

Vurdering af mulighed for måling af udvalgte stoffer i vand frem for i sediment eller biota

Notat fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi

Dato: 31. januar 2017

Susanne, Boutrup, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi
Pia Lassen, Institut for Miljøvidenskab
Jakob Strand, Institut for Bioscience

Rekvirent:
Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning
Antal sider: 35

Faglig kommentering:
Martin M. Larsen, Institut for Bioscience
Kvalitetssikring, centret:
Vibeke Vestergaard Nielsen



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Tlf.: 8715 0000
E-mail: dce@au.dk
<http://dce.au.dk>

Indhold

Forkortelser	3
1 Baggrund	4
2 Litteraturgennemgang	6
3 Status for overvågningen af de udvalgte stoffer i Finland, Norge og Sverige	9
4 Sammenligning mellem detektionsgrænser og miljøkvalitetskrav	10
4.1 Metaller	10
4.2 Chlorerede pesticider: pp'-DDT og pp'-DDE	11
4.3 Aromatiske kulbrinter - naphthalen	11
4.4 Phenoler	12
4.5 Polychlorede bifenyler (PCB)	12
4.6 Polyaromatiske kulbrinter (PAH)	12
4.7 Blødgørere	13
4.8 Organotinforbindelser	14
4.9 Perfluorerede forbindelser (PFAS)	14
5 Vurdering af muligheder for at omregne koncentrationer i sediment og biota til koncentrationer i vand	15
5.1 Muligheder for omregning mellem koncentrationer af miljøfarlige stoffer i biota og vand	15
5.2 Muligheder for omregning mellem koncentrationer af miljøfarlige stoffer i sediment og vand	18
6 Optimale matricer	22
6.1 Metaller	22
6.2 Chlorerede pesticider: pp'-DDT og pp'-DDE	23
6.3 Aromatiske kulbrinter - naphthalen	23
6.4 Phenoler	23
6.5 Polychlorerede bifenyler (PCB)	24
6.6 Polyaromatiske kulbrinter (PAH)	24
6.7 Blødgørere	24
6.8 Organotinforbindelser	25
6.9 Perfluorerede forbindelser (PFAS)	25
7 Referencer	26
Bilag 1 Stoffliste	28
Bilag 2 Gennemgang af projektets udvalgte stoffer	29
Bilag 3	33
Norge	33
Sverige	33
Finland	34

Forkortelser

BAF: Bioaccumulation factor

BAT: Best available technology

BCF: Bioconcentration factor

BMF: Biomagnification factor

DL: Detektionsgrænse

DGT: Diffusive gradients in thin films

EAC: Environmental Assessment criteria

EqP: Equilibrium Partitioning

EQS: Environmental Quality Standard

ERL: Effect range low

GES: God kemisk tilstand

HELCOM: Baltic Marine Environment Protection Commission

LOQ: Kvantifikationsgrænse

MKK: Miljøkvalitetskrav

OSPAR: Oslo-Paris Konventionen

QS: Temporary quality standard

VRD: Vandrammedirektivet

1 Baggrund

Indenfor rammeaftalen mellem Miljø- og Fødevareministeriet og Aarhus Universitet om forskningsbaseret myndighedsunderstøttelse har Naturstyrelsen (nu Styrelsen for Vand og Naturforvaltning (SVANA)) anmodet DCE om at redegøre for muligheden for overvågning af udvalgte stoffer i vand frem for i sediment eller biota.

SVANA har beskrevet problemstillingen således: I mange af overvågningsforpligtelserne for tungmetaller og miljøfremmede stoffer er der frihed til at vælge den matrice, der er bedst egnet til beskrivelse af tilstand eller udvikling, jf. f.eks. vandrammedirektivet. I NOVANA-programmet er der, jf. den overordnede tværgående strategi for overvågning af miljøfremmede stoffer og tungmetaller, hidtil valgt at måle en række stoffer i sediment eller biota fremfor i vandfasen under den antagelse, at stofferne ikke eller kun i meget lave koncentrationer kan findes i vandfasen. Langt hovedparten af de fastsatte miljøkvalitetskrav for både de prioriterede stoffer og de nationale stoffer er imidlertid fastsat i vandfasen. Overvågningsresultater for stoffer målt i sediment eller biota kan for stoffer, hvor der kun er fast miljøkvalitetskrav for vandfasen, ikke benyttes i tilstandsvurderingerne ifm. med vandplanarbejdet, hvilket konkret har betydet, at en lang række vandområder i vandplanerne fremgår med ukendt tilstand til trods for, at der findes overvågningsdata.

Der er mellem SVANA og DCE aftalt følgende projektindhold:

Giver det mening at måle stofferne i vand i stedet for som nu i sediment eller biota?

- Der foretages litteraturgennemgang af de udvalgte stoffer. Gennemgangen omfatter andre undersøgelser i Danmark end NOVANA (screeningsundersøgelser), nordiske undersøgelser, søgning på stofferne i NORMAN-databasen, undersøgelser i forbindelse med miljøgodkendelser samt evt. undersøgelser i andre lande, der foretager målinger i vand. SVANA har forsøgt at fremskaffe materiale vedr. miljøgodkendelser, hvor der er foretaget målinger i vand, men ikke fundet relevant materiale.
- Der foretages en opsamling på, hvordan stofferne andre steder er målt i vandfasen.
- Der foretages en gruppering af stofferne mht. årsagen til, at det blev valgt at måle i sediment eller biota. Der redegøres for muligheder og begrænsninger indenfor grupperne og på baggrund heraf en vurdering af mulighederne for målinger af tilfredsstillende kvalitet i vand for de enkelte stoffer.

Kan der omregnes til koncentrationer i vand, hvis der fortsat måles i sediment eller biota?

- Det vil være omkostningstungt at overgå fra en årlig måling i sediment eller biota til 12 årlige målinger i vand. Desuden er beskrivelsen af den tidlige udvikling af forekomsten af en række stoffer i det marine miljø baseret på målinger i biota. Det er derfor relevant at se på muligheden for at kunne vurdere i forhold til miljøkvalitetskrav fastsat for vandfasen, selv om der måles i sediment eller biota.

- Der gives en status for muligheden for at omregne fra målinger i sediment og biota til koncentrationer i ferskvand og havvand, herunder hvilke usikkerheder der er forbundet med resultatet. Status tager udgangspunkt i arbejde i EU-regi, samt drøftelser i regi af HELCOM og OSPAR.

Det er aftalt med SVANA, at projektet skal omfatte stofferne oplistet i bilag 1.

I bilag 2 er problemstillingen for projektets udvalgte stoffer gennemgået. Bilaget indeholder også oplysninger om i hvilken matrice, der er fast miljøkvalitetskrav, og i hvilken matrice, der er målt i NOVANA 2011-2015 for de enkelte stoffer.

Efter at opgavens omfang var aftalt med SVANA, er der for enkelte stoffer fastsat miljøkvalitetskrav i sediment og biota (Miljø- og Fødevarerministeriet 2016). Disse er inddraget i notatet.

2 Litteraturgennemgang

Ved en gennemgang af nordiske undersøgelser for de enkelte stoffer er der fundet følgende tilgængelige rapporter (omfatter rapporter på engelsk, norsk og svensk), som er vurderet relevante i sammenhængen:

1. Swedish monitoring of hazardous substances in the aquatic environment. Länsstyrelsen i Västra Götalands län, vattenvårdsenheten. Rapportnr. 2012:23 <http://www.lansstyrelsen.se/vastragotaland/SiteCollectionDocuments/Sv/publikationer/2012/2012-23.pdf>
2. A study of the priority substances of the Water Framework directive. TA-2014/2005. Bergfald &Co. <http://www.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjoner/vann/2140/ta2140.pdf>
3. Screening of phenolic substances in the Nordic environments (Hansen et al. 2008) <http://nordicscreening.org/index.php?module=Pagesetter&type=file&func=get&tid=5&fid=reportfile&pid=3>
4. Nationwide screening of WFD priority substances (SWECO 2007) http://www.lansstyrelsen.se/gavleborg/SiteCollectionDocuments/sv/miljo-och-klimat/tillstandet-i-miljon/miljogifter/Screening2006_vattendirektivsamnen.pdf
5. Selected Plasticisers and Additional Sweeteners in the Nordic Environment (Remberger et al. 2013) <http://nordicscreening.org/index.php?module=Pagesetter&type=file&func=get&tid=5&fid=reportfile&pid=17>
6. PFAS og organotinforbindelser i spildevand, ferskvand og biota fra vandløb og søer (Stand et al. 2007) <http://www.dmu.dk/Pub/FR608.pdf>

I det følgende refereres til ovennævnte rapporter ved angivelse af nummeret i parentes.

Gennemgangen af rapporterne viser, at der for de fleste af de udvalgte stoffer foreligger målinger i vand. Undtaget er pp'-DDT og pp'-DDE. Resultatet af gennemgangen fremgår af bilag 2.

En svensk rapport (1) indeholder en sammenstilling af data fra undersøgelser af miljøfarlige stoffer i det svenske vandmiljø i 2010-2011. Rapporten indeholder data fra overfladevand, spildevandsudløb og fra passiv sampling, men uden angivelse af dataenes oprindelse. Desuden fremgår det ikke, om data fra overfladevand er fersk overfladevand eller havvand. I rapporten er medtaget de rapporterede kvantifikationsgrænser (LOQ) (sv.t. 3xdetektionsgrænsen) men uden angivelse af, hvilke LOQ der er opnået ved passiv sampling. Det må imidlertid antages, at de meget lave LOQ-værdier er fremkommet ved passiv sampling, eksempelvis den laveste LOQ for anthracen på 0,000009 µg/l. De rapporterede LOQ-værdier er vist sammen med danske miljøkvalitetskrav (MKK) i tabel 2.1.

Tabel 2.1. Højeste og laveste LOQ for de stoffer, blandt de udvalgte i nærværende notat, som indgår i sammenstilling af data fra svenske undersøgelser af prioriterede stoffer i vand (1)*. Til sammenligning er anført de danske miljøkvalitetskrav for indlandsvand og andet overfladevand (Miljø- og Fødevareministeriet 2016).

Stof	MKK (µg/l)	Højeste LOQ (µg/l)	Laveste LOQ (µg/l)
PAH:			
Anthracen	0,1	0,1	0,000009
Fluoranthen	0,0063	0,1	0,01
Metaller:			
Pb	1,2/1,3**	0,6	0,001
Cd	0,08-0,25***/0,2**	0,08	0,0003
Hg		0,02	0,002
DDT-total	0,025	0,00001	0,0000024
DEHP	1,3	1	0,07
Naphthalen	2	0,8	0,2
Nonylphenol	0,3	0,138	0,000538
Octylphenol	0,1/0,01**	0,035	0,002
TBT-forbindelser	0,0002	0,001	0,0003

*det er ikke anført i referencen, om LOQ er ved måling i ferskvand eller havvand

**indlandsvand/andet overfladevand

***interval for MKK ved forskellige hårdhedsgrader

Ved vurdering af LOQ i tabel 2.1 i forhold til et krav om $LOQ < 1/3 * MKK$, jf. EU (2009) ses, at med de højeste LOQ er kravet kun imødekommet for DDT-total. De laveste LOQ imødekommer kravet for alle stoffer undtagen fluoranthen. De lave LOQ-værdier for DDT antages at være opnået med passiv sampling, ligesom det må forventes, at kravet kan imødekommes for fluoranthen ved passiv sampling.

En norsk screeningsundersøgelse af vandrammedirektivets prioriterede stoffer (2) har dannet grundlag for vurdering af, om de enkelte stoffer fortsat bør indgå i overvågning i Norge eller om der er behov for yderligere screeningsundersøgelse. Det fremgår af anbefalingerne, om det i givet fald bør ske i sediment eller biota. Resultaterne af undersøgelser i vand er ikke uddybet i den norske rapport.

Ved en nordisk screeningsundersøgelse i 2008 (3) blev forekomsten af en række fenolforbindelser i vandmiljøet i de nordiske lande undersøgt, heriblandt fenolerne omfattet af nærværende notat. Rapporten indeholder detaljerede oplysninger om de anvendte analysemetoder.

En svensk screeningsundersøgelse (4) af forekomsten af miljøfarlige stoffer i miljøet omfatter prøvetagning fra alle matricer i vandmiljøet, herunder overfladevand, sediment og biota. Prøveopsamlingen fra vandfasen er sket ved passiv sampling for følgende stoffer:

- PAH (anthracen, fluoranthen, benz(a)pyren, benz(b,k)fluoranthen, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyren)
- Metaller (Cd, Pb, Ni)
- Naphthalen.

Prøveopsamling ved passiv sampling har muliggjort måling i vandfasen af stoffer, som normalt forekommer i vandfasen i koncentrationer, der er lavere end detektionsgræsen.

Ved en nordisk screeningsundersøgelse i 2013 (5) blev forekomsten af blødgørere i vandmiljøet i de nordiske lande undersøgt, heriblandt blødgørerne omfattet af nærværende notat. Undersøgelsen omfattede bl.a. måling af blødgørerne i afløbsvand fra renseanlæg. Rapporten indeholder oplysninger om de anvendte analysemetoder.

En dansk screeningsundersøgelse i 2007 (6) omfattede måling af organotinforbindelser og perfluorerede forbindelser i bl.a. spildevand (ind- og udløb) fra danske renseanlæg. Rapporten indeholder oplysninger om de anvendte analysemetoder.

Ud over gennemgangen af de nordiske undersøgelser er der foretaget søgning på de udvalgte stoffer i NORMAN-databasen EMPODAT¹ med henblik på, om der i databasen findes oplysning om rapporter, som kan give yderligere belysning af projektets problemstilling. Der blev fundet data for undersøgelse i ferskvand men ikke havvand for følgende stoffer:

- Di-n-butylphthalat
- Di-n-octylphthalat
- Diethylphthalat
- Dibutyltin
- Triphenyltin.

Der er tale om stoffer, hvor der er findes nordisk viden, og stofferne er derfor ikke undersøgt nærmere via NORMAN-databasen.

¹ <http://www.norman-network.net/empodat/>

3 Status for overvågningen af de udvalgte stoffer i Finland, Norge og Sverige

Via den Nordiske Screeningsgruppe² er der rettet henvendelse til Finland, Norge og Sverige for at få oplyst, hvordan de udvalgte stoffer overvåges i disse lande. Tilbagemeldingerne fra de tre lande fremgår af bilag 3.

I ingen af de tre nordiske lande, Norge, Sverige og Finland, overvåges de udvalgte stoffer i vandfasen i den "rutinemæssige" overvågning. Undtaget er naphthalen, som overvåges i vandfasen, medmindre naphthalen indgår sammen med PAH.

I Norge er der udviklet nationale kvalitetsklasser for de udvalgte stoffer, hvilket betyder, at der kan foretages en vurdering af miljøtilstanden ud fra koncentrationen af stofferne i sediment eller biota (Miljødirektoratet 2012), jf. den i EU (2013) beskrevne mulighed³. I Sverige er der også nationalt udviklet supplerende miljøkvalitetskrav i henhold til EU's retningslinjer for fastsættelse af EQS-værdier for en række af EU's prioriterede stoffer i sediment og biota (Havs- och Vattenmyndigheten 2015).

I Sverige er de udvalgte stoffer undersøgt i vandfasen ved screeningsundersøgelser. Undtaget her fra er pp'-DDT og pp'-DDE samt PCB, som ikke er undersøgt i vandfasen. Alle de udvalgte stoffer, undtagen naphthalen og nonyl- og octylphenoler, overvåges ved måling i biota og i nogle tilfælde sediment. Metallerne overvåges i vand og biota og i nogle tilfælde sediment.

I Finland overvåges phenoler, blødgørere og PAH i vand. Finland har en udfordring med at finde passende organisme til måling af PAH med henblik på at kunne vurdere miljøtilstanden i forhold til EQS, som for PAH er fastsat for krebsdyr og bløddyr. Naphthalen er tidligere målt i vand i en screeningsundersøgelse. De øvrige udvalgte stoffer overvåges ved måling i sediment og/eller biota.

² Nordic Screening Group i regi af Nordisk Ministerråd <http://nordicscreening.org/>

³ Artikel 3, stk. 3. Medlemsstaterne kan for en eller flere kategorier af overfladevand vælge at anvende et EQS for en matrice, som er en anden end den i stk. 2 anførte, eller, hvor det er relevant, for et andet end det i bilag I, del A, anførte biotaxon.

4 Sammenligning mellem detektionsgrænser og miljøkvalitetskrav

Der er i dette afsnit foretaget en vurdering af analysemetoders detektionsgrænser (DL) ved analyse i vand i sammenligning med miljøkvalitetskrav (MKK). Der er taget udgangspunkt i bedst available technology (BAT), hvilket ikke nødvendigvis er en standard rutine analysemetode, men dog en realistisk metode. I de tilfælde, hvor der er forskel på MKK for indlandsvand (ferskvand) og andet overfladevand (havvand) er der ved vurderingerne lagt fokus på havvand, da MKK for havvand oftest er lavere end ferskvand i det omfang, der er forskel. Det vil sige, at hvis der er analysemetoder med tilstrækkelig lave DL i forhold til MKK i havvand, vil disse metoder også have tilstrækkelig lave DL i forhold til MKK i ferskvand.

Som udgangspunkt er DL beregnet i forhold til 2 liters vandprøver. For metaller anvendes der dog oftest en prøvemængde på ca. 10 ml, hvilket er det prøvevolumen, DL for metallerne er beregnet ud fra. For hver stof/stofgruppe er der foretaget en vurdering af DL i forhold til 1/10 af de fastsatte MKK (Miljø- og Fødevareministeriet 2016). I de tilfælde, hvor DL ikke er tilstrækkelig lav, er der angivet, hvor stort et prøvevolumen, der skal til for at opnå DL svarende til 1/10*miljøkvalitetskravet. Der er desuden for hvert stof/stofgruppe foretaget en vurdering af, om det er realistisk at opnå en analysekvalitet, som kan imødekomme detektionsgrænsekravet, enten ved at øge prøvevolumenet eller optimere yderligere på metoden.

Ved fastsættelse af MKK i vand indgår indholdet af suspenderet materiale i beregningen. Da de organiske stoffer måles på total vandprøve, kunne det være relevant ved vurdering af god økologisk tilstand at normalisere koncentrationen i prøven til den koncentration af suspenderet materiale, som MKK er fastsat ved. For hydrofobe stoffer kan koncentrationen af suspenderet materiale påvirke koncentrationen af disse betydeligt. Det er imidlertid ikke et forhold, der skal inddrages ved vurdering i forhold til de gældende MKK'er, og det vil derfor ikke blive nærmere behandlet i nærværende notat. Det er nævnt her, da det vurderes at bidrage til usikkerhed på resultatet af målinger i vand af hydrofobe stoffer.

Problemstillinger angivet i bilag 2 gennemgås for de enkelte stofgrupper i nedenstående tekst.

4.1 Metaller

DL for metaller analyseret med BAT og med et standard prøvevolumen på 10 ml ligger i intervallet fra 0,01 til 1 µg/l (tabel 4.1). Det betyder, at der er enkelte metaller, for hvilke det ikke umiddelbart er muligt opnå tilstrækkelig lav DL i forhold til MKK for vand. Der er ved vurderingerne ikke taget hensyn til de særlige forhold, der er gældende for nogle af metallerne (angivet ved fodnoter i tabel 4.1) Imidlertid er det uproblematisk at hæve prøvemængden, således at DL kravet kan overholdes. Konklusionerne er derfor, at det vil være muligt at imødekomme et DL-krav på 1/10 MKK for alle metaller.

For de i tabel 4.1 oplistede metaller er det muligt at måle i vand. Målinger i vandfasen giver store variationer, og det betyder, at der er ringe mulighed for at lade målinger i vand indgå i tidstrend-serier.

Tabel 4.1. Vurdering af om DL-krav svarende til 1/10 MKK vil være opfyldt ved analyse med BAT og prøvevolumen på 10 ml. For de metaller, hvor kravet ikke bliver opfyldt, er der beregnet den vandmængde, der er nødvendig, hvis kravet skal opfyldes.

Parameter	DL (µg/l)	MKK ¹ (µg/l)	Overholdelse af vandmængde nødvendig for DL-krav (hav-	
			DL-krav	vand)
As	0,04	4,3 ⁴ /0,11 ⁴	nej	50 ml
Pb	0,1	1,2 ² /1,3	ja	
Cd	0,01	0,08-0,25 ³ /0,2	ja	
Cu	1	1 ² og 4	nej	100 ml
Ni	0,2	4 ⁴ /8,6	ja	
Ag	0,1	0,017 ⁴ /0,2 ⁴	nej	50 ml
Zn	1	7,8 ² og 4	nej	20 ml

1) MKK for indlandsvand/andet overfladevand. Ved samme MKK er denne værdi anført

2) gælder for den biotilgængelige fraktion

3) interval for MKK ved forskellige hårdhedsgrader for vand

4) tilføjes den naturlige baggrundskoncentration

En alternativ prøveopsamlingsmetode kan være passiv sampling, kaldet DGT (Diffusive gradients in thin films), som er udviklet til metaller. DGT er i dag veldokumenteret og kalibreret og er derfor et realistisk bud på et kostbesparende alternativ til vandprøver. Da MKK for metaller er fastsat for det opløste indhold af metaller, er der ikke en problemstilling i forhold til, at det kun er den opløste fraktion, der opsamles med passiv sampling i modsætning til organiske kontaminanter, hvor MKK er fastsat for det totale indhold af stofferne. Dog er der fortsat en problemstilling i forhold til, at miljøtilstanden skal vurderes på baggrund af en gennemsnitskoncentration i 12 vandprøver opsamlet inden for et år.

4.2 Chlorerede pesticider: pp'-DDT og pp'-DDE

Der foreligger MKK i vand for pp'-DDT og DDT-total (pp'-DDT, op'-DDT, pp'-DDE og pp'-DDD). Der kan ved analyse med BAT og prøvevolumen på 2 liter uden problemer opnås en tilstrækkelig lav DL i forhold til MKK (tabel 4.2). Vurderingen er fortaget i forhold til MKK for pp'-DDT, da DDT-total normalt ikke anvendes.

Ved analyse af chlorerede pesticider med BAT ligger DL i vand typisk på 0,0002 µg/l.

Tabel 4.2. Vurdering af om DL-krav svarende til 1/10 MKK vil være opfyldt ved analyse med BAT og prøvevolumen på 2 liter.

Parameter	DL (µg/l)	MKK* (µg/l)	Overholdelse af DL-krav
pp'-DDT	0,0002	0,01	ja

* MKK for indlandsvand og andet overfladevand

4.3 Aromatiske kulbrinter - naphthalen

Der kan ved analyse af naphthalen uden problemer opnås en tilstrækkelig lav DL i forhold til MKK i vand (tabel 4.3).

Tabel 4.3. Vurdering af om DL-krav svarende til 1/10 MKK vil være opfyldt ved analyse med BAT og prøvevolumen på 2 liter.

Parameter	DL (µg/l)	MKK* (µg/l)	Overholdelse af DL-krav
Naphthalen	0,005	2	ja

* MKK for indlandsvand og andet overfladevand

4.4 Phenoler

Der foreligger MKK i vand for 4-nonylphenol, octylphenoler og bisphenol A. For alle tre stoffer kan der med BAT opnås tilstrækkelig lav DL i forhold til MKK (tabel 4.4). Dette forventes også at være tilfældet, hvis der kommer MKK for de øvrige phenoler.

DL i vand for phenolerne ligger på ca. 0,001 µg/l.

Tabel 4.4. Vurdering af om DL-krav svarende til 1/10 MKK vil være opfyldt ved analyse med BAT og prøvevolumen på 2 liter.

Parameter	DL (µg/l)	MKK* (µg/l)	Overholdelse af DL-krav
Bisphenol A	0,001	0,1/0,01	ja
4-nonylphenol	0,001	0,3	ja
Octylphenoler	0,001	0,1/0,01	ja

* MKK for indlandsvand / andet overfladevand. Ved samme MKK er denne værdi anført.

4.5 Polychlorede bifenyler (PCB)

Der foreligger pt ingen MKK i vand for PCB. OSPAR har fastsat vurderingskriterier (EAC⁴) for PCB i muslinger og sediment (OSPAR 2009).

PCB bliver bundet i sediment og bioakkumuleres, og sediment og biota er derfor begge relevante matricer. I det marine NOVANA program er målinger af PCB primært sket i biota (fisk og muslinger), kun ca. 7 % af det samlede antal målinger siden 2004 er i sediment. Anvendelse af OSPAR's EAC-kriterier ved vurdering af PCB-koncentrationer vurderes relevant.

DL ved måling i vand med BAT for PCB'er ligger generelt på ca. 0,0002 µg/l.

4.6 Polyaromatiske kulbrinter (PAH)

Der foreligger MKK i vand for 11 PAH'er. DL-kravet vil med BAT og prøvevolumen på 2 liter ikke kunne imødekommes for fem af PAH'erne i havvand (tabel 4.5). En beregning af det prøvevolumen, det vil være nødvendigt for disse for at imødekomme DL-kravet, viser, at for fire af stofferne kræves et prøvevolumen på 20-250 liter. Dette vurderes at være et urealistisk stort prøvevolumen, derfor vurderes det ikke realistisk at anvende traditionelle analysemetoder til havvand for disse stoffer. For den sidste (flouranthen) vil det

⁴ EAC's are assessment tools intended to represent the contaminant concentration in sediment and biota below which no chronic effects are expected to occur in marine species, including the most sensitive species (OSPAR, 2009).

være muligt at opnå tilstrækkelig lav DL ved yderligere optimering af analysemetoden. For fluoranthen og chrysen kan DL-kravet overholdes for ferskvand.

DL for PAH'er i vand ligger generelt på 0,001-0,002 µg/l.

Tabel 4.5. Vurdering af om DL-krav svarende til 1/10 MKK vil være opfyldt ved analyse med BAT og prøvevolumen på 2 liter. For de stoffer, hvor kravet ikke bliver opfyldt, er der beregnet den vandmængde, der er nødvendig, hvis kravet skal opfyldes ved analyse i havvand.

Parameter	DL (µg/l)	MKK* (µg/l)	Overholdelse af DL-krav	Vandmængde nødvendig for DL-krav (hav- vand)
Acenaphthylen	0,001	1,3/0,13	ja	
Acenaphthen	0,001	3,8/0,38	ja	
Fluoren	0,002	2,3/0,23	ja	
Phenanthren	0,001	1,3	ja	
Antracen	0,001	0,1	ja	
Fluoranthen	0,001	0,0063	ja/nej**	4 liter
Pyren	0,001	0,0046/0,0017	nej	20 liter
Benz(a)antracen	0,001	0,012/0,0012	ja	
Chrysen	0,001	0,014/0,0014	ja/nej**	20 liter
Benz(a)pyren	0,002	0,00017	nej	250 liter
Dibenzo(ah)antracen	0,001	0,0014/0,00014	nej	200 liter

* MKK for indlandsvand / andet overfladevand. Ved samme MKK er denne værdi anført.

** indlandsvand (ferskvand)/andet overfladevand (havvand)

4.7 Blødgørere

Der foreligger MKK i vand for fire blødgørere. I havvand vil DL-kravet med BAT og prøvevolumen på 2 liter ikke kunne imødekommes for to af disse, dibutylftalat (DBP) og di(2-ethylhexyl)ftalat (DEHA) (tabel 4.6). For DBP vurderes det, at ved yderligere optimering af analysemetoden vil det være muligt at imødekomme DL-kravet. For DEHA vil det kræve et prøvevolumen på 20 liter, og det vurderes derfor ikke realistisk at anvende traditionelle analysemetoder til analyse i vand. For både DBP og DEHA kan DL-kravet for ferskvand overholdes.

DL i vand for blødgørerne generelt ligger typisk på 0,05-0,25 µg/l.

Tabel 4.6. Vurdering af om DL-krav svarende til 1/10 MKK vil være opfyldt ved analyse med BAT og prøvevolumen på 2 liter.

Parameter	DL (µg/l)	MKK* (µg/l)	Overhol- delse af DL-krav	Vandmængde nød- vendig for DL-krav (havvand)
Butylbenzylftalat (BBP)	0,05	7,5/0,75	ja	
Di(2-ethylhexyl)ftalat (DEHA)	0,05	0,7/0,07	Ja/nej**	20 liter
Dibutylftalat (DBP)	0,05	2,3/0,23	Ja/nej**	5 liter
Di(2-ethylhexyl)ftalat (DEHP)	0,05	1,3	ja	

* MKK for indlandsvand / andet overfladevand. Ved samme MKK er denne værdi anført.

**indlandsvand (ferskvand) / andet overfladevand (havvand)

4.8 Organotinforbindelser

Blandt organotinforbindelserne foreligger der MKK i vand for tributyltinforbindelser. Det er ikke muligt med BAT og et prøvevolumen på 2 liter at imødekomme DL-kravet (tabel 4.7). En beregning af det nødvendige prøvevolumen for at imødekomme kravet viser, at det vil kræve et prøvevolumen på 20 liter, og det vurderes derfor ikke realistisk at anvende traditionelle analysemetoder til vand.

DL i vand for organotinforbindelser ligger generelt på 0,001-0,003 µg/l.

Tabel 4.7. Vurdering af om DL-krav svarende til 1/10 MKK vil være opfyldt ved analyse med BAT og prøvevolumen på 2 liter. Da kravet ikke bliver opfyldt, er der beregnet den vandmængde, der er nødvendig, hvis kravet skal opfyldes.

Parameter	DL (µg/l)	MKK* (µg/l)	Vandmængde	
			Overholdelse af DL-krav	nødvendig for DL-krav
Tributyltin	0,001	0,0002	nej	20 liter

* MKK for indlandsvand og andet overfladevand

4.9 Perfluorede forbindelser (PFAS)

Blandt perfluorede forbindelser foreligger der MKK i vand for PFOS. Det er ikke muligt med BAT og et prøvevolumen på 2 liter at imødekomme DL-kravet i havvand (tabel 4.8). En beregning af det nødvendige prøvevolumen for at imødekomme kravet viser, at det vil kræve prøvevolumen på 100 liter, hvilket anses for at være et urealistisk stor prøvevolumen, og det vurderes derfor ikke realistisk at anvende traditionelle analysemetoder til havvand. Det samme er gældende for ferskvand. Ved PFAS analyse anvendes fastfase-ekstraktion, hvilket giver mulighed for at ekstrahere fra større volumener end ved væske-væske-ekstraktion. 100 liter er dog ikke håndterbart i forhold til standard fastfase-ekstraktion.

DL i vand for PFAS ligger fra 0,0001 til 0,002 µg/l.

Tabel 4.8. Vurdering af om DL-krav svarende til 1/10 MKK vil være opfyldt ved analyse med BAT og prøvevolumen på 2 liter. Da kravet ikke er opfyldt, er der beregnet den vandmængde, der er nødvendig, hvis kravet skal opfyldes.

Parameter	DL (µg/l)	MKK* (µg/l)	Vandmængde	
			Overholdelse af DL-krav	nødvendig for DL-krav (havvand)
PFOS	0,0006	0,00065/0,00013	nej	100 liter

* MKK for indlandsvand / andet overfladevand.

Der findes analysemetoder til PFAS i overfladevand, og de fleste laboratorier kan måle 10-12 PFAS rutinemæssigt, men der findes analysemetoder til langt flere PFAS stoffer. Det er således muligt at måle for langt flere PFAS stoffer.

5 Vurdering af muligheder for at omregne koncentrationer i sediment og biota til koncentrationer i vand

I dette afsnit gives der en status for mulighederne for at omregne fra koncentrationsmålinger af miljøfremmede stoffer i sediment og biota til koncentrationer i ferskvand og havvand, herunder hvilke usikkerheder resultatet vil være forbundet med. Status tager udgangspunkt i vejledninger udarbejdet til brug for vandrammedirektivet (VRD) i EU-regi (EU 2010, 2011, 2014), samt drøftelser omkring brug af sediment og biota som miljømatrice for tilstandsvurderinger af det marine miljø i regi af HELCOM og OSPAR.

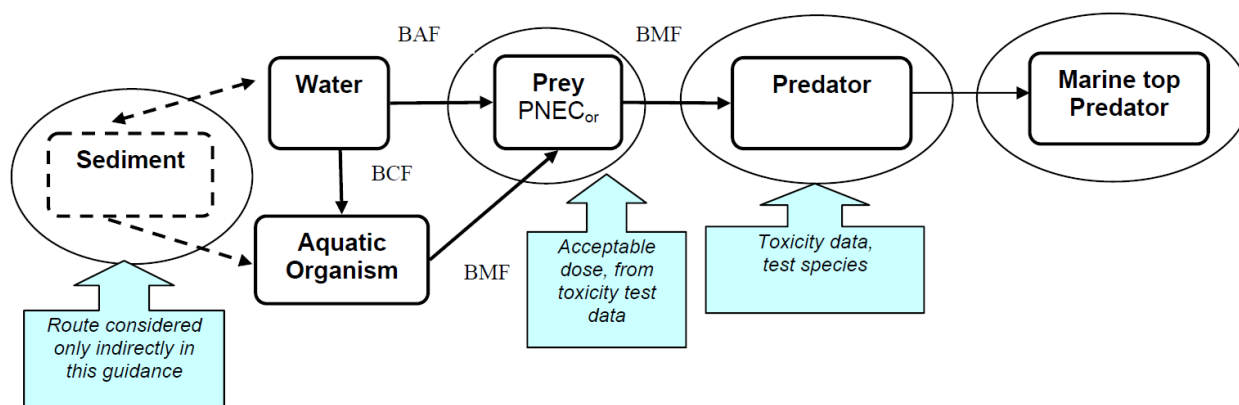
5.1 Muligheder for omregning mellem koncentrationer af miljøfarlige stoffer i biota og vand

I EU Guidance No. 27 vedrørende VRD-overvågning af prioriterede kemiske stoffer i biota lægges der op til, at koncentrationer, der måles i biota (dvs. muslinger, krebsdyr og/eller fisk), vurderes ud fra miljøkvalitetskrav for biota (EQS_{biota}) fastsat for opnåelse af "God kemisk tilstand" (EU 2011, 2014).

Det er i disse retningslinjer ikke beskrevet, at koncentrationer målt i biota skal omregnes til tilsvarende koncentrationer i vand, som så kan holdes op i mod miljøkvalitetskravet for vand (EQS_{vand}). Derimod er der i vejledningen beskrevet retningslinjer for fastsættelse af miljøkvalitetskrav for biota (EQS_{biota}) ved omregning ud fra de tilsvarende miljøkvalitetskrav for vand (EU 2011, 2014).

EQS_{biota} bliver i EU's risikovurdering kun fastsat i tilfælde af, at EU's risikovurdering viser, at bioakkumulerbare og biomagnificerbare kemiske stoffer udgør en risiko for forgiftning af mennesker eller dyregrupper i den øvre del af fødekæden, herunder fiskespisende pattedyr og fugle (EU 2011, 2014). Det er ikke angivet, i hvilket omfang disse beregningsmetoder også kan anvendes nationalt til at omregne koncentrationer målt i biota til tilsvarende koncentrationer i vand, så de ved tilstandsvurderinger kan vurderes i forhold til EQS_{vand} .

Beregningsmetode for EQS_{biota} er beskrevet nedenfor med vægt på tilbageregning til EQS_{vand} . Ved denne omregning anvendes bioconcentrationsfaktorer (BCF), bioakkumulationsfaktorer (BAF) og/eller biomagnificeringsfaktorer (BMF), som beskriver den estimerede trofiske transfer af et organisk kemisk stof fra et led i fødekæden til det næste, se figur 5.1.



Figur 5.1. Trin involveret i beregning af EQS_{biota} i henhold til EU-retningslinjer for fastsættelse af miljøkvalitetskrav til brug for Vandrammedirektivet (EU 2011). For marine systemer skal fødekæden udvides med et ekstra trin for marine toppredatorer.

EU tager, som beskrevet i figur 5.1, udgangspunkt i at basere beregningerne af EQS ud fra en simpel fødekæderelation, som består af følgende trin:

vand → akvatisk invertebrat → fisk → fiskespisende prædator → marin top-prædator

Formlen for omregning af EQS_{biota} til tilsvarende koncentration er derved :

$$EQS_{vand} = QS_{biota} / (BCF_{akvatisk\ invertebrat} \times BMF_1 \times BMF_2),$$

eller

$$EQS_{vand} = QS_{biota} / (BCF_{fisk} \times BMF_2)$$

eller

$$EQS_{vand} = QS_{biota} / (BAF_{fisk} \times BMF_2),$$

hvor BMF_1 er opkoncentrering mellem vand og akvatisk invertebrat og BMF_2 er mellem akvatisk invertebrat og fisk.

BMF_2 anvendes kun for marine fødekæder, da de marine fødekæder vurderes til at være mindst et trofisk niveau længere end i ferskvandsmiljøer.

Denne sammenhæng mellem QS_{biota} og EQS_{vand} gælder dog kun for organiske stoffer, hvor $BCF(BAF) \geq 100$ eller $BMF > 1$ eller $\log K_{ow} \geq 3$ (EU 2011).

Tabel 5.1. Default BCF og BMF-værdier til brug for omregning mellem QS_{biota} og QS_{vand} i tilfælde af, at valide værdier ikke forefindes i litteraturen. Fra EU (2011).

log Kow	BCF (fisk)	BMF1	BMF2
<4.5	<2000	1	1
4.5–<5	2000 - 5000	2	3
5–8	>5000	10	10
>8–9	2000 - 5000	3	3
>9	<2000	1	1

Litteraturværdier for BCF, BAF, BMF_1 og BMF_2 er generelt foretrukket til disse beregninger, men hvis egnede værdier ikke forefindes i litteraturen, skal default-værdier, der er vist i tabel 5.1, anvendes i stedet for. I hvilket omfang litteratur eller default-værdier skal anvendes er beskrevet i EU's EQS faktaark, som er udarbejdet for hvert enkelt VRD prioriteret stof (EU 2006, 2012).

Det skal desuden bemærkes, at $(E)QS_{biota}$ for bioakkumulerbare og biomagnificerbare stoffer er fastsat for prøver med lipidindhold på 5 % svarende til proxy for fisk på trofisk niveau 4,5 (EU 2014). En følge af dette er, at målte koncentrationer af disse stoffer i biota også først skal normaliseres til 5 % lipidindhold, før de kan omregnes til tilsvarende koncentrationer i vand, hvis man vælger at følge samme beregningsmetode, som er beskrevet for fastsættelse af EQS_{vand} ud fra QS_{biota} .

Dermed bliver beregningen af koncentrationen i vand som følger:

Estimeret koncentration i vand

$$= (\text{koncentration målt i biota}) / (\text{BCF}_{\text{akvatisk invertebrat}} \times \text{BMF}_1 \times \text{BMF}_2) * (5\% \text{ lipid}) / (\text{målt lipid indhold})$$

Eller

Estimeret koncentration i vand

$$= (\text{koncentration målt i biota}) / (\text{BCF}_{\text{fisk}} \times \text{BMF}_2) * (5\% \text{ lipid}) / (\text{målt lipid indhold}).$$

For metaller og organiske stoffer med $K_{ow} < 3$ er omregningen af QS_{biota} til EQS_{vand} noget mere kompleks og eventuelt brug af BCF-, BAF og/eller BMF værdier skal udføres med forsigtighed, hvis muligt, fordi en lineær sammenhæng til eksponeringsniveauet i vand og det bioakkumulerede niveau i organismen ikke altid gælder. Ved metaller skal det naturlige baggrunds niveau af metaller i vand, samt faktorer som fx vandets hårdhed og indhold af opløst partikulært stof, der påvirker metallernes biotilgængelighed, også medtages ved fastsættelse af EQS_{vand} , hvilket gør en sådan omregning fra koncentrationer i biota til vand endnu mere kompleks (EU 2014). Vands hårdhed har ikke samme styrende indflydelse i havvand, hvor Na^+ er hoved-kationerne, som i ferskvand, hvor den ofte er Ca^{++} . I EUs EQS faktaark for metallerne bly, cadmium og kviksølv (EU 2006, 2012) er det beskrevet, hvilke forbehold der skal tages ved omregning af EQS_{biota} til tilsvarende værdi for QS_{vand} i de tilfælde, hvor dette vurderes muligt.

Konklusion: Der foreligger vejledning i, hvordan der kan foretages omregning mellem EQS_{biota} og EQS_{vand} . Der foreligger ikke tilsvarende vejledning eller anvisning i omregning mellem koncentrationer målt i biota og vand. Der er ikke kendskab til at andre lande foretager en sådan omregning.

Hvis det vurderes nødvendigt at foretage estimering af vand-koncentration ud fra målt biota-koncentration ud fra de principper, der er anvist for omregning mellem EQS_{biota} og EQS_{vand} , bør vurdering af resultatet ske under hensyntagen til de ovenfor beskrevne forbehold, herunder at sammenhængen er gældende for stoffer med $K_{ow} \geq 3$ samt den usikkerhed estimeret dermed vil være forbundet med.

Eksempel på anvendelse af omregning:

De internationale havkonventioner OSPAR og HELCOM har ved de seneste tilstandsvurderinger af det marine miljø taget udgangspunkt i EQS_{biota} i forbindelse med fastsættelse af grænseværdier for God kemisk tilstand (GES) (OSPAR 2013; HELCOM 2016). OSPAR og HELCOM har desuden, for enkelte prioriterede stoffer, hvor der endnu ikke fastsat miljøkvalitetskrav som EQS_{biota}, valgt at inddrage andre vurderingskriterier (dvs. EAC-værdier) for miljøfarlige stoffer i biota. EAC er baseret på en risikovurdering udført i regi af ICES/OSPAR (OSPAR 2005) og er fastsat for stoffer som TBT, PAH'er som anthracen, pyren m.fl., HCH, DDE og enkelte PCB'er (bl.a. CB118) i muslinger eller fisk. Fx er EAC for TBT i muslinger fastsat ved at omregne fra EQS_{vand} med brug af kun en BCF-værdi, da TBT vurderes at udgøre den største risiko for lavere trofiske niveauer og ikke for topprædatorer i fødekæden eller for mennesker. Dvs. at beregningsmetoden tilnærmelsesvis følger de samme trin og samme beregningsmetode som beskrevet for EQS_{biota}, men uden at medtage BMF-værdier for de øverste led i fødekæden. Ligeledes er EAC-værdier for organoklorforbindelserne som PCB i muslinger og fisk tilnærmelsesvis baseret på samme retningslinjer som beskrevet for EU's fastsættelse af EQS-værdier, hvor også proxy-faktorer for BMF-værdier er medtaget, fordi der primært vurderes at være risiko for fiskespisende topprædatorer (OSPAR 2008). For stoffer, hvor heller ikke EAC-værdi forefindes eller hvor der findes et fødevarekrav, der er lavere end den fastsatte EAC-værdi, har OSPAR som alternativ valgt at anvende EU's fødevarekrav (fx metallerne).

5.2 Muligheder for omregning mellem koncentrationer af miljøfarlige stoffer i sediment og vand

I EU Guidance for VRD-overvågning af prioriterede kemiske stoffer i sediment lægges der op til, at koncentrationer, der måles i sediment, vurderes ud fra miljøkvalitetskrav for sediment (QS_{sediment}) fastsat for opnåelse af God kemisk tilstand (EU 2010). Det er ikke i vejledningen beskrevet, at koncentrationer målt i sediment skal omregnes til tilsvarende koncentrationer i vand, som så kan holdes op i mod miljøkvalitetskravet for vand (EQS_{vand}).

Det er i retningslinjerne beskrevet, hvordan QS_{sediment} med udgangspunkt i "Equilibrium Partitioning" (EqP) princippet kan beregnes ud fra tilsvarende miljøkvalitetskrav for vand i tilfælde af, at der ikke findes tilstrækkelige toksicitetsdata for bentiske (bundlevende) organismer (EU 2011). I så fald forudsættes det, at de estimerede koncentrationer af de miljøfarlige stoffer i porevand, dvs. i sedimentet, udgør den samme risiko som for pelagiske organismer (organismer der lever i vandsøjlen), hvis stofferne forekommer på opløst form i vandsøjlen. Det skal dog bemærkes, at i EU's EQS faktaark bliver QS-værdier for sediment kun anset som tentative, hvis de er fastsat ved brug af EqP princippet, i modsætning til hvis de er fastsat ud fra tilstrækkelige toksicitetsdata med bentiske organismer (EU 2006, 2012).

Årsagen til at der af EU ikke er medtaget EQS-værdier for de prioriterede stoffer i sediment i den seneste opdatering af direktivet om prioriterede stoffer (EU 2013) er antagelig, at der kun for et fåtal af de prioriterede stoffer forefindes tilstrækkelige toksicitetsdata for bentiske organismer. Det skal desuden bemærkes, at for organiske kemiske stoffer er EQS_{sediment} fastsat for prøver normaliseret til et total indhold af organisk carbon (TOC) på 5% (EU 2011). I EU's EQS faktaark (EU 200, 2012) vurderes det dog, at der for bl.a. metaller og

de to PAH-stoffer anthracen og fluoranthen er tilstrækkelige toksicitetsdata for benthiske organismer til, at der kan fastsættes en mere valid QS_{sediment} , men disse kom som nævnt ikke med ved den seneste opdatering af direktivet om prioriterede stoffer (EU 2013). Det skal dog nævnes at flere af de nationalt fastsatte danske miljøkvalitetskrav (MKK) for forskellige udvalgte miljøfarlige stoffer i sediment er baseret på EqP princippet (Miljø- og Fødevarerministeriet, 2016), hvor der ikke er taget samme forbehold som af EU ved fastsættelse af EQS-værdier for sediment.

I hvilket omfang EqP-princippet kan anvendes som grundlag for nationale beregningsmetoder til at omregne målte koncentrationer i sediment til tilsvarende koncentrationer i vand(søjlen) er ligesom for biota ikke angivet i de pågældende EU vejledninger. Teoretisk set kan princippet anvendes til omregning af sediment til vand koncentrationer i mangel af bedre, men en sådan fremgangsmåde frarådes generelt i EUs EQS faktaark (EU 2006, 2012). Hvis det alligevel vurderes nødvendigt at anvende beregningsmetoden, er den beskrevet for QS nedenfor.

$$QS_{\text{sediment,OC}} = QS_{\text{water}} \times K_{OC}$$

Hvor K_{OC} er ligevægtskonstanten overfor indholdet af organisk carbon (OC) i sedimentet. K_{OC} kan, hvis nødvendigt, beregnes for hydrofobe organiske stoffer ved brug af relation mellem K_{OC} og $\log K_{OW}$ (EU 2011).

$$\log K_{OC} = 0,81 \times \log K_{OW} + 0,10$$

Det tilføjes desuden i retningslinjerne, at hvis stoffets $\log K_{OW}$ er større end 5, skal QS_{sediment} divideres yderligere med faktor 10, fordi EqP kun forudsætter optag af opløst stof fra vandfase og ikke fra sedimentpartikler, som kan indgå som fødeemner for sedimentlevende organismer.

På baggrund heraf kan der beregnes en estimeret koncentration i vand som følger:

Estimeret koncentration i vand

$$= (\text{koncentration målt i sediment}) / (K_{OC}) * (100\% \text{ TOC}) / (\text{målt TOC indhold}).$$

I vejledningen fra EU er det anført, at for metaller skal omregningen af QS_{sediment} til EQS_{vand} udføres med største forsigtighed. Bl.a. skal det naturlige baggrundsniveau af metaller i vand og sediment samt faktorer, der påvirker deres biotilgængelighed også medtages ved fastsættelse af EQS_{vand} , hvilket gør en sådan omregning fra koncentrationer i sediment til vand endnu mere kompleks (EU 2014). I EUs EQS faktaark for metaller vurderes denne omregningsmetode generelt ikke at være valid (EU 2006, 2012).

Konklusion: Der foreligger vejledning i, hvordan der ud fra EQS_{vand} kan foretages en omregning til sediment-koncentrationer, der er nødvendige for at opnå god kemisk tilstand, men denne omregning kan ikke anbefales. Omregningen baserer sig på et ligevægtsprincip, dvs. det foreudsættes, at der er ligevægt mellem koncentrationerne i vandsøjlen og i sedimentet. Der foreligger ikke, som ved biota, vejledning i omregning mellem EQS_{sediment} og EQS_{vand} . Ligeledes foreligger der ikke vejledning eller anvisning i omregning mellem koncentrationer målt i sediment og vand.

Eksempel:

Som ved biota har de internationale havkonventioner OSPAR og HELCOM foretrukket brugen af miljøkvalitetskriterier fastsat for sediment i forbindelse med udvælgelse af grænseværdier for God kemisk tilstand (GES) (OSPAR 2013; HELCOM 2016). OSPAR har for en række stoffer valgt at anvende de amerikanske miljøvurderingskriterier for "Effect Range Low" (ERL) (Buchman 2008, OSPAR 2013), som udgangspunkt for miljøkvalitetskriterier for sediment. HELCOM har derimod på linje med Sverige foreløbig valgt at anvende QS_{sediment} fra EU's faktaark (2006, 2012) i tilfælde af, at disse vurderes valide, fordi de anses for at være afledt på basis af et tilstrækkeligt datagrundlag for toksicitet på sedimentlevende organismer (HELCOM 2016). For TBT i sediment har HELCOM foreslået at anvende det svenske miljøkriterie, som for nyligt er fastsat i henhold til EU's retningslinjer med brug af toksicitetsdata for sedimentlevende organismer (Havs- og vattenmyndigheten 2015).

I tabel 5.2 er der vist en oversigt over de vurderingskriterier, som har været anvendt i DCE's seneste miljøvurdering af miljøfarlige stoffer i sediment og biota fra det marine miljø (Hansen 2015) og som er i god overensstemmelse med de grænseværdier som OSPAR og/eller HELCOM p.t. har foreslået for GES til brug for tilstandsvurderinger i deres respektive konventionsområder. En undtagelse er dog at HELCOM i modsætning til OSPAR for flere stoffer foretrækker QS_{sediment} fremfor ERL-værdier som sedimentkriterier.

Tabel 5.2. Oversigt over internationale vurderingskriterier fra EU (2006, 2008, 2011, 2013) og OSPAR (2005, 2009), som er blevet anvendt i DCE's seneste tilstandsvurdering for miljøfarlige stoffer i sediment og biota fra det marine miljø (Hansen (red.) 2015).

Reference	Sediment ¹		Muslinger				Fisk (muskel)				
	BAC	ERL	BAC	EAC	EQS	Fødevarer	BAC	EAC	EQS ⁷	Fødevarer	
	OSPAR	OSPAR	OSPAR	OSPAR	EU	EU	OSPAR	OSPAR	EU	EU	
Basis ²	TV	TV	TV	TV	VV	VV	VV	VV	VV	VV	
Stof	Enhed	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$	
Kviksølv		70	150	90		20	1000	35		20	500
Bly		38000	47000	1300			1500	26			300
Cadmium		310	1200	960			1000	26			50
Nikkel		36000									
Tributyltin (TBT)			0,8 ⁴	5	12						
Naphthalen		8	160		340						
Antracen		5	85		290						
Phenanthren		32	240	11	1700						
Pyren		24	665	9	100						
Benz[a]anthracen		16	261	2,5	80						
Chrysene		20	384	8,1							
Fluoranthren		39	600	12,2	110	30					
Benzo(a)pyren		30	430	1,4	600	5	5				
Benzo(b,k) fluoranthren		-	-			5					
Benzo(g,h,i) perylen		80	85	2,5	110	5					
Indeno(1,2,3- cd) pyren		103	240	2,4		5					
PAH ($\Sigma 4$) ⁵							35				
DDT (p,p-DDE)		0,09	2,2	0,63				0,1	50		
Hexachlorcyclohexan (γ-HCH)		0,13	3,0	0,97	1,45				1,1		
Perfluoroctansulfonsyre (PFOS)										9,1	
Dioxiner, furaner og DL-PCB ³						0,0065	0,0065			0,0065	0,0065
CB118		0,17	0,6	0,6	1,2			0,1	24 (ift. LV) ⁶		
CB153		0,19	40	0,6	80			0,1	1600 (ift. LV) ⁶		
Non-DL PCB ($\Sigma 6$)											75
PBDE ($\Sigma 6$)										0,0085	
hexabromcyclododecan (HBCDD)										167	
Heptachlor og heptachlorepoxid										0,0067	

¹ Sediment: BAC og EAC er for organiske miljøfarlige stoffer normaliseret til 2,5 % TOC for organiske stoffer - og for metaller til 5 % Al (eller 55 mg/kg Li).

² Basis for enhederne: TV: tørvægt, VV: vådvægt og LV: lipidindhold.

³ Angivet som TEQ-værdier (WHO 2005). Gælder ikke for ål og visse ferskvandsfisk som bl.a. gedde.

⁴ Nyt svensk vurderingskriterium for TBT i sediment, som er afledt i henhold til EU's retningslinjer på baggrund af data fra økotoxikologiske tests. Værdien er i denne tabel justeret ift. OSPARs anbefalinger på 2,5 % Totalt Organisk Carbon (TOC) i sedimentet i stedet for til 5 % som foreskrevet i retningslinjerne.

⁵ PAH ($\Sigma 4$): Sum af benzo(a)pyren, benz(a)anthracen, benzo(b)fluoranthren og chrysen, non-DL PCB ($\Sigma 6$): sum af CB28, 52, 101, 153 og 180), PBDE ($\Sigma 6$): sum af BDE28, 47, 99, 100, 153 og 154.

⁶ Angivet med enhed normaliseret i forhold til lipidindhold (LV) i stedet for til vådvægt (VV).

⁷ EQS for de lipofile og biomagnificerende stoffer PBDE, dioxin, HBCDD, HCH og HCBDD normaliseres til 5 % lipid, svarende til proxy for fisk på trofisk niveau 4.5 i henhold til EC guidance document (EU 2014).

6 Optimale matricer

I dette kapitel gives på baggrund af de foregående kapitler en vurdering af mulighederne for at måle de udvalgte stoffer i vandfasen, og hvis ikke hvilken matrice der alternativt vurderes optimal. I vurderingen inddrages praksis i andre nordiske lande og anbefalinger fra EU Guidance. I det omfang biota er en relevant matrice, kan estimering af vandkoncentrationen ud fra koncentrationen i biota være en mulighed, mens det samme ikke kan anbefales ved måling i sediment.

Passiv sampling er en udbredt metode i forbindelse med analyse af stoffer i lave koncentrationer i vandfasen. Ved passiv samling opsamles de opløste stoffer fra vandfasen, hvilket gør metoden velegnet i forbindelse med metaller, hvor miljøkvalitetskravet er fastsat for den opløste fraktion. For organiske stoffer, hvor miljøkvalitetskravet er fastsat for det totale indhold, er metoden velegnet i forbindelse med eksempelvis screeningsundersøgelser, men ikke hvis resultatet skal bruges til vurdering i forhold til miljøkvalitetskrav.

6.1 Metaller

Det er muligt at imødekomme detektionsgrænsekravene ved analyse i vandfasen af alle de metaller, der er omfattet af nærværende redegørelse (arsen, bly, cadmium, kobber, nikkel, sølv og zink). For arsen, kobber, sølv og zink kræves dog et større prøvelumen (op til 100 ml for havvand) end det normale prøvelumen til metalanalyser på 10 ml. Behovet for store prøvelumener kan imødekommes ved at anvendes passiv sampling. Der findes vel-dokumenterede og kalibrerede passive samplers til opsamling af vandprøver til metalanalyse, om end der fortsat er en problemstilling i forhold til at miljøtilstanden skal vurderes på baggrund af en gennemsnitskoncentration i 12 vandprøver opsamlet inden for et år. I Norge og Sverige måles i vand, biota og sediment.

Der gives ikke i EU Guidance (EU 2010, 2011, 2014) entydig anbefaling om valg af matrice til overvågning af metaller. Fokus i disse guidance er muligheder og udfordringer ved overvågning af metaller i sediment og biota. På grund af metallernes variabilitet er der ikke peget på enten sediment eller biota som optimal matrice, medmindre der dannes organometal-forbindelser, som det er tilfældet med kviksølv. Da er biota den optimale matrice (EU 2010).

På trods af muligheden for at analysere i vand anses sediment og biota for at være optimale matricer ved overvågning i marine områder, da det giver større sikkerhed på målingerne, jf. afsnit 4.1, og mulighed for også at lade målingerne indgå i tidstrend-serier.

Der er fastsat MKK for Pb og Cd i sediment og biota (Miljø- og Fødevareministeriet 2016). Muligheden for estimering af vandkoncentrationen af de øvrige metaller ud fra koncentrationen i biota kan overvejes i det omfang det i EU's faktaark vurderes muligt, og der ikke forefindes EQS_{biota}. OSPARs miljøkvalitetskriterium for sediment (ERL) har hidtil været anvendt ved vurdering af metaller i den marine overvågning i NOVANA, hvilket i et vist omfang vurderes fortsat at være relevant.

6.2 Chlorerede pesticider: pp'-DDT og pp'-DDE

Det er muligt at imødekomme detektionsgrænsekra­vet ved analyse af DDT-total i vandfasen. Da chlorerede pesticider bioakkumuleres, vil den optimale matrice imidlertid være biota (fisk).

pp'-DDT og pp'-DDE er begge påvist i samtlige fiskeprøver de sidste 4 år i det marine NOVANA program. Der er ikke undersøgt data længere tilbage. pp'-DDE er blandt de chlorerede pesticider og nedbrydningsprodukter fortsat fundet i de højeste koncentrationer. Generelt en faktor 10-20 højere end de andre tilsvarende stoffer. Koncentrationerne ligger typisk fra ca. 0,5 og op til 30 µg/kg vådvægt med et gennemsnit omkring 5 µg/kg, men værdier op til 80 µg/kg er fundet. pp'-DDT forekommer i den næsthøjeste koncentration sammen med pp'-DDD, typisk i området 0,04 til 3 µg/kg, med et gennemsnit på omkring 0,5 µg/kg.

pp'-DDT og pp'-DDE er ikke undersøgt i vandfasen i nogen af de nordiske lande (Norge, Sverige, Finland). I Sverige og Finland overvåges pp'-DDT og pp'-DDE i biota. I Danmark er der ikke blevet målt for stofferne i sediment i en årrække.

I EU Guidance (2010) er sediment og biota anført som de foretrukne matricer.

OSPAR's miljøkvalitetskriterium for biota (EAC_{fisk}) anvendes til vurdering af p,p-DDE i den marine overvågning i NOVANA, hvilket vurderes fortsat at være mest relevant. Som alternativ kan muligheden for estimering af koncentrationen i vand for pp'-DDT og pp'-DDE ud fra koncentration målt i biota overvejes.

6.3 Aromatiske kulbrinter - naphthalen

Det er muligt at imødekomme detektionsgrænsekra­vet ved analyse af naphthalen i havvand.

I Norge og Sverige måles naphthalen i sediment og biota, og i Sverige også i vand. I Finland er naphthalen undersøgt ved screeningsundersøgelse i vand.

I EU Guidance (2010) er såvel vand, sediment som biota anført som de mulige matricer.

Naphthalen kan måles i alle tre matricer, og der er MKK for naphthalen i alle tre matricer. Den optimale matrice for overvågning af naphthalen afhænger af, hvordan overvågning af naphthalen tilrettelægges. Ofte måles naphthalen sammen med PAH, og matricevalget for PAH, som i reglen er sediment eller muslinger, vil da være styrende.

OSPAR's miljøkvalitetskriterier for sediment (ERL) og biota ($EAC_{muslinger}$) anvendes til vurdering af naphthalen i den marine overvågning i NOVANA, hvilket vurderes fortsat at være mest relevant. Som alternativ kan muligheden for estimering af koncentrationen i vand ud fra koncentration målt i biota overvejes.

6.4 Phenoler

Det er muligt at imødekomme detektionsgrænsekra­vet ved analyse af 4-nonylphenol og octylphenoler i vandfasen.

I Finland og Sverige måles phenoler i screeningsundersøgelser i vandfasen. I Norge er der fastsat kvalitetsklasser for sediment, hvilket lægger op til måling i denne matrice.

I EU Guidance (2010) er vand og sediment anført som foretrukne matricer og biota som mulig matrice.

Optimale matricer for overvågning af nonylphenoler og octylphenoler i marine områder er vand eller sediment. Phenoler er relativt nemme at måle i vand. Det vurderes imidlertid mere relevant at måle phenoler i sediment, da stofferne vil kunne ophobes i sediment.

6.5 Polychlorerede bifenyler (PCB)

Der er ikke fastsat nationale MMK for PCB.

I Finland og Sverige måles PCB i biota og i mindre grad i sediment.

OSPAR's miljøkvalitetskriterier for biota (EACfisk) anvendes til vurdering af PCB i den marine overvågning i NOVANA, hvilket vurderes fortsat at være mest relevant.

Optimale matricer for overvågning af PCB er, vurderet ud fra evnen til at binding i sediment og bioakkumulering, sediment og biota.

6.6 Polyaromatiske kulbrinter (PAH)

Det er ikke muligt for alle PAH'er at imødekomme detektionsgrænsekra- vet ved analyse i havvand. To af de fem PAH'er (fluoranthen og benz(a)pyren), som kravet ikke kan imødekommes for, er på listen over prioriterede stoffer, og for de tre øvrige er der fastsat nationale MKK.

I Norge og Sverige overvåges PAH i sediment eller biota, mens PAH i Finland overvåges i vand.

I EU Guidance (2010) er sediment og biota anført som fortrukne matricer.

Optimale matricer for overvågning af PAH i marine områder er sediment eller biota, da PAH'er har lav vandopløselighed og akkumuleres i biota og sedi- ment. OSPAR's miljøkvalitetskriterier for sediment (ERL) og biota (EACmus- linge) anvendes til vurdering af PAH i den marine overvågning i NOVANA, hvilket vurderes fortsat at være mest relevant. Som alternativ kan muligheden for beregning af koncentrationen i vand ud fra koncentration målt i biota overvejes, men der vil være tale om et estimat på grund af den usikkerhed beregningen er forbundet med.

6.7 Blødgørere

For to af de fire blødgørere med MKK er det ikke muligt at imødekomme de- tektionsgrænsekra- vne ved analyse i havvand (DEHA og DBP). De to stoffer er ikke på vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer, men der er for begge fastsat nationale MKK.

I Norge og Sverige overvåges blødgørere i sediment eller biota, mens der i Finland primært overvåges i vand.

I EU Guidance (2010) er sediment og biota anført som mulige matrice for DEHP, mens der for vand er anført "not recommended".

Optimal matrice for overvågning af blødgørere vurderes at være sediment, da stofferne akkumuleres der. Estimering af vandkoncentrationen ud fra sedimentkoncentrationen anbefales ikke.

6.8 Organotinforbindelser

Det er ved analyse i vand ikke muligt at imødekomme detektionsgrænsekra-
vet for tributyltin (TBT), som er den eneste af organotinforbindelserne, der er
faststat MKK for.

I Finland, Norge og Sverige overvåges organotinforbindelser i sediment eller
biota.

I EU Guidance (2010) er biota anført som den optimale matrice og vand og
sediment som mulige matricer

Optimal matrice for overvågning af organotinforbindelser vurderes at være
biota, da organotin akkumuleres i biota. OSPAR's miljøkvalitetskriterium for
biota (EACmuslinger) anvendes til vurdering af TBT i den marine overvåg-
ning i NOVANA, hvilket vurderes fortsat at være mest relevant. Som alterna-
tiv kan muligheden for estimering af koncentrationen i vand ud fra koncen-
tration målt i biota overvejes. For sediment kan det svenske miljøkvalitetskrav
eventuelt anvendes.

6.9 Perfluorede forbindelser (PFAS)

Det er muligt at måle PFAS forbindelser i vand. For PFOS er det dog ikke
muligt at måle på et acceptabelt koncentrationsniveau i forhold til MKK. Om
det samme vil gøre sig gældende for andre PFAS afhænger af deres toksicitet.

Ved vurdering af den optimale matrice bør der skelnes mellem de "gamle"
langkædede PFAS (C8) og de "nye" kortkædede PFAS (C4-C6), som indu-
strien i stigende omfang bruger. De gamle PFAS, som er dem, der p.t. primært
bliver målt for, har meget høj bioakkumering, hvilket bla. afspejler sig i den
lave MKK værdi for PFOS. For disse vil den optimale matrice være biota. De
kortkædede PFAS er i mindre grad bioakkumulerbare, og tyske undersøgel-
ser har vist, at de findes i relativt høje koncentrationer i overfladevand. For
disse stoffer vil den optimale matrice være vand.

Fokus i overvågningen har hidtil været på de langkædede PFAS, og målinger
i Finland, Norge og Sverige er sket på biota.

7 Referencer

EU 2006. WFD Substance EQS Data Fact Sheets 2005.

<https://circabc.europa.eu/faces/jsp/extension/wai/navigation/container.jsp>

EU 2009. Kommissionens direktiv 2009/90/EF af 31. Juli 2009 om tekniske specifikationer for kemiske analyse og control af vandets tilstand, som omhandlet i Europa-Parlamentets og Rådets direktiv 2000/60/EF

EU 2010 Guidance document No. 25 on chemical monitoring of sediment and biota under the water framework directive. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 041.

EU 2011. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. Guidance Document No. 27, Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055.

EU 2012. Priority Substance EQS dossiers 2011.

<https://circabc.europa.eu/faces/jsp/extension/wai/navigation/container.jsp>

EU 2013. DIREKTIVER EUROPA-PARLAMENTETS OG RÅDETS DIREKTIV 2013/39/EU af 12. august 2013 om ændring af direktiv 2000/60/EF og 2008/105/EF for så vidt angår prioriterede stoffer inden for vandpolitikken. Den Europæiske Unions Tidende L 226/1, 24.8.2013.

EU 2014. Guidance Document No. 32 on Biota Monitoring (the Implementation of EQSbiota) under the Water Framework Directive, Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - Technical Report - 2014 - 083

Hansen, J.W. (red.) 2015: Marine områder 2014. NOVANA. Aarhus Universitet, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, 142 s. - Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 167.

<http://dce2.au.dk/pub/SR167.pdf>

Havs- och vattenmyndigheten 2015. Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om ändring i Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter (HVMFS 2013:19) om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende ytvatten. Havs- och vattenmyndighetens författningssamling, HVMFS 2015:4 inkl. Bilag 3 om Nationella gränsvärden och bedömningsgrunder för farliga ämnen.

HELCOM 2016. GES boundary proposals for hazardous substances for endorsement. Meeting document for Working Group on the State of the Environment and Nature Conservation, Schwerin, Germany, 11-15 April, 2016.

Miljø- og Fødevarerministeriet, 2016: Bekendtgørelse nr. 439 om fastlæggelse af miljømål for vandløb, søer, overgangsvande, kystvande og grundvand. 19. maj 2016.

Miljødirektoratet, 2012: Bakgrunnsdokument for utarbeidelse av miljøkvalitetsstandarder og klassifisering av miljøgifter i vann, sediment og biota. Klif rapport TA 3001, 2012

OSPAR 2004: OSPAR/ICES Workshop on the evaluation and update of background reference concentrations (B/RCS) and ecotoxicological assessment criteria (EACs) and how these assessment tools should be used in assessing contaminants in water, sediment and biota OSPAR 2008. Environmental assessment criteria for PCBs. Presented by the Netherlands. SIME 08/5/5-Add.2-E. 9-13 February 2004. The Hague. Final report

OSPAR, 2009: Agreement on CEMP Assessment Criteria for the QSR 2010. Agreement number 2009-2.

http://qsr2010.ospar.org/media/assessments/p00390_supplements/09-02e_Agreement_CEMP_Assessment_Criteria.pdf

OSPAR 2013. Levels and trends in marine contaminants and their biological effects – CEMP Assessment report 2012. Monitoring and assessment series 596.

Bilag 1 Stofliste

Stofgruppe	Stof
Tungmetaller og uorganiske sporstoffer	Arsen, bly, cadmium, krom (Cr(III)/ Cr(VI)), kobber, nikkel, sølv og zink
Pesticider	pp'-DDT og pp'-DDE
Aromatiske kulbrinter	Naphthalen
Phenoler	Nonylphenoler, 4-nonylphenol, nonylphenol-monoethylater, nonylphenol-diethoxylater, octylphenoler, 4-tert-octylphenol
Halogenerede phenyler	PCB 28, 31, 52, 101, 105, 118, 138, 153, 156 og 180
Polyaromatiske hydrocarboner (PAH)	17 stoffer
Blødgørere	Butylbenzylphthalat (BBP), di(2-ethyl-hexyl)adipat (DEHA), di(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP), diisononylphthalat (DNP), dibutylphthalat (DBP) og diethylphthalat (DEP)
Organotinforbindelser	Monobutyltin-forbindelser, dibutyltin-forbindelser, tributyltin-forbindelser og triphenyltin-forbindelser
Perfluorerede forbindelser	PFOSA, PFHxS, PFDA, PFNA, PFOA og PFUnA

Bilag 2 Gennemgang af projektets udvalgte stoffer

Tungmetaller og uorganiske sporstoffer – sø- og havvand (As, Pb, Cd, Cr (Cr(III)/Cr(VI)), Cu, Ni, Ag, Zn)	
Problemstilling	Der måles i vandløbsvand, dvs. der kan også måles i søvand. Der måles i søsediment, kan data herfra omregnes til vandkoncentration? Der måles i marint sediment, kan data herfra omregnes til vandkoncentration? Er det muligt at måle i havvand med DL-krav sv.t. $1/10 * MKK_{\text{marin}}$? Hvilken matrice er optimal for måling af metaller i søer og marine områder?
Matrice for MKK	MKK for alle i vand (fersk og marin), MKK for Ag i sediment MKK-forslag for Pb og Cd i sediment og biota
Matrice for målinger i NO-VANA 2011-2015	Vandløb: vand og sediment Søer: sediment Marin: sediment og biota
Litteratur	
Sverige¹	Screeningsundersøgelse med måling i vandfasen (fersk og marin) Prøvetagning med passiv sampling
Sverige¹	National monitoring program: måling af metaller i marine områder (biota (Ni, lever fra fisk), sediment og ferskvand (vand, fisk, sediment))
Norge²	Gennemgang af prioriterede stoffer med følgende anbefalinger: As: screeningsundersøgelse Pb: fortsat overvågning (ferskvand: vand, sediment og biota; marin: sediment og biota) Cd: fortsat overvågning (ferskvand: vand, sediment og biota) Cr: screeningsundersøgelse Cu: fortsat overvågning (ferskvand: vand, sediment og biota; marin: sediment og biota) Ni: ikke yderligere screening Zn: ikke yderligere screening
Pesticider (pp'-DDT og pp'-DDE)	
Problemstilling	Er det relevant fortsat at overvåge DDT og DDE? Hvilken matrice er i givet fald optimal? Kan tidligere data fra tidligere målinger i marint sediment omregnes til vandkoncentration?
Matrice for MKK	MKK for DDT og metabolitter i vand (fersk og marin)
Matrice for målinger i NO-VANA 2011-2015	Marin: biota (fisk og muslinger)
Litteratur	
Sverige¹	Data fra screeningsundersøgelser i vand (data fra overfladevand, passiv sampling og spildevandsudløb): DDT-total koncentration: 0,0038-0,022 ng/L, hyppighed: 35 % (n=80)
Sverige¹	National monitoring program: måling af DDT/E i marine områder (biota, sediment) og ferskvand (fisk)
Aromatiske kulbrinter (naphthalen, 1-methylnaphthalen, 2-methylnaphthalen, dimethylnaphthalener, trimethylnaphthalener)	
Problemstilling	Er det muligt at måle naphthalen i havvand med DL-krav sv.t. $1/10 * MKK_{\text{marin}}$ (dvs. DL 0,12 µg/L)? For methylnaphthalener er der fastsat MKK i sediment og biota, og derfor ikke noget problem
Matrice for MKK	Naphthalen: vand Methylnaphthalener: sediment og biota (fersk og marin)
Matrice for målinger i NO-VANA 2011-2015	Vandløb: vand og sediment Søer: sediment Marin: muslinger og sediment

Litteratur	
Sverige ¹	Data fra screeningsundersøgelser i vand (data fra overfladevand, passiv sampling og spildevandsudløb): Naphthalen koncentration: 0,00028-0,04 µg/L, hyppighed: 28 % (n=411)
Sverige ¹	National monitoring program: målt med stor hyppighed i biota (muslinger), lavere hyppighed i sediment og moderat hyppighed i vand
Norge ²	Gennemgang af prioriterede stoffer med følgende anbefalinger for naphthalen: fortsat overvågning sammen med PAH i sediment og biota fra ferskvand og marine områder
Phenoler (Nonylphenoler, 4-nonylphenol, nonylphenol-monoethoxylater, nonylphenol-diethoxylater, octylphenoler, 4-tert-octylphenol)	
Problemstilling	Der måles i vandløbsvand, dvs. der kan også måles i søvand. Der måles i søsediment, kan data her fra omregnes til vandkonc.? Der måles i marint sediment, kan data her fra omregnes til vandkonc? Er det muligt at måle i havvand med DL-krav sv.t. 1/10 * MKK _{marin} ? Hvilken matrice er optimal for måling af fenoler i søer og marine områder?
Matrice for MKK	MKK for 4-nonylpheno og octylphenol i vand (fersk og marin) MKK-forslag for nonylphenol og octylphenoler
Matrice for målinger i NO-VANA 2011-2015	Vandløb: vand og sediment Søer: sediment Marin: sediment
Litteratur	
Sverige ¹	Data fra screeningsundersøgelser i vand (data fra overfladevand, passiv sampling og spildevandsudløb): Nonylphenol koncentration: 0,00044 - 4,59 µg/L, hyppighed: 12 % (n=182) Octylphenol koncentration: 0,002 - 53 µg/L, hyppighed: 33 % (n=509)
Sverige ¹	National monitoring program: marint sediment,
Norge ²	Gennemgang af prioriterede stoffer med følgende anbefalinger for nonylphenoler og octylphenoler: yderligere screening i sediment og biota fra ferskvand og sediment.
Nordisk screenings-undersøgelse ³	Nordisk screeningsundersøgelse af fenoler i ferskvand og marine områder (vand, sediment og biota)
Halogenerede phenyler (PCB#28, 31, 52, 101, 105, 118, 138, 153, 156, 180)	
Problemstilling	Giver det mening at implementere OSPAR's kriterier for måling af PCB?
Matrice for MKK	MKK er ikke fastsat
Matrice for målinger i NO-VANA 2011-2015	Marin: fisk
Litteratur	
Sverige ¹	National monitoring program: ferskvand og marine områder (sediment, fisk)
Sverige ⁴	Screeningsundersøgelse i ferskvand og havvand med passiv sampling (SPMD).
Polyaromatiske hydrocarboner (PAH) 17 stoffer	
Problemstilling	Er det muligt at måle i ferskvand og havvand med DL-krav sv.t. 1/10 * MKK for de enkelte stoffer? Hvilken matrice er optimal for måling af PAH? Kan målinger i sediment omregnes til vandkoncentration?
Matrice for MKK	MKK for vand (fersk og marin) MKK for benzo(a)pyren og fluoranthen i biota MKK-forslag for anthracen i sediment og biota
Matrice for målinger i NO-VANA 2011-2015	Vandløb: vand og sediment Søer: sediment Marin: sediment og biota

Litteratur	
Sverige¹	Data fra screeningsundersøgelser i vand (data fra overfladevand, passiv sampling og spildevandsudløb): Anthracen koncentration: 0,000004 - 0,015 µg/L, hyppighed: 22 % (n=142) Fluoranthren koncentration: 0,000035 - 1 µg/L, hyppighed: 30 % (n=412)
Sverige¹	National monitoring program: marint sediment og biota
Norge²	Gennemgang af prioriterede stoffer med følgende anbefalinger for PAH: fortsat overvågning sammen i sediment og biota fra ferskvand og marine områder
Sverige⁴	Screeningsundersøgelse i ferskvand og havvand med passiv sampling (SPMD)
Blødgørere (butylbenzylphthalat (BBP), di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA), di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), diisononylphthalat (DNP), dibutylphthalat (DBP), diethylphthalat (DEP))	
Problemstilling	Der måles i vandløbsvand, dvs. der kan også måles i søvand Der måles i søsediment, kan data her fra omregnes til vandkoncentration? Der måles i marint sediment, kan data her fra omregnes til vandkoncentration? Er det muligt at måle i havvand med DL-krav sv.t. 1/10 * MKK _{marin} ? Hvilken matrice er optimal for måling af blødgørere i søer og marine områder?
Matrice for MKK	MKK for BBP, DEHA, DEHP og DBP i vand (fersk og marin)
Matrice for målinger i NOVANA 2011-2015	Vandløb: vand og sediment Søer: sediment Marin: sediment (undtagen DEHA)
Litteratur	
Sverige¹	Data fra screeningsundersøgelser i vand (data fra overfladevand, passiv sampling og spildevandsudløb): DEHP koncentration: 0,06 - 33 µg/L, hyppighed: 18 % (n=346)
Sverige¹	National monitoring program: DEHP i sediment fra ferskvand og marine områder
Norge²	Gennemgang af prioriterede stoffer med følgende anbefaling: screeningsundersøgelse af DEHP i sediment og biota i ferskvand
Nordisk screeningsundersøgelse⁵	Nordisk screeningsundersøgelse af BBP, DEHP, DNP, DBP og DEP i sediment og biota fra ferskvand og marine områder
Organotinforbindelser (monobutyltin-forbindelser, dibutyltin-forbindelser, tributyltin-forbindelser, triphenyltin-forbindelser)	
Problemstilling	Der måles i vandløbsvand, dvs. der kan også måles i søvand. Er det muligt at måle i havvand med DL-krav sv.t. 1/10 * MKK _{marin} ? Der måles i søsediment, kan data her fra omregnes til vandkoncentration? Der måles i marint sediment, kan data her fra omregnes til vandkoncentration?
Matrice for MKK	MKK for TBT i vand (fersk og marin)
Matrice for målinger i NOVANA 2011-2015	Vandløb: vand og sediment Søer: sediment Marin: sediment og biota
Litteratur	
NOVANA-screeningsundersøgelse⁶	NOVANA-screeningsundersøgelse i sediment og fisk fra ferskvand og marine områder
Sverige¹	Data fra screeningsundersøgelser i vand (data fra overfladevand, passiv sampling og spildevandsudløb): TBT koncentration: 0,0001 – 0,014 µg/L, hyppighed: 19 % (n=404)
Sverige¹	National monitoring program: TBT i sediment fra ferskvand og marine områder
Norge²	Gennemgang af prioriterede stoffer med følgende anbefaling: fortsat overvågning af TBT i marint sediment og biota fra ferskvand
Sverige⁴	Screeningsundersøgelse i ferskvand og havvand med passiv sampling (SPMD)

Perfluorerede forbindelser (PFOSA, PFHxS, PFDA, PFNA, PFOA, PFUnA)	
Problemstilling	Er det muligt at måle andre PFAS end PFOS i vand (fersk og marin) på acceptabelt koncentrationsniveau og derfor få fast MKK i vand? Hvilken matrice er optimal for måling af PFAS?
Matrice for MKK	MKK for PFOS i vand (fersk og marin) og i biota (fisk)
Litteratur	
Matrice for målinger i NOVANA 2011-2015	Vandløb: vand og sediment Søer: sediment Marin: sediment og biota
NOVANA-screeningsundersøgelse⁶	NOVANA-screeningsundersøgelse i fisk fra ferskvand og marine områder
Sverige¹	National monitoring program: overvågning i fisk fra ferskvand og marine områder
Norge²	Gennemgang af prioriterede stoffer med følgende anbefaling: fortsat overvågning

Numrene ved de enkelte litteraturundersøgelser refererer til rapporter oplistet i kapitel 1.

Bilag 3

Norge

I Norge overvåges der i biota og sediment, og der er for relevante stoffer fastsat nationale miljøkvalitetskrav/kvalitetsklasser for sediment og biota i det omfang, de ikke er fastsat i regi af vandrammedirektivet⁵.

Blandt stofferne/stofgrupperne omfattet af nærværende notat er der fastsat kvalitetsklasser for følgende i biota og sediment:

- Metaller (As, Cd, Pb, Ni, Hg)
- pp'-DDT and pp'-DDE
- PAH (acenaphthylen, acenaphthen, fluoren, phenanthren, pyren, benzo(a)antracen, cysen og dibenzo(a,h)antracen)
- Blødgørere (DEHP)
- Organotinforbindelser (triphenyltin)
- Perfluorerede forbindelser (PFOS).

For phenoler (nonylphenol (4-nonylphenol) og ocyphenol) er der fastsat kvalitetsklasser for sediment. For naphthalen er der fastsat kvalitetsklasser for biota.

Sverige

Fra Sverige er der oplyst følgende:

Metals (As, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Ag, Zn) – in SE monitored in water, biota and to some extent in sediment. For status classification purposes water makes most sense since (bio)availability is relevant at least for Pb, Cd, Cu, Ni and Zn. Biota and or/sediment is relevant for trend monitoring.

pp'-DDT and pp'-DDE – monitored in biota and to some extent in sediment. The AA-EQs for water given in 2013/39/EU are of low relevance regarding the potential toxic effects that DDT/DDE may cause to aquatic food chains at least in SE. They are based on older legislation and I do not think they protect against secondary poisoning.

Naphthalene – probably not that suitable to monitor in sediment – volatile. Screening studies in water

Phenols (nonylphenols, 4-nonylphenol, nonylphenol-monoethoxylates, nonylphenol-diethoxylates, octylphenols, 4-tert-phenol) – no long term monitoring. Screening studies mainly undertaken for water.

PCB's (#28, #31, #52, #101, #105, #118, #138, #153, #156 and #180) - monitored in biota and to some extent in sediment. There is no AA-EQS. Exposure through food chain (human health and secondary poisoning main concerns).

PAH – monitoring in sediment and biota (molluscs), screening studies in water.

⁵ Kvalitetssikring av miljøkvalitetsstandarder. Miljødirektoratet. Rapport M2411, 2014 <http://www.miljodirektoratet.no/Documents/publikasjoner/M241/M241.pdf>

Softeners (BBP, DEHA, DEHP, DNP, DBP and DEP) – some monitoring in sediments and biota, screening studies in water (and other matrices).

Organotin compounds (MBT, DBT, TBT, triphenyltin-compounds) – monitored in sediments and to some extent in biota. Screening studies in water.

PFAS (PFOSA, PFHxS, PFDA, PFNA, PFOA, PFUnA) – Monitored in fish (liver). For chemical status classification purposes, we have derived correlations between conc in liver and muscle tissue. <http://nrm.diva-portal.org/smash/get/diva2:767385/FULLTEXT01.pdf>. Also screening studies in water.

Finland

Fra Finland er der oplyst følgende:

Metals (As, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Ag, Zn) – Mostly in water phase and predominantly in rivers flowing to Baltic Sea. We try to avoid filtering, but do so, if EQS exceedance is close. No sediment criteria, but of course older sediment stratigraphies exists (also newer by GSF, at least in Gulf of Finland).

pp'-DDT and pp'-DDE – In biota, along with other OCP's. Some data in pesticide monitoring in water as well (as a "side result" in GC measurements, < 1 ng/l).

Naphthalene – Screening 10 years ago.

Phenols (nonylphenols, 4-nonylphenol, nonylphenol-monoethoxylates, nonylphenol-diethoxylates, octylphenols, 4-tert-phenol) - Two one year WFD periods (2007 & 2012?) monthly in 10-12 river sites below cities. No exceedances. No decisions about next round. Statutory screenings show existence in effluents, therefore should be in statutory monitorings (I hope...).

PCB's - monitored in biota and to some extent in sediment. There is no AA-EQS. Exposure through food chain (human health and secondary poisoning main concerns) (same as Sweden).

PAH – Had similar approach as for alkylphenols above (but with some EQS exceedances in spring melts). Now, with mollusk EQS we have a problem... no suitable organism in brackish water, and tedious to arrange in inland waters. We do pilot testing in coastal waters with caged mussels 2016, and probably inland pilot with diving suitable sites for natural population. We have "scary little" sediment data.

Softeners (BBP, DEHA, DEHP, DNP, DBP and DEP) – In water, same as for alkyl phenols and PAHs (2007&2012), but very little in sediments. Practically no in biota, I guess.

Organotin compounds (MBT, DBT, TBT, triphenyltin-compounds) – monitored in sediments and to some extent in biota as in Sweden, but diminishing data – a little forgotten. I do not know all the active (statutory) monitorings of harbours. By the way; triphenyltin (TPhT) is dominant in fish in our areas, not TBT. We have one lab with special method for sub ng/l level in water, but that is of course extremely costly (due to number of samples needed, not necessarily unit cost).

PFAS (PFOSA, PFHxS, PFDA, PFNA, PFOA, PFUnA) - We have started monitoring in perch and herring. We have some data of fillet/liver from same samples (as NRM in Sweden). We have not made any final decision, but we may select fillet as target, because the EQS is based on human health (though not by EFSA, the same as for "unlucky PBDE"). PFOS is only part of what found in fish (ca. 30 - 80 %).

Also screening studies in river waters - found frequently at least in southern Finland. Problems in fire-fighting areas, airports as in Sweden, but not yet (found..) drinking water problems.