

Tilførsel af syntetiske stoffer samt ikke-syntetiske stoffer og forbindelser til de danske farvande

Susanne Boutrup og
Lars Moeslund Svendsen,
Dato: August 2012

Side 1/52

1 Indledning

Dette faglige baggrundnotat skal sammen med andre notater fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi samt notater og rapporter fra andre institutioner udgøre det faglige grundlag for Naturstyrelsens udarbejdelse af den såkaldte basisanalyse i medfør af det europæiske havstrategidirektiv.

Notatet er udarbejdet af medarbejdere ved DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, Aarhus Universitet.

2 Definition

Havstrategidirektivet beskriver kontaminering med farlige stoffer således:

- Tilførsel af syntetiske forbindelser (f.eks. prioriterede stoffer, omhandlet i direktiv 2000/60/EF, der har betydning for havmiljøet, såsom pesticider, antibegrøningsmidler, lægemidler, f.eks. ved tab fra diffuse kilder, forurening fra skibe, atmosfærisk deposition) og biologisk aktive stoffer.
- Tilførsel af ikke-syntetiske stoffer og forbindelser (f.eks. tungmetaller og kulbrinter, f.eks. ved forurening fra skibe, efterforskning efter og udnyttelse af olie, gas og mineraler, atmosfærisk deposition, tilførsel fra floder).
- Tilførsel af radionukleider.

Notatet er opbygget med en opdeling af de farlige stoffer svarende til opdelingen ved beskrivelse af farlige stoffer i havstrategidirektivet, dvs. ikke-syntetiske stoffer, syntetiske stoffer og radionukleider.

De syntetiske stoffer er defineret ved at være menneskeskabte og deres forekomst i miljøet skyldes alene menneskelig aktivitet. De ikke-syntetiske stoffer forekommer naturligt i miljøet, og der er derfor et naturligt baggrundsniveau for stoffernes forekomst. De ikke-syntetiske stoffer, der er medtaget i notatet er karakteriseret ved at være tilført til miljøet som følge af menneskelig aktivitet, hvorfor de forekommer i miljøet i koncentrationer, der er højere end baggrundsniveauet, og i koncentrationer, hvor de kan være skadelige for miljøet. Det gælder metaller og kulbrinteprodukter. Samme forhold gør sig gældende

for polyaromatiske hydrokarboner (PAH), som dannes ved naturlige forbrændingsprocesser, men som også tilføres til miljøet ved de forbrændingsprocesser, der følger af menneskelig aktivitet, f.eks. trafik og opvarmning.

Blandt de syntetiske stoffer nævner havstrategidirektivet ”biologisk aktive stoffer” uden en nærmere beskrivelse af hvad der tænkes på. Kvindelige køns-hormoner, som anvendes i p-piller, kan henregnes blandt biologisk aktive stoffer, om end denne stofgruppe også kan henregnes til både lægemidler og ikke-syntetiske stoffer. Hormonerne er i nærværende notat beskrevet sammen med lægemidler.

For de enkelte stoffer/stofgrupper beskrives kilderne, og på baggrund af foreliggende data gives en vurdering af tilførslen til havmiljøet.

3 Tilførsel – tilstand og udvikling

3.1 Afgræsning

Der er følgende kilder til tilførsel af farlige stoffer til havmiljøet:

- Direkte udledning af spildevand
- Udvaskning/afstrømning fra landbrugsarealer
- Tilførsel via vandløb af spildevand og udvaskning/afstrømning fra landbrugsarealer
- Atmosfærisk deposition
- Skibstrafik
- Klappning
- Off-shore industri
- Havdambrug

Den nationale overvågning af vandmiljøet, NOVA og NOVANA er væsentlige datakilder, og indgår som det primære grundlag for beskrivelse af tilførsel af farlige stoffer til havmiljøet. Her tænkes på data fra overvågning af spildevand, nedbør og vandløb. Målinger på udløb fra renseanlæg og nedbør kan bruges direkte til at beskrive tilførslen til marine områder. Endvidere kan målingerne i vandløb anvendes til at vurdere betydningen af tilførslen af udledning fra renseanlæg via vandløb.

Mange af de samme stoffer har været overvåget i grundvand. Udsivningen med grundvandet til marine områder vurderes at have minimal betydning i forhold til stoffernes forekomst i marine områder, og data fra grundvands-overvågningen er derfor ikke inddraget.

Data fra den marine overvågning er i notatet anvendt til at vurdere, om der er sket en målbar tilførsel af farlige stoffer til marine områder. Dette gælder især for stoffer, hvor der foreligger data fra marine områder, men ikke fra andre dele af overvågningsprogrammet. Den marine overvågning omfatter primært

kystnære områder, og der er derfor taget udgangspunkt heri. Der vil ikke blive foretaget en vurdering af betydningen af stoffernes tilførsel til marine områder, dette er beskrevet i notat 1.5 om "Miljøfarlige stoffer".

Nogle af ovennævnte kilder til tilførsel af farlige stoffer til havmiljøet vil kun i ringe omfang eller indirekte være dækket af data fra overvågningen. Det gælder skibstrafik, klapning, off-shore industri og havdambrug. Disse kilder vil indirekte være dækket via den marine overvågning af tilstanden i det marine miljø, idet påvirkning her fra vil være en del af den samlede påvirkning af det marine miljø. For klapning foreligger der oplysning om indhold af nogle af de farlige stoffer, der tilføres havmiljøet med klapmateriale.

Fra screeningsundersøgelser i forbindelse med NOVANA foreligger der endvidere for nogle, især "nye" stoffer, data, som giver indikation på de undersøgte stoffers forekomst i vandmiljøet.

3.2 Syntetiske stoffer

Syntetiske stoffer omfatter vandrammedirektivets prioriterede stoffer i det omfang, de har betydning for havmiljøet, dog undtaget metaller, PAH og aromatiske kulbrinter, idet disse henregnes til ikke-syntetiske stoffer. Desuden omfattes andre syntetiske stoffer, der vurderes at kunne udgøre en belastning eller påvirkning af havmiljøet, og i det omfang der foreligger grundlag for at foretage en vurdering.

Følgende grupper af syntetiske stoffer vil blive beskrevet i det følgende:

- Pesticider
- Phenoler
- Halogenerede alifatiske kulbrinter (Chloralkaner C10-13)
- Halogenerede aromatiske kulbrinter (Hexachlorbenzen)
- PCB
- P-triesterer
- Blødgørere
- Dioxiner og furaner
- Organotinforbindelser
- Bromerede flammehæmmere (polybromerede diphenylethere)
- Perfluorerede forbindelser (PFAS)
- Lægemidler
- Biologisk aktive stoffer

3.2.1 Pesticider

Pesticidernes primære anvendelse er den landbrugsmæssige anvendelse. Derfor er direkte afstrømning og tilførsel via vandløb væsentlige transportveje for tilførsel af pesticider til havmiljøet. Endvidere kan atmosfærisk deposition være en væsentlig kilde til tilførsel af pesticider.

Nogle pesticider har været anvendt som biocidmiddel i bundmaling, det gælder diuron og irgarol. For disse vil der være tale om en direkte tilførsel til vandmiljøet i forbindelse med afgivelse af stofferne fra malingen.

Blandt de i alt 38 stoffer/stofgrupper på vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer er ca. en tredjedel pesticider, jf. tabel 1. Kun få af disse stoffer er i dag tilladte til anvendelse i Danmark, det gælder chlorpyrifos og trifluralin, som begge er tilladt til begrænset anvendelse.

Tabel 1: Pesticider i overvågning af vandmiljøet i NOVA-2003 og NOVANA 2004-2010 (Miljøstyrelsen 2003, Svendsen et al. 2005).

VRD-PS	NOVA-2003	NOVANA	Screening ¹⁾
Alachlor			
Atrazin	Vandløb, havvand	Vandløb, Nedbør	
Chlorfenvinphos			Vandløb (sediment)
Chlorpyrifos			Vandløb (sediment)
Cyklodien pesticider: Aldrin Dieldrin Endrin Isodrin	Vandløb, Marin biota, Spildevand og slam		
DDT	Vandløb, Marint sediment og biota		
Diuron	Vandløb, havvand	Vandløb, Nedbør	
Endosulfan	Vandløb		
Hexachlorcyklohexan (lindan)	Marint sediment og biota	Marint sediment og biota,	
Isoproturon	Vandløb	Vandløb, Nedbør	
Simazin	Vandløb, havvand	Vandløb,	
Trifluralin	Vandløb		
Andre pesticider			
Irgarol	Havvand		
Prosulfocarb		Nedbør	
Pendimethalin		Nedbør	
MCPA		Nedbør	

1) Screening for udvalgte pesticider i vandløb og grundvand (Bossi et al., 2009).

De seneste målinger i forbindelse med overvågning af pesticider i vandløb er fra 2003 (Bøgestrand (red.) 2004). For de pesticider, der ikke må anvendes i dag, giver det ikke mening at vurdere en eventuel tilførsel til havmiljøet via vandløb på baggrund af disse målinger.

Den luftbårne tilførsel af pesticiderne til havområder vil være forbundet med pesticidernes landbrugsmæssige anvendelse og depositionen må derfor antages at være aftagende med afstanden fra land. Der er ikke foretaget estimat af den årlige tilførsel af de enkelte pesticider til havområder. Det vil alene være muligt at lave et estimat på baggrund af depositionsmålingerne, men der vil i givet fald ikke være taget højde for nedbrydningen af pesticiderne, og det vurderes at være af væsentlig betydning.

Alachlor har ikke været brugt i Danmark de seneste ca. 25 år. Stoffet er undersøgt i grundvand, herunder overfladenært grundvand, men er ikke påvist. Der er ikke grundlag for at vurdere, om stoffet er blevet tilført til havmiljøet, men det er hidtil ikke vurderet at være tilfældet (Boutrup, 2008).

Atrazin blev forbudt i 1994. Atrazin blev i perioden 2000-2006 ved overvågning i vandløb fundet i under 10 % af de analyserede prøver fra vandløb. De årlige gennemsnitkoncentrationer beregnet som gennemsnit af ca. 12 målinger var i intervallet "mindre end DL" - 0,052 µg/l. Den fundne maksimale gennemsnitkoncentration var lavere end miljøkvalitetskravet for overfladevand på 0,6 µg/l, også uden at der tages højde for fortyndingen ved udledning fra vandløb til havmiljøet.

Ved overvågning af luft i perioden 2004-2010 blev atrazinmålt i nedbør ved to stationer. Stoffet blev påvist i nedbør i 2004-2008 men ikke i 2009 og 2010. Nedbrydningsprodukterne hydroxyatrazin og desethylatrazin blev påvist i samme omfang som atrazin, mens desisopropylatrazin blev fundet med større hyppighed end atrazin og de to andre nedbrydningsprodukter. Desisopropylatrazin blev i 2009 og 2010 fundet ved begge målestationer i enkelte af de opsamlede prøver. Den samlede årlige tilførsel var i 2009 og 2010 ca. 1,5 µg/m² (Ellermann et al., 2005, 2006, 2007, 2010a, 2010b og 2011b). Da stoffet nu har været forbudt i mere end 15 år, må den danske tilførsel forventes at være ophørt. Det er derfor bemærkelsesværdigt, at stoffet har kunnet påvises i nedbørsmålinger frem til 2008. Hvis dette skyldes udvaskning fra en pulje i jorden, må denne tilførsel antages at være aftagende.

Atrazin er målt i havvand i perioden 2001-2003 i et farvandsområde. Der blev fundet koncentrationer i intervallet 0,007-0,009 µg/l. Målingerne bekræfter, at atrazin er blevet tilført til havmiljøet. Det kan dels være via vandløb, men direkte afstrømning og tilførsel med nedbør kan også være væsentlige kilder. Der foreligger ikke datagrundlag til at vurdere dette.

Tilførsel af atrazin til havmiljøet vurderes at være ophørt eller på et meget lavt niveau, mens atmosfærisk tilførsel af nedbrydningsprodukter af atrazin ikke er ophørt, men dog sker på et lavt niveau.



Chlorfenviphos har ikke været tilladt i Danmark siden 2007. Ved en screeningsundersøgelse i 2007 blev chlorfenvinphos ikke fundet ved analyse af vand og sediment fra vandløb. Chlorpyrifos er tilladt til meget begrænset anvendelse, bekæmpelse af skadedyr indenfor og omkring huse. Chlorpyrifos blev ved screeningsundersøgelsen ligeledes ikke fundet i vandprøver, men blev derimod påvist i vandløbssediment (Bossi et al. 2009). Det kan på baggrund af screeningsundersøgelsen antages, at chlorfenviphos ikke tilføres havmiljøet via vandløb, mens der er en potentiel mulighed for tilførsel af chlorpyrifos i form af tilførsel med partikulært materiale. Denne tilførsel må dog antages at være lille og primært gældende for kystnære områder.

Aldrin, dieldrin, endrin og isodrin er alle insektmidler, og går under samlebetegnelser "driner". Ingen af drinerne er tilladte i Danmark. Aldrin blev ved overvågning i vandløb i perioden 2000-2003 påvist i ca. 1 % af de undersøgte prøver. Dieldrin, endrin og isodrin blev ikke påvist i nogen af de undersøgte vandløbsprøver. Hvis stofferne blev tilført til vandløb, må det imidlertid forventes, at de blev bundet i sedimentet. Der foreligger ikke data fra overvågningen, som belyser dette.

Ved overvågning af punktkilder i perioden 2000-2003 blev alle fire stoffer i 2001 påvist i ca. 7 % af prøverne fra udløb og aldrin og isodrin i ca. 25 % af prøverne fra indløb. I de øvrige år blev ingen af de fire stoffer påvist i hverken indløb, udløb eller slam. Der foreligger ikke data til at vurdere en eventuel atmosfærisk tilførsel. På det foreliggende grundlag er der ikke indikation tilførsel af aldrin, dieldrin, endrin eller isodrin til havmiljøet.

DDT til anvendelse som plantebeskyttelsesmiddel er ikke længere tilladt, DDT må kun anvendes til laboratorieformål. DDT blev ved overvågning i vandløb i perioden 2000-2003 ikke påvist i de undersøgte prøver. Der er således ikke indikation på tilførsel af DDT til havet via vandløb. Der foreligger ikke målinger af DDT i nedbør. På baggrund af den marine overvågning af DDE (nedbrydningsprodukt af DDT) i muslinger i 1998-2003 er der foretaget en statistik vurdering af udviklingen. Der blev fundet nedadgående trend ved to ud af 12 stationer, ved de øvrige sås ingen udvikling. DDT er langsomt nedbrydeligt, og årsagen til at DDT fortsat kan påvises i det marine miljø skyldes sandsynligvis tidligere tiders tilførsel.

Diuron blev forbudt i Danmark 2008. Ved overvågning i vandløb i perioden 2001 - 2006 blev diuron fundet i op til 28 % af de ca. 12 årlige prøver med koncentrationer i intervallet 0,02-0,17 µg/l. Ved overvågning af luft i perioden 2004-2010 blev diuron påvist i nedbør med størst deposition i 2007 og 2008. Diuron blev påvist i enkelte prøver i 2009 og 2010 med en samlet årlig deposition på 0,1-0,3 µg/m² ved den ene af de to målestationer, hvor der blev målt de to år. Det var ikke samme station i 2009 og 2010. Der ikke blev

påvist diuron i nogen af prøverne ved den anden målestation (Ellermann et al., 2005, 2006, 2007, 2010a, 2010b og 2011b).

Diuron blev i perioden 2001-2003 målt i havvand i et farvandsområde, hvilket bekræfter tilførslen til marine områder. Den højeste koncentration blev fundet ved en lystbådehavn, hvilket indikerer, at afsmitning fra bundmaling har været den væsentligste kilde i havmiljøet. Som følge af at diuron fortsat kan måles i nedbør, må det antages, at der fortsat sker en tilførsel af diuron til havmiljøet, omend på et lavt niveau og på trods af det danske forbud.

Endosulfan blev ved overvågning i vandløb i perioden 2000-2003 ikke påvist i nogen af de analyserede prøver. Det skal bemærkes, at der blev analyseret med en detektionsgrænse på 0,01 µg/l, hvilket er en faktor 2 højere end miljøkvalitetskravet for fersk overfladevand på 0,005 µg/l. Brugen af endosulfan blev forbudt i 1994, og det må derfor antages at der ikke sker nogen tilførsel af endosulfan til havmiljøet.

Hexachlorcyklohexan (lindan) (HCH) blev i overvågningen i 2000-2003 ikke påvist i nogen af fem store vandløb, og der blev ikke påvist HCH i 195 prøver af spildevand eller 43 prøver af slam i 1998-2003. Der er således ikke indikation på, at der sker tilførsel til havmiljøet via vandløb eller direkte udledning. Den årlige atmosfæriske deposition af HCH blev i 2004 og 2005 målt på to lokaliteter til størrelsesordenen 0,1-0,2 µg/m². Da stoffet ikke bruges i Danmark eller andre europæiske lande skyldes depositionen, at stoffet er langtransporteret fra andre lande (Ellermann et al. 2006). (HCH) blev i den marine overvågning i perioden 1998-2003 fundet med signifikant faldende koncentrationer i muslinger ved 5 ud af 14 stationer og signifikant faldende indhold i fisk på en station, som er den eneste station hvorfra der er undersøgt fisk (Ærtebjerg et al. 2004). Dette indikerer, at den atmosfæriske deposition er ophørt eller nedadgående.

Isoproturon blev forbudt i 1999. Ved overvågning i vandløb i perioden 2000-2006 blev isoproturon fundet i op til 32 % af prøverne med tendens til faldende hyppighed i perioden 2000-2003, dvs. efter forbud af stoffet i 1999. De årlige gennemsnitkoncentrationer af ca. 12 målinger var i intervallet "mindre end DL" - 0,47 µg/l (Boutrup, 2008). Isoproturon er målt i nedbør siden 2004. Målingerne er gennemført ved to stationer, og ved begge stationer er der påvist isoproturon i nedbør hvert år (Ellermann et al., 2005, 2006, 2007, 2010a, 2010b og 2011b). Da isoproturon blev forbudt i 1999, må tilførslen antages at skyldes atmosfærisk tilførsel af stoffet fra nabolande, og der vil derfor også ske en tilførsel til havmiljøet. Depositionen blev ved de to stationer i 2010 målt til henholdsvis 0,4 og 1,4 µg/m².

Simazin blev forbudt i 2005. Ved overvågning i vandløb i perioden 2000-2004 blev simazin fundet i 11-27 % af de analyserede prøver fra vandløb. De beregnede årlige gennemsnitkoncentrationer beregnet som gennemsnit af ca. 12 målinger var ”mindre end DL” - 0,43 µg/l (Boutrup, 2008). De fundne maksimale gennemsnitkoncentrationer var lavere end miljøkvalitetskravet for overfladevand, også uden at der tages højde for fortyndingen ved udledning fra vandløb til havmiljøet.

Simaziner målt i havvand i perioden 2001-2003 målt i et farvandsområde. Der blev fundet koncentrationer i intervallet 0,008-0,09 µg/l. Målingerne er udført parallelt med målingerne af atrazin.

Ved overvågning af luft i perioden 2004-2010 blev et nedbrydningsprodukt af simazin, hydroxysimazin påvist i nedbør i ca. 10 % af de i alt 77 prøver opsamlet ved to stationer. Heraf var to fund i 2010 ved en og samme station svarende til en samlet årlig deposition på 0,6 µg/m² (Ellermann et al., 2005, 2006, 2007, 2010a, 2010b og 2011b). Den danske tilførsel må derfor antages at være ophørt efter forbudet mod brug af simazin, mens atmosfærisk tilførsel af nedbrydningsprodukter af simazin ikke er ophørt, om end det er på et lavt niveau.

Trifluralin blev ved overvågning i vandløb i perioden 2000-2003 ikke påvist (Boutrup, 2008). Anvendelse af stoffet er stort set ophørt efter at den tilladte anvendelse i 1998 blev begrænset til frøproduktion. På baggrund heraf vurderes der ikke at ske tilførsel af trifluralin til havmiljøet.

Irgarol har været anvendt som bundmaling. Brugen af irgarol til bundmaling blev kraftigt reduceret fra 1996 til 1997, i 1997 var den totale estimerede udledning ca. 25 kg (Miljøstyrelsen 1998). Irgarol blev ved overvågning i havvand i perioden 2001-2003 i et farvandsområde fundet i koncentrationer i intervallet 0,0004-0,005 µg/l. Der er foreslået et kvalitetskriterium for irgarol på 0,001 µg/l.

Prosulfocarb, pendimethalin og desethylterbutylazin er blandt pesticiderne målt i nedbør de tre, der er påvist med størst hyppighed/højeste koncentrationer. Der er sammenfald mellem fund af de højeste koncentrationer og sprøjtesæson, jf. depositioner beregnet ud fra målinger ved to stationer i tabel 2.

Tabel 2: Våddeposition af pesticider målt ved to stationer i 2010. I tabellen er angivet resultaterne fra hver af de to stationer (Ellermann et al. 2011b)

Enhed: µg/m ²	Jan-Feb	Mar-Apr	Maj-Jun	Jul-Aug	Sep-Okt	Nov-Dec
Prosulfocarb	0,10-0,04	0,44-0,24	1,1-0,95	0,63-0,24	78-78	18-
Pendimethalin	0,43-7,8	0,44-0,24	Nd-nd	Nd-nd	6,5-1,5	2,3-
MCPA	Nd-nd	0,22-0,18	2,6-0,42	Nd-nd	Nd.nd	Nd-

Prosulfocarb var i 2009 det næst mest solgte aktivstof og stod for mere end 25 % af den samlede solgte mængde. Det tredje mest solgte stof var MCPA. Salget af prosulfocarb var fra 2008 til 2009 steget med mere end 100 tons til 820 tons, MCPA med 28 tons til 234 tons og pendimethalin med 56 tons til 146 tons (Miljøstyrelsen 2011). Blandt de øvrige målte pesticider og nedbrydningsprodukter blev flere målt i enkelte prøver, men i lavere omfang end de tre ovennævnte.

3.2.2 Phenoler

Phenoler omfatter alkylphenolerne, nonylphenoler og octylphenoler, som begge har anvendelse som non-ioniske detergenter. Nonylphenoler anvendes i væsentlig større mængde end octylphenoler. Pentachlorphenol anvendes til træbeskyttelse mod svampeangreb. Denne anvendelse er i dag ikke tilladt i Danmark.

Tabel 3: Pesticider i overvågning af vandmiljøet i NOVA-2003 og NOVANA 2004-2010 (Miljøstyrelsen 2003, Svendsen et al. 2005). 1) Hansen et al. 2008.

VRD-PS	NOVA-2003	NOVANA	Screening ¹⁾
Nonylphenoler	Marint sediment, Spildevand og slam, Vandløb	Spildevand og slam, Vandløb, RBU	
Octylphenoler		Spildevand og slam	Spildevand og slam, Sediment og biota
Pentachlorphenol	Havvand, Spildevand og slam, vandløb	Spildevand og slam, Vandløb	
Andre phenoler			
Bisphenol A	Spildevand og slam	Spildevand og slam	Spildevand og slam, Sediment og biota

Nonylphenoler og nedbrydningsprodukterne nonylphenol-diethoxylater (NP2EO) og nonylphenol-monoethoxylater (NP1EO) er målt i spildevand og slam. Resultaterne fra målinger på udløb fra renselanlæg i 2000-2003 fremgår af tabel 4.

Koncentrationsniveaet for nonylphenoler i udløb fra renselanlæg var lavere i 2010 end i foregående år, hvorfra der foreligger målinger. Grundlaget er imidlertid for spinkelt til at fastslå, om der er tale om et reelt fald.

Målingerne har givet grundlag for fastlæggelse af nøgletal i udløb for nonylphenoler og NP1EO (tabel 5).

Tabel 4: Middelværdi og 95 %-fraktil af koncentration samt fundhyppighed af nonylphenoler og -ethoxylater i udløb fra renseanlæg i 2000-2003. Ved fundhyppighed <50 % er koncentrationer under detektionsgrænsen sat lig nul og ved fundhyppigheder >50 % er koncentrationer under detektionsgrænsen sat lig ½ * detektionsgrænsen (Miljøstyrelsen 2001, Miljøstyrelsen 2002, Miljøstyrelsen 2003, Miljøstyrelsen 2004 & Naturstyrelsen 2011c).

	Nonylphenoler			NP1EO			NP2EO		
	Middel (µg/l)	95 %-fraktil	Fund-%	Middel (µg/l)	95 %-fraktil	Fund-%	Middel (µg/l)	95 %-fraktil	Fund-%
2000	0,24	0,57	58	0,08	0,18	11	0,12	0,35	11
2001	0,35	0,68	65	0,66	1,71	14	0,55	1,40	15
2002	0,43	1,60	70	0,52	1,44	13	0,54	1,40	9,8
2003	0,3	0,6	32	0,07	0,2	7,9	0,05	0,1	5,4
2010	0,06	0,3	17						

Tabel 5: Nøgletal for nonylphenoler og nedbrydningsprodukter i udløb fra renseanlæg samt øvre og nedre grænse for nøgletal. Nøgletallet er defineret som 75 % fraktilen af målinger i perioden 1998-2009 (Naturstyrelsen 2011a).

	Nøgletal	65 % - 85 % interval
Nonylphenoler	0,24 µg/l	0,15-0,33 µg/l
NP1EO	0,057 µg/l	0-0,13 µg/l
NP2EO	0	0-0,10 µg/l

Baseret på nøgletal samt udledte vandmængder fra renseanlæg direkte til farvande er de årligt tilførte mængder af nonylphenoler og nonylphenol-monoethoxylater (NP1EO) beregnet.

Tabel 6: Estimerede tilførte mængder af nonylphenoler og nonylphenol-monoethoxylater fordelt på farvande samt interval/øvre grænse herfor. Estimat og interval/øvre grænse er baseret på nøgletal for udledning fra renseanlæg og øvre og nedre grænse for nøgletal (tabel 5) samt udledte vandmængder fra renseanlæg direkte til farvande i 2010.

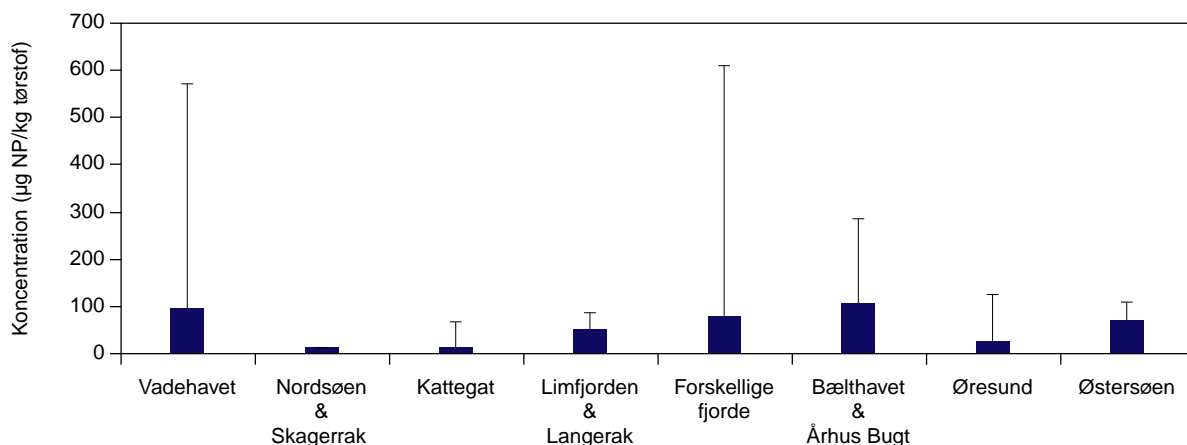
Farvandsområde	Nonylphenoler (kg/år)		Nonylphenol-monoethoxylater (kg/år)	
	Tilførsel	Interval	Tilførsel	Øvre grænse
1 Nordsøen	3,9	2,4-5,3	0,9	2,1
2 Skagerrak	0,9	0,6-1,2	0,2	0,5
3 Kattegat	20	12-27	4,7	11
4 N. Bælt	4,0	2,5-5,4	0,9	2,1
5 Lillebælt	12	7,5-16	2,8	5,5
6 Storebælt	9,3	5,8-13	2,2	5,0
7 Øresund	37	23-51	8,8	20

8 S. Bælthav	0,3	0,2-0,4	0,1	0,2
9 Østersøen	2,0	1,3-2,8	0,5	1,1

Nonylphenoler er målt i regnbetingede udledninger i 2001- 2003 og 2007-2010 ved to forskellige områder. Nonylphenoler blev i de to perioder/lokalteter fundet på samme koncentrationsniveau som i udløb fra renselanlæg (Naturstyrelsen Aalborg 2011). Tilførslen af nonylphenoler til havmiljøet fra regnbetingede udledninger er ikke kvantificeret, da der ikke foreligger data for den tilførte vandmængde.

I vandløb blev nonylphenoler i perioden 2000-2003 målt i fire store vand. I det ene vandløb blev nonylphenoler fundet i ca. 30 % af de undersøgte prøver, mens der i de øvrige undersøgte vandløb kun var enkelte fund. Koncentrationsniveauet for alle prøver med fund var 0,05-0,15 µg/l. Det ene vandløb med fund var Damhusåen, dette vandløb anses ikke for at være repræsentativt for danske vandløb (Boutrup 2009). Da der kun var få fund af nonylphenoler i de tre andre vandløb, er der ikke på baggrund af nøgletallene estimeret tilførsel af nonylphenoler fra udledning fra renselanlæg via vandløb.

Nonylphenoler blev ved overvågning i marine områder i 2003 fundet udbredt i sedimentet i kyst- og fjordområder. De laveste koncentrationer blev fundet i de åbne dele af Nordsøen og Skagerrak, mens de højeste koncentrationer blev fundet i Bælthavet og Århus Bugt samt Vadehavet (Ærtebjerg et al. 2004).



Figur 1: Median- og maksikoncentrationer af nonylphenoler i sediment fra kystnære samt åbne dele af danske farvande i 2003 (Boutrup et al. 2009).

De foreliggende data til belysning af tilførslen af nonylphenoler til havmiljøet indikerer, at der sker en tilførsel, og at denne tilførsel også når ud til åbne farvande.

Octylphenoler blev undersøgt i prøver fra udløb fra renselanlæg i perioden 2000-2002. Der blev de enkelte år påvist octylphenol i 0-1 prøve ud af 40-190 undersøgte prøver.

I en nordisk screeningsundersøgelse af phenolforbindelser i miljøet blev der i udløb fra renselanlæg påvist octylphenoler i 3 ud af 10 prøver. I en af de tre danske prøver blev der fundet et indhold af octylphenol på 0,001 µg/l. Octylphenoler blev ikke påvist i havvand, hverken fra fjorde eller åbne farvand. I marint sediment blev der påvist octylphenoler i 7 ud af 14 prøver fra fjorde og kystnære områder med tendens til højeste koncentrationer nær havne og bynære områder. Octylphenoler blev ikke påvist i prøver af sediment fra åbne farvande. I biota blev octylphenoler påvist i enkelte fra havne og fjordområder, mens der ikke var fund i prøver fra åbne marine områder (Hansen et al. 2008).

De få foreliggende data til belysning af tilførslen af octylphenoler til havmiljøet indikerer, at der sker en tilførsel, men at det hovedsagligt sker til kystnære områder.

Pentachlorphenoler ved overvågningen af punktkilder målt i spildevand og slam. Resultaterne fra målinger på udløb fra renselanlæg i 2002-2004 fremgår af tabel 7.

Tabel 7: Middelværdi og 95 %-fraktil af koncentration samt fundhyppighed af pentachlorphenol i udløb fra renselanlæg i 2002-2004. Koncentrationer under detektionsgrænsen sat lig nul (Miljøstyrelsen 2003, Miljøstyrelsen 2004 & Miljøstyrelsen 2005). -: ikke beregnet.

Pentachlorphenol	2002	2003	2004
Middel	0,03 µg/l	0,01 µg/l	-
95 %-fraktil	0,05 µg/l	0,03 µg/l	0,004 µg/l
Hyppighed	15 %	11 %	8 %

Resultaterne har ikke givet tilstrækkeligt grundlag for fastsættelse af nøgletal for udledningen, idet der har været for få fund.

Pentachlorphenol blev ved overvågning i vandløb i 2000-2003 i et ud af fem undersøgte vandløb fundet i enkelte prøver i koncentrationer på 0,02 – 0,57 µg/l, mens der ikke blev påvist pentachlorphenol i de øvrige vandløb. Det ene vandløb med fund var Damhusåen, dette vandløb anset ikke for at være repræsentativt for danske vandløb. Pentachlorphenol er ikke fundet i havvand (Boutrup et al. 2009).

De foreliggende data til belysning af tilførslen af pentachlorphenol til havmiljøet indikerer, at i det omfang, der sker en tilførsel, er det på et meget lavt niveau.

Bisphenol A er ved overvågning af punktkilder målt i spildevand og slam.

Tabel 8: *Middelværdi og 95 %- fraktil af koncentration samt fundhyppighed af bisphenol A i udløb fra renseanlæg i 2000-2004. Ved fundhyppighed <50 % er koncentrationer under detektionsgrænsen sat lig nul og ved fundhyppigheder >50 % er koncentrationer under detektionsgrænsen sat lig ½ *detektionsgrænsen (Miljøstyrelsen 2001, Miljøstyrelsen 2002, Miljøstyrelsen 2003, Miljøstyrelsen 2004 og Naturstyrelsen 2011 c).*

Bisphenol A	2000	2001	2002	2003	2004	2010
Middel (µg/l)	0,22	0,51	0,32	0,2	0,47	0,22
95 %-fraktil (µg/l)	0,68	1,32	0,90	0,7	1,45	0,9
Hyppighed (%)	34	40	48	22	67	48

Koncentrationsniveaet for bisphenol A har været stort set uændret i den periode, der ligger målinger fra (tabel 8).

Målingerne har givet grundlag for fastlæggelse af nøgletal i udløb for bisphenol A (tabel 9).

Tabel 9: *Nøgletal for bisphenol A i udløb fra renseanlæg samt øvre og nedre grænse for nøgletal. Nøgletallet er defineret som 75 % fraktilen af målinger i perioden 1998-2009 (Naturstyrelsen 2011a).*

	Nøgletal	65 % - 85 %- interval
Bisphenol A	0,27 µg/l	0,16-0,57 µg/l

Baseret på nøgletal samt udledte vandmængder fra renseanlæg direkte til farvande er de årligt tilførte mængder af bisphenol A estimeret.

Tabel 10: *Estimat af tilførsel med spildevand af bisphenol A fordelt på farvande samt interval herfor. Estimat og interval er baseret på nøgletal for udledning fra renseanlæg og øvre og nedre grænse for nøgletal (tabel 9) samt udledte vandmængder fra renseanlæg direkte til farvande i 2010.*

Farvandsområde	Tilførsel (kg/år)	Interval (kg/år)
1 Nordsøen	4,3	2,6-9,2
2 Skagerrak	1,0	0,6-2,1
3 Kattegat	22	13-47
4 N. Bælt	4,4	2,6-9,4
5 Lillebælt	13	8,0-28
6 Storebælt	10	6,2-22
7 Øresund	42	25-88
8 S. Bælthav	0,3	0,2-0,7

9 Østersøen	2,3	1,4-4,9
-------------	-----	---------

Bisphenol A er målt i regnbetingede udledninger i 2001- 2003 og 2007-2010 ved to forskellige områder. Bisphenol A blev i de to perioder/lokaliteter fundet på samme koncentrationsniveau som i udløb fra renselanlæg (Naturstyrelsen Aalborg 2011). Tilførslen af bisphenol A til havmiljøet fra regnbetingede udledninger er ikke kvantificeret, da der ikke foreligger data for den tilførte vandmængde.

I en nordisk screeningsundersøgelse af phenolforbindelser i miljøet blev bisphenol A med påvist i 9 ud af 10 undersøgte prøver fra udløb fra renselanlæg. I havvand blev bisphenol A påvist i 15 ud af 20 prøver, heriblandt prøver fra åbne farvande. Et tilsvarende billede gør sig gældende for sediment fra marine områder (Hansen et al. 2008).

De foreliggende data til belysning af tilførslen af bisphenol A til havmiljøet indikerer, at der sker en tilførsel, som kan registreres i såvel kystnære som åbne farvande.

3.2.3 Halogenerede alifatiske kulbrinter

Halogenerede alifatiske kulbrinter omfatter en lang række stoffer, som primært anvendes ved industrielle processer. I det følgende er medtaget de alifatiske halogenerede kulbrinter, som er på vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer.

Tabel 11: Halogenerede alifatiske kulbrinter i overvågning af vandmiljøet i NOVA-2003 og NOVANA 2004-2010 (Miljøstyrelsen 2003, Svendsen et al. 2005).

VRD-PS	NOVA-2003	NOVANA	Screening
1,2-dichlorethan	Vandløb, Spildevand og slam		
Tetrachlormethan	Industri	Spildevand	
C10-C13 chloroalkaner			Sediment ¹
Dichlormethan	Spildevand og slam	Spildevand	
Hexachlorbutadien	Industri	Spildevand, Marint sediment	Biota ²
Trichlormethan	Vandløb, Spildevand og slam	Spildevand, Vandløb	

1) Larsen et al. 2010 2) Strand et al. 2010.

Tetrachlormethan er, i det omfang der foreligger data fra overvågning ved punktkilder, ikke påvist i nogen af de undersøgte prøver fra indløb til og udløb fra renseanlæg. På grund af de få data (et års data med 32 indløbs- og 32 udløbsprøver (Miljøstyrelsen 2004)) er der ringe grundlag for at vurdere, om der sker tilførsel af tetrachlormethan til marine områder, men de foreliggende data giver ikke indikation på at det er tilfældet.

C10-C13 chloroalkaner (SCCP) har ikke været med i NOVA-2003 eller NOVANA. Der er gennemført en screeningsundersøgelse med henblik på at belyse relevansen af at inddrage SCCP i overvågningen. Undersøgelsen omfattede sediment fra ferske og marine områder. SCCP blev påvist i alle de undersøgte prøver fra marine områder (n=10) med koncentrationer i intervallet 7,4-35 µg/kg TS. De højeste koncentrationer er ca. en faktor 20 lavere end den værdi, der kommer frem ved omregning af EU's miljøkvalitetskrav til vand og den norske grænseværdi for indhold i sediment (Larsen et al. 2010).

Dette danske resultat er i overensstemmelse med resultater ved tilsvarende undersøgelser i de andre nordiske lande. Der er ved analyse af SCCP i spildevand og overfladevand ikke påvist SCCP i spildevand men spor af SCCP i en enkelt prøve af overfladevand (n=83) (Boutrup 2006).

Det kan konstateres at C10-C13 chloroalkaner er blevet tilført til marine miljø, men der foreligger ikke datagrundlag for at vurdere tilførslen.

Dichlormethan, 1,2-dichlorethan og trichlormethan er målt i spildevand ved overvågning af punktkilder (tabel 12).

Tabel 12: *Middelværdi og 95 %-fraktil af koncentration samt fundhyppighed af dichlormethan og trichlormethan i udløb fra renseanlæg i 2001-2004 og 2010. Ved fundhyppighed <50 % er koncentrationer under detektionsgrænsen sat lig nul og ved fundhyppigheder >50 % er koncentrationer under detektionsgrænsen sat lig ½ * detektionsgrænsen (Miljøstyrelsen 2002, Miljøstyrelsen 2003, Miljøstyrelsen 2004, Miljøstyrelsen 2005 & Naturstyrelsen 2011c).*

	Dichlormethan			1,2-dichlorethan			Trichlormethan (chloroform)		
	Middel (µg/l)	95 %- fraktil (µg/l)	Hyp- pighed (%)	Middel (µg/l)	95 %- fraktil (µg/l)	Hyp- pighed (%)	Middel (µg/l)	95 %- fraktil (µg/l)	Hyp- pighed (%)
2001						0	0,2	0,6	50
2002			9			1	0,21	0,9	40
2003			6			0	0,05	0,1	48
2004		0,30	3				0,04	0,12	28
2010			9				0,12	0,29	74

Dichlormethan blev kun påvist i få af de undersøgte prøver fra udløb fra renseanlæg. De foreliggende analyser tyder på, at dichlormethan bliver bundet i slammet på renseanlæggene. Trichlormethan blev påvist med væsentlig større hyppighed.

1,2-dichlorethan blev kun påvist i en enkelt af de undersøgte prøver fra udløb fra renseanlæg. Stoffet blev heller ikke påvist i indløb til renseanlæg eller i slam fra renseanlæg.

Målingerne af trichlormethan har givet grundlag for fastlæggelse af nøgletal i udløb (Tabel 13).

Tabel 13: Nøgletal for trichlormethan i udløb fra renseanlæg samt øvre og nedre grænse for nøgletal angivet som 65 % - og 85 %-fraktiler. Nøgletallet er defineret som 75 %-fraktilen af målinger i perioden 1998-2009 (Naturstyrelsen 2011a).

	Nøgletal	65 % - 85 % -interval
Trichlormethan	0,056 µg/l	0,029-0,029 µg/l

Baseret på nøgletal samt udledte vandmængder fra renseanlæg direkte til farvande er de årligt tilførte mængder af trichlormethan estimeret.

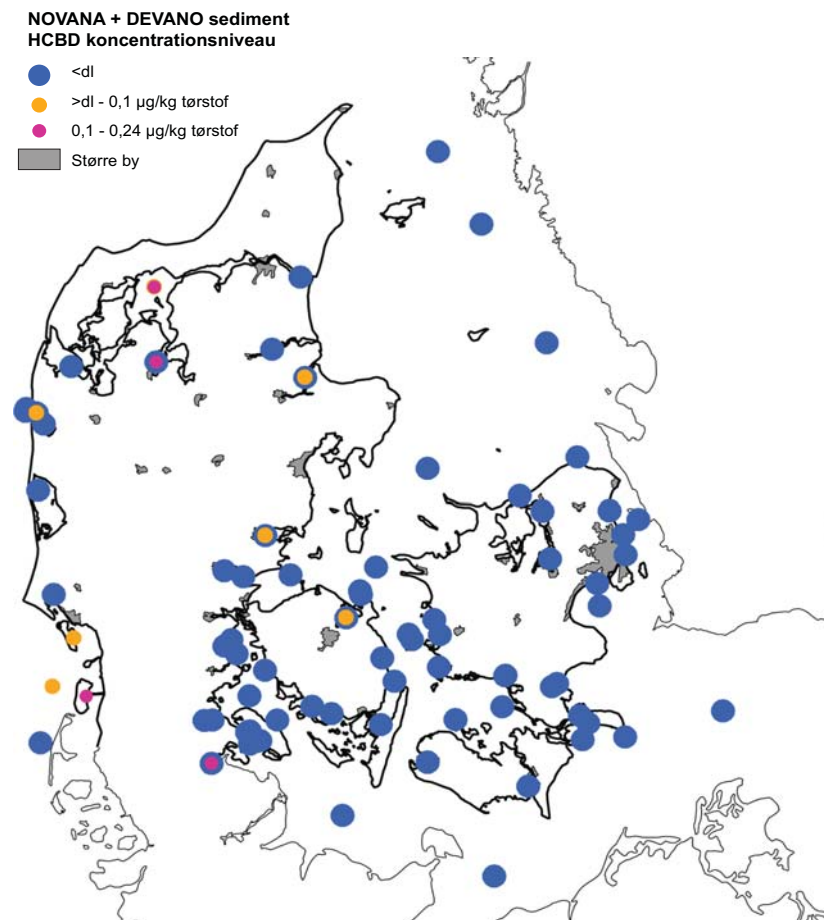
Tabel 14: Estimat af udledninger af trichlormethan med spildevand fra renseanlæg direkte til farvandene samt interval herfor. Estimat og nedre grænse for intervallet for udledningen er baseret på nøgletal for udledning fra renseanlæg (tabel 13) og øvre og nedre grænse for nøgletal samt udledte vandmængder fra renseanlæg direkte til farvande i 2010. Der er ikke datagrundlag for at beregne intervallets øvre grænse.

Udledning direkte til farvandene fra renseanlæg (kg/år)		
Farvandsområde	Tilførsel	Nedre grænse
1 Nordsøen	0,9	0,5
2 Skagerrak	0,2	0,1
3 Kattegat	4,6	2,4
4 N. Bælt	0,9	0,5
5 Lillebælt	2,8	1,4
6 Storebælt	2,2	1,1
7 Øresund	8,6	4,5
8 S. Bælthav	0,1	0,04
9 Østersøen	0,5	0,2

Trichlormethan blev i 2001-2003 fundet i ca. 4 % af de analyserede prøver fra fem store vandløb, i de fleste tilfælde i koncentrationer tæt på detektionsgrænsen (0,03 µg/l). I et enkelt tilfælde blev der påvist trichlormethan i tre på

hinanden følgende prøver. Den maksimale koncentration var 0,96 µg/l og det gennemsnitlige indhold af årets 12 prøver var 0,12 µg/l. I 2004 blev der påvist trichlormethan i 3 % af de undersøgte prøver fra fem store vandløb og i 2006 i 13 % af prøverne (Boutrup 2008). På baggrund af målingerne i vandløb vurderes det ikke relevant, at foretage et estimat af mængder, der via vandløb tilføres til marine områder fra udledning fra renselanlæg.

Hexachlorbutadien blev ved overvågning af punktkilder i 2004 påvist i spildevand fra to særskilte industrielle udledere med en samlet udledning på 3 kg (Miljestyrelsen 2005). Hexachlorbutadien er i den marine overvågning påvist i 11 ud af 86 undersøgte sedimentprøver fra kystnære og åbne farvande med en maks. koncentration på 0,23 µg/kg TS. De højeste koncentrationer blev fundet i prøver fra fjorde, mens indholdet prøver fra åbne farvande var under detektionsgrænsen (Figur 2). Ved en screeningsundersøgelsen omfattede 44 prøver af biota, hexachlorbutadien blev ikke påvist i nogen af prøver (Larsen et al. 2010).



Figur 2: Geografisk fordeling af indholdet af hexachlorbutadien i sediment fra danske farvande (Strand et al. 2010).

Overvågningsdata bekræfter, at der er eller har været tilførsel af hexachlorbutadien til marine områder. Der er imidlertid ikke datagrundlag til at kvantificere tilførslen.

3.2.4 Halogenerede aromatiske kulbrinter

Blandt de aromatiske halogenerede kulbrinter er trichlorbenzen og hexachlorbenzen (HCB) og pentachlorbenzen på vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer. Hexachlorbenzen (HCB) er et af tre stoffer, for hvilke der er fastsat kvalitetskrav i biota. HCB har været anvendt som plantebeskyttelsesmiddel, dette blev forbudt i EU i 1988. Pentachlorbenzen er et biprodukt fra fremstilling af HCB og pesticidet qunitozen, som blev forbudt i Danmark i 1996. Begge stoffer er flygtige og langsomt nedbrydelige.

Tabel 15: Halogenerede aromatiske kulbrinter i overvågning af vandmiljøet i NOVA-2003 og NOVANA 2004-2010 (Miljøstyrelsen 2003, Svendsen et al. 2005).

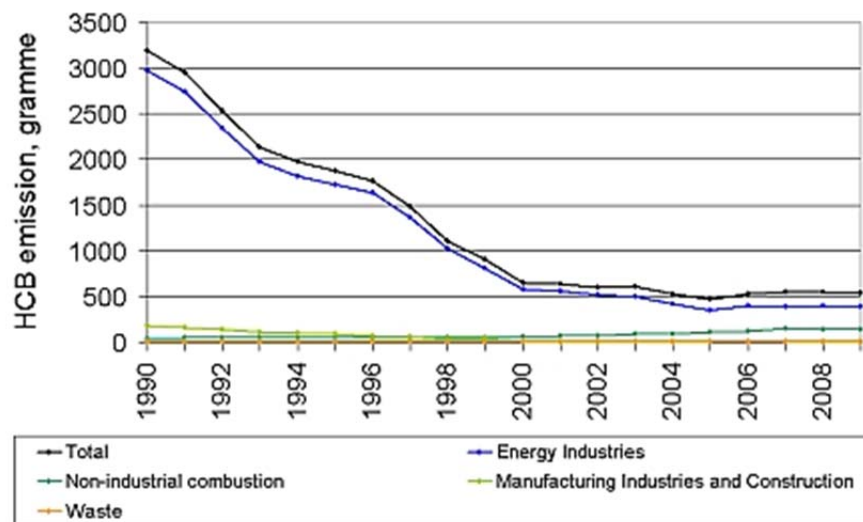
	NOVA-2003	NOVANA
1,4-dichlorbenzen	Spildevand og slam	Spildevand og slam
2,5-dichloranilin	Spildevand og slam	
Trichlorbenzen	Spildevand og slam	
Hexachlorbenzen (HCB)	Spildevand og slam, Marint sediment og biota	Marint biota
Pentachlorbenzen		Spildevand og slam

Resultaterne fra overvågning af aromatiske halogenerede kulbrinter bekræfter, at spildevand ikke er en væsentlig kilde til stoffernes tilførsel til havmiljøet, jf. tabel 16. Det skal bemærkes, at der ved analyse af pentachlorbenzen blev målt med en detektionsgrænse, der var højere end EQS, hvilket betyder at udsagnet for pentachlorbenzen er med dette forbehold. Ved en svensk screeningsundersøgelse af vandrammedirektivets prioriterede stoffer blev pentachlorbenzen ikke fundet i nogen af de 83 undersøgte prøver af overfladevand (LOQ: 0,01 µg/l) (SWECO, 2007). Ved prøvetagning med passiv sampling blev pentachlorbenzen påvist i ca. 90 % af 79 prøver (LOQ: 1,6-6,6*10⁻⁶ µg/l). Koncentrationen var da i alle tilfælde lavere end EQS.

Hexachlorbenzen indgår i de årlige emissionsopgørelser til UNECE. Af opgørelsen for 2009 fremgår, at der siden 1990 er sket et fald fra godt 3.000 gram til ca. 500 gram (Nielsen et al. 2011a). Der foreligger ikke data for den deraf følgende deposition af HCB til havområder.

Tabel 16: Middelværdi og 95 %-fraktil af koncentration samt fundhyppighed af halogenerede aromatiske kulbrinter i udløb fra renseanlæg i 2001-2004 og 2010. Ved fundhyppighed < 50 % er koncentrationer under detektionsgrænsen sat lig nul og ved fundhyppigheder > 50 % er koncentrationer under detektionsgrænsen sat lig $\frac{1}{2}$ * detektionsgrænsen (Miljøstyrelsen 2002, Miljøstyrelsen 2003, Miljøstyrelsen 2004 & Miljøstyrelsen 2005).

1,4-dichlorbenzen	2001	2002	2003	2004
Middel (µg/l)	0,05	0,05		0,03
95 %-fraktil (µg/l)	0,14	0,14		0,07
Hyppighed (%)	20	9	5	14
2,5-dichloranilin				
Middel (µg/l)	0,09			
95 %-fraktil (µg/l)	0,11			
Hyppighed (%)	11	4	5	
Trichlorbenzen				
Hyppighed (%)	0	0	0	
Hexachlorbenzen				
Hyppighed (%)	0	0	0,8	
Pentachlorbenzen				
Hyppighed (%)				0



Figur 3. Emission af HCB i perioden 1990-2009 fordelt på de hovedsektorer (Nielsen et al. 2011a).

I muslinger er HCB ved den marine overvågning i 2010 fundet på et koncentrationsniveau der er lavere end det af OSPAR fastsatte baggrundsniveau og lavere end det i regi af vandrammedirektivet fastsatte kvalitetskrav for biota (Hansen & Pedersen 2011).

Der foreliggende data indikerer ikke tilførsel af halogenerede kulbrinter med spildevand. Der er ringe datagrundlag for vurdering af den atmosfæriske tilførsel, om end emissionsdata for HCB indikerer faldende tilførsel.

3.2.5 PCB

Polychlorerede biphenyler (PCB) har været benyttet til en række formål så som kølevæske i transformatorer, kondensatorer og andre elektriske apparater, som blødgørere i lim og maling samt som flammehæmmende stof. Trods brug af PCB i elektriske apparater blev forbudt i Danmark i 1986, findes PCB fortsat i miljøet, bl.a. i byggematerialer.

Tablet 17: PCB i overvågning af vandmiljøet i NOVA-2003 og NOVANA 2004-2010 (Miljøstyrelsen 2003, Svendsen et al. 2005).

	NOVA-2003	NOVANA
PCB#28, #31, #52, #101, #105, #118, #138, #153, #156 og #180	Spildevand og slam, Marint sediment og biota	Slam, Marint sediment og biota

Ved overvågning af PCB ved punktkilder har der været fokus på slam, da PCB tilbageholdes i slam. I det omfang, der er analyseret for PCB i udløb fra renseanlæg, er der ikke påvist PCB (Miljøstyrelsen 2004).

Ved overvågning i marine områder i 2000-2003 marine områder blev PCB fundet i både sediment og biota i varierende koncentrationer med den højeste mediankoncentration i sediment i Øresund. En statistisk analyse af målingerne på muslinger viste nedadgående trend ved to ud af 14 stationer, mens der ikke kun ses nogen udvikling ved de resterende stationer (Ærtebjerg et al. 2004).

Ved overvågningen i 2010 blev to PCB-forbindelser (PCB#105 og PCB#118) fundet i henholdsvis 3 og 44 % af de undersøgte muslinger i koncentrationer, der var højere end OSPAR's økotoksikologiske vurderingskriterie (EAC) (Hansen & Pedersen 2011).

Der foreligger ikke data til beskrivelse af tilførsel af PCB til marine områder. Men de foreliggende data dokumenterer, at PCB findes i det marine miljø i kystnære områder.

3.2.6 Fosfor-triestere (P-triestere)

P-triestere anvendes især i bygnings og elektriske artikler som flammehæmmer, overfladeaktivt stof, blødgørere og udfyldningsmiddel.

Overvågningen har omfattet overvågning i punktkilder (spildevand og slam) følgende P-triesterer: tri-n-butylphosphat, trichlorpropylphosphat (TCPP), tricresylphosphat og triphenylphosphat (Miljøstyrelsen 2003, Svendsen et al. 2005).

P-triesterne blev fundet i udløb fra renseanlæg i koncentrationer som vist i tabel 18.

Tabel 18: Middelværdi og 95 %-fraktil af koncentration samt fundhyppighed af P-triesterer i udløb fra renseanlæg i 2001-2004 og 2010. Ved fundhyppighed <50 % er koncentrationer under detektionsgrænsen sat lig nul og ved fundhyppigheder >50 % er koncentrationer under detektionsgrænsen sat lig $\frac{1}{2}$ * detektionsgrænsen (Miljøstyrelsen 2002, Miljøstyrelsen 2003, Miljøstyrelsen 2004, Miljøstyrelsen 2005 og Naturstyrelsen 2011c).

Tri-n-butylphosphat	2001	2002	2003	2004	2010
Middel (µg/l)	0,27		0,4	0,21	0,10
95 %-fraktil (µg/l)	1,0		1,7	0,57	0,26
Hyppighed (%)	82	90	57	84	87
Trichlorpropylphosphat (TCPP)					
Middel (µg/l)	1,6	3,1	2,1	2,4	1,4
95 %-fraktil (µg/l)	3,6	5,4	3,2	6,1	3,2
Hyppighed (%)	100	99	63	94	100
Tricresylphosphat					
Middel (µg/l)		0,11			
95 %-fraktil (µg/l)		0,38		0,01	
Hyppighed (%)	2	10	2,5	14	
Triphenylphosphat					
Middel (µg/l)	0,04	0,22	0,03	0,03	0,05
95 %-fraktil (µg/l)	0,09	0,35	0,06	0,08	0,19
Hyppighed (%)	60	67	36	47	52

TCPP er den af P-triesterne, der er fundet i højest koncentration i udløb fra renseanlæggene. Datagrundlaget er ikke tilstrækkeligt til en vurdering af, om der er sket en udvikling i løbet af den periode, der foreligger data fra.

I gylle blev der ved en enkelt undersøgelse påvist triphenylphosphat og TCPP i hver en ud af i alt 29 prøver (Fyns Amt 2002). Der blev på baggrund af dette resultat vurderet ikke at være behov for yderligere undersøgelser.

Undersøgelser af regnbetingede udløb har omfattet P-triesterne tributylphosphat, triphenylphosphat og TCPP. TCPP blev også i de regnbetingede udledninger fundet i højest koncentration. Det konkluderes, at datagrundlaget ikke

er tilstrækkeligt til at fastlægge typetal som muliggør en kvantificering af de udledte mængder (Naturstyrelsen Ålborg, 2011). I rapporten "Forurenende stoffer fra overløbsbygværker fra fælleskloakerede områder" er P-triesterne ikke blandt de stoffer, hvor der efter initialfortynding formodes at kunne forekomme overskridelser af vandkvalitetskriterierne i ferskvand og/eller marine områder (By- og Landsskabsstyrelsen 2010). Dette stemmer overens med Naturstyrelsens målinger.

På baggrund af målingerne ved renseanlæg er der fastlagt nøgletal i udløb for tre af P-triesterne (Tabel 19).

Tabel 19: Nøgletal for P-triesterne i udløb fra renseanlæg samt øvre og nedre grænse for nøgletal. Nøgletallet er defineret som 75 % fraktilen af målinger i perioden 1998-2009 (Naturstyrelsen 2011a).

P-triesterne	Nøgletal (µg/l)	65 % - 85 %-interval (µg/l)
Tri-n-butylphosphat	0,22	0,14-0,34
Trichlorpropylphosphat (TCPP)	1,9	1,7-2,2
Triphenylphosphat	0,044	0,034-0,069

Baseret på nøgletal samt udledte vandmængder fra renseanlæg direkte til farvande er de årligt tilførte mængder af de tre P-triesterne estimeret.

Tabel 20: Estimat af udledninger af P-triesterne med spildevand fra renseanlæg direkte til farvande samt interval herfor. Estimat og interval er baseret på nøgletal for udledning fra renseanlæg og øvre og nedre grænse for nøgletal (Tabel 19) samt udledte vandmængder fra renseanlæg direkte til farvande i 2010.

Enhed: kg/år	Tributylphosphat		TCPP		Triphenylphosphat	
	Tilførsel	Interval	Tilførsel	Interval	Tilførsel	Interval
1 Nordsøen	3,5	2,3-5,5	31	27-35	0,7	0,5-1,1
2 Skagerrak	0,8	0,5-1,3	7,2	6,4-8,3	0,2	0,1-0,3
3 Kattegat	18	11-28	155	140-180	3,6	2,8-5,6
4 N. Bælt	3,6	2,3-5,6	31	28-36	0,7	0,6-1,1
5 Lillebælt	11	7,0-17	94	84-110	2,2	1,7-3,4
6 Storebælt	8,5	5,4-13	73	66-85	1,7	1,3-2,7
7 Øresund	34	22-52	290	260-340	6,8	5,2-11
8 S. Bælthav	0,3	0,2-0,4	2,4	2,1-2,7	0,1	0,04-0,1
9 Østersøen	1,9	1,2-2,9	16	14-19	0,4	0,3-0,6

De foreliggende data viser, at der tilføres P-triesterne til havmiljøet. Der foreligger ikke data, som belyser i hvilket omfang tilførslen kan registreres i havmiljøet

3.2.7 Blødgørere

Blødgørere anvendes som hjælpestof i PVC plastprodukter, gummi, maling, lim m.v.

Tabel 21: Blødgørere i overvågning af vandmiljøet i NOVA-2003 og NOVANA 2004-2010 (Miljøstyrelsen 2003, Svendsen et al. 2005).

VRD-PS	NOVA-2003	NOVANA
Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	Spildevand og slam, Havvand, Vandløb	Spildevand og slam, Marin sediment og biota, Vandløb, RBU
Andre blødgørere		
Benzylbutylphthalat (BBP)	Spildevand og slam	Spildevand og slam
Di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA)	Spildevand og slam	Spildevand og slam, RBU
Dibutylphthalat (DBP)	Spildevand og slam	Spildevand og slam, Marin sediment og biota
Diethylphthalat (DEP)	Spildevand og slam	Spildevand og slam
Diisononylphthalat (DNP)	Spildevand og slam	Spildevand og slam, Marin sediment og biota, RBU
Di-n-octylphthalat (DOP)	Spildevand og slam	Spildevand og slam, Marin sediment og biota

Ved overvågning af punktkilder blev blødgørere fundet i udløb fra renseanlæg i koncentrationer som vist i tabel 22.

Tabel 22: Middelværdi og 95 %-fraktil af koncentration samt fundhyppighed af blødgørere i udløb fra renseanlæg i 2000-2004 og 2010. Ved fundhyppighed <50 % er koncentrationer under detektionsgrænsen sat lig nul og ved fundhyppigheder >50 % er koncentrationer under detektionsgrænsen sat lig $\frac{1}{2}$ * detektionsgrænsen (Miljøstyrelsen 2001, Miljøstyrelsen 2002, Miljøstyrelsen 2003, Miljøstyrelsen 2004, Miljøstyrelsen 2005 og Naturstyrelsen 2011c).

DEHP	2000	2001	2002	2003	2004	2010
Middel (µg/l)	1,9	2,8	3,0	1,8	1,9	0,5
95 %-fraktil (µg/l)	6	11	13	6,1	5,2	-
Hyppighed (%)	60	68	64	27	59	65
BBP						
Middel (µg/l)	0,3	0,3	1,2	-	-	
95 %-fraktil (µg/l)	0,5	0,5	4,2	-	-	
Hyppighed (%)	12	15	38	4	8	
DEHA						
Middel (µg/l)	0,5	0,9	0,3	-	0,02	0,02
95 %-fraktil (µg/l)	1,1	3,4	0,6	-	0,06	0,1
Hyppighed (%)	7	8	12	2	11	9

DBP						
Middel (µg/l)	0,8	0,9	0,3	0,1	0,14	
95 %-fraktil (µg/l)	1,5	1,8	0,4	0,4	0,27	
Hyppighed (%)	22	28	6	7	36	
DEP						
Middel (µg/l)	0,5	0,8	0,4	0,2	1,5	-
95 %-fraktil (µg/l)	1,0	2,2	0,7	0,6	7,1	-
Hyppighed (%)	30	37	4	15	56	9
DNP						
Middel (µg/l)	-	0,3	0,7	-	1,3	0,6
95 %-fraktil (µg/l)	-	0,4	2,9	-	5,8	-
Hyppighed (%)	2	5	7	0,5	36	17
DOP						
Middel (µg/l)	0,4	0,4	0,9	-	-	
95 %-fraktil (µg/l)	0,7	0,6	1,9	-	-	
Hyppighed (%)	5	4	22	1	3	

Koncentrationsniveauet for flere af blødgørerne i udløb fra renseanlæg, heriblandt DEHP, var lavere i 2010 end i foregående år, hvorfra der foreligger målinger. Grundlaget er imidlertid for spinkelt til at fastslå, om der er tale om et reelt fald.

Undersøgelser af regnbetingede udløb har omfattet blødgørerne DEHP, DEHA og DNP i perioden 2007-2009. DEHP og DNP blev fundet på samme koncentrationsniveau med middelkoncentrationer på henholdsvis 1,4 og 0,9 µg/l. Middelkoncentrationen af DEHA var 0,1 µg/l. Det konkluderes, at datagrundlaget ikke er tilstrækkeligt til at fastlægge typetal som muliggør en kvantificering af de udledte mængder (Naturstyrelsen Ålborg, 2011).

Målingerne i udløb fra renseanlæg har givet grundlag for fastlæggelse af nøgletal i udløb for fire af blødgørerne (Tabel 23).

Tabel 23: Nøgletal for blødgørere i udløb fra renseanlæg samt øvre og nedre grænse for nøgletal. Nøgletallet er defineret som 75 %-fraktilen af målinger i perioden 1998-2009 (Naturstyrelsen 2011a).

	Nøgletal(µg/l)	65 % - 85 %-interval(µg/l)
DEHP	2,8	1,4-6,0
Dibutylphthalat	0,14	0-0,50
Diethylphthalat	0,33	0,20-0,63
Diisonylphthalat	0,37	0,19-0,56

Baseret på nøgletal samt udledte vandmængder fra renseanlæg direkte til farvande er de årligt tilførte mængder af de fire blødgørere estimeret.

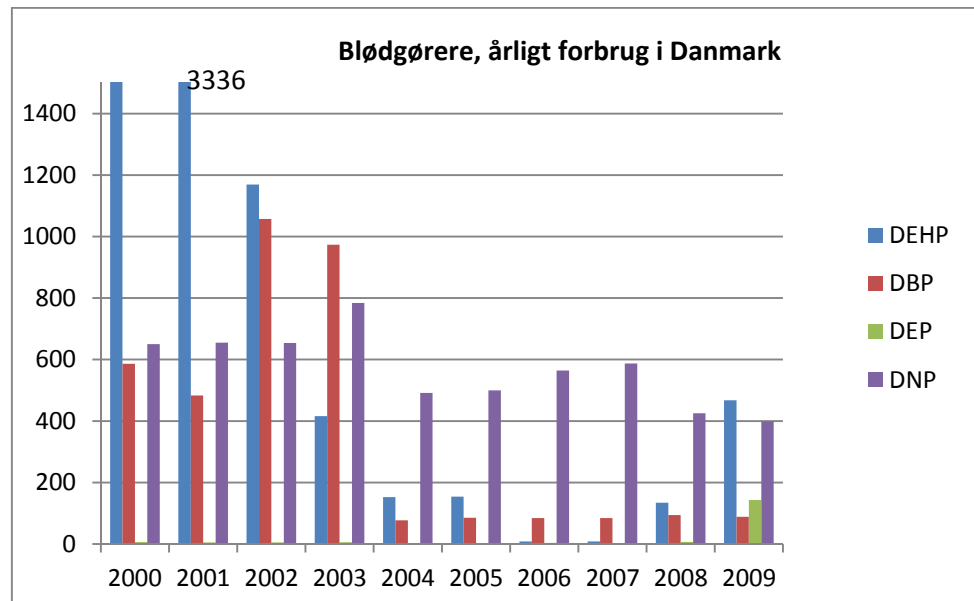
Tabel 24: *Estimat af udledninger af blødgørere med spildevand til farvandene samt interval herfor. Estimat og interval er baseret på nøgletal for udledning fra renseanlæg og øvre og nedre grænse for nøgletal samt udledte vandmængder fra renseanlæg direkte til farvande i 2010. For dibutylphthalat er kun angivet øvre grænse, da der ikke angivet nedre grænse for nøgletallet.*

Enhed: kg/år	DEHP		Dibutylphthalat		Diethylphthalat		Diisononylphthalat	
	Tilførsel	Interval	Tilførsel	Øvre gr.	Tilførsel	Interval	Tilførsel	Interval
1 Nordsøen	45	23-96	2,2	8,0	5,3	3,2-10	5,9	3,1-9
2 Skagerrak	11	5,3-23	0,5	1,9	1,2	0,8-2,4	1,4	0,7-2,1
3 Kattegat	226	114-490	11	41	27	16-51	30	16-46
4 N. Bælt	46	23-99	2,3	8,2	5,4	3,3-10	6,1	3,1-9
5 Lillebælt	139	70-298	6,9	25	16	9,9-31	18	9,4-28
6 Storebælt	108	54-231	5,3	19	13	7,7-24	14	7,3-22
7 Øresund	431	216-924	21	77	51	31-97	57	29-86
8 S. Bælthav	3,5	1,7-7,5	0,2	0,6	0,4	0,2-0,8	0,5	0,2-0,7
9 Østersøen	24	12-51	1,2	4,2	2,8	1,7-5,3	3,1	1,6-4,7

Ved overvågning af DEHP i fem store vandløb i perioden 2000-2003 blev DEHP fundet i ca. 20 % af prøverne i det ene af vandløbene (Damhusåen). I de fire øvrige vandløb er DEHP kun fundet i enkelte prøver. I alle vandløb var de målte koncentrationer tæt på detektionsgrænsen (0,5 – 1,3 µg/l). Samme billede gjorde sig gældende ved overvågningen af vandløb i NOVANA. Da fundhyppigheden af DEHP i de tre vandløb, som vurderes at være mest repræsentative for danske vandløb, er der ikke på baggrund af nøgletallene estimeret tilførsel af blødgørere fra renseanlæg via vandløb.

Nogle af blødgørerne blev i 2005 påvist i såvel kystnære som åbne farvande med de største koncentrationer i kystnære områder (Ærtebjerg et al. 2007). Dette fortæller, at tilførslen af blødgørere ikke kun påvirker kystnære områder. DEHP er den af blødgørerne, der bliver udledt i størst mængde. Såvel direkte udledninger til farvandene som udledning via vandløb antages at bidrage til tilførslen, om end de få data fra overvågning af vandløb indikerer, at bidraget via vandløb ikke er stort i forhold til den direkte tilførsel.

Forbruget af DEHP i Danmark faldt drastisk i perioden 2001-2004 (Figur 4). I 2009 var forbruget på niveau med forbruget i 2003. Ligeledes er der sket en væsentlig reduktion i forbruget af dibutylphthalat (DBP). Forbruget af diisononylphthalat (DNP) har været nogenlunde konstant og på niveau med forbruget af DEHP i 2009. De foreliggende data fra overvågning ved renseanlæg afspejler ikke disse ændringer i forbruget, men ændringerne må alt andet lige antages at have indflydelse på de mængder af blødgørere, der tilføres havmiljøet.



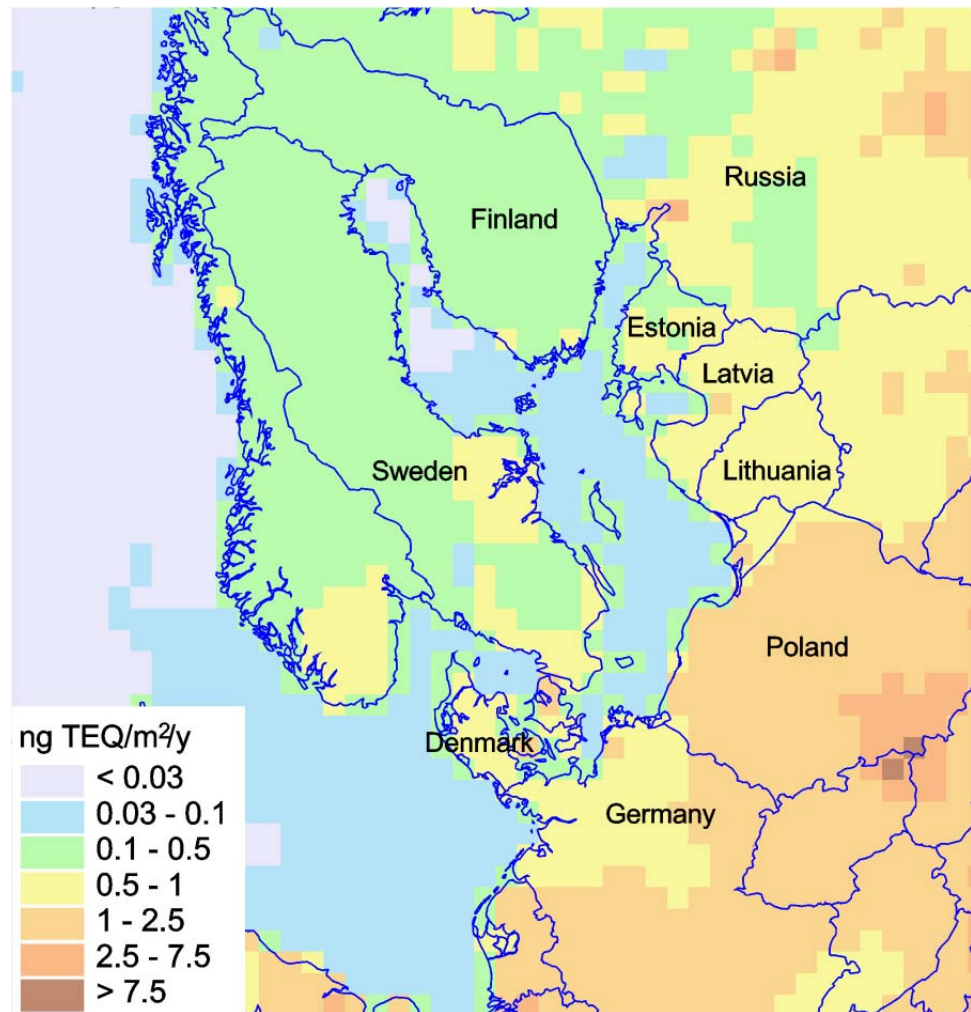
Figur 4: Forbrug af udvalgte blødgørere i Danmark i perioden 2000-2009 (SPIN-databasen).

Datagrundlaget dokumenterer, at blødgørere tilføres havmiljøet i et omfang, som kan registreres. Spildevand og overfladisk afstrømning antages at være væsentlige kilder til tilførslen. Desuden kan nedbør være en væsentlig kilde til tilførsel af blødgørere til havmiljøet, der foreligger imidlertid ikke datagrundlag til belysning af dette. DEHP har været den største bidragsyder til tilførsel af blødgørere med spildevand og overfladisk afstrømning til havmiljøet. Data grundlaget afspejler ikke, om det fortsat er tilfældet.

3.2.8 Dioxiner og furaner

Dioxiner og furaner dannes ved afbrænding klorholdigt organisk materiale, hvilket betyder at atmosfærisk tilførsel er den primære transportvej for disse stoffer.

Dioxiner og furaner var i NOVA-2003 og NOVANA med i overvågning af punktkilder med målinger på slam og i den marine overvågning med målinger på sediment og biota. Der er i forbindelse med projekter udenfor overvågningen foretaget målinger af den depositionen af dioxiner og furaner i Danmark, eksempelvis Hovmand et al. (2007).



Figur 5: Total antropogen deposition af PCDD/F i Østersøen i 2009 (EMEP, 2011).

EMEP har ud fra emissionsopgørelser modelberegnet depositionen af dioxiner og furaner til Østersøen i 2009 (Figur 5). Det danske emissionsbidrag i 2009 udgjorde 28 g TEQ ud af det samlede bidrag på ca. 1450 g TEQ fra Østersølandene (EMEP 2011). Den totale danske dioxinemission er i perioden 1990-2009 faldet fra ca. 70 g TEQ/år til 28 g TEQ/år (Nielsen et al. 2011b).

Data fra den marine overvågning bekræfter tilførslen af dioxiner og furaner til havmiljøet, jf. notat 1.5. Ud fra faldet i den danske emission må det antages, at tilførslen er aftagende.

3.2.9 Organotinforbindelser

Organiske tin-forbindelser bruges bl.a. som stabiliseringsstoffer i plast f.eks. i vandværk af PVC. De er desuden tilsat i polyurethan skum og i silikone for at øge styrken. En af tinforbindelserne, tributyltin (TBT) er et biocid, der anven-

des som træbeskyttelsesmiddel og antifoulingmaling samt som pesticid. Antifoulingmaling benyttes på skibsskrog som antibegroningsmiddel. Brug og salg af TBT som antifoulingmiddel har været forbudt i Danmark siden 2003.

Organotinforbindelserne var i NOVA-2003 og NOVANA med i den marine overvågning med målinger i sediment og biota. Overvågningen omfattede følgende organotinforbindelser: tributyltin (TBT), dibutyltin (DBT), monobutyltin (MBT) og triphenyltin (TPhT). TBT er på vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer (Miljøstyrelsen 2003, Svendsen et al. 2005)..

Som supplement til overvågningen er der gennemført en screeningsundersøgelse af organotinforbindelser i vandmiljøet omfattede spildevand fra syv rensesanlæg. TBT blev ikke påvist i prøver fra udløb fra nogen af renselanlæggene, hvorimod slam fra alle anlæg indeholdt TBT. DBT og MBT, nedbrydningsprodukter af TBT, blev påvist i henholdsvis ca. en fjerdel og ca. halvdelen af udløbsprøverne. TPhT blev ikke påvist i nogen af prøverne af spildevand (Strand et al. 2007). Screeningsundersøgelsen indikerer, at spildevand ikke er en væsentlig kilde til forekomst af TBT i vandmiljøet (Strand et al. 2007).

Tilførslen af TBT fra bundmaling til havmiljøet antages at være kraftig reduceres efter forbuddet i 2003. Dette understøttes af, at der ses faldende niveauer for TBT-koncentrationen i muslinger, om end der fortsat ses forhøjede koncentrationer, jf. notat 1.5 og Hansen & Petersen (2011). Det kan ikke udelukkes, at der stadig er skibe malet med TBT-holdigt bundmaling, hvorfor tilførsel ikke kan udelukkes. Datagrundlaget er utilstrækkeligt til vurdering af tilførsel af andre organotin forbindelser, om end der er indikation på at der kan være tilførsel af DBT og MBT med spildevand.

I forbindelse med tilladelse til klappning er indholdet af TBT i det deponerede materiale opgjort. På baggrund af oplysninger fra Naturstyrelsen om indholdet af TBT i det materiale, der blev deponeret i 2010, fordeler TBT-tilførslen ved klappning sig på farvandsområder som det fremgår af tabel 25 (Naturstyrelsen 2011d). Der er ved opgørelsen ikke taget hensyn til, om der er tale om kystnære deponier eller deponier i mere åbne farvande.

Tabel 25: Tilførsel af TBT ved klappning i 2010 fordelt på farvandsområder (data fra Naturstyrelsen 2011d).

Farvandsområde	Kg
1 Nordsøen	6,0
2 Skagerrak	0
3 Kattegat	3,2
4 N. Bælt	0
5 Lillebælt	3,9
6 Storebælt	0,2

7 Øresund	0,7
8 S. Bælthav	1,6
9 Østersøen	1,0

3.2.10 Bromerede flammehæmmere

Bromerede diphenylethere bruges primært som flammehæmmere i elektronik, fleksibelt polyuretan skum til møbler og i mindre grad i hård plast og i klæbemidler.

Tablet 26: Bromerede flammehæmmere i overvågning af vandmiljøet i NOVANA 2004-2010 (Svendsen et al. 2005).

	NOVANA	Screening ¹
BDE #47, #99, #100, #153, #154, #175, #183, #209 Hexabromcyclodecan Octabromdiphenylether	Spildevand, Marin biota og sediment	Nedbør, sediment, slam

1) Schlabach et al. 2011.

Bromerede flammehæmmere er på vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer. Det er anført, at det fastsatte kvalitetskrav omfatter BDE kongerne 28, 47, 99, 100, 153 og 209 (EU-direktiv 2008/105/EC).

Ved overvågning af bromerede flammehæmmere ved punktkilder i 2010 indgik tre bromerede flammehæmmere: BDE#47, #99 og #209. BDE#209 blev fundet i 3 ud af 23 prøver fra udløb fra renseanlæg. Middelkoncentrationen var beregnet til 0,015 µg/l og 95 % fraktilen 0,12 µg/l (Naturstyrelsen 2011c). Overvågning af punktkilder i 2004 omfattede i alt syv forskellige bromerede flammehæmmere, heriblandt BDE#209. Der blev ikke påvist nogen af stofferne i de undersøgte afløbsprøver (Miljøstyrelsen 2005).

Bromerede flammehæmmere er i den marine overvågning undersøgt i muslinger og sediment. I perioden 2007-2009 blev de to forbindelser BDE#47 og BDE#99 fundet hyppigst i sediment og biota (Dahl & Josefson (red.) 2009; Hjorth. & Josefson. (red.) 2010; Petersen & Hjorth (red.) 2010). I 2009 blev BDE#47 og BDE#99 påvist henholdsvis 76 og 65 % af de undersøgte prøver af muslinger. De øvrige bromerede flammehæmmere blev ikke påvist eller kun i enkelte prøver.

En nordisk screeningsundersøgelse af bromerede flammehæmmere omfattede blandt andre matricer også nedbør. I to danske prøver af nedbør blev der i den ene prøve opsamlet i byområde påvist 15 ud af de 16 bromerede diphenylethere, som indgik i undersøgelsen. BDE#209 blev fundet i højest koncentra-

tion. I den anden prøve, som blev opsamlet i et baggrundsområde, var indholdet af alle stoffer under detektionsgrænsen (Schlabach et al. 2011).

Datagrundlaget bekræfter forekomsten af bromerede flammehæmmere i havmiljøet. Resultaterne fra overvågningen af punktkilder og screeningsundersøgelsen indikerer, at tilførslen af stofferne til havmiljøet både kan skyldes vandbåren og atmosfærisk tilførsel.

3.2.11 Perfluorerede forbindelser (PFAS)

Perfluorerede forbindelser (PFAS) anvendes som imprægneringsmidler i en lang række produkter så som tekstiler, læder og papir, voks, maling og rengøringsmidler.

Tabel 27: PFAS i overvågning af vandmiljøet i NOVANA 2004-2010 (Svendsen et al. 2005).

	NOVANA	Screening ¹
Perfluorooctan sulfonat (PFOS)	Spildevand	Spildevand og slam, Regnvand, Marin biota og sediment
Perfluorooctan sulfonamid (PFOSA)	Spildevand	
Perfluorohexan sulfonat (PFHxS)	Spildevand	
Perfluorooctan syre (PFOA)	Spildevand	
Perfluorononansyre (PFNA)	Spildevand	
Perfluorododecansyre (PFDA)	Spildevand	
Perfluoroundecansyre (PFUnA)		

1) Strand et al. 2007.

Ved overvågning af punktkilder i 2010 blev fire ud af de fem PFAS-forbindelser fundet i udløb fra renseanlæg med hyppigheder mellem ca. 2 % og ca. 85 %. PFOS og PFOA blev fundet med de største hyppigheder og i de højeste koncentrationer. PFOS blev fundet med middeldkoncentration på 38 ng/l (95 %-fraktil 110 ng/l) og PFOA med middeldkoncentration på 28 ng/l (95 %-fraktil) (Naturstyrelsen 2011c).

Samme billede gjorde sig gældende ved screeningsundersøgelsen i 2007, hvor PFOS blev fundet med mediankoncentration på 4,5 ng/l og PFOA med mediankoncentration på 13 ng/l. Særligt høj koncentration blev fundet i udløb fra en industri (Strand et al. 2007).

Da der kun foreligger data fra et års målinger på punktkilder, er der ikke tilstrækkeligt grundlag for estimering af tilførslen til marine områder.

Målinger på regnvand ved screeningsundersøgelsen har bekræftet atmosfærisk transport af PFAS. Ved målinger på syv prøver blev PFOS, PFDA og PFUnA

nA fundet i to prøver, og PFHxS i en enkelt prøve. Ved målinger på marint sediment og biota blev der ikke påvist PFAS i nogen af de undersøgte prøver.

Det er ikke med de foreliggende undersøgelser dokumentet tilførsel af PFAS til marine områder. Data fra målinger i spildevand og nedbør indikerer imidlertid, at der sker tilførsel, og da forekomsten er på et meget lavt koncentrationsniveau kan den manglende påvisning skyldes, at det ikke kunnet detekteres med de anvendte metoder.

Ved en nordisk screeningsundersøgelse af PFAS i miljøet i Norden blev PFOS påvist i havvand i koncentrationer på op til 1,5 ng/l og samlet i Norden på op til 22 ng/l. Detektionsgrænsen for PFOS ved den nordiske screeningsundersøgelse var væsentlig lavere end ved den danske screeningsundersøgelse, hvilket kan forklare forskellen (Kallenborn et al. 2004).

3.2.12 Lægemidler

Lægemidler anvendes til mennesker og dyr. Efter indtagelse af lægemidlerne vil de blive udskilt, enten som overskydende lægemiddel eller som de omdannelsesprodukter, der dannes i kroppen.

Ved en screeningsundersøgelse af lægemidler og triclosan i punktkilder og vandmiljøet blev der i udløb fra 11 renselanlæg fundet 13 af de i alt 18 stoffer i undersøgelsen i 20-100 % af de undersøgte prøver. Nogle af stofferne blev også fundet i vandløb. Dette kan imidlertid ikke kun tilskrives udledning fra renselanlæg, idet der i flere af de undersøgte vandløb var afløb fra dambrug, som bruger flere af lægemidlerne i deres produktion. Der indgik ikke prøver fra marine områder i screeningsundersøgelsen (Mogensen et al., 2007). Screeningsundersøgelsen bliver fulgt op af overvågning af i alt 17 forskellige lægemidler i spildevand i NOVANA 2010-2015 (Naturstyrelsen et al., 2011).

Der er endnu ikke tilstrækkeligt datagrundlag for vurdering af tilførsel af lægemidler til marine områder. De kommende års overvågning i punktkilder vil antageligt råde bod på dette.

3.2.13 Biologisk aktive stoffer

Blandt biologisk aktive stoffer foreligger der viden om forekomst af kvindelige kønshormoner i vandmiljøet. Der foreligger viden fra flere undersøgelser af østrogenener i spildevand, men endnu ingen overvågningsdata. Østron (E1), 17- β -østradiol (E2) og 17-ethinyl-østradiol (EE2) er inkluderet i overvågning af spildevand i NOVANA 2011-2015 (Naturstyrelsen et al. 2011).

Ved en undersøgelse forestået af Miljøstyrelsen i 2003 af bl.a. østrogenener i spildevand fra tre renselanlæg blev E1 fundet i 3 ud af 7 prøver fra udløb fra renselanlæg, E2 i 1 prøve og EE2 i 3 prøver. Stofferne blev med enkelte undta-

gelses fundet i alle de undersøgte prøver fra indløb til renselanlæggene (Kjølholt et al. 2003).

Ved en undersøgelse i Århus Amt i 2001 af intersex og andre effekter på reproduktionssystemet i fisk blev vandprøver fra udløb fra renselanlæg samt vandløb og søer undersøgt for indhold af bl.a. østrogen (E1, E2 og EE2). Prøver fra vandløb og søer blev anset for at være fra kontrollokaliteter i forhold til renselanlæggene. Der blev kun fundet marginalt højere koncentrationer af de tre østrogen i spildevand sammenlignet med koncentrationerne på kontrollokaliteterne. E1 blev påvist i 36 ud af 37 prøver, mens E2 og EE2 blev påvist i henholdsvis 8 og 3 prøver (Christensen & Plesner, 2001). Det skal bemærkes, at resultaterne fra de to undersøgelser ikke er umiddelbart sammenlignelige, da der ved undersøgelsen i Århus Amt er analyseret med lavere detektionsgrænse end ved undersøgelsen forestået af Miljøstyrelsen.

Der foreligger ikke grundlag for at vurdere omfanget af eventuel tilførsel af østrogen til havmiljøet. Med de foreliggende data fra renselanlæg og fersk overfladevand kan det dog konkluderes, at eventuel tilførsel vil resultere i et lavt – om muligt målbart – koncentrationniveau i havmiljøet.

3.3 Ikke-syntetiske stoffer

Ikke-syntetiske stoffer omfatter PAH og metaller med samme afgrænsning som syntetiske stoffer. Desuden henhører kulbrinter under gruppen af ikke-syntetiske stoffer.

3.3.1 PAH

Polycykliske aromatiske hydrocarboner, i daglig tale PAH'er, udgør en stor gruppe af naturligt forekommende kulbrinter, som skabes som biprodukter fra forbrændingsprocesser. PAH'er findes i en lang række produkter, som f.eks. diesel, kreosot, kul-tjæreprodukter samt beg og tjære til tagkonstruktioner og vejbygning.

Tabel 28: PAH i overvågning af vandmiljøet i NOVA-2003 og NOVANA 2004-2010 (Miljøstyrelsen 2003, Svendsen et al. 2005). RBU = Regnbetingede udledninger.

PAH på vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer	NOVA-2003	NOVANA
Anthracen	Vandløb, søer, spildevand, sediment, marint sediment og biota	Ferskvand sediment, spildevand, RBU, nedbør, marint sediment og biota
Fluoranthren		
Benzo(a)pyren		
Benzo(b)fluoranthren		
Benzo(g,h,i)perylene		

Benzo(k)fluoranthren		
Indeno(1,2,3-cd)pyren		
Naphthalen		
Andre PAH		
Benzo(a)anthracen	Spildevand, sediment, RBU	Ferskvand sediment, spildevand, RBU, nedbør, marint sediment og biota
Acenaphthen	Vandløb, søer, spildevand, sediment, RBU, marint sediment og biota	
Benzo(a)fluoren		
Benzo(e)pyren		
Benzo(j)fluoranthren		
Crysen		
Dibenzo(a,h)anthracen		
Dibenzothiophen		
3,6-dimethylphenanthren		
Fluoren		
2-methylphenanthren		
1-methylpyren	Spildevand, sediment, RBU	Spildevand, RBU, nedbør, marint sediment og biota
2-methylpyren		
Perylen	Vandløb, søer, spildevand, sediment, RBU, marint sediment og biota	
Phenanthren		
Pyren		
Triphenylen		

PAH er ved overvågningen af spildevand i udløb fra renseanlæg enten ikke påvist eller i koncentrationer tæt på detektionsgrænsen. Phenanthren og pyren er påvist med de største fundhyppigheder på op til 28 %. PAH bliver på renseanlæggene primært bundet til slam, hvor fundhyppighederne er tæt på 100 % for stort set alle de undersøgte stoffer 2010 (Miljøstyrelsen 2001, Miljøstyrelsen 2002, Miljøstyrelsen 2003, Miljøstyrelsen 2004, Miljøstyrelsen 2005 og Naturstyrelsen 2011c).

Den lave fundhyppighed af PAH i udløb fra renseanlæg betyder, at der ikke har været grundlag for udarbejdelse af nøgletal for PAH i udledninger fra renseanlæg.

Ved overvågning af regnbetingede udledninger i 2007-2010 er der målt for indhold 10 PAH'er. Der er foretaget tilsvarende målinger i 2001-2003. De fundne koncentrationer var på samme niveau i de to målerunder. Mediankoncentrationerne for seks stoffer, hvor mediankoncentrationer er beregnet, ligger i intervallet 0,01-0,4 µg/l (Naturstyrelsen Aalborg 2011). Det svarer til middelværdierne for de enkelte stoffer i indløb til renseanlæg.

I forbindelse med tilladelse til klapning er indholdet af PAH i det deponerede materiale opgjort. På baggrund af oplysninger fra Naturstyrelsen om indhol-

det af PAH i det materiale, der blev deponeret i 2010, fordeler PAH-tilførslen ved klappning sig på farvandsområder som det fremgår af tabel 29 (Naturstyrelsen 2011d). Der er ved opgørelsen ikke taget hensyn til, om der er tale om kystnære deponier eller deponier i mere åbne farvande.

Tabel 29: Tilførsel af PAH (sum af 9) ved klappning i 2010 fordelt på farvandsområder (data fra Naturstyrelsen 2011d).

Farvandsområde	Kg
1 Nordsøen	4,0
2 Skagerrak	0
3 Kattegat	38
4 N. Bælt	2,5
5 Lillebælt	0
6 Storebælt	3,2
7 Øresund	3,0
8 S. Bælthav	0,03
9 Østersøen	2,9

I forbindelse med luftovervågning i baggrundområder er våddepositionen af PAH målt ved to stationer siden 2004. Ud over våddepositionen vil der være et bidrag fra tørdeposition, dette bidrag indgår ikke i målingerne. Depositionen er størst i vintermånederne, hvor luftkoncentrationen af PAH er højest. Det skyldes, at emissioner af PAH er højere om vinteren pga. mere afbrænding af fossilt brændsel, og at PAH bliver nedbrudt af sollys om sommeren. Der ses ikke nogen markant udvikling i de målte depositioner af PAH indenfor perioden.

Afbrænding af træ i boligområder tilskrives op til 84 % af PAH-emissionen i 2009. Der er en stigende tendens til den afbrænding af træ hvilket afspejler sig i en stigning i PAH emissionen på 15 % i perioden 1990-2009 (Nielsen et al. 2011a).

På baggrund af de målte våddepositioner af PAH samt områdernes areal kan våddepositionens bidrag til tilførslen af PAH til Kattegat og nordlige Øresund estimeres til at være af størrelsesordenen 3 tons pr. år. Tilførslen til Bælthavet og Østersøen kan estimeres til at være af størrelsesordenen 5 tons pr. år. Et estimat af tilførslen til Nordsøen og Kattegat ud fra de samme principper giver en tilførsel på af størrelsesordenen 10 tons pr. år. Dette estimat vil imidlertid være betydeligt overestimeret, da kilderne primært er på land, kilderne derfor i modsat retning af Nordsøen/Skagerrak ved de hyppigste vindretninger som er sydvest til vest.

Den atmosfæriske tilførsel af PAH til havområder vurderes til at være den væsentligste kilde. Derudover vil der være tilførsel via overfladisk afstrømning.

Denne kilde vurderes til at have størst betydning i kystnære områder, da PAH vil blive bundet til sediment, og dermed nedsat mulighed for transport til åbne marine områder.

3.3.2 Kulbrinter

Til kulbrinterne henregnes i denne sammenhæng olie og benzen, toluen, ethylbenzen og xylen (BTEX). Tilførsel af olie til havmiljøet skyldes spild, mens tilførsel af BTEX kan tilskrives atmosfærisk tilførsel som følge af forbrænding af fossilt brændstof og organisk materiale. Naphthalen og methyl-naphthalener er henregnet under PAH.

Benzen er blandt vandrammedirektivets prioriterede stoffer.

BTEX har været med i overvågningen af spildevand og vandløb, mens olie ikke har været med i overvågningen. Benzen og xylener er målt i forbindelse med overvågning af luftkvaliteten i byer.

Blandt BTEX'erne er toluen dominerende i udløb fra renseanlæg, jf. tabel 30. For toluen og xylener der fundet tilstrækkeligt datagrundlag for beregning af nøgletal for udløb.

Tabel 30: *Middelværdi og 95 %-fraktil af koncentration samt fundhyppighed af aromatiske kulbrinter i udløb fra renseanlæg i 2000-2004 og 2010. Ved fundhyppighed <50 % er koncentrationer under detektionsgrænsen sat lig nul og ved fundhyppigheder >50 % er koncentrationer under detektionsgrænsen sat lig ½ * detektionsgrænsen (Miljøstyrelsen 2001, Miljøstyrelsen 2002, Miljøstyrelsen 2003, Miljøstyrelsen 2004, Miljøstyrelsen 2005 og Naturstyrelsen 2011c).*

Benzen	2000	2001	2002	2003	2004	2010
Middel (µg/l)		0,05	0,09	0,01	0,03	0,031
95 %-fraktil (µg/l)		0,10	0,27	0,03	0,11	0,13
Hyppighed (%)	13	19	13	11	27	23
Toluen						
Middel (µg/l)		0,27	2,1	0,5		0,14
95 %-fraktil (µg/l)		0,81	6,2	1,1		0,5
Hyppighed (%)	47	48	43	49		55
Ethylbenzen						
Middel (µg/l)		0,03	0,03			
95 %-fraktil (µg/l)		0,05	0,05		0,02	
Hyppighed (%)	21	14	6	1	3	
Xylen						
Middel (µg/l)			0,52	0,1	0,21	0,02
95 %-fraktil (µg/l)			2,1	0,5	0,78	0,12

Hyppighed (%)	0	10	15	33	45	19
---------------	---	----	----	----	----	----

Målingerne i udløb fra renseanlæg har givet grundlag for fastlæggelse af nøgletal i udløb fra renseanlæg af toluen og xylener (Tabel 31).

Tabel 31: Nøgletal for toluen og xylener i udløb fra renseanlæg samt øvre og nedre grænse for nøgletal. Nøgletallet er defineret som 75 %-fraktilen af målinger i perioden 1998-2009 (Naturstyrelsen 2011a).

	Nøgletal($\mu\text{g/l}$)	65 %- - 85 %-interval($\mu\text{g/l}$)
Toluen	0,18	0,1-0,55
Xylener (o-, p- og m-)	0,1	0-0,19

Baseret på nøgletal samt udledte vandmængder fra renseanlæg direkte til farvande er de årligt tilførte mængder af toluen og xylener estimeret (Tabel 32).

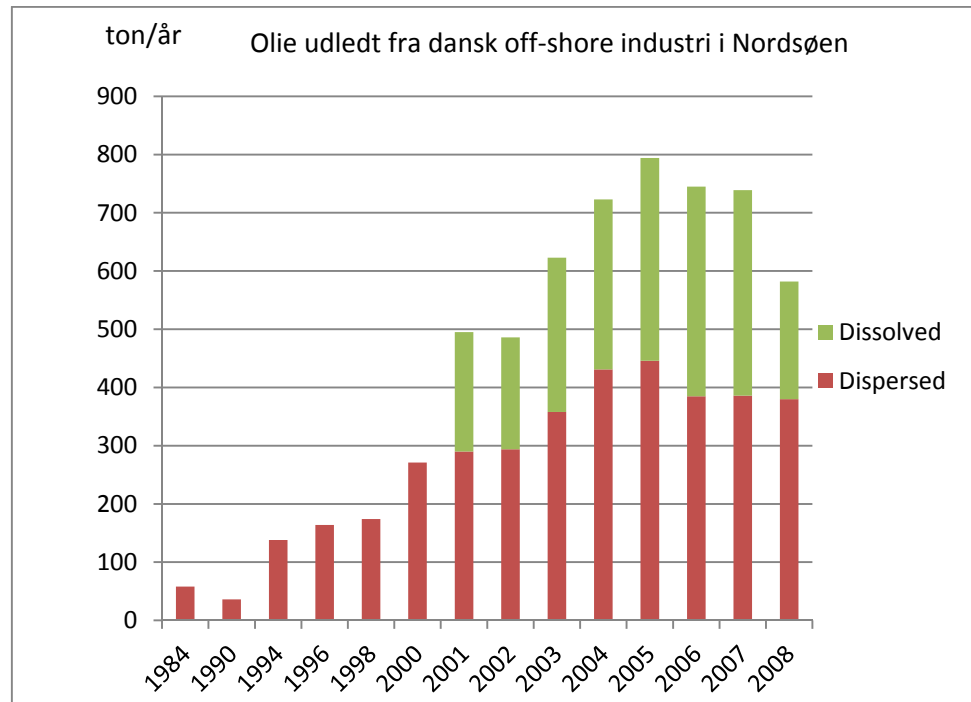
Tabel 32: Estimat af udledninger af toluen og xylener fra renseanlæg til farvandene samt interval herfor. Estimat og interval/øvre grænse er baseret på nøgletal for udledning fra renseanlæg og øvre og nedre grænse for nøgletal samt udledte vandmængder fra renseanlæg direkte til farvande i 2010.

Enhed: kg/år	Toluen		Xylen (m-, o- og p-)	
	Tilførsel	Interval	Tilførsel	Øvre grænse
Farvandsområde				
1 Nordsøen	2,9	1,6-8,8	1,6	3,1
2 Skagerrak	0,7	0,4-2,1	0,4	0,7
3 Kattegat	15	8,2-45	8,2	16
4 N. Bælt	3,0	1,6-9,1	1,6	3,1
5 Lillebælt	8,9	5,0-27	5,0	9,4
6 Storebælt	6,9	3,9-21	3,9	7,3
7 Øresund	28	15-85	15	29
8 S. Bælthav	0,2	0,1-0,7	0,1	0,2
9 Østersøen	1,5	0,8-4,6	0,8	1,6

I regnbetingede udledninger blev der i perioden 2007-2010 fundet indhold af toluen på et koncentrationsniveau svarende til niveauet i udløb fra renseanlæg i 2010 (Naturstyrelsen Aalborg, 2011).

I forbindelse med off-shore industrien i Nordsøen udledes der olie sammen med produktionsvandet. Der er fastsat en grænseværdi på 30 mg/l. Denne grænseværdi er opfyldt i de fleste tilfælde, om end der forekommer overskridelser. Danmark har et mål om at udledningen af dispergeret olie i 2010 skal være bragt ned til 222 tons. Dette mål blev opfyldt idet der i 2010 blev udledt 214 tons dispergeret olie (Miljøstyrelsen 2011). Udviklingen i udledningen af olie fra dansk off-shore industri i perioden 1984-2008 er vist i figur 6 (OSPAR

2010). Denne tilførsel af olie til det danske havmiljø bidrager til tilførslen af PAH og BTEX.



Figur 6: Udledning af olie fra off-shore industri i perioden 1984-2008. Den opløste fraktion (dissolved) blev ikke målt før 2001. I 2007-2008 er der skiftet målemetode, og tallene i denne periode er derfor forbundet med nogen usikkerhed (data fra OSPAR 2010).

Tilførsel af olie fra spild fra skibe og offshore industri har været mulig at kvantificere på grund af manglende datagrundlag.

Målinger af benzen og toluen i luften i byområder bekræfter forekomsten af disse stoffer i luften, og dermed muligheden for atmosfærisk tilførsel af stofferne til havmiljøet (Ellermann et al. 2011a). Det er imidlertid ikke muligt på baggrund af målingerne at kvantificere denne tilførsel.

3.3.3 Tungmetaller

Tungmetaller tilføres til havområder med spildevand via vandløb og ved direkte udledninger samt ved diffus afstrømning. Endvidere sker der en atmosfærisk tilførsel af tungmetaller.

Tungmetallerne indgår i overvågningen af spildevand, vandløb, luft og marine områder. På baggrund af data fra overvågning af spildevand og vandløb er tilførslen af tungmetaller til havområder via vandløb og direkte udledninger opgjort, bl.a. med henblik på indberetning til HELCOM ifølge Helsinki-

konventionen. Luftovervågningen omfatter målinger af tungmetalindholdet i våddeposition samt luften indhold af partikelbundne tungmetaller, og på baggrund heraf er depositionen estimeret.

Overvågningen af tungmetaller omfatter følgende metaller: arsen (As), bly (Pb), cadmium (Cd), kobber (Cu), krom (Cr), kviksølv (Hg), nikkel (Ni) og zink (Zn). Derudover indgår der i overvågningen en række metaller, som ikke henregnes blandt tungmetaller.

Nogle af metallerne er på vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer. Det gælder følgende: Cd, Pb, Hg og Ni.

Opgørelse af tilførsel via vandløb og direkte udledninger til farvandene

På baggrund af målingerne af tungmetaller i overvågningen er der lavet en opgørelse af transporten af metallerne fra henholdsvis målte og umålte oplande samt direkte udledninger til farvandene. Der foreligger data for perioden 2000-2004, for 2000 foreligger der data for alle metaller til opgørelse af alle tre fraktioner, mens der de øvrige år kun foreligger data til opgørelse af tilførslerne fra målte og umålte oplande og ikke for alle metaller.

Tilførslen af tungmetaller til farvandene er opgjort som tilførsel til Nordsøen og Skagerrak, til Kattegat og nordlige Øresund og til Bælthavet og Østersøen incl. Sydlige Øresund. Det betyder, at tilførslen til farvandsområdet Øresund skal opdeles i tilførslen til den nordlige del og den sydlige del af Øresund. Tilførslen af fosfor er opgjort på et detaljeringsniveau som muliggør denne opdeling. Under antagelse af at fordelingen af tungmetallerne i spildevand og tilførslen til vandløb er sammenlignelig med fordelingen af fosfor er opdelingen af tilførslen af tungmetaller foretaget med udgangspunkt, i hvordan tilførslen af fosfor fordeler sig mellem den nordlige og den sydlige del af Øresund som gennemsnit i perioden 2000-2004. Det betyder, at 38 % af tilførslen til Øresund henregnes til Bælthavet og Østersøen og 62 % til Kattegat og nordlige Øresund.

Det skal bemærkes, at estimatet af tilførslen via vandløb er forbundet med nogen usikkerhed, da der kun er målt i få vandløb, som tilsammen dækker 10-15 % af landets oplandsareal. Herudfra er der lavet et estimat for tilførslen fra den umålte del af landet ved at sammenholde forholdet mellem det målte indhold af total fosfor i den målte del af landet med den samlede tilførsel til de forskellige farvande.

Opgørelse af den atmosfæriske tilførsel til farvandene

Våddepositionen af tungmetaller er målt i siden 1989 og luftens indhold af tungmetaller er målt siden 1979. Resultaterne heraf viser en tydelig reduktion i såvel luftens indhold som våddepositionen. Depositionen til lands og til vands i indre danske farvande er estimeret ud fra våddepositionen samt tør-

deposition vurderet ud fra måling af luftkoncentrationerne (Ellermann et al. 2011b).

Den største reduktion i såvel våddepositionen som luftkoncentrationen ligger i starten af overvågningsperioderne, mens der de senere år har været tale om år-til-år variation. For at udligne år-til-år variationen er der ved estimering af tilførslen af tungmetaller til farvandene taget udgangspunkt i et gennemsnit af depositionen i perioden 2004-2010.

Ved estimering af depositionen til de tre områder Nordsøen/Skagerrak, Kattegat/nordlige Øresund samt Bælthavet/Østersøen, er der taget udgangspunkt i områdernes samlede arealer. Der er ikke taget hensyn til, at depositionen til vands er opgjort for indre danske farvande, og da det må antages at depositionener aftagende med afstanden fra kilden, vil der som udgangspunkt være tale om en overestimering. Især estimeringen af depositionen til Nordsøen/Skagerrak vil være overestimeret.

Tabel 33: Estimering af tilførsel af tungmetaller via vandløb og atmosfærisk deposition (gennemsnit for 2004-2010) til Nordsøen og Skagerrak.

	2000	2001	2002	2003	2004
Bly (Pb) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb					650
Umålte oplande via vandløb					3.200
Atmosfærisk deposition	46.000				
Cadmium (Cd) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb	240	37	29		17
Umålte oplande via vandløb	3.100	520	380		300
Atmosfærisk deposition	1.800				
Kobber (Cu) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb					
Umålte oplande via vandløb					
Atmosfærisk deposition	45.000				
Krom (Cr) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb					
Umålte oplande via vandløb					
Atmosfærisk deposition	7.000				
Kviksølv (Hg) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb	19	16			1,8
Umålte oplande via vandløb	250	220			33
Atmosfærisk deposition					
Nikkel (Ni) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb					
Umålte oplande via vandløb					
Atmosfærisk deposition	14.000				
Zink (Zn) (kg/år)					

Målte oplande via vandløb					
Umålte oplande via vandløb					
Atmosfærisk deposition	350.000				

Tabel 34: *Estimering af tilførsel af tungmetaller via vandløb, direkte udledninger og atmosfærisk deposition (gennemsnit for 2004-2010) til Kattegat og nordlige Øresund.*

	2000	2001	2002	2003	2004
Bly (Pb) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb	880	170			300
Umålte oplande via vandløb	6.000	1.100			1.600
Direkte udledninger	28				
Atmosfærisk deposition	14.000				
Cadmium (Cd) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb	24	23	8,7*	5,5*	20
Umålte oplande via vandløb	170	160	110*	80*	110
Direkte udledninger	32				
Atmosfærisk deposition	520				
Kobber (Cu) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb	5.300	1.400			
Umålte oplande via vandløb	33.000	9.800			
Direkte udledninger	71				
Atmosfærisk deposition	13.000				
Krom (Cr) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb	1.500	2.100			
Umålte oplande via vandløb	9.200	13.000			
Direkte udledninger	74				
Atmosfærisk deposition	2.100				
Kviksølv (Hg) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb	4,3	3	1,4*	0,17*	2
Umålte oplande via vandløb	27	18	17*	11*	12
Direkte udledninger	29				
Atmosfærisk deposition					
Nikkel (Ni) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb	3.500	3.400			
Umålte oplande via vandløb	24.000	22.000			
Direkte udledninger	64				
Atmosfærisk deposition	4.100				
Zink (Zn) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb	7.700	15.000			
Umålte oplande via vandløb	53.000	96.000			
Direkte udledninger	140				
Atmosfærisk deposition	104.000				

*udledning til nordlige Øresund ikke medregnet

Tabel 35: *Estimering af tilførsel af tungmetaller via vandløb, direkte udledninger og atmosfærisk deposition (gennemsnit for 2004-2010) til Bælthavet og Østersøen.*

	2000	2001	2002	2003	2004
Bly (Pb) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb	86	15			270
Umålte oplande via vandløb	1.700	300			3.600
Direkte udledninger	24				
Atmosfærisk deposition	22.000				
Cadmium (Cd) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb	5,9	3	5,8*	2,3*	10
Umålte oplande via vandløb	100	61	82*	37*	130
Direkte udledninger	33				
Atmosfærisk deposition	850				
Kobber (Cu) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb	710	430			
Umålte oplande via vandløb	12.000	8400			
Direkte udledninger	66				
Atmosfærisk deposition	22.000				
Krom (Cr) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb	400	300			
Umålte oplande via vandløb	6.700	5.700			
Direkte udledninger	61				
Atmosfærisk deposition	3.400				
Kviksølv (Hg) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb	1,4	1	0,78*	0,17*	1,2
Umålte oplande via vandløb	22	11	11*	2,8*	16
Direkte udledninger	30				
Atmosfærisk deposition					
Nikkel (Ni) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb	430	430			
Umålte oplande via vandløb	8.400	8.700			
Direkte udledninger	54				
Atmosfærisk deposition	6.700				
Zink (Zn) (kg/år)					
Målte oplande via vandløb	3.200	1.800			
Umålte oplande via vandløb	55.000	36.000			
Direkte udledninger	150				
Atmosfærisk deposition	170.000				

*udledning til sydlige Øresund ikke medregnet

Den atmosfæriske deposition er den dominerende kilde til tilførsel bly og cadmium, mens den tilførsel via vandløb er dominerende for nikkel og krom. Tilførslen via vandløb og atmosfærisk deposition er af samme størrelsesorden for kobber og zink. Der er ikke grundlag for at foretage en tilsvarende vurde-

ring for kviksølv. Samlet set er zink det tungmetal, der tilføres i størst mængde til havområderne, mens kviksølv tilføres i den mindste mængde.

3.4 Radionukleider

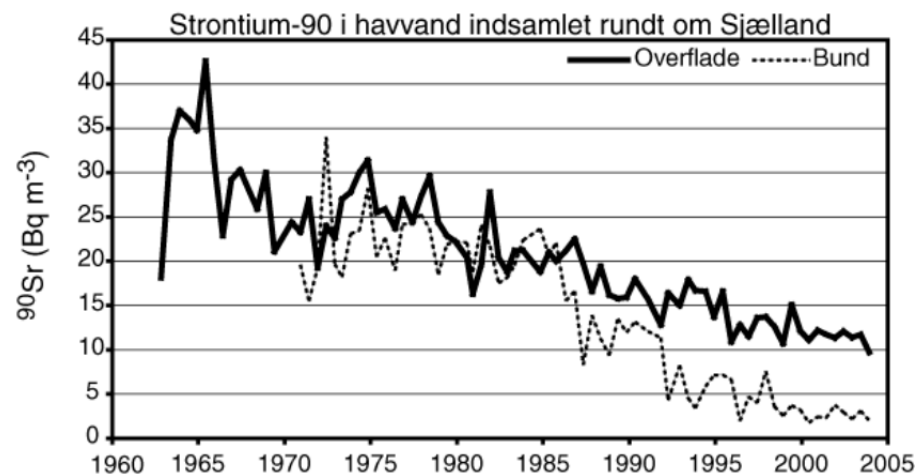
Radionukleider forekommer både i sediment, havbund og biota. Radionukleider forekommer naturligt i havet som f.eks. ^3H (trihydrogen), ^{14}C (kulstof-14), ^{226}Ra (Radon), ^{210}Po (Polonium) og ^{40}K (Kalium), men det er blevet beriget gennem tilførsel fra flere kilder. Tilførte radionukleider er typisk ^{90}Sr (Strontium), ^{137}Cs (Cæsium), ^{239}Pu (Plutonium), ^{99}Tc (Technitium) samt ^{60}Co (Cobolt), men der findes flere antropogent tilførte radioaktive stoffer. Effekten og akkumulering af disse stoffer afhænger ud over de tilførte mængder af, hvor hurtigt de henfalder (deres halveringstid).

Antropogen tilførsel af radionukleider til danske farvande har tre hovedårsager:

- Amerikanske og sovjetiske atmosfæriske atomprøvesprængninger i årene 1950-1980 med kulmination i 1960'erne
- Havari af Tjernobyl atomkraftværket i 1986
- Driften af europæiske anlæg til oparbejdning af brugt atomreaktorbrændsel i Sellafield i England og La Hague i Frankrig

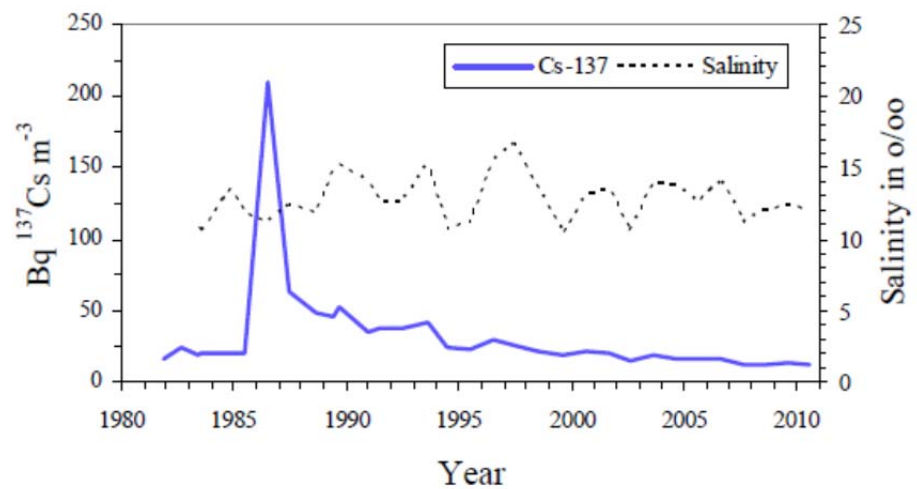
Desuden må der antages at være et bidrag fra udslip fra atomkraftværk i Japan i forbindelse med jordskælvet i 2011. De foreliggende målinger afspejler endnu ikke dette.

Den hidtil væsentligste kilde til tilførsel af ^{90}Sr til danske farvande er nedfald fra stormagternes atmosfæriske atomvåbensprængninger. Disse kulminerede i 1965, og derefter har der været et jævnt faldende indhold af ^{90}Sr i havvand (Figur 7).



Figur 7: Strontium-90 i havvand (Ærtebjerg (red.) 2004).

Tilførslen af ^{137}Cs til danske farvande skyldes ligesom tilførslen af ^{90}Sr stormagternes atomprøvesprængninger. Koncentrationerne som følge af denne tilførsel var nået ned på et lavt niveau i 1970'erne, hvorefter det atter steg som følge af udslip fra det engelske atomopbejdningsanlæg Sellafield. Udslipene fra Sellafield blev reduceret betydeligt de følgende år, hvilket afspejler sig i et faldende koncentrationsniveau. Koncentrationen steg atter kraftigt i 1986 i forbindelse med ulykken på atomkraftværket Tjernobyl. Koncentrationen af ^{137}Cs har været aftagende siden 1986 (Figur 8) (Nielsen et al. 2011b). Koncentrationen må forventes atter at være steget i 2011 efter uheld på japansk atomkraftværk.



Figur 8: Cæsium-137 i havvand fra Roskilde Fjord i perioden 1980-2010 (Nielsen et al. 2011b).

Udslip fra opbejdningsanlæggene Sellafield og La Hague har udover ^{137}Cs også medført udslip af andre radionukleider, heriblandt Technetium-99. Udviklingen i koncentrationen af ^{99}Tc er vist i figur 9.



Tilførsel af pesticider til havmiljøet via vandløb vurderes at være på et ubetydeligt niveau. En række pesticider kan måles i nedbør, og vil derfor blive tilført havmiljøet som våddeposition. Endvidere vil biocider, der afgives fra bundmaling blive tilført havmiljøet. Der er ikke foretaget et estimat af de atmosfærisk tilførte mængder af pesticider til de enkelte farvandsområder, da estimatet vil være forbundet med så sat det ikke giver mening.

Phenoler bliver tilført havmiljøet via spildevand. Data fra overvågningen bekræfter, at nogle phenoler kan findes i åbne farvande. Blandt de halogenerede alifatiske kulbrinter, som har været med overvågningen, indikerer resultaterne, at kun trichlormethan bliver tilført havmiljøet. Data viser, at også chloroalkaner og hexachlorbutadien er blevet tilført, men ikke hvordan tilførslen er sket. P-triestere og blødgørere er blandt de stofgrupper, der tilføres havmiljøet med spildevand. Dioxiner og furaner tilføres havmiljøet ved atmosfærisk deposition. Den danske emission af dioxiner og furaner har været faldende i den seneste 20 års-periode, og det antages derfor at tilførslen også er faldende. Tilførsel af organotinforbindelser til havmiljøet antages at skyldes afsmitning fra bundmaling efter anvendelsen af TBT som biocid i bundmaling. Bromerede flammehæmmere kan påvises i havmiljøet, der foreligger ikke tilstrækkeligt datagrundlag til at beskrive, men en væsentlig kilde antages at være atmosfærisk deposition. De begrænsede foreliggende data fra overvågning af perfluorerede forbindelser indikerer, at denne stofgruppe tilføres havmiljøet såvel med spildevand som ved atmosfærisk tilførsel.

Tilførslen af en række stoffer er estimeret på baggrund af nøgletal for udledning fra rensesanlæg samt de vandmængder, der udledes fra rensesanlæg direkte til farvandene.

Den atmosfæriske deposition er den dominerende kilde til tilførsel bly og cadmium, mens den tilførsel via vandløb er dominerende for nikkel og krom. Tilførslen via vandløb og atmosfærisk deposition er på samme niveau for kobber og zink. Der er ikke grundlag for at foretage en tilsvarende vurdering for kviksølv. Samlet set er zink det tungmetal, der tilføres i størst mængde til havområderne, mens kviksølv tilføres i den mindste mængde.

Tilførsel af nukleider sker ved atmosfærisk transport. Tilførslen er ikke kvantificeret, men udviklingen i tilførsel følges ved måling af en række isotoper i havvand.

Tabel 36: *Estimat af udledninger af udvalgte stoffer med spildevand fra renseanlæg direkte til farvande. Estimatet er baseret på nøgletal for udledning fra renseanlæg og samt udledte vandmængder fra renseanlæg direkte til farvande i 2010. Øvre og nedre grænse for estimaterne findes i beskrivelsen af de enkelte stofgrupper.*

Enhed: kg/år	Nordsøen/ Skagerak	Kattegat / nordlige Øresund	Bælthavet/ Østersøen
	Tilførsel	Tilførsel	Tilførsel
Phenoler			
Nonylphenoler	4,8	43	42
Nonylphenol- monoethox.	1,1	10	10
Bisphenol A	5,3	48	46
Halogenerede alifatiske kulbrinter			
Trichlormethan	1,1	9,9	9,8
P-triester			
Tributylphosphat	4,3	39	38
TCPP	38	335	326
Triphenylphosphat	0,9	7,8	7,7
Blødgørere			
DEHP	56	493	484
Dibutylphthalat	2,7	24	24
Diethylphthalat	6,5	59	57
Diisononylphthalat	7,3	65	63
Kulbrinter			
Toluen	3,6	32	31
Xylen (m-, o- og p-)	2	18	17



Referencer

Bossi, R., Sortkjær, O. & Juhler, R.K. 2009: Screening for udvalgte pesticider i vandløb og grundvand. NOVANA screeningsundersøgelse. Danmarks Miljøundersøgelse, Aarhus Universitet. 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. Danmarks Miljøundersøgelser. 140 s. 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.

Danmarks Miljøundersøgelse, Aarhus Universitet. Notat af 15. september 2008.

By- og Landskabsstyrelsen 2010: Forurenende stoffer fra overløbsbygværker fra fælleskloakerede områ-

der. <http://www.naturstyrelsen.dk/NR/rdonlyres/828AC25B-605A-4CB9-BFEB-7D21D70B9C18/o/BLSTrapportoverløb.pdf>

Bøgestrand, J. (red.) 2004: Vandløb 2003. NOVA 2003. Danmarks Miljøundersøgelser. Faglig rapport fra DMU nr. 516

Christensen, L.B. & Plesner, T. 2001: Intersex og andre effekter på reproduktionssystemet i skalle og bækørred – relationer til østrogen og østrogenlignende stoffer. Teknisk rapport. Århus Amt.

Dahl, K. & Josefson, A.B. (red.) 2009: Marine områder 2007. NOVANA. Tilstand og udvikling i miljø- og naturkvaliteten. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. Faglig rapport fra DMU nr. 707.

Ellermann, T., Andersen, H.V., Monies, C., Kemp, K., Bossi, R., Bügel Mogensen, B., Løfstrøm, P., Christensen, J. & Frohn, L.M. 2005: Atmosfærisk deposition 2004. NOVANA. Danmarks Miljøundersøgelser. 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. 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., Nordstrøm, C., Brandt, J., Christensen, J., Ketzler, M. & Jensen, S.S. 2011a: The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual Summary for 2010. National Environmental Research Institute, Aarhus University. NERI Technical Report No. 836.

Ellermann, T., Andersen, H.V., Bossi, R., Christensen, J., Løfstrøm, P., Monies, C., Grundahl, L. & Geels, C. 2011b: Atmosfærisk deposition 2010. NOVANA. Aarhus Universitet, DCE-Nationalt Center for Miljø og Energi. Videnskabelig rapport fra DCE-Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 2.

EMEP 2011: Atmospheric Supply of Nitrogen, Lead, Cadmium, Mercury and Dioxins/Furans to the Baltic Sea in 2009. EMEP Centres Joint Report for HELCOM/EMEP/MSC-W TECHNICAL REPORT 2/2011.

Fyns Amt, Natur og Vandmiljøafdelingen 2002: Miljøfremmede stoffer i flydende husdyrgødning. 28 s.

Hansen, A.B. & Lassen, P. 2008: Screening of phenolic substances in the Nordic environments. TemaNord 2008:530. Nordic Councils of Ministers.

Hansen, J.W. & Pedersen, D.L.J. (red.) 2011: Marine områder 2011. Novana. Tilstand og udvikling i miljø- og naturkvaliteten. Aarhus Universitet, DCE-Nationalt Center for Miljø og Energi. Videnskabelig rapport fra DCE-Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 3.

Hjorth, M. & Josefson, A.B. (red.) 2010: Marine områder 2008. NOVANA. Tilstand og udvikling i miljø- og naturkvaliteten. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. Faglig rapport fra DMU nr. 760.

Hovmand, M., Vikelsøe, J. & Andersen, H.V. 2007: Atmospheric bulk deposition of dioxin and furan to Danish background areas. *Atmospheric Environment* 41 (2007) 2400-2411.

Kallennborn, R., Berger, U. & Järnberg, U. 2004: Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the Nordic environment. *TemaNord* 2004:552. Nordic Councils of Ministers.

Kjølholt, J.; Nielsen, P. & Stuer-Lauridsen, F. 2003: Hormonforstyrrende stoffer og lægemidler i spildevand. Miljøprojekt nr. 799. Miljøstyrelsen.

Larsen, M.M., Hjorth, M. & Sortkjær, O. 2010: Screening for kloralkaner i sediment. Relevans for NOVANA. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. Faglig rapport fra DMU nr. 782.

Miljøstyrelsen 1998: Kortlægning og vurdering af antibegroningsmidler til lystbåde i Danmark. Miljøprojekt nr. 384 1998.

Miljøstyrelsen. 2000: NOVA-2003. Programbeskrivelse for det nationale program for overvågning af vandmiljøet 1998-2003. Redegørelse fra Miljøstyrelsen nr. 1 2000.

Miljøstyrelsen 2001: Punktkilder 2000. Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 13 2001.

Miljøstyrelsen 2002: Punktkilder 2001. Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 7 2002.

Miljøstyrelsen 2003: Punktkilder 2002. Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 10 2003.

Miljøstyrelsen 2004: Punktkilder 2003. Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 16 2004.

Miljøstyrelsen 2005: Punktkilder 2004. Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 9 2005.

Miljøstyrelsen 2011: Bekæmpelsesmiddelstatistik 2010. Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 5 2011.

Mogensen, B.M., Bossi, R., Kjær, J., Juhler, R. & Boutrup, S. 2007: Lægemidler og triclosan i punktkilder og vandmiljøet. NOVANA-screeningsundersøgelse. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 74 s. Faglig rapport fra DMU nr. 638.

Naturstyrelsen, Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet & De Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland, 2011: Det Nationale Overvågningsprogram for Vand og Natur. NOVANA 2011-2015. Programbeskrivelse del 2.

Naturstyrelsen 2011a: Nøgletal for miljøfarlige stoffer i spildevand fra renselanlæg – på baggrund af data fra det nationale overvågningsprogram for punktkilder 1998-2009. Naturstyrelsen, Miljøministeriet.

Naturstyrelsen Ålborg 2011b: Afrapportering af Det intensive måleprogram for de regnbetingede udløb 2007-2010- Gibstrup oplandet. April 2011.

Naturstyrelsen 2011c: Punktkilder 2010. Naturstyrelsen, Miljøministeriet.

Naturstyrelsen 2011d: Personlig oplysning

Nielsen, O.-K., Winther, M., Mikkelsen, M.H., Hoffmann, L., Nielsen, M., Gyldenkerne, S., Fauser, P., Plejdrup, M.S., Albrektsen, R., Hjelgaard, K. & Bruun, H.G. 2011a: Annual Danish Informative Inventory Report to UNECE. Emission inventories from the base year of the protocols to year 2009. National Environmental Research Institute, Aarhus University, Denmark. NERI Technical Report no 821.

Nielsen, S.P., Andersson, K.G. & Miller, A. 2011b: Radioactivity in the Risø District July-December 2010. Risø DTU. Risø-R-1779

OSPAR 2010: Discharges, spills and emissions from offshore oil and gas installations in 2008. Offshore Industry Series.

Petersen, D.L.J. & Hjorth, M. (red.) 2010: Marine områder 2009. NOVANA. Tilstand og udvikling i miljø- og naturkvaliteten. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. Faglig rapport fra DMU nr. 800.

Schlabach, M., Remberger, M., Brorstöm-Lunden, E., Norström, K., Kaj, L., Andersson, H., Herzke, D., Borgen, A. & Harju, M. 2011: Brominated Flame Retardents (BFR) in the Nordic Environment. TemaNord 2011:528. Nordic Councils of Ministers.

SPIN-database:

Strand, J., Bossi, R., Sortkjær, O., Landkildehus F. & Larsen, M.M. 2007: PFAS og organotinforbindelser i punktkilder og det akvatiske miljø. NOVANA screeningsundersøgelse. Danmarks Miljøundersøgelser. Faglig rapport nr. 608.



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. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. Faglig rapport fra DMU nr. 794.

Svendsen, L.M., Bijl, L. van der, Boutrup, S. & Norup, B. (red.) 2004: NOVANA. Det nationale program for overvågning af vandmiljøet og naturen. Programbeskrivelse del 2. Danmarks Miljøundersøgelser. Faglig rapport fra DMU nr. 508.

Ærtebjerg, G. & Andersen, J.H. (red.), Bendtsen, J., Carstensen, J., Christiansen, T., Dahl, K., Dahllöf, I., Ellermann, T., Fossing, H., Greve, T.M., Gustafsson, K., Hansen, J.L.S., Henriksen, P., Josefson, A.B., Krause-Jensen, D., Larsen, M.M., Markager, S., Nielsen, T.G., Ovesen, N.B., Petersen, J.K., Riemann, B., Risgaard-Petersen, N., Ambelas Skjøth, C., Stedmon, C., Strand, J., Nielsen, S.P., Jensen, J.B & Madsen, H.B. 2004: Marine områder 2003 – Miljøtilstand og udvikling. Faglig rapport fra DMU nr. 513

Ærtebjerg, G. (red.) 2007: Marine områder 2005-2006 – Tilstand og udvikling i miljø- og naturkvaliteten. NOVANA. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. Faglig rapport fra DMU nr. 639.



Bilag 1: Datablad

Serie titel og nr.:	Fagligt notat fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi
Titel:	Tilførsel af syntetiske samt ikke-syntetiske stoffer og forbindelser til de danske farvande.
Forfattere: Institut:	Susanne Boutrup og Lars Moeslund Svendsen DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, Aarhus Universitet
Udgiver: URL:	Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi © http://dce.au.dk
År for udgivelse: Redaktion afsluttet: Review:	August 2012 2011 Thomas Ellermann, Institut for Miljøvidenskab, Aarhus Universitet Jesper H. Andersen, Institut for Bioscience, Aarhus Universitet Poul Nordemann Jensen, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi
Finansiering:	Naturstyrelsen.
Bedes citeret som:	Susanne Boutrup og Lars M. Svendsen 2012. Tilførsel af syntetiske samt ikke-syntetiske stoffer og forbindelser til de danske farvande. Fagligt notat fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi. 53 pp. Må citeres med kildeangivelse
Sammenfatning:	Syntetiske stoffer i form af menneskeskabte miljøfarlige stoffer tilføres havmiljøet med spildevand og atmosfærisk deposition som de primære kilder. Ikke syntetiske stoffer, dvs. stoffer som forekommer naturligt miljøet, omfatter i denne sammenhæng naturligt forekommende stoffer, der som følge af menneskelig aktivitet findes i miljøet i koncentrationer, der er væsentligt forhøjede i forhold til baggrundsniveauet, og hvor de derfor har uønskede effekter. De ikke-syntetiske stoffer omfatter tungmetaller, PAH og kulbrinter. Atmosfærisk deposition er den væsentligste kilde til tilførsel af PAH til havmiljøet, mens både spildevand og atmosfærisk deposition er kilder til tilførsel tungmetaller. Nukleider tilføres ved atmosfærisk deposition som følge af udslip af radionukleider fra atomkraftanlæg og atomprøvesprængninger.
Keywords:	Havstrategidirektivet, miljøfarlige stoffer, tungmetaller, nukleider, Nordsøen, Skagerrak, Kattegat, Østersøen
Sideantal:	52
Internet version:	Dette notat kan downloades i elektronisk format (pdf) via DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi's hjemmeside http://dce.au.dk/udgivelser/notater/2012/
Bemærkninger:	Dette faglige notat er ét af i alt 18 notater udarbejdet af DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi i forbindelse med en faglig karakterisering af miljøtilstanden i de danske havområder, herunder også en vurdering af påvirkningsfaktorer.