum, maksimum og median er beregnet for de stoffer, hvor mere end 50 % af analyserne er større end detektionsgrænsen.

	Fælles kloakeret			Separatkloakeret		
	Sulsted			Gistrup		
	Median µg/l	Min µg/l	Max µg/l	Median µg/l	Min µg/l	Max µg/l
<b>Metaller</b>						
Antimon	0,8	0,3	1,5	-	-	2,3
Arsen	1,1	0,8	2,4	-	-	2
Barium	31	1	100	12	2	100
Bly	15	6,6	650	4	0	16
Bor	50,5	10	86	24	5	1500
Cadmium	0,1	0,1	0,6	0,05	0,03	0,26
Chrom	3,2	1,4	10	3	0,3	16
Cobolt	u.d.	u.d.	u.d.	-	-	2,3
Kobber, filt.	i.o.	i.o.	i.o.	4	3	9
Kobber	16,5	6,1	58	6	3	23
Kviksølv	0,04	0,02	0,1	-	-	0,7
Nikkel	2,8	0,8	9,7	1,7	0,5	8,3
Tin	1,1	0,5	3	u.d.	u.d.	u.d.
Uran	0,1	0	0,3	-	-	2,4
Vanadium	4,6	1,9	8,1	2,8	0,5	12
Zink	218,5	100	558	140	6	250
Zink, filt	i.o.	i.o.	i.o.	67	60	71
<b>Pesticider</b>						
AMPA	i.o.	i.o.	i.o.	0,08	0,03	0,72
Glyphosat	i.o.	i.o.	i.o.	0,42	0,05	1,3
MCPA	i.o.	i.o.	i.o.	-	-	5
<b>Aromatiske kulbrinter</b>						
Benzen	0,11	0,02	0,18	u.d.	u.d.	u.d.
Ethylbenzen	0,04	0,02	0,09	u.d.	u.d.	u.d.
Naphtalen	0,07	0,04	0,16	-	-	0,27
Toluen	0,63	0,16	7,4	0,12	0,05	0,31
O-xylen	0,06	0,02	0,19	u.d.	u.d.	u.d.
M+P-Xylen	0,12	0,03	0,38	u.d.	u.d.	u.d.
<b>Phenoler</b>						
Bisphenol A	0,25	0,1	0,56	-	-	0,26
Nonylphenoler	1,42	0,77	16	-	-	0,21
Nonylphenolmonoethoxylater (NP1EO)	1,45	0,64	11	u.d.	u.d.	u.d.
Nonylphenoldiethoxylater (NP2EO)	0,47	0,21	1,1	u.d.	u.d.	u.d.
Phenol	0,5	0,3	2,8	0,19	0,05	0,6

<b>PAH-forbindelser</b>						
Antracen	0,02	0,01	0,06	u.d.	u.d.	u.d.
Benz(a)anthracen	0,03	0,01	0,06	-	-	0,035
Benz(ghi)perylene	0,05	0,01	0,15	-	-	0,12
Benz[a]pyren	0,04	0,01	0,1	u.d.	u.d.	u.d.
Benzfluranthen b+j+k	0,14	0,01	0,24	0,02	0,01	0,4
Benzo(e)pyren	0,07	0,01	0,14	-	-	0,08
Crysen/triphenylen	0,08	0,01	0,81	0,012	0,005	0,19
Fluoranthren	0,105	0,01	0,23	0,02	0,01	0,12
Indone(1,2,3cd)pyren	0,06	0,01	0,1	-	-	0,06
2-methylphenanthren	0,02	0,01	0,06	u.d.	u.d.	u.d.
Phenanthren	0,07	0,03	0,17	0,01	0,01	0,08
Pyren	0,11	0,01	0,24	0,02	0,01	0,15
<b>Phospho-triester</b>						
Trichlorpropylphosphat (TCPP)	0,8	0,22	1,5	0,07	0,03	1,1
Tributhylphosphat	0,09	0,04	0,16	-	-	0,27
Triphenylphosphat	0,06	0,02	0,14	-	-	0,33
<b>Blødgørere</b>						
Benzylbutylphthalat (BBP)	0,26	0,11	0,41	u.d.	u.d.	u.d.
Di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA)	0,28	0,1	0,62	u.d.	u.d.	u.d.
Diethylhexylphthalat (DEHP)	9,45	1,6	25	0,5	0,3	6
Diisononylphthalat (DNP)	9	0,46	70	0,8	0,2	2,5
Di-n-butylphthalat (DBP)	1,45	0,5	3,3	-	-	0,7
Diethylphthalat (DEP)	1,15	0,78	2	u.d.	u.d.	u.d.
<b>Detergenter</b>						
Detergenter, kationiske	29	8,1	110	i.o.	i.o.	i.o.
LAS	1100	360	1800	i.o.	i.o.	i.o.
<b>Sumparametre</b>						
Chlor,org,AOX	30	5	92	-	-	30

(-) Beregning er ikke foretaget

i.o. ikke i overvågningen

u.d. under detektionsgrænsen.

#### Oplysninger om det fælleskloakerede opland Sulsted

Oplandet er fælleskloakeret, hvilket vil sige, at størstedelen af regnvandet løber i kloak. Regn- og spildevand fra området ledes til rensning på Aalborg Renseanlæg Øst. Under kraftig regn udledes det blandede spildevand til tilførsel til Køkkengrøften, der udleder til recipienten. I henhold til spildevandsforskning nr. 43 fra Miljøstyrelsen "Bestemmelse af befæstet areal" er det befæstede areal beregnet til 8,3 ha., hvoraf 7,7 ha er tilsluttet kloakken svarende til det tilsluttede befæstede areal. Oplandet har en befæstelsesgrad på 0,36.

#### Oplysninger om det separatkloakerede opland Gistrup

Oplandet er separatkloakeret, hvilket vil sige, at regnvand og spildevand løber i separate kloaksystemer. Spildevandet fra oplandet løber til rensning på Aalborg Renseanlæg Øst og regnvandet, som der er målt på, løber til vandløb. I henhold til spildevandsforskning nr. 43 fra Miljøstyrelsen "Bestemmelse af befæstet areal" er det befæstede areal beregnet til 17,3 ha., hvoraf 15,7 ha er tilsluttet kloakken svarende til det tilsluttede befæstede areal (tilslutningsgrad = 91 %). Oplandet har en befæstelsesgrad på 0,37.

**Referencer**

Nordjyllands Amt, 2006. Det intensive måleprogram for de regnbetingede udløb 2004-2006 – Sulsted oplandet. (Kan ikke finde den på nettet)

Naturstyrelsen, 2011. Det intensive måleprogram for de regnbetingede udløb 2007-2010 – Gistrup oplandet.

<http://naturstyrelsen.dk/media/nst/66870/RBU2007-10.pdf>



# MILJØFREMMEDDE STOFFER OG METALLER I VANDMILJØET

NOVANA. Tilstand og udvikling 2004-2012

Denne rapport indeholder resultater fra overvågning af tungmetaller og andre uorganiske sporstoffer samt organiske miljøfremmede stoffer i NOVANA i perioden 2004 til 2012 samt for vandløb, søer og visse punktkilder 2013. Målingerne er gennemført i punktkilder, luft og nedbør, grundvand, vandløb, søer og marine områder. Målingerne ved punktkilder omfatter målinger i udledning fra renseanlæg, udledning fra renseanlæg som vurderes at være repræsentativ for spredt bebyggelse, industrielle udledninger, regnbetingede udledninger fra separat- og fælleskloakerede områder samt dambrug. Målinger i grundvand omfatter ud over boringer i grundvandsovervågningen også vandværkernes målinger i deres indvindingsboringer i forbindelse med boringskontrol. Målinger i overfladevand er i vand, sediment og biota. Rapporten gennemgår stofgruppevis stoffernes forekomst i de forskellige dele af miljøet, og i det omfang der er tilstrækkeligt datagrundlag er der foretaget vurdering af eventuel statistisk signifikant tidlig udvikling. Endvidere er resultaterne vurderet i forhold til miljøkvalitetskrav, grænseværdier eller andre kravværdier.