

# Hvad er sammenhæng mellem vandkvalitetskriterier og sedimentkvalitetskriterier?

Der skal ifølge Miljøstyrelsens strategi for miljøfarlige stoffer i de kommende år udarbejdes nye og reviderede miljøkvalitetskrav for relevante miljøfarlige stoffer. Miljøkvalitetskravene skal – for at være relevante – fastsættes for det medie, hvor stofferne forekommer og kan måles, dvs. ikke blot i vandfasen men også i sediment og biota.

JENS TØRSLØV & DORTE RASMUSSEN

## Fastsættelse af miljøkvalitetskrav

Miljøkvalitetskrav fastsættes enten på EU-niveau af Europa Kommissionen eller nationalt for stoffer, som vurderes at kunne udgøre en risiko i vandmiljøet. Den lovgivningsmæssige ramme er EU's Vandrammedirektiv og de relaterede direktiver, som har bestemmelser for fastsættelse af miljøkvalitetskrav for miljøfarlige forurenende stoffer. Den tilhørende vejledning /1/ angiver metoder til vurdering af data og fastsættelse af miljøkvalitetskrav for vand, sediment og biota.

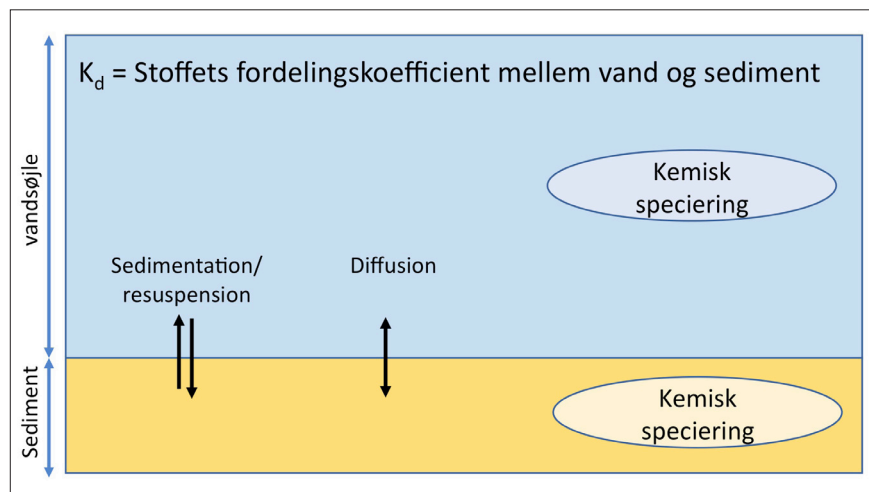
Miljøkvalitetskravene anvendes bl.a. til at fastsætte krav til spildevandsudledninger fra industrier og renselanlæg, og har også konsekvenser for industrier, der udleder til kloak iht. Miljøstyrelsens tilslutningsvejledning, som er under opdatering.

DHI har lang erfaring med udarbejdelse af forslag til miljøkvalitetskriterier for Miljøstyrelsen og har et indgående kendskab til, hvordan data og datakvalitet påvirker sikkerheden af de estimater som miljøkvalitetskriterierne baseres på. Vi vil her eksemplificere, hvordan bestemmelse af fordelingskoefficienten,  $K_d$  for et metal mellem vand og sediment har stor betydning for fastsættelse af miljøkvalitetskriterier i sediment, men også er afgørende for konkrete vurdering af udledte stoffers skæbne i vandmiljøet.

## Sedimentkvalitetskrav

I tilfælde hvor der ikke findes tilstrækkelige data for stoffets toksicitet over for sedimentlevende organismer, anbefaler vejledningen, at man anvender en ligevægtsbetragtning, hvor data for toksiciteten målt i de organis-

mer, der lever i vandfasen, omregnes til en sedimentkoncentration, idet det forudsættes at den primære eksponering sker via sedimentets porevand, og at koncentrationen heri er i ligevægt med koncentrationen i det overliggende vand. Ved ligevægt udtrykkes



Figur 1 - Principskitse for udveksling af stoffer mellem vandfase og sediment

## Boks 1. Parametre og konstanter brugt til beregning af fordelingskoefficienten og økotoksiciteten

$K_d$  = Stoffets fordelingskoefficient mellem vand og sediment (l/kg)  
 $C_{\text{tot sed}}$  = Totalkoncentration af stoffet sediment (mg/kg vådvægt)  
 $C_{\text{porevand}}$  = Koncentration af stoffet vand/porevandet  
 $\rho_{\text{sed}}$  = Densitet af sediment (kg/m<sup>3</sup> vådvægt)  
PNEC<sub>sed</sub> = Predicted No Effect Concentration i sediment  
PNEC<sub>vand</sub> = Predicted No Effect Concentration i vandfasen  
1000 = Faktor til omregning fra l til m<sup>3</sup>

fordelingen mellem vand og sediment ved koefficienten  $K_d$ :

$$K_d = C_{\text{tot sed}} / C_{\text{porevand}} \text{ (l/kg)}$$

Data for økotoxicitet i vandfasen kan her efter anvendes til at estimere økotoxiciteten for sediment-levende organismer:

$$PNEC_{\text{sed}} = K_d / \rho_{\text{sed}} \times PNEC_{\text{vand}} \times 1000$$

For organiske stoffer med en  $\log K_{ow} > 5$ , dvs. stoffer som altovervejende bindes til den organiske fraktion i sedimentet, divideres  $PNEC_{\text{sed}}$  med en faktor 10 for at tage højde for indtagelse via sediment.

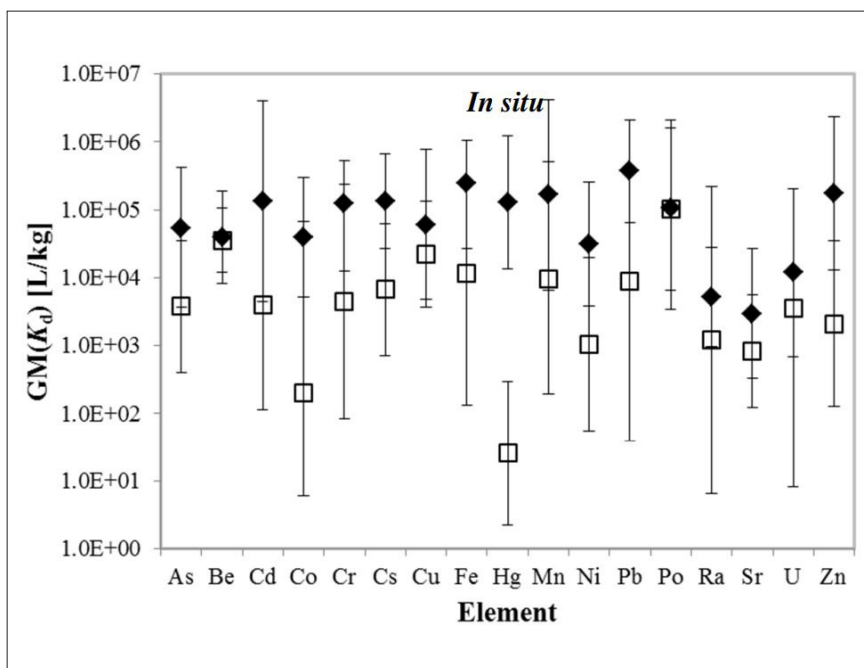
Det anbefales i vejledningen at anvende  $K_d$  værdier, der er baseret på målte data i felten, selvom de kan være behæftet med store usikkerheder. I en analyse af en omfattende database med in situ bestemte  $K_d$ -værdier for tungmetaller og radionuklider i ferskvandssystemer /2/, fandt Tomczak et al (2019) en stor variation (figur 1).  $K_d$  værdier for suspenderet materiale er gennemgående højere end  $K_d$  for sediment, da suspenderet materiale har et højere indhold af organisk stof.

I vejledningen for fastsættelse af miljøkvalitetskrav anbefales det at anvende den geometriske middelværdi i de tilfælde, hvor der er mange værdier for  $K_d$ . Som figuren viser, er der en stor bagvedliggende variation. Variationen af de målte værdier skyldes forskelle i sedimentets karakteristika, vandets pH og indhold af opløst og partikulært organisk materiale /2/.

Konkrete eksempler på variationen af  $K_d$  værdier kan findes i EQS-dokumentationen for fx cadmium og bly /3,4/, hvor der er anført målte  $K_d$  værdier for forskellige vandområder (tabel 1).

Den store variation af  $K_d$  indikerer, at der er stor forskel fra sted til sted på metallernes ligevægtsfordeling mellem vand og sediment, og dermed andelen af et udledt metal der ender i sedimentet. Ved lav  $K_d$  vil en relativ stor fraktion af stoffet findes i vandsøjlen, mens en høj  $K_d$  betyder, at en relativ stor andel vil bindes i sedimentet.

Miljøkvalitetskrav for vand og sediment er regulatoriske krav, der gælder generelt. Men forskelle i vandområders karakteristika, fx pH eller koncentrationen af partikulært organisk materiale, kan betyde, at for nogle vandområder er det den resulterende vandkoncentration, der er mest kritisk i forhold til at overholde miljøkvalitetskravet, mens det i andre vandområder vil være den resulterende koncentration i sedimentet.



Figur 1. Geometrisk gennemsnit (GM) af in situ målte  $K_d$ -værdier for suspenderet stof (sorte romber) og sediment (hvide kvadrater) for en række tungmetaller. 5%- og 95%-percentilerne i deres fordelinger er repræsenteret af de små bindestreger. Fra. Ref. /2/

## Boks 2. Eksempel på beregnet PNEC i sediment for bly og cadmium.

### Bly

Ved en udledningstilladelse stilles der krav til udløbskoncentrationen af miljøfarlige stoffer, for at vandkvalitetskravene kan overholdes. Bly har et kvalitetskrav både i vandfasen og i sedimentet:

- Vandkvalitetskrav: 1,2 µg/l (ferskvand), 1,3 µg/l (havvand)
- Sedimentkvalitetskrav: 163 mg/kg tørstof

Hvis man ikke regner med fortynding, og der fx udledes til ferskvand, så må koncentrationen i udløbet ikke overstige 1,2 µg/l.

Hvis det antages, at der er målt en  $K_d$  lokalt i recipienten på den laveste værdi i intervallet vist i tabel 1 på 50119 l/kg, vil den beregnede koncentration i sedimentet være ca. 120 mg/kg tørstof, og sedimentkvalitetskriteret er overholdt.

Hvis det derimod antages, at der er målt en  $K_d$  lokalt i recipienten svarende til det geometriske gennemsnit af intervallet for  $K_d$ -værdierne (på 290000), vil den beregnede koncentration i sedimentet være ca. 700 mg/kg tørstof, og sedimentkvalitetskriteret er ikke overholdt.

### Cadmium

Cadmium har følgende kvalitetskrav til vandfasen og sediment:

- Sediment: 3,8 mg/kg tørstof
- Vandkvalitetskrav: 0,08-0,25 (afhængig af hårdheden), 0,2 µg/l (havvand)

Hvis man ikke regner med en standardfortynding på 10 i havvand må koncentrationen i udløbet ikke overstige 2 µg/l ved udløb

Den beregnede koncentration i sedimentet vil være 0,11 mg/kg tørstof ved en  $K_d$  på 280 l/kg (Tabel 1), og 318 mg/kg tørstof ved en  $K_d$  på 794.000 l/kg. Sedimentkvalitetskravet kan overholdes for  $K_d$ -værdier op til ca. 9500 l/kg, men vil blive overskredet for  $K_d$  værdier over ca. 9500 l/kg.

Tabel 1. Udvalgte værdier for målte fordelinger ( $K_d$ ) af eksempelvis cadmium og bly mellem suspenderet materiale og vand. Citeret i /3,4/.

Metal	$K_d$ l/kg (min – max)	Bemærkninger
Cadmium	280 – 794.000	Fordeling mellem suspenderet materiale og vand målt ved forskellige lokaliteter. Angivet i for cadmium /3/ og bly /4/
Bly	50.119 – 1.698.244	

## Afrunding

Det er en udfordring ved fastsættelse af miljøkvalitetskriterier for sediment, at der for mange stoffer ikke er tilstrækkelige data til at fastsætte et retvisende miljøkvalitetskrav. Derfor er mange sedimentskvalitetskrav baseret på en ligevægtsbetragtning som beskrevet ovenfor med den usikkerhed, det indebærer.

Ved vurdering af miljøkonsekvensen og fastsættelse af krav til udledning af metaller og andre stoffer til vandmiljøet anvender man fordelingskoefficienter som  $K_d$  til at estimere fordelingen mellem vand og sediment. Beregningen vil være behæftet med den ofte store usikkerhed, der er på  $K_d$ -værdier hentet fra literaturen. For at opnå et mere præcist billede

af stoffernes fordeling i det aktuelle vandområde kan den bestemmes eksperimentelt fx ved en standard test, hvor man anvender det lokale sediment (fx OECD-testguideline nr. 106). Man kan også bruge den målte metal-koncentration i porevandet ift. total-koncentrationen til at estimere den lokale  $K_d$ , hvis man tager højde for den fraktion af stofferne, der er fast bundet i sedimentet og derfor ikke er en del af ligevægten.

## Referencer

/1/ European Commission (2018): Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Guidance Document No. 27 Updated version 2018. Document endorsed by EU Water Directors at their meeting in

Sofia on 11-12 June 2018.

/2/ Tomczak Wirginia, Patrick Boyer, Mohamed Krimissa, Olivier Radakovitch (2019): Kd distributions in freshwater systems as a function of material type, mass-volume ratio, dissolved organic carbon and pH. Applied Geochemistry. Volume 105, Pages 68-77

/3/ Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet (2005). Priority Substance No. 6 Cadmium and its Compounds. CAS-No. 7440-43-9. Final version Brussels, 31 July 2005.

/4/ Lead EQS dossier (2011). Lead and its compounds. Prepared by the Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive).

JENS TORSLOV, Ph.D. Økotoxikolog. Leder DHIs segment for Industri hvor der bl.a. arbejdes med vurdering og modellering af miljøfarlige stoffer i vandmiljøet. jet@dhigroup.com

DORTE RASMUSSEN, Ph.D. Miljøingeniør. Arbejder hos DHI med vurdering af skæbne, effekt og risiko af kemiske stoffer. Dorte er specialist i modellering af miljøfarlige stoffer i vandmiljøet. dor@dhigroup.com  
DHI Agern Alle 5, 2970 Hørsholm



## Ny rapport øger viden om stoffer på renseanlæg

Den nationale overvågning (NOVANA) måler metaller og øvrige miljøfarlige forurenende stoffer på vores renseanlæg. Disse data er samlet og udgivet i en ny rapport.

Rapporten fastsætter nøgletal for miljøfarlige forurenende stoffer. Nøgletal er en estimeret middelværdi for et givet stof målt i henholdsvis indløb til og udløb fra renseanlæg. Rapporten angiver også, hvor effektive renseanlæg i gennemsnit er til at fjerne stofferne. Der er fastsat nøgletal for 120 stoffer fordelt på 14 stofgrupper. De fastsatte nøgletal er generelle middelværdier, der er fastsat for en

bestemt type renseanlæg.

Rapporten giver værdifuld viden om udledning af miljøfarlige forurenende stoffer fra renseanlæg til det danske vandmiljø og bidrager til miljøforvaltningen hos kommuner og Miljøstyrelsen bl.a. i forbindelse med Vandområdeplanerne.

De fastsatte nøgletal er en opdatering af tidligere nøgletal. Opdateringen er foretaget på baggrund af et nyt datagrundlag, der viser, at for metaller som arsen, bly, cadmium, krom, kobber, kviksølv, nikkel og zink er der ikke kun sket en reduktion i indløbskoncentrationerne, men også en reduktion i udløbskoncentrationerne. Reduktion i udløbskoncentrationerne er så stor, at metallernes reduktion fra indløb til udløb er forbedret for de fleste metaller.

Det varierer en del inden for de enkelte stofgrupper, hvor meget renseanlæggene kan fjerne. Renseanlæggene er primært bygget til at fjerne organisk stof og næringsstoffer som fosfor og kvælstof, men der er samtidig en forholdsvis god fjernelse af miljøfarlige forurenende stoffer på renseanlæggene. Lægemidler

som østrogener fra p-piller og smertestillende medicin har en betydelig reduktionsrate på over 90 %, hvorimod der for antibiotika ses rensegrader på mellem 10-60 %, hvorfor de ikke på samme måde reduceres på renseanlægget. Perfluorerede stoffer (PFOS/PFAS), en stofgruppe, der primært anvendes i produkter som imprægneringsmidler til tekstiler, læder og papir, voks og anden polish, fjernes slet ikke på renseanlæggene.

Der er ikke foretaget en tilsvarende analyse af udviklingen over tid for de organiske miljøfremmede stoffer da datamaterialet fra NOVANA ikke har været omfattende nok til at der kunne genereres tilstrækkeligt mange robuste nøgletal for delperioden 2011-2019.

Reference: Nøgletal for miljøfarlige forurenende stoffer i spildevand fra renseanlæg. Opdatering på baggrund af data fra det nationale overvågningsprogram for punktkilder 1998-2019. NOVANA Marts 2021. Miljøstyrelsen

CH