

Miljøprojekt Nr. 690 2002

# Udledning af miljøfarlige stoffer med spildevand

Jens Tørsløv, Magrethe Winther-Nielsen, Finn Pedersen  
og Jesper Dørge

DHI - Institut for Vand og Miljø

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

# Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	15
1 INDLEDNING	23
2 KVALITETSKRAV FOR VANDMILJØ	25
2.1 FASTSÆTTELSE AF VANDKVALITETSKRAV	25
2.2 OVERHOLDELSE AF KVALITETSKRAV	28
2.2.1 <i>Variation af spildevandsudledning og fortyndingsforhold</i>	29
2.2.2 <i>Fastlæggelse af udlederkrav under hensyn til variation i udledning og fortynding</i>	31
2.3 KORTVARIGE HØJE KONCENTRATIONER	31
2.4 ANBEFALINGER	35
3 OPBLANDING AF SPILDEVAND	37
3.1 INDLEDNING	37
3.2 BLANDINGSZONE DEFINERET UD FRA EN FORTYNDINGSFAKTOR	38
3.3 BEREGNING AF BLANDINGSZONE VED ANVENDELSE AF FORENKLEDE METODER	39
3.4 ANVENDELSE AF DETALJEREDE MODELBEREGNINGER	43
3.5 ANBEFALINGER	43
4 UDLEDTE MÆNGDER OG DEN I FORVEJEN FOREKOMMENDE KONCENTRATION	45
4.1 INDLEDNING	45
4.2 OPGØRELSE AF UDLEDTE STOFMÆNGDER TIL ET VANDOMRÅDE	46
4.2.1 <i>Renseanlæg</i>	47
4.2.2 <i>Industriudledninger</i>	47
4.2.3 <i>Diffuse kilder</i>	48
4.3 ESTIMERING AF DEN MAKSIMALE STOFKONCENTRATION FOR EN UDLEDNING UNDER HENSYN TIL ANDRE KILDER	48
4.3.1 <i>Overslagsmæssig beregning af resulterende stofkoncentration fra flere kilder</i>	48
4.3.2 <i>Modeller til beregning af resulterende stofkoncentration fra flere kilder</i>	50
4.4 ANBEFALINGER	50
4.5 EKSEMPLER	52
4.5.1 <i>Eksempel 1: Stofudledning fra en virksomhed til Køge Bugt</i>	52
4.5.2 <i>Eksempel 2: Tungmetaller - kobber</i>	53
5 REGULERING BASERET PÅ SPILDEVANDETS SAMLEDE EGENSKABER	57
5.1 INDLEDNING	57
5.2 BEGRÆNSNINGER VED FOKUSERING PÅ ENKELTSTOFFER	57
5.2.1 <i>Identifikation af farlige stoffer</i>	57
5.2.2 <i>Indsamling af oplysninger om stoffers miljøegenskaber</i>	58
5.2.3 <i>Samvirkende effekter af stoffer</i>	58

5.3	VURDERING AF KOMPLEKST SPILDEVAND	59
5.3.1	<b>Kemiske samleparametre</b>	<b>59</b>
5.3.2	<b>Biologiske test</b>	<b>60</b>
5.4	SPECIFIKKE STOFFER ELLER KOMPLEKST SPILDEVAND?	61
5.4.1	<b>Vurdering af specifikke stoffer i komplekst spildevand</b>	<b>61</b>
5.4.2	<b>Vurdering af komplekst spildevand ved anvendelse af økotoxikologiske test</b>	<b>64</b>
5.5	ANBEFALINGER	65
6	KONTROL AF UDLEDERKRAV FOR PUNKTKILDER	67
6.1	INDLEDNING	67
6.2	KONTROLKRAV	67
6.3	PRØVETAGNING OG PRØVEANTAL	69
6.3.1	<b>Prøvetagning</b>	<b>69</b>
6.3.2	<b>Prøveantal</b>	<b>70</b>
6.4	KONTROL AF UDLEDERKRAV	71
6.4.1	<b>Kontrol af om kravene <math>K_{stof}</math> og <math>K_{stof,max}</math> overholdelse (enkeltstoffer)</b>	<b>72</b>
6.4.2	<b>Kontrol af om kravene <math>K_{tox,kron}</math> og <math>K_{tox,akut}</math> er overholdt</b>	<b>73</b>
6.4.3	<b>Særlige forhold ved ikke-statistisk kontrol</b>	<b>73</b>
6.5	BREGNING AF KONTROLVÆRDIER OG KONTROLSTØRRELSER VED STATISTISK KONTROL	74
6.6	EKSEMPEL PÅ STATISTISK BASERET AFLØBSKONTROL	75
6.7	ANBEFALINGER	76
7	UDLEDNING AF FARLIGE STOFFER VIA RENSEANLÆG	78
7.1	MILJØFARLIGE STOFFER I KOMMUNALE RENSEANLÆG	78
7.2	MODELBEREGNINGER	79
7.3	EKSEMPEL PÅ BEREGNING MED SIMPLETREAT 3.0	80
7.3.1	<b>Modellen</b>	<b>80</b>
7.3.2	<b>Eksempel</b>	<b>81</b>
8	REFERENCER	83
Bilag A	Effektkoncentration som funktion af eksponeringsvarighed	89
Bilag B	Vurdering af samvirkende effekter	91
Bilag C	OSPAR liste over farlige stoffer til prioriteret indsats	95
Bilag D	Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer og prioriterede farlige stoffer	99
Bilag E	Vandrammedirektivets bilag VIII	101
Bilag F	Beregning af statistiske parametre	103
Bilag G	Forenkede beregningsmetoder	105

# Forord

De seneste års vandpolitik har vist, at udledning af miljøfarlige stoffer sættes i stadig større fokus internationalt set. Den eksisterende lovgivning i Danmark har sit udgangspunkt i Direktiv 76/464/EØF om farlige stoffer til vandmiljøet, som er indarbejdet i dansk lov ved Bekendtgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996. Med tiden vil forpligtelserne med hensyn til udledning af miljøfremmede stoffer til vandmiljøet blive erstattet af bestemmelserne i Vandrammedirektivet (2000/60/EF), hvilket betyder at bekendtgørelsen skal revideres.

Der har endvidere i forbindelse med de decentrale myndigheders behandling af sager om udledninger af henholdsvis farlige kemiske stoffer og komplekst spildevand vist sig at være en række praktiske og faglige problemstillinger, som der er et behov for at få afklaret og fastsat ensartede retningslinier for.

Formålet med det aktuelle projekt har været at udarbejde tekniske baggrundsnotater omhandlende en række specifikke emner. Det centrale indhold i disse notater har været diskuteret med de vigtigste interessenter på seminarer og møder for så vidt muligt at tage hensyn til de erfaringer som ligger hos amter og industri.

I den aktuelle rapport er de udarbejdede notater samlet. De indeholder teknisk faglige diskussioner vedrørende vurdering af miljømæssige effekter ved udledning af miljøfarlige stoffer til vandmiljøet samt en række konkrete anbefalinger til kravfastsættelse og kontrol.

Projektets resultater har løbende været diskuteret i en følgegruppe bestående af:

Torben Kjær Andersen, Esbjerg Kommune  
Paul Chr. Erichsen, Århus Amt  
Bo Neergaard Jacobsen, Spildevandscenter Avedøre I/S  
Jan Brandt, Sun Chemical A/S  
Nils T. Daell Kristensen, Fyns Amt  
Lis Morthorst Munk, Miljøstyrelsen  
Mogens Kaasgaard, Miljøstyrelsen  
Jens Brøgger Jensen, Miljøstyrelsen  
Henning Clausen, Miljøstyrelsen  
Jens Tørsløv, DHI - Institut for Vand og Miljø  
Margrethe Winther-Nielsen, DHI - Institut for Vand og Miljø

Desuden har følgende personer bidraget til rapporten:

Helmer Petersen, DHI - Institut for Vand og Miljø  
Mads Madsen, DHI - Institut for Vand og Miljø  
Dorte Rasmussen, DHI - Institut for Vand og Miljø

Hørsholm, 20. marts 2002  
Jens Tørsløv, DHI - Institut for Vand og Miljø



# Sammenfatning og konklusioner

## Indledning

Der er i denne rapport præsenteret en række anbefalinger til kravfastsættelse og regulering af udledning af farlige stoffer med spildevand. Anbefalingerne er her sammenfattet til en kort vejledning i, hvordan kravfastsættelse og kontrol kan anvendes i praksis.

Der skal understreges, at det ikke har været formålet at foreslå ændringer til de eksisterende udledningstilladelser, ligesom det ikke er meningen, at de forenkede metoder, som er præsenteret i rapporten, skal erstatte mere detaljerede beregninger, som mange steder danner grundlag for kravfastsættelsen af eksisterende udledninger.

Det præsenterede princip for regulering af udledning af farlige stoffer baseres på:

- 1) fastsættelse af en administrativ fastsat blandingszone til erstatning af den hidtidig anvendte fysisk definerede initialfortyndingszone
- 2) fastsættelse af krav til koncentrationen af stoffet i udledningen
- 3) fastsættelse af krav til den maksimalt udledte mængde af det pågældende stof

## Fastsættelse af blandingszone

Det anbefales, at blandingszonen erstatter det tidligere anvendte begreb initialfortyndingszone, da der har vist sig at være en række praktiske problemer med anvendelsen. Blandingszonen defineres som en zone inden for hvilken, der accepteres en vis påvirkning af miljøet, idet det forudsættes at udledningen sker under anvendelse af den bedste, tilgængelige teknologi (BAT).

For udledning af enkeltstoffer kræves:

- at kvalitetskrav overholdes uden for blandingszonen
- at der ikke forekommer akut toksiske koncentrationer af enkeltstoffer uden for blandingszonen

Blandingszonen defineres ud fra en fortynding (en fortyndingsfaktor  $F$ ), som spildevandet opnår efter udledning inden for en vis afstand fra udledningspunktet, idet der tages udgangspunkt i en situation med en realistisk, men lille fortynding af spildevandet. Sammenhængen mellem størrelsen af blandingszonen og spildevandets fortynding ( $F$ ) bestemmes ved indledningsvist at beregne fortyndingen med forenkede modeller. Detaljerede modeller anvendes eventuelt, hvis fortyndingsforholdene viser sig at være kritiske med hensyn til at kunne overholde kvalitetskrav (kapitel 3).

Blandingszonens udstrækning og dermed fortyndingsfaktorens størrelse fastlægges ud fra et fagligt, miljømæssigt skøn, hvor der tages hensyn til vandområdets fortyndingskapacitet.

F.eks. kan et område på 100 m<sup>2</sup> have en stor betydning for tilstanden i et vandløb med en lille fortyndingskapacitet, mens det kun vil have lokal betydning ved udledning til hav.

Som udgangspunkt kan der anvendes faktorer inden for de nedenstående intervaller, idet det dog understreges, at der er tale om en vurdering af lokale forhold, og at fortyndingsfaktorer uden for disse intervaller kan være relevante:

- Vandløb:  $F = 2-10$  gange
- Søer:  $F = 5-20$  gange
- Hav:  $F = 10-50$  gange

Det skal bemærkes, at en konsekvens af anvendelse af en fast fortyndingsfaktor er, at størrelsen og placeringen af blandingszonen afhænger af det udledte vandvolumen, strømforhold, vandføring mv. og derfor ændrer sig med tiden. Der tages hensyn til den tidsmæssige variation ved at definere blandingszonen ud fra en realistisk "worst case" betragtning, hvilket f.eks. er en median-minimum vandføring i et vandløb, en nul-strøm situation eller tilsvarende dårlige opblandingsbetingelser for andre udledninger.

Fastsættelse af krav og kontrol af den udledte stofkoncentration

Da der anvendes en fast faktor til at definere blandingszonen, kan kravet om overholdelse af kvalitetskravet (VKK) ved blandingszonens grænse omregnes til kravværdier for enkeltstoffer i det udledte spildevand ( $K_{\text{stof}}$ ). Desuden sikres en beskyttelse mod akut effekt af enkeltstående høje stofudledninger ved fastlæggelse af en maksimalværdi for den udledte stofkoncentration ( $K_{\text{stof,max}}$ ).

$$K_{\text{stof}} = \text{VKK} \cdot F$$

$$K_{\text{stof,max}} = \text{VKK} \cdot a/c \cdot F$$

Hvor:

- $K_{\text{stof}}$  er kravværdien for stoffet som koncentration
- $K_{\text{stof,max}}$  er kravværdi til beskyttelse mod akut effekt som koncentration
- VKK er kvalitetskrav for vandmiljøet som koncentration
- $a/c$  er forholdet mellem stoffets akutte og kroniske toksicitet. Værdien baseres oftest på litteraturværdier. I tilfælde hvor der ikke er tilstrækkelig data, kan en faktor på 4 anvendes som et forsigtigt skøn på  $a/c$ -forholdet.
- $F$  er fortyndingsfaktor, dvs. forholdet mellem koncentrationen af stoffet i udledningen og ved blandingszonens grænse.

### Kontinuerlige udledninger med 6 eller flere prøver pr. kontrolperiode

For udledninger, der kan antages at medføre en kontinuerlig stofudledning, og hvor prøveantallet i kontrolperioden er 6 eller derover, anbefales statistisk kontrol af kravværdierne efter principperne i DS 2399 (Dansk Standard 1999).

Kontrollen udføres som transportkontrol på basis af flowproportionale døgnprøver. For at tage hensyn til eventuelle ekstreme stofkoncentrationer,



der opstår på grund af unormalt stort eller lille udledt vandvolumen, anvendes vandføringsvægtede koncentrationer som grundlag for kontrollen.

### **Transportkontrol**

Transportkontrol ifølge DS 2399 er som udgangspunkt baseret på kontrol af den udledte mængde. Kontrolværdien udregnes således:

- Kontrolværdien for den vandføringsvægtede koncentration ( $Y_i$  i f.eks.  $\mu\text{g/L}$ ) findes som produktet af den målte koncentration ( $C_{\text{målt}}$  i f.eks.  $\mu\text{g/L}$ ) og den målte vandføring ( $V$  i f.eks.  $\text{L/dg}$ ) divideret med den gennemsnitlige vandføring af alle de vandføringsmålinger, der indgår i kontrollen.

$$Y_i = \frac{C_{\text{målt}} \cdot V}{\sum V/n}, \text{ hvor } n \text{ er antallet af målinger}$$

- Koncentrationer, der er fundet at være under detektionsgrænsen for den anvendte analysemetode, fastsættes som halvdelen af analysedetektionsgrænsen, hvorefter kontrolværdier beregnes som anført ovenfor.

Den naturlige logaritme ( $X_i$ ) beregnes til den enkelte kontrolværdi ( $Y_i$ ), hvorefter gennemsnittet  $\alpha$  og standardafvigelsen  $\beta$  af de logaritmerede kontrolværdier ( $X_i$ 'er) beregnes.

Justeringsfaktoren  $k_n$  beregnes.  $k_n$  tager højde for opnåelse af 95% sandsynlighed for accept af en vandkvalitet, som netop overholder kravet.

Den naturlige logaritme til kontrolstørrelsen  $C$  beregnes ved hjælp af:

$$\ln C_{\text{kontrol}} = \alpha + k_n \cdot \beta$$

$C_{\text{kontrol}}$  sammenlignes med kravværdien  $K$

Hvis  $C_{\text{kontrol}}$  er mindre end eller lig med kravet  $K$ , er udlederkravet overholdt:

$$C_{\text{kontrol}} \leq K$$

Kontrolstørrelsen for kontrol af  $K_{\text{stof}}$  beregnes for middelværdien af den vandføringsvægtede koncentration i kontrolperioden. Derved kontrolleres det om middeldudledningen overskrider kravværdien  $K_{\text{stof}}$ . For kontrol af  $K_{\text{stof, max}}$  beregnes en kontrolstørrelse for en kritisk fraktion på 10% med henblik på at vurdere om  $K_{\text{stof, max}}$  er overskredet i mere end 10% af kontrolperioden.

### **Kontinuerlige udledninger med under 6 prøver pr. kontrolperiode**

Ved mange udledninger tages der mindre end 6 prøver pr. kontrolperiode til kontrol af udledning af farlige stoffer. I disse tilfælde anbefales det, at kravet er, at middelværdien af de vandføringsvægtede koncentrationer ( $Y_{\text{middel}}$ ) skal være mindre end eller lig med kravværdien  $K_{\text{stof}}$ :

$$Y_{\text{middel}} \leq K_{\text{stof}}$$

For at sikre beskyttelse mod akut effekt af enkeltprøver med høj koncentration bør alle vandføringsvægtede koncentrationer desuden være mindre end eller lig med kravværdien  $K_{\text{stof,max}}$ :

$$Y_i \leq K_{\text{stof,max}}$$

### Ikke kontinuerlige udledninger

Ikke kontinuerlige stofudledninger er ikke velegnet til statistisk baseret kontrol, f.eks. hvis stofudledningen er stærkt varierende inden for en kontrolperiode på grund af skiftende produktionsforhold, batch-produktion, mv. Prøvetagningen skal i disse tilfælde ske på tidspunkter, der repræsenterer en normal høj stofudledning. Det anbefales at anvende flowproportionale døgnprøver.

Det anbefales desuden at stille krav om, at middelværdien af de vandføringsvægtede koncentrationer skal være mindre end eller lig med kravværdien  $K_{\text{stof}}$ :

$$Y_{\text{middel}} \leq K_{\text{stof}}$$

For at sikre beskyttelse mod akut effekt af enkeltprøver med høj koncentration bør alle vandføringsvægtede koncentrationer desuden være mindre end eller lig med kravværdien  $K_{\text{stof,max}}$ :

$$Y_i \leq K_{\text{stof,max}}$$

Kravfastsættelse og kontrol med den udledte stofmængde

Krav til den udledte mængde bør fastsættes i overensstemmelse med anvendelse af den bedste, tilgængelige teknologi og bør sikre, at den samlede udledning af et stof til et vandområde ikke medfører uønskede effekter. Desuden skal det sikres, at der over tid sker en reduktion af emissionen af de stoffer, som Danmark internationalt er forpligtiget til at reducere udledningen af eller udfase.

Den i forvejen forekommende koncentration af et stof i et vandområde kan bedst vurderes på baggrund af målinger. I mange tilfælde mangler disse data, og det kan være hensigtsmæssigt at beregne de årligt tilførte mængder ud fra tilgængelige oplysninger om udledninger fra forskellige kilder.

Beregning af den resulterende stofkoncentration i forskellige delmiljøer kræver en dynamisk modellering, der estimerer stoffernes skæbne og omsætning i miljøet. Et meget groft skøn over den gennemsnitlige koncentration i vandfasen, hvor der ikke tages hensyn til stoffernes omsætning og fjernelsen fra systemet, kan betragtes som den tilførte stofmængde divideret med det tilførte vandvolumen:

$$C_{\text{region}} = \frac{\sum_i V_i \cdot C_i + V_0 \cdot C_0}{\sum V_i + V_0}$$

Hvor:

- $C_{\text{region}}$  er den resulterende regionale koncentration ved fuldstændig opblanding efter stoftilførsel fra samtlige kilder
- $C_i$  er koncentrationen af stoffet i punktkilden  $i$ , herunder vandløb der udmunder i vandområdet ( $\mu\text{g/L}$ )
- $C_0$  er koncentrationen af stoffet i de omkringliggende vandområder (gennemsnit) ( $\mu\text{g/L}$ ) (dvs. den i forvejen forekommende stofkoncentration, uden belastning fra punktkilderne  $i$ )
- $V_i$  er tilført vandvolumen fra punktkilden  $i$  ( $\text{m}^3/\text{dg}$ )
- $V_0$  er tilført vandvolumen fra omkringliggende vandområder ( $\text{m}^3/\text{dg}$ ) (dvs. vandudskiftningen i f.eks. en bugt eller vandføringen i et vandløb).

Der kan ved fastsættelse af krav til en udledning tages hensyn til andre kilder, der udleder til samme vandområde, ved at indregne det beregnede bidrag fra andre kilder ( $C_{\text{region}}$ ) i kontrolkravet for stoffet ( $K_{\text{stof}}$  i  $\mu\text{g/L}$ ). Det skal understreges, at bidraget fra den aktuelle kilde ikke medtages i beregningen af  $C_{\text{region}}$ . Koncentrationsbidraget fra den pågældende udledning må ikke medføre overskridelse af vandkvalitetskravet (VKK) uden for blandingszonen, og kravværdien til udledningen bliver:

$$K_{\text{stof}} = F \cdot (\text{VKK} - C_{\text{region}})$$

Da kontrollen udføres på vandføringsvægtede koncentrationer ligger der heri en kontrol af de gennemsnitligt udledte stofmængder.

Kravfastsættelse og kontrol af det samlede spildevands toksicitet

Regulering af enkeltstoffer i komplekse spildevandsblandinger skal koncentreres om de stoffer, som Danmark internationalt har forpligtiget sig til at reducere eller ophøre udledningen af i relation til EU-lovgivning (Vandrammedirektivet) og Esbjerg Deklarationen.

Desuden skal det vurderes, om der er andre stoffer med egenskaber, som kan give anledning til en væsentlig risiko for vandmiljøet, til stede i udledningen. For disse stoffer vurderes, om den pågældende udledning er væsentlig, altså om der er risiko for effekter, eller om der er en tilstrækkelig sikkerhedsmargin op til kritiske koncentrationsniveauer eller udledte mængder.

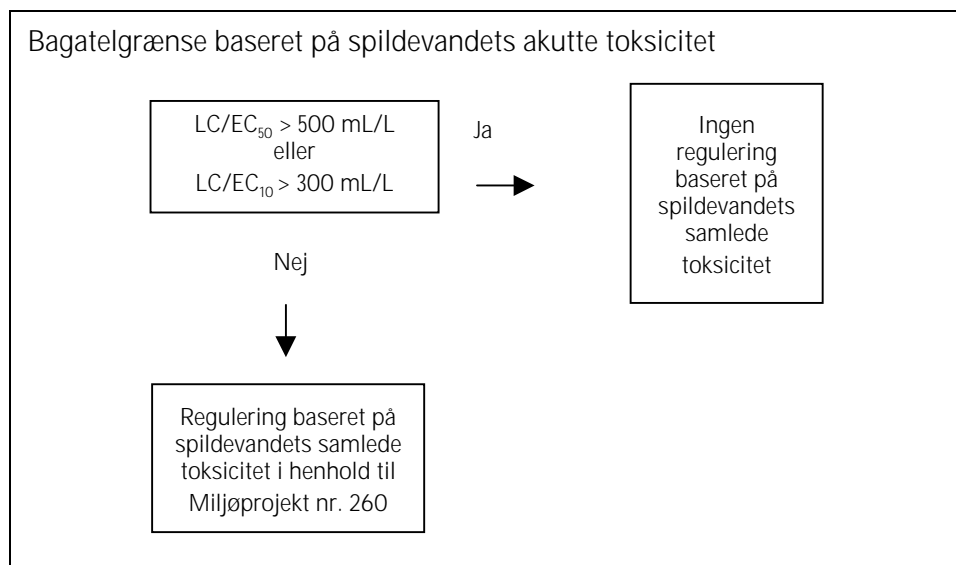
For at beskytte mod toksiske effekter af den samlede udledning kan der som et supplement til denne regulering af enkeltstoffer i komplekse spildevandsblandinger fastsættes krav til spildevandets samlede toksicitet.

Ifølge den hidtidige anvendte praksis bruges regulering baseret på spildevandets samlede toksicitet i situationer, hvor der er fastlagt et nærområde omkring udledningen. Der stilles i henhold til retningslinierne, der er beskrevet i Miljøstyrelsens Vejledning i recipientkvalitetsplanlægning (Miljøstyrelsen 1983), krav om, at der ikke må forekomme kronisk toksicitet uden for nærområdet, samt at spildevandet efter initialfortynding ikke må have akut toksisk effekt.

Det anbefales at anvende en bagatelgrænse for spildevandets toksicitet, således at der ikke sættes krav til det samlede spildevands toksicitet, hvis denne ligger under bagatelgrænsen. Bagatelgrænsen bør svare til, hvad der

erfaringsmæssigt anses for en lav akut toksicitet, f.eks. en realistisk lav toksicitet af udløbsspildevand fra velfungerende danske kommunale renselanlæg. Datamaterialet for toksiciteten af udløbsspildevand fra kommunale renselanlæg er begrænset, men det forventes, at der i løbet af de nærmeste år foretages flere test.

Spildevand med en lav akut toksicitet vurderes at svare til, at 50%-effektkoncentrationen er over 500 mL spildevand/L (dvs.  $LC/EC_{50} > 500$  mL/L), eller at der ikke ses signifikant akut effekt ved test af spildevandet ved en fortynding svarende til 300 mL/L (dvs.  $LC/EC_{10} > 300$  mL/L).



Vurderingen af, om et spildevand falder for denne bagatelgrænse, kan foretages på baggrund af en screening af spildevandets toksicitet med det såkaldte basissæt af test (korttidstest med alger, krebsdyr og fisk). Hvis den mest følsomme test har en  $LC/EC_{50}$  større end 500 mL/L eller  $LC/EC_{10}$  er større end 300 mL/L, vurderes det, at det ikke er nødvendigt at anvende økotoksikologiske testmetoder til kontrol af udledningen.

For spildevand, hvis toksicitet er højere end bagatelgrænsen, kan beskyttelse mod kroniske effekter uden for blandingszonen sikres ved fastsættelse af kravværdier til spildevandets kroniske ( $K_{tox,kron}$ ) og akutte ( $K_{tox,akut}$ ) toksicitet:

$$K_{tox,kron} = \frac{F}{UF_{PNEC,kron}}$$

$$K_{tox,akut} = \frac{F}{UF_{PNEC,akut}}$$

Hvor:

$K_{tox,kron}$  er kontrolkravet for henholdsvis kronisk toksicitet. Bemærk at kontrolkravet afhænger af  $UF_{PNEC,kron}$  (se nedenfor).

$K_{tox,akut}$  er kontrolkravet for henholdsvis akut toksicitet. Bemærk at kontrolkravet afhænger af  $UF_{PNEC,akut}$  (se nedenfor).

F	er fortyndingsfaktoren for den pågældende udledning svarende til blandingszonens udbredelse. Hvis der er fastlagt et nærområde, skal F svare til spildevandets fortynding ved nærområdets grænse.
$UF_{PNEC, kron}$	er usikkerhedsfaktoren ved ekstrapolering fra den laveste målte effekt-koncentration i mL/L til den estimerede kroniske nul-effekt koncentration. Faktorens størrelse afhænger af omfanget af det foreliggende datamateriale for spildevandets toksicitet, som danner grundlag for tilladelsen. $UF_{PNEC, kron}$ er f.eks. 20, hvis der er udført test svarende til basissættet af test (korttidstest med alger, krebsdyr og fisk), men kan reduceres til 10, hvis der er data fra test af i alt 5 organismegrupper (Pedersen et al. 1994).
$UF_{PNEC, akut}$	er usikkerhedsfaktoren ved ekstrapolering fra den laveste målte effekt-koncentration i mL/L til den estimerede akutte nul-effekt koncentration. Faktorens størrelse afhænger af omfanget af det foreliggende datamateriale.

Kontrollen for  $K_{tox, kron}$  og  $K_{tox, akut}$  gennemføres på samme måde som for henholdsvis  $K_{stof}$  og  $K_{stof, max}$ . Kontrolvariablen "vandføringsvægtede koncentration" ( $Y_i$ ) erstattet blot med kontrolvariablen "vandføringsvægtede toksicitetsenhed". Kontrolstørrelsen  $Y_{middel}$ ,  $C_{kontrol}$  etc. beregnes som beskrevet for enkeltstoffer, og betingelserne for, hvornår der udføres statistisk og ikke-statistisk kontrol er identiske. Toksicitetsenheden (TU = Toxic Unit) for en spildevandsprøve beregnes som:

$$TU = \frac{1000}{TOX}$$

Hvor:

TOX	er den målte toksicitet af spildevandet, f.eks. EC50 i mL/L.
1000	omsætningsfaktor ved omregning fra en effekt-koncentration i mL/L til fortynding.

Den vandføringsvægtede toksicitetsenhed beregnes derefter således:

$$Y_i = \frac{TU \cdot V}{\sum V/n}$$

Stoffers toksicitet i komplekse spildevandsblandinger virker oftest additivt. Under forudsætning af, at kvalitetskravet for de enkelte stoffer er kendt, kan der ved udledning af flere stoffer til samme vandområde foretages en vurdering af stoffernes kombinerede effekt ved at beregne summen af de enkelte stoffers toksicitetsbidrag. Risikoen for, at det enkelte stof giver effekter i miljøet, kan beregnes som stofkoncentration i et givet punkt uden for blandingszonen ( $C_i$ ) divideret med stoffets forventede nul effekt koncentration (PNEC). For en blanding bestående af mange stoffer kan den samlede risiko under antagelse af additivitet beregnes som:

$$\sum_{(i=1 \dots n)} (C_i/PNEC_i)$$

Hvor:

$C_i$	er koncentrationen af stofferne $i = 1..n$
-------	--

$PNEC_i$  (Predicted No Effect Concentration) er den beregnede nul effekt koncentration for stofferne  $i = 1..n$ .

En samlet risikokvotient på over 1 indikerer risiko for effekt på organismer, og størrelsen indikerer sandsynligheden for at denne effekt forekommer.

Tilsvarende kan stoffers toksicitetsbidrag (beregnet som toksicitetsækvivalenter (TEQ)) i en kompleks spildevandsblanding summeres for at opnå et udtryk for den samlede mængdemæssige udledning af toksiske stoffer. Stofferne vægtes efter farlighed udtrykt ved deres PNEC-værdi - eller bedre - som vandkvalitetskravet (VKK), som også tager hensyn til stoffets bioakkumulerbarhed; dvs.

$$\Sigma TEQ_i = \Sigma_{i=1..n} (C_i \cdot V_i / VKK_i)$$

idet  $TEQ_i$  er udledningen af det enkelte stof  $i$  beregnet som toksicitetsækvivalenter, dvs. den udledte mængde pr. tidsenhed (f.eks. et år) divideret med vandkvalitetskravet. Toksicitetsækvivalentens enhed er et vandvolumen pr. tidsenhed svarende til den fortynding, der skal ske for at der netop ikke sker overskridelse af kvalitetskravet (ved fuld opblanding).

# Summary and conclusions

## Introduction

This report presents a number of recommendations for the establishment of requirements and regulation of emission of hazardous substances with waste water. Below, the recommendations are summarised to a short guidance in the practical use of the established requirements and control.

It should, however, be emphasised that it was not the purpose of this study to propose changes to existing discharge permits as it was not the intention that the simplified methods presented in this report shall replace the more detailed calculations, which often form the basis of the establishment of requirements to existing discharges.

The presented principle of the regulation of emission of hazardous substances is based on:

- 1) Establishment of an administratively fixed mixing zone replacing the physically defined initial dilution zone used till now
- 2) Establishment of requirements to the concentration of the substance in the discharge
- 3) Establishment of requirements to the maximally discharged quantity of the substance of concern

## Establishment of mixing zones

This study recommends that the mixing zone replaces the previously used concept 'the initial dilution zone' as its application has resulted in various practical problems. The mixing zone is defined as a zone within which a certain impact on the environment is acceptable as it is a prerequisite that the discharge is made by use of the best available techniques (BAT).

Discharge of single substances requires:

- That quality standards are met outside the mixing zone
- That no acutely toxic concentrations occur outside the mixing zone

The mixing zone is defined on the basis of a dilution (a dilution factor  $F$ ), which the waste water achieves after discharge within a specified distance from the effluent outfall. This definition is based on a situation with a realistic but modest dilution of the waste water. The size of the mixing zone, which corresponds to a certain dilution of the waste water ( $F$ ) is determined by calculation of the dilution by use of simplified models. More detailed models may be applied if the conditions of the dilution turn out to be critical as regards meeting the quality standards (Chapter 3).

The extent of the mixing zone and with that the magnitude of the dilution factor is determined on the basis of an environmentally based expert opinion taking into account the dilution capacity of the water body.

By way of an example, an area of 100 m<sup>2</sup> may be of great importance to the conditions of a stream with a small dilution capacity whereas it will be of only local importance when discharging to the sea.

As a starting point, factors may be chosen on the basis of the below intervals. It must, however, be stressed that they are based on assessment of local conditions and that dilution factors outside these intervals may be relevant:

- Watercourses: F = 2-10 times
- Lakes: F = 5-20 times
- Sea: F = 10-50 times

It is, however, worth noting that a consequence of using a fixed dilution factor is that the size and location of the mixing zone depend on the discharged water volume, current conditions, water flow etc. and thus eventually change. The temporal variation is taken into account by defining the mixing zone on the basis of a realistic worst-case consideration, which may be e.g. a median-minimum water flow in a stream, a no-current situation or similar bad mixing condition for other discharges.

Establishment of requirements to and control of the discharged concentration of substance

As a fixed factor is used for defining the mixing zone, the requirement to the compliance with the water quality standards (WQS) at the limit of the mixing zone can be converted into Emission Limit Values (ELV) for single substances in the discharged waste water ( $ELV_{\text{substance}}$ ). Furthermore, a protection against acute adverse effects of isolated peak concentrations of the substances is ensured by fixing a maximum value for the discharged concentration of a substance ( $ELV_{\text{substance,max}}$ )

$$ELV_{\text{substance}} = WQS \cdot F$$

$$ELV_{\text{substance,max}} = WQS \cdot a/c \cdot F$$

Where:

- $ELV_{\text{substance}}$  is the Emission Limit Value for the substance as a concentration
- $ELV_{\text{substance,max}}$  is the Emission Limit Value for protection against acute adverse effects as a concentration
- WQS is the quality standard for the aquatic environment
- a/c is the ratio of the acute toxicity to the chronic toxicity of the substance. The ratio is often based on literature data. If adequate data are not available, a factor of 4 may be applied as a conservative estimate of the a/c ratio.
- F is the dilution factor, i.e. the ratio of the concentration of the substance in the discharge to the concentration at the limit of the mixing zone.

### Continuous discharges with six or more samples per control period

As for discharges that can be assumed to result in continuous discharge of substance and for which six or more samples are taken during the control period, statistical control of compliance with the ELV in accordance with the principles of DS 2399 (Danish Standards Association) is recommended.



The control is carried out as a transport control on the basis of 24-hour flow proportional samples. In order to provide for potential extreme concentrations of substance as the result of discharges of abnormally large or small water volumes, flow-weighted concentrations form the basis of the control.

### ***Transport control***

According to DS 2399, transport control is primarily based on control of the discharged quantity. The control value is calculated as follows:

- The control value for the flow-weighted concentration ( $Y_i$  in e.g.  $\mu\text{g/L}$ ) is worked out as the product of the measured concentration ( $C_{\text{measured}}$  in e.g.  $\mu\text{g/L}$ ) and the measured water flow (WF in e.g. L/day) divided by the average flow of all the flow measurements included in the control.

$$Y_i = \frac{C_{\text{measured}} \cdot \text{WF}}{\sum \text{WF} / n} \text{ where } n \text{ is the number of measurements}$$

- Concentrations found to be below the detection limit of the analytical method applied are fixed as half of the analytical detection limit and the control values are calculated as described above.

The natural logarithm ( $X_i$ ) is calculated for each individual control value ( $Y_i$ ), and the average  $\alpha$  and the standard deviation  $\beta$  of the  $X_i$ s is calculated.

The adjustment factor  $k_n$  is estimated.  $k_n$  provides for the achievement of 95% probability of acceptance of a water quality equivalent to the requirement.

The natural logarithm to the control unit C is estimated by use of:

$$\ln C_{\text{control}} = \alpha + k_n \cdot \beta$$

$C_{\text{control}}$  is compared with the  $\text{ELV}_{\text{substance}}$ .

If  $C_{\text{control}}$  is smaller than or equal to  $\text{ELV}_{\text{substance}}$ , the emission standard is met.

$$C_{\text{control}} \leq \text{ELV}_{\text{substance}}$$

The control unit for  $\text{ELV}_{\text{substance}}$  is calculated as the average of the flow weighted concentrations in the control period. Thus it is controlled if the emission of substance on an average basis exceeds the  $\text{ELV}_{\text{substance}}$ . For control of  $\text{ELV}_{\text{substance, max}}$  a control unit for a critical fraction of 10% is used, in order to evaluate if the  $\text{ELV}_{\text{substance, max}}$  is exceeded more than 10% of the time.

### **Continuous discharges with less than six samples per control period**

At many discharges, less than six samples are taken per control period for the control of emission of hazardous substances. In these cases, it is recommended that the emission standard is that the mean value of the flow-weighted concentrations ( $Y_{\text{mean}}$ ) must be smaller than or equal to the quality standard  $\text{ELV}_{\text{substance}}$  in order to obtain compliance:

$$Y_{\text{mean}} \leq \text{ELV}_{\text{substance}}$$

In order to ensure the protection against acute adverse effects of single samples with a high concentration it is moreover required that, all flow-weighted concentrations are smaller than or equal to the quality standard  $ELV_{\text{substance,max}}$ :

$$Y_i \leq ELV_{\text{substance,max}}$$

### Non-continuous discharges

Non-continuous discharges are not suited for a statistically based control if e.g. the effluent fluctuates heavily within a control period due to alternating production, batch production etc. In these cases, sampling must be made at hours representing a normal high discharge of substance. It is recommended to use 24-hour flow proportional samples.

Furthermore, it is recommended to require that the mean value of the flow-weighted concentrations must be smaller than or equal to the quality standard  $ELV_{\text{substance}}$ :

$$Y_{\text{mean}} \leq ELV_{\text{substance}}$$

In order to ensure the protection against acute adverse effects of single samples with a high concentration, all flow-weighted concentrations should also be smaller than or equal to the quality standard  $ELV_{\text{substance,max}}$ :

$$Y_i \leq ELV_{\text{,max}}$$

Establishment of requirements and control of the discharged quantity of substance

Requirements to the discharged quantity should be established in accordance with the application of the best available techniques and should ensure that the total discharge of a substance to a water body does not cause unacceptable adverse effects. Furthermore, it must be ensured that, eventually, discharges of the substances that Denmark is under international obligation to ensure discharge reduction or phase out, are reduced.

The best way to obtain knowledge regarding the already existing concentration of a substance in a water body is direct monitoring. Often, these data are not available and it may be expedient to estimate the yearly input on the basis of available information on discharges from various sources.

Estimation of the resulting concentration of substance in various compartments demands dynamic modelling estimating the fate and transformation of the substances in the environment. A very rough estimate of the average concentration in the water phase, in which the transformation of the substances and their elimination from the system are not taken into account, may be considered as the input of substance divided by the supplied water volume:

$$C_{\text{region}} = \frac{\sum_i V_i \cdot C_i + V_0 \cdot C_0}{\sum V_i + V_0}$$

Where:

- $C_{\text{region}}$  is the resulting regional concentration at total mixing after input of substance from all sources
- $C_i$  is the concentration of the substance in the point source  $i$ , including streams flowing into the water body ( $\mu\text{g/L}$ )
- $C_0$  is the concentration of the substance in the surrounding water bodies (average) ( $\mu\text{g/L}$ ) (i.e. the already existing concentration of the substance not including the load contribution from the point sources  $i$ )
- $V_i$  is the water volume supplied from the point source  $i$  ( $\text{m}^3/\text{day}$ )
- $V_0$  is the water volume supplied from the surrounding water bodies ( $\text{m}^3/\text{day}$ ) (i.e. the water exchange in e.g. an estuary/creek or the water flow of a watercourse).

Other sources of emission of dangerous substances to the same water body should be included in the setting of limit values for a particular discharge. This can be done by including the estimated regional concentration ( $C_{\text{region}}$ ) in the derivation of the ELV. It should be noted, however, that the contribution from the discharge itself should not be included in the calculation of  $C_{\text{region}}$ :

$$\text{ELV}_{\text{substance}} = F \cdot (\text{WQS} - C_{\text{region}})$$

Because  $\text{ELV}_{\text{substance}}$  is controlled as the flow-weighted average concentration this also secures compliance with the maximum acceptable emitted amount of substance.

Establishment of requirements and control of the toxicity of the whole effluent

Regulation of single substances in complex mixtures of waste water must be concentrated on the substances of which Denmark is under international obligation to reduce or discontinue the discharge in relation to EU legislation

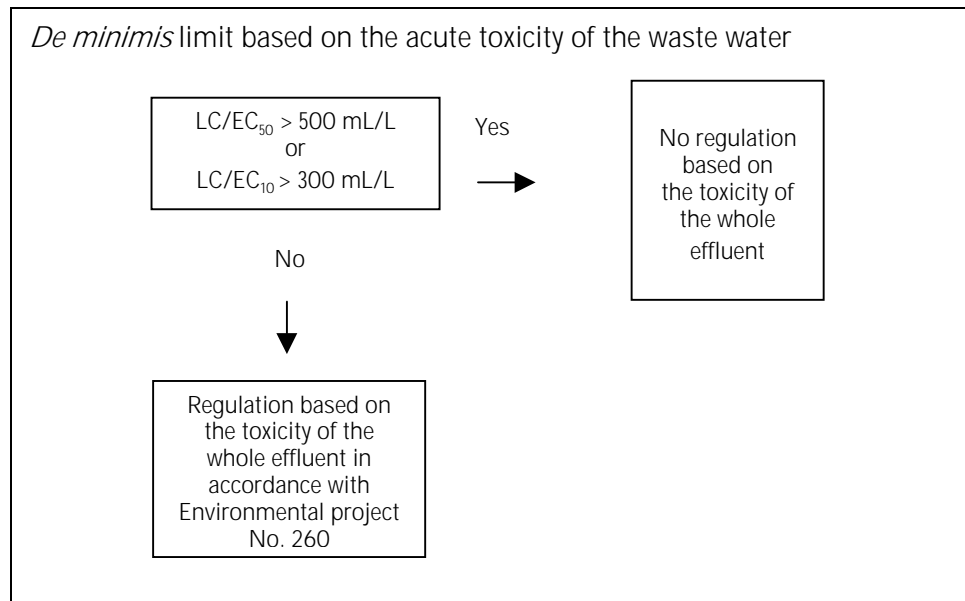
Furthermore, it must be considered whether other substances with properties potentially causing considerable risk to the aquatic environment are present in the discharge. As regards these substances, it must be estimated whether the discharge of concern is essential, i.e. whether there is a risk of effects, or whether the safety margin to critical concentration levels or discharged quantities is adequate.

In order to protect against toxic effects, requirements to the toxicity of the whole effluent may be established as a supplement to this regulation of single substances in complex mixtures of waste water.

According to current practice, regulation based on the toxicity of the whole effluent is applied in situations in which an impact zone with reduced quality objectives has been defined around a discharge. With reference to the Danish EPA's Guidance on recipient quality planning (Danish EPA 1983), it is a requirement that no chronic toxicity must occur outside the impact zone and that, after initial dilution, the waste water must not have any acutely toxic effects.

It is recommended to introduce a ***de minimis*** limit to the toxicity of the effluent, i.e. no requirements are established to the toxicity of the whole effluent if it below the ***de minimis*** limit. The ***de minimis*** limit should correspond to what is empirically considered to be low acute toxicity, e.g. a realistic low toxicity of effluent from Danish well-functioning municipal wastewater treatment plants. The data material on the toxicity of effluent from municipal WWTPs is limited but more tests are expected to be carried out within the next few years.

Waste water is considered to have a low acute toxicity when the 50% effect concentration is above 500 mL waste water/L (i.e.  $LC/EC_{50} > 500 \text{ mL/L}$ ) or when no significant acute effects are seen in test of the waste water at a dilution corresponding to 300 mL/L (i.e.  $LC/EC_{10} > 300 \text{ mL/L}$ ).



The assessment of whether a waste water succumbs to this ***de minimis*** limit may be made on the basis of a screening of the toxicity of the waste water with the so-called base-set of tests (short-term tests with algae, crustaceans and fish). If the most sensitive test has a  $LC/EC_{50}$  above 500 mL/L or  $LC/EC_{10}$  is above 300 mL/L, it is estimated that the application of ecotoxicological test methods for monitoring of the discharge is not necessary.

As regards waste water with a toxicity above the ***de minimis*** limit, protection against chronic adverse effects outside the mixing zone can be ensured by defining ELVs for the chronic ( $ELV_{\text{tox, chron}}$ ) and acute effects ( $ELV_{\text{tox, acute}}$ ) of the waste water.

$$ELV_{\text{tox, chron}} = \frac{F}{UF_{\text{PNEC, chron}}}$$

$$ELV_{\text{tox, acute}} = \frac{F}{UF_{\text{PNEC, acute}}}$$

Where:

$ELV_{tox, chron}$	is the quality standard of chronic toxicity. Please note that the ELV depends on $UF_{PNEC, chron}$ (see below).
$ELV_{tox, acute}$	is the quality standard of chronic toxicity. Please note that the ELV depends on $UF_{PNEC, acute}$ (see below).
F	is the dilution factor of the actual discharge corresponding to the extension of the mixing zone. If an impact zone has been defined, F corresponds to the dilution of the effluent at the border of this zone.
$UF_{PNEC, chron}$	is the assessment factor applied in the extrapolation from the lowest measured effect concentration in mL/L to the predicted chronic no effect concentration. The magnitude of the factor depends on amount of the available data on the toxicity of the waste water forming the basis of the permit. As an example, $UF_{PNEC, chron}$ is 20 if tests corresponding to the basic set (short-term tests with algae, crustaceans and fish) have been performed, but it can be reduced to 10 if data are available from tests of a total of five groups of organisms (Pedersen et al. 1994).
$UF_{PNEC, acute}$	is the assessment factor applied in the extrapolation from the lowest measured effect concentration in mL/L to the predicted acute no effect concentration. The magnitude of the factor depends on amount of the available data.

The control of  $ELV_{tox, chron}$  and  $ELV_{tox, acute}$  is performed as in the case of control of  $ELV_{substance}$ . A control unit C is calculated on the basis of the flow-weighted toxicity unit in stead of the flow-weighted concentration. The control parameters  $Y_i$  and  $C_{control}$  is calculated as described for single substances and the conditions for statistical or non-statistical evaluation of the compliance are the same. The toxicity for the wastewater in Toxic Units (TU) is calculated as:

$$TU = \frac{1000}{TOX}$$

Where,

TOX	is the measured toxicity of the wastewater, e.g. $EC_{50}$ in mL/L.
1000	is the conversion factor between mL/L and the dilution, which is the unit of a TU.

The joint toxicity of substances in complex mixtures of waste water often is additive. Assuming that the quality standards of the individual substances are known, an assessment of the joint effect of the substances discharged to the same water body can be made by estimating the sum of the contributions of the individual substances. The risk of the individual substance causing effects in the environment can be estimated as the concentration of substance in a given point outside the mixing zone ( $C_i$ ) divided by the predicted no effect concentration (PNEC) of the substance. As regards a mixture of many substances, the joint risk can be estimated as follows assuming additivity:

$$\sum_{(i=1 \dots n)} (C_i/PNEC_i)$$

Where:

$C_i$	is the concentration of the substances $i = 1..n$
-------	---

$PNEC_i$  is the predicted no effect concentration of the substance  $i = 1..n$ .

A joint risk quotient of more than 1 indicates a risk of effect on organisms and its magnitude indicates the probability of the occurrence of this effect.

Similarly, the toxic contributions of the substances (estimated as toxic equivalents (TEQ)) in a complex mixture of waste water can be summed up in order to achieve an expression of the total quantitative discharge of toxic and persistent substances weighted according to their dangerousness expressed by their PNEC value - or even better - as the water quality standard, which also takes into account the potential of substance to bioaccumulate; i.e.:

$$\Sigma TEQ_i = \Sigma_{i=1..n} (C_i \cdot V_i / WQS_i)$$

As  $TEQ_i$  is the discharge of the individual substance  $i$  estimated as toxic equivalents, i.e. the discharged quantity per time unit (e.g. one year) divided by the water quality standard. The unit of the toxic equivalent is a water volume per time unit corresponding to the exact dilution that must take place in order that no exceeding of the WQS (at total mixing) occurs.

# 1 Indledning

Anvendelse af kemikalier er en integreret del af aktiviteterne i et moderne samfund, f.eks. ved produktion af medicin og tekstiler og i forbindelse med byggeri, vedligehold og rengøring. Der skønnes at være omkring 100.000 forskellige kemikalier i anvendelse i Europa, heraf anvendes over 30.000 i mængder over 1 ton pr. år. Nogle af disse kemikalier har vist sig at have alvorlige effekter på menneske og miljø og er underlagt specifik lovgivning, eksempelvis DDT, kviksølv og cadmium, men også andre stoffer og stofgrupper har egenskaber, der gør dem til potentielle problemstoffer. Der er således udarbejdet en liste over prioriterede stoffer i forbindelse med det såkaldte Vandrammedirektiv ved systematisk udvælgelse ud fra anvendelse, forekomst i miljøet samt toksikologiske og økotoxikologiske egenskaber (Europa-Parlamentet og Rådet, 2000; EU-kommissionen, 1999). I lighed med den gældende lovgivning vedrørende udledning af farlige stoffer til vandmiljøet er der i Vandrammedirektivet krav om ophør af udledninger af prioriterede farlige stoffer og reduktion af udledning af andre prioriterede stoffer til vandmiljøet.

I Danmark er regulering af udledning af farlige stoffer fastlagt i Miljø- og Energiministeriets Bekendtgørelse nr. 921 om kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer til vandløb, søer eller havet (Miljø- og Energiministeriet 1996) og principperne forklaret i Miljøstyrelsens Vejledning nr. 5, 1999 (Miljøstyrelsen 1999).

Formålet med den aktuelle rapport er at komme med løsningsforslag på områder af denne regulering, hvor der har vist sig at være praktiske og faglige problemer. Rapporten indeholder diskussioner af det faglige grundlag for de principper, der anvendes ved regulering af udledning af enkeltstoffer, og giver anbefalinger til, hvordan reguleringen kan udføres i praksis.

Et grundelement i reguleringen af udledning af farlige stoffer til vandmiljøet er fastsættelse af en maksimal koncentration af det enkelte stof - kvalitetskrav - under hvilken, der ikke forventes effekter på miljøet eller hos mennesker, som udsættes for indirekte eksponering, f.eks. via fisk eller skaldyr. Ved tilladelse til udledning fra punktkilder fastsættes udlederkrav, som skal sikre, at der ikke forekommer koncentrationer i miljøet, der overskrider kvalitetskravet.

For at sikre en beskyttelse af vandmiljøet mod udledte farlige stoffer stilles der normalt krav til:

1. Stofkoncentrationen i spildevandet, således at kvalitetskravet kan overholdes uden for et nærmere afgrænset område omkring udledningspunktet.
2. At stofkoncentrationen efter initialfortyndingen skal overholde kvalitetskravet.
3. Den udledte stofmængde, således at den samlede tilledning til et vandområde ikke medfører overskridelser af kvalitetskrav.

Graden af sikkerhed for, at der ikke forekommer uacceptable effekter af en stofudledningen afhænger af, hvordan disse 3 krav kombineres i godkendelsen.

I området i umiddelbar nærhed af udledningen afhænger stofkoncentrationen af stofkoncentrationen i spildevandet og fortyndingsforholdene. Overholdelse af kvalitetskrav, herunder krav vedrørende kortvarige høje koncentrationer diskuteres i kapitel 2, mens principperne for fastsættelse af blandingszonens størrelse behandles i kapitel 3.

Hvis der ses bort fra området i umiddelbar nærhed af udledningen, er det den udledte stofmængde, der er afgørende for den resulterende koncentration i forskellige delmiljøer og dermed for den miljømæssige effekt. Fastsættelse af krav til de udledte mængder er derfor oftest den miljømæssigt set vigtigste parameter. Principper for fastsættelse af krav til den udledte mængde gennemgås i kapitel 4.

Kontrol baseret på målinger af det samlede spildevands egenskaber (toksicitet og kemiske samleparametre) anvendes i Danmark og andre EU lande ofte i stedet for, eller sammen med, kontrol af udledning af enkeltstoffer. Styrker og svagheder ved denne tilgang diskuteres i kapitel 5.

Kontrol med udledninger skal entydigt vise om udledningen overholder de fastsatte krav, og kontrollens omfang skal afspejle risikoen for effekter forbundet med udledningen. Principper for kontrol ved forskellige typer af udledninger gennemgås i kapitel 6.

I kapitel 7 diskuteres kravfastsættelse for udledning af farlige stoffer til vandmiljøet via offentlige spildevandsanlæg, og der præsenteres en forenklet model til vurdering af tilbageholdelse i et biologisk renseanlæg. Der henvises til den nyligt udsendte udkast til vejledning for en nærmere diskussion af dette (Miljøstyrelsen 2002).



## 2 Kvalitetskrav for vandmiljø

### 2.1 Fastsættelse af vandkvalitetskrav

Et vigtigt grundlag for regulering af udledninger af farlige stoffer til vandmiljøet er miljøkvalitetskrav for vand, sediment og biota. Et miljøkvalitetskrav defineres i Vandrammedirektivet som en **koncentration af et bestemt forurenende stof eller gruppe af forurenende stoffer i vand, sediment eller biota, som ikke bør overskrides af hensyn til beskyttelsen af menneskers sundhed og miljøet** (Europa-Parlamentet og Rådet 2000).

Ud over stoffets toksicitet, persistens og evne til at akkumulere i sediment eller biota skal kvalitetskrav for vandmiljøet således også fastsættes under hensyn til risiko for skadevirkning hos mennesker, f.eks. ved indtagelse af fisk eller skaldyr fra det pågældende område.

Der skelnes i vejledningen til den danske bekendtgørelse om udledning af farlige stoffer til vandmiljøet (Miljøstyrelsen 1999) mellem **vandkvalitetskriterium** og **vandkvalitetskrav**. Et **vandkvalitetskriterium** danner grundlag for at vurdere, under hvilke koncentrationer i vandmiljøet der ikke forventes påvirkning af økosystemets struktur og funktion. Et **vandkvalitetskrav** baseres på et vandkvalitetskriterium, men kan tillige inkludere hensyn til forholdene i det aktuelle vandområde, f.eks. hensyn til særligt følsomme områder eller arter.

I praksis estimeres risiko for effekt på organismer i miljøet ved at sammenholde den miljømæssige koncentration (Predicted Environmental Concentration, PEC) med den estimerede nul-effekt koncentration for stoffet eller spildevandet (Predicted No Effect Concentration, PNEC). Forholdet mellem PEC og PNEC kaldes risikokvotienten, som, hvis den overstiger en værdi på 1 ( $PEC/PNEC > 1$ ), indikerer risiko for effekt. Størrelsen af risikokvotienten indikerer sandsynligheden for den pågældende effekt.

PEC kan i bedste fald baseres på målinger, der er repræsentative for stofkoncentrationerne i miljøet, men må oftest baseres på beregninger af stoffets transport, fordeling og skæbne i et generaliseret miljøscenarie og ud fra stoffets egenskaber, f.eks. opløselighed, adsorptionsevne og nedbrydelighed. Resultatet af eksponeringsvurderingen er en estimeret koncentration af stoffet i forskellige delmiljøer.

PNEC beregnes ud fra data for stoffets toksicitet opnået i laboratorietestsystemer eller i sjældne tilfælde på basis af data fra økosystemundersøgelser. Metodikken, der anvendes ved beregning af PNEC, er i princippet den samme som ved vurdering af stoffers toksicitet i forbindelse med fastsættelse af vandkvalitetskriterier.

Almindeligvis udtrykkes toksiciteten af et stof over for organismer i vandmiljøet som en akut eller kronisk effekt, f.eks. dødelighed, væksthæmning, hæmning af reproduktionen mv. Ved vurdering af stoffers økotoksikologiske egenskaber inddrages tilgængelige, videnskabelige data, herunder feltstudier,

resultater af eksperimentelle økosystemer (mesokosmos) og data fra laboratorietest.

Der er for de fleste stoffer kun meget få oplysninger om toksicitet over for vandorganismer, og i det omfang de findes, er der oftest tale om resultater af korttidstest udført i laboratoriet. Det er derfor en almindeligt accepteret praksis at anvende en såkaldt applikationsfaktor til at ekstrapolere fra data opnået i laboratoriet til en beregnet nul-effekt koncentration i miljøet, PNEC, idet PNEC estimeres ud fra den laveste, observerede effektkoncentration divideret med en applikationsfaktor. Applikationsfaktorerne anvendes for at tage højde for en række forhold forbundet med ekstrapoleringen, herunder:

- Variationer inden for de enkelte laboratorier og mellem forskellige laboratorier
- Forskelle i følsomhed inden for en population
- Ekstrapolering fra korttids- til langtidseksponering
- Ekstrapolering fra laboratorieforhold til betingelserne i miljøet
- Forskelle i følsomhed mellem arter: ekstrapolering fra test med få arter i laboratoriet til samfund af arter i økosystemet

Størrelsen af applikationsfaktoren afhænger af mængden og kvaliteten af data. Er der tale om få data fra korttidstest, typisk repræsenteret ved test med fisk, krebsdyr og alger, anvendes en høj applikationsfaktor, f.eks. 1.000, mens data for kronisk toksicitet opnået i langtidstest giver anledning til anvendelse af en lavere faktor (10, 50 eller 100 afhængig af datamængde). Principperne for beregning af PNEC er beskrevet i EU-kommissionens tekniske vejledning til Rådets Direktiv 93/67/EØF og Forordning (EC) nr. 1488/94 for risikovurdering af kemiske stoffer, det såkaldte Technical Guidance Document (TGD) (EU-kommissionen 1996). Der henvises til TGD for en nærmere diskussion af principperne for beregning af PNEC, men der er dog nogle forhold, som er vigtige at bemærke her:

- Bestemmelse af PNEC-værdier for enkeltstoffer baseres på laboratoriedata for få arter, der repræsenterer forskellige trofiske niveauer og taksonomiske grupper. Beregningen baseres på den test, som udviser den største følsomhed. De testede arter er ikke nødvendigvis de vigtigste målorganismer i miljøet, men repræsenterer samfund af planter og dyr. F.eks. repræsenterer de mikroalger, der anvendes til test, også andre typer alger som samfund af fastsiddende alger i nærheden af et spildevandsudløb, som kan blive udsat for en langt stærkere påvirkning end en planktonisk alge, der føres bort fra udledningsområdet med strømmen i løbet af kort tid.
- I modsætning til et vandkvalitetskriterium inddrages parametre som nedbrydelighed og bioakkumulering ikke i beregningen af PNEC. PNEC er således ikke det samme som et vandkvalitetskriterium, men indgår i grundlaget for fastsættelsen af det.

I tabel 2.1 er vist de applikationsfaktorer (i Vandrammedirektivet kaldet "sikkerhedsfaktorer") til fastsættelse af PNEC, som er angivet i direktivets bilag V (Europa-Parlamentet og Rådet 2000) under henvisning til TGD. Til sammenligning vises de tilsvarende applikationsfaktorer, som er anbefalet af EU-kommissionens videnskabelige rådgivende komité for toksicitet og økotoksicitet af kemikalier (CSTE/EEC). CSTE har formuleret principper for

og foreslået kvalitetskriterier for en række kemiske stoffer i vandmiljøet (Bro-Rasmussen et al. 1993).

Tabel 2.1

Applikationsfaktorer til estimering af PNEC-værdier for vandmiljøet anbefalet af TGD (EU-kommissionen 1996) og CSTE (Bro-Rasmussen et al. 1993)

	TGD Applikationsfaktor <sup>1</sup>	CSTE Applikationsfaktor <sup>2</sup>
TGD: Mindst en akut L(E)C50 fra hvert af grundsættets <sup>3</sup> trofiske niveauer CSTE: Få arter.	1.000	1.000
CSTE: Akut L(E)C50-værdier, der dækker et bredt (phylogenetisk) spektrum af arter.	-	100
TGD: En kronisk NOEC <sup>4</sup> (enten fisk eller dafnier eller en for saltvand repræsentativ organisme).	100	-
TGD: To kroniske NOEC fra arter, der repræsenterer to trofiske niveauer (fisk og/eller dafnier eller en for saltvand repræsentativ organisme og/eller alger) CSTE: NOEC for få arter.	50	100
TGD: Kroniske NOEC'er fra mindst tre arter (normalt fisk, dafnier eller en for saltvand repræsentativ organisme og alger), der repræsenterer tre trofiske niveauer. CSTE: kronisk NOEC for tilstrækkelig antal repræsentative arter.	10	10
TGD: Andre tilfælde, herunder feltdata eller modeløkosystemer, der gør det muligt at beregne og anvende mere præcise sikkerhedsfaktorer.	Vurderes fra sag til sag	

<sup>1</sup> Vandrammedirektivet anvender ordet 'sikkerhedsfaktor'.

<sup>2</sup> CSTE anvender ordet 'ekstrapoleringsfaktor'.

<sup>3</sup> Grundsættet for testning af stoffers toksicitet over for vandlevende organismer er akut test over for fisk, dafnier og alger.

<sup>4</sup> NOEC (No Observed Effect Level) er den højeste testede koncentration uden signifikant effekt. NOEC anvendes som testresultat ved kroniske test.

Applikationsfaktorerne i tabel 2.1 viser, at CSTE ved beregning af nul-effekt koncentrationen i miljøet (PNEC) i nogle tilfælde stiller større krav til datagrundlaget end TGD eller anvender større applikationsfaktorer ved samme datamængde. Det skal desuden nævnes, at det i forbindelse med den igangværende revision af TGD'en anbefales at anvende de såkaldte statistiske metoder (Wagner & Løkke 1991, Aldenberg & Slob 1993) til fastsættelse af PNEC som alternativ til at anvende ekstrapoleringsmetoder baseret på applikationsfaktorer.

CSTE (Bro-Rasmussen et al. 1993) fortolker et vandkvalitetskriterium som en koncentration af stoffet, der:

- sikrer, at alle livsstadier hos akvatiske organismer kan gennemføres

- ikke giver anledning til, at organismer flygter fra økologiske habitater, hvor de normalt er til stede.
- ikke giver anledning til akkumulering af stoffer (via fødekæden eller på anden vis) i en grad, der er skadelig for biota eller mennesker.
- ikke giver anledning til forhold, der ændrer økosystemets funktion.

CSTE angiver endvidere, at vandkvalitetskriterierne i EU er sammenlignelige med de, der anvendes af US-EPA, OECD og i Holland, som alle sigter mod et beskyttelsesniveau for vandmiljøet, "hvor forekomst af uacceptable skadelige effekter på økosystemet ikke er sandsynlige" (Bro Rasmussen et al. 1993). En lignende formulering anvendes i TGD, hvor det videre anføres, at dette ikke opfattes som en koncentration, hvorunder kemikaliet kan betragtes som sikkert. Med andre ord vil der være en acceptabel, lille risiko for effekt på organismer i miljøet, der udsættes for en koncentration af et stof svarende til vandkvalitetskriteriet.

Den beskyttelse af vandmiljøet, en PNEC-værdi sigter mod, er ikke præciseret nærmere i TGD, men i forbindelse med anvendelse af de såkaldte statistiske metoder til beregning af PNEC antages det, at en beskyttelse på nominelt 95% af arterne er tilstrækkelig til at sikre økosystemet (Wagner & Løkke 1991, Aldenberg & Slob 1993, Emans et al. 1993, Pedersen 1994, RIVM 1999).

En nærmere diskussion af principperne for beregning af vandkvalitetskriterier ligger uden for rammerne af det aktuelle projekt, men er behandlet i Miljøprojekt nr. 250 udgivet af Miljøstyrelsen (Pedersen 1994).

## 2.2 Overholdelse af kvalitetskrav

Reguleringen af udledning af farlige stoffer til vandmiljøet er inden for EU baseret på en to-strengt strategi, nemlig at overholde grænseværdier for udledning og samtidig at fastsætte udlederkrav, der sikrer, at kvalitetskrav for vandmiljøet opfyldes (Europa-parlamentet og Rådet, 2002). For de mest forurenende industrier (de såkaldte IPPC- virksomheder) stiller EU tillige krav om anvendelse af den bedste, tilgængelige teknologi (Rådet, 1996). I dansk lovgivning er anvendelse af bedste, tilgængelige teknologi generelt et krav ved alle udledninger (Miljø- og Energiministeriet 1996). Det er således ikke tilstrækkeligt at overholde kvalitetskravet, hvis udledningen ikke sker under hensyn til anvendelse af den bedste, tilgængelige teknologi, og der må ikke slækkes på kravene til teknologien for at "fylde op" til den maksimale acceptable koncentration eller udledte stofmængde til et vandområde.

Det angives i Bekendtgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996 og den tilhørende vejledning (Miljø- og Energiministeriet 1996, Miljøstyrelsen 1999), at det ved beregning skal sandsynliggøres, at kvalitetskravene for det berørte vandområde kan opfyldes. Det anføres, at kvalitetskravet skal være opfyldt efter initialfortynding, eller hvor der er fastsat et spildevandsnærområde, at kravet overholdes ved nærområdets afgrænsning. Desuden anføres, at stofferne inden for nærområdet ikke må give anledning til akutte effekter, ophobning af stoffet i områdets sedimenter og biota eller medføre smagsforringelse af fisk og skaldyr.

Kvalitetskravene til farlige stoffer skal ses i sammenhæng med de øvrige krav, der i Vandrammedirektivet stilles til vandområder med "**god tilstand**". Ved "god tilstand" tillades en svag påvirkningen af dyre- og plantesamfunds sammensætning, hvilket svarer til det beskyttelsesniveau, der sigtes mod ved fastsættelse af kvalitetskriterier.

Det er i bilag V til Vandrammedirektivet (Europa-Parlamentet og Rådet 2000) angivet, at kvalitetskrav for farlige stoffer skal overholdes af den maksimale årlige gennemsnitskoncentration i et vandområde.

En årlig gennemsnitskoncentration svarende til kvalitetskravet kan dog f.eks. i et vandløb dække over koncentrationer væsentligt over kvalitetskravet i sommerhalvåret, hvor vandføringen er relativt lille, og modsvarende lavere koncentrationer i vinterhalvåret, hvor der er stor vandføring.

### 2.2.1 Variation af spildevandsudledning og fortyndingsforhold

Koncentrationen af et udledt stof i et vandområdet er ofte meget varierende, hvilket især skyldes:

1. variationer i fortyndingsforholdene
2. variationen i spildevandsmængde og -sammensætning

Det bør ved fastsættelse af krav til udledninger sikres, at normalt forekommende variationer ikke giver anledning til effekter i miljøet. Et eksempel på variationen af stofkoncentrationen af et udledt stof omkring et spildevandsudløb er vist i figur 2.1.

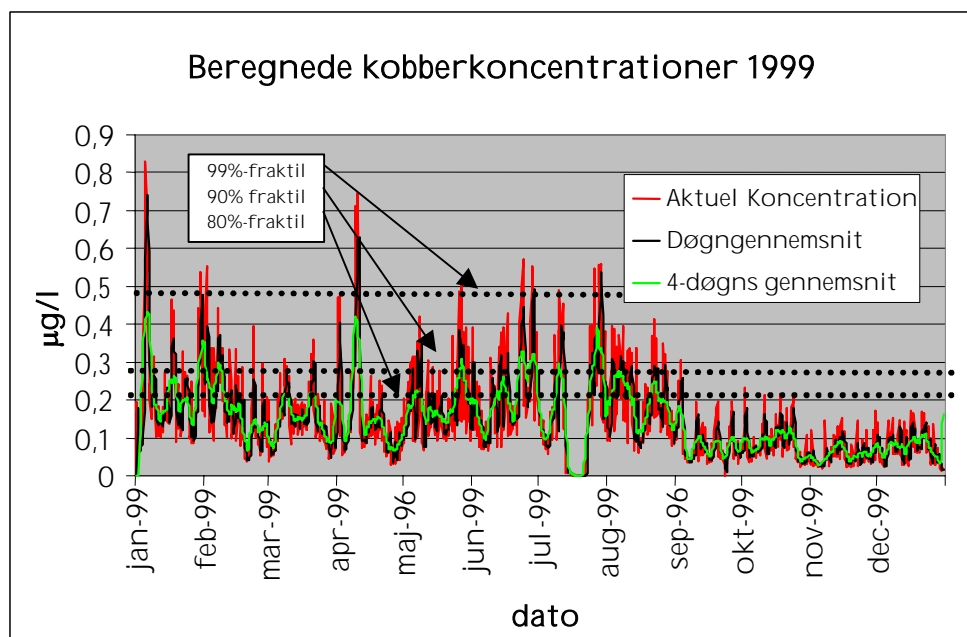
I henhold til Bekendtgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996 (Miljø- og Energiministeriet 1996) skal det som nævnt sikres, at kvalitetskravet for et stof overholdes efter initialfortyndingen. Et krav om, at kvalitetskravet overholdes til enhver tid og på ethvert sted uden for zonen, vil dog i praksis være urealistisk, da der på grund af variabiliteten i udledning og fortyndingsforhold vil forekomme kortvarige, høje koncentrationer selv langt fra udledningen, f.eks. i en "lomme" af spildevand.

Foreligger der detaljerede modelberegninger af udledningen, er det derfor hensigtsmæssigt at betragte kvalitetskravet som overholdt, hvis koncentrationen af stoffet i vandområdet overholder kvalitetskravet i en nærmere fastsat fraktil af tiden. I Miljøprojekt nr. 260 (Pedersen et al. 1994) anbefales f.eks., at 95%-fraktilen af en 4-døgns gennemsnitskoncentration overholder kvalitetskravet.

Det nedenstående eksempel er baseret på en detaljeret beregning af koncentrationerne af kobber udledt fra Sun Chemical A/S til Køge Bugt i 1999. Beregningerne er udført i forbindelse med en revision af virksomhedens udledningstilladelse. De viste kurver repræsenterer koncentrationerne nær udledningsskudet fremkommet ved detaljeret modelberegning af de faktiske forhold. Tallene repræsenterer ikke initialfortyndingen, men koncentrationen efter en fortynding på ca. 400 gange som et resultat af opblandingen af spildevandet i et vandvolumen omkring udledningen.

Figuren viser således variationen af stofkoncentrationen i et givet punkt i vandområdet nær udledningen, som dels skyldes spildevandets variation og dels variationen i fortyndingen på grund af skiftende strøm mv.

De anførte, aktuelle koncentrationer er beregnet med en høj tidsmæssig opløsning. På figur 2.1 vises desuden døgngennemsnit og 4-døgns gennemsnit. I den tilhørende tabel 2.1 er middelkoncentration, maksimalkoncentration samt 80%-, 90%-, 95%- og 99%-fraktilen angivet.



Figur 2.1  
Beregnete kobberkoncentrationer ved udløb for 1999. De stiplede linier angiver henholdsvis 80%-, 90%- og 99%-fraktilen for døgngennemsnittet.

Tabel 2.1  
Beregnete kobberkoncentrationer ved udløb, 1999

1999 (µg/L)	Koncentration ved udløb (µg/L)		
	Aktuel	Døgngennemsnit	4-døgns gennemsnit
Middel	0,148	0,149	0,149
Maksimal	0,829	0,741	0,433
99%-fraktil	0,550	0,501	0,394
95%-fraktil	0,374	0,337	0,303
90%-fraktil	0,311	0,279	0,261
80%-fraktil	0,217	0,220	0,213

De estimerede fraktiler af døgngennemsnittet er generelt højere end 4-døgns gennemsnitskoncentrationen. Dette er mest markant, når der ses på maksimale koncentrationer og 99%-fraktilen, mens der stort set ingen forskel er ved lavere fraktiler. Det skyldes, at spidskoncentrationerne med kort varighed udjævnes, når der tages et gennemsnit over 4 døgn. En vurdering af overholdelse af kvalitetskrav ud fra døgngennemsnit er derfor mere "finmasket" end hvis der anvendes en 4-døgns gennemsnitskoncentration.

Sammenholdes maksimalværdierne af aktuel koncentration med døgngennemsnit ses, at der forekommer kortvarige høje koncentrationer, som overstiger døgngennemsnittet.

Beregningerne viser, at det nu gældende vandkvalitetskriterium for kobber på 1,0 µg/L som tilføjet til baggrundskoncentrationen overholdes med stor margin ved det anvendte beregningspunkt.

## 2.2.2 Fastlæggelse af udlederkrav under hensyn til variation i udledning og fortynding

Oftest er der ikke som i eksemplet ovenfor adgang til resultater af en dynamisk modellering af stofkoncentrationerne i vandområdet, når der skal fastlægges krav til en udledning, og der må derfor anvendes andre metoder til at sikre en rimelig grad af overholdelse af kvalitetskrav for de udledte stoffer.

Som nævnt skyldes de varierende stofkoncentrationer dels variationer i fortyndingen af det udledte spildevand og dels variationer i stofudledningen.

Hensynet til den del af den samlede variation, som skyldes fortyndingen i vandområdet, kan indregnes i kravfastsættelsen ved at tage udgangspunkt i en situation, hvor der er en forholdsvis dårlig fortynding af spildevandet efter udledning. En realistisk "worst case" betragtning ved udledning til vandløb er f.eks. at lægge median-minimum vandføringen til grund for kravfastsættelsen. Ved udledning til åbent vand kan der tilsvarende anvendes en strømhastighed på nul.

For udledninger, der er forholdsvis kontinuerlige og derfor tillader anvendelse af statistisk baseret kontrol (se kapitel 6), kan hensynet til den del af variationen, som skyldes store variationer i stofudledningen, inddrages ved at supplere reguleringen af middelstofudledningen ved transportkontrol i henhold til DS 2399 (Dansk Standard 1999) med et krav om en maksimalkoncentration af hensyn til beskyttelse mod akutte effekter (se diskussion i afsnit 2.3).

Der er nogle praktiske begrundelser for at anvende DS 2399, idet også andre spildevandsparametre end farlige stoffer reguleres efter denne standard, og man derfor undgår at anvende forskellige reguleringsprincipper for forskellige kontrolparametre. Transportkontrol i henhold til DS 2399 baseres på en middelværdibetragtning og tillader derfor, at koncentrationen ved grænsen af blandingszonen varierer omkring kvalitetskravet.

Det skal understreges, at miljøpåvirkningen af udledningen ikke blot afhænger af koncentrationen i spildevandet, men i høj grad også af størrelsen af det område, hvor der tillades koncentrationer over kvalitetskravet (se kapitel 3). Endelig er den udledte stofmængde ofte af større miljømæssig betydning end koncentrationen i udløbsspildevand og blandingszone, da koncentrationen af stoffet i lidt større afstand fra udledningsspunktet afhænger af den udledte mængde og ikke af koncentrationen i spildevandet (kapitel 4).

Hvis der er tale om en udledning, der er diskontinuerlig, f.eks. som følge af batchvis produktion eller varierende produktionsaktiviteter, kan der tages hensyn til variationen i spildevandsudledningen ved at basere kravfastsættelsen på situationer, der repræsenterer en normal høj stofudledning, og udføre kontrol i tilsvarende situationer.

## 2.3 Kortvarige høje koncentrationer

Ved pulsudledninger, hvor udledning sker over kort tid og derefter ophører i en periode (f.eks. regnvandsbetingede udledninger), vil der kortvarigt forekomme høje koncentrationer af de udledte stoffer. Hvis eksponeringstiden er tilstrækkelig kort, og koncentrationen ikke medfører irreversible effekter, vil organismernes i miljøet alt andet lige kunne tåle koncentrationer, der er højere end kvalitetskravet.

Der må ved vurdering af korttidseksponeringer skelnes mellem eksponeringer med en varighed på omkring 1 døgn, som vil være relevant for mange typer udledninger, og endnu kortere eksponeringer på få timers varighed, som er relevant for f.eks. regnvandsudledninger.

Risikoen for effekter af farlige stoffer afhænger i princippet af eksponeringskoncentrationen og -varigheden, således at den samlede eksponering - og dermed risikoen for effekt - er en funktion af tid og koncentration (figur 2.3).

Den tid, det tager at fremkalde en kronisk effekt, afhænger af det pågældende stof og den eksponerede organisme. F.eks. vil der hos en planktonisk alge med en kort generationstid kunne ses kronisk effekt (væksthæmning) efter mindre end et døgn eksponering. Denne effekt kan være forbigående, dvs. at algepopulationen vokser videre efter endt eksponering. Til sammenligning kan det nævnes, at varigheden af kroniske testmetoder med krebsdyr og fisk typisk er 10 dage eller mere.

Den eksponering, en organisme udsættes for, afhænger foruden af den miljømæssige koncentration også af stoffets optagelse, fordeling, omsætning og udskillelse af organismen. Den fulde (kroniske) effekt af et stof opnås først, når der er etableret ligevægt mellem koncentrationen i miljøet og koncentrationen ved angrebepunktet i organismen. Den tid, det tager at opnå ligevægt, afhænger bl.a. af stoffets lipofilitet (udtrykkes f.eks. som oktanol-vand fordelingskoefficienten ( $K_{ow}$ )) (Kristensen & Tyle 1991).

På grund af denne responstid kan det antages, at kroniske, toksikologiske effekter hos organismer kan relateres til den gennemsnitlige stofkoncentration, og at organismerne kan tolerere en vis variation omkring kvalitetskravet, forudsat at der ikke er tale om akut toksiske koncentrationer eller adfærdsmæssige effekter. Kortvarig er i denne sammenhæng et tidsrum, som er væsentligt kortere end den tid, det tager at fremkalde irreversible, kroniske effekter.

For at sikre at der ikke forekommer akut toksiske koncentrationer uden for blandingszonen, kan der fastlægges en nul-effekt koncentration for akut giftvirkning (et akut kvalitetskrav) eller foretages en vurdering af, hvor stor en overskridelse af kvalitetskravet, der skal til, før der er risiko for akut effekt.

Akut giftvirkning ses ved koncentrationer, der ofte er væsentligt højere end kvalitetskravet, hvilket afspejles i forholdet mellem stoffets akutte toksicitet (bestemt som  $LC/LC_{50}$ ) og nul-effekt koncentrationen for kroniske toksicitet (NOEC = No Observed Effect Concentration). Akut/kronisk (a/c) forholdet afhænger af stoffet og den pågældende organisme, idet en af de styrende parametre er hastigheden, hvormed der opnås ligevægt mellem koncentrationen i vandet og koncentrationen i organismen (eller mere præcist ved det toksikologiske angrebepunkt i organismen).

Forholdet mellem akut og kronisk toksiske koncentrationer ( $LC/LC_{50}$ :NOEC) indgår i en undersøgelse baseret på publicerede testresultater (ECETOC 1993). Data omfattede et bredt udsnit af kemiske stoffer primært testet over for fisk, dafnier og andre hvirvelløse dyr. Sammenhørende værdier for akut og kronisk toksicitet af enkeltstoffer testet over for individuelle organismer er sammenfattet i tabel 2.3.



Tabel 2.3  
 Forhold mellem akut og kronisk toksicitet (a/c-forhold).  
 Sammenfattet efter ECETOC (1993).

	Alle stoffer	Pesticider	Metalforbindelser <sup>1</sup>	Andre uorganiske stoffer	Andre organiske stoffer
Antal stoffer	72	25	13	7	28
Antal observationer	130	52	35	15	28
a/c-forhold					
Minimum	0,126 <sup>2</sup>	2,07	0,30	2,92	0,126 <sup>2</sup>
Maksimum	1.290	371	1290	69,3	27,5
50%-fraktil	9,0	12,2	28,0	8,39	3,98
90%-fraktil	72,9	74,6	184	20,1	16,0
95%-fraktil	130	94,9	244	50,9	26,5

<sup>1</sup> Omfatter metaller og organiske metalforbindelser.

<sup>2</sup> En værdi på under 1 ( $LC_{50} < NOEC$ ) skyldes, at de udførte test af forskellige årsager ikke er sammenlignelige.

Tallene i tabel 2.3 viser, at der er stor spredning på a/c-forholdet for forskellige stoffer. 50%-fraktilen ligger mellem 3,98-28, med en værdi for alle de undersøgte stoffer på 9,0. Fraregnes pesticider og metaller/organometaller er 50%-fraktilen relativt lav: 3,98 for organiske og 8,39 for uorganiske forbindelser. Det høje a/c-forhold for pesticider og organiske metalforbindelser kan skyldes specifikke, toksikologiske virkemekanismer.

Det viste datamateriale er forholdsvis spinkelt, men baseret på udvalgte data af høj kvalitet. Et forsigtigt skøn vil være, at der i de fleste tilfælde vil være mere end en faktor 4 mellem den kroniske, observerede nul-effekt koncentration (NOEC) og den akutte toksicitet af et stof. Det vælges i denne sammenhæng af forsigtighedshensyn at anbefale en relativt lav faktor for a/c-forholdet på 4, da faktoren som vist nedenfor her anvendes til at beregne et akut vandkvalitetskrav ud fra vandkvalitetskravet for vedvarende påvirkning. En højere faktor på f.eks. 10 vil derfor medføre en mindre grad af beskyttelse af miljøet mod akutte opståede effekter.

Det skal endvidere bemærkes, at der ved beregning af PNEC-værdier i henhold til TGD (tabel 2.1) implicit anvendes en faktor på 10 mellem akut og kronisk toksicitet for stoffer. I forbindelse med fastsættelse af korttidskvalitetskrav for såkaldt "intermittent release" anvendes en applikationsfaktor på 100 i mod en faktor 1.000 ved beregning af nul-effekt koncentration for vedvarende eksponering. Endelig skal det nævnes, at der i forbindelse med revisionen af TGD'en diskuteres metodikker til fastsættelse af egentlige akutte vandkvalitetskrav.

Den maksimale koncentration af et stof, der ved eksponering i f.eks. et døgn ikke giver akutte effekter, og dermed den maksimale acceptable overskridelse af et vandkvalitetskrav for en enkelt døgnprøve kan fastlægges individuelt for stoffer ved at multiplicere med a/c-forholdet:

$$PNEC_{akut} = VKK \times a/c\text{-forhold}$$

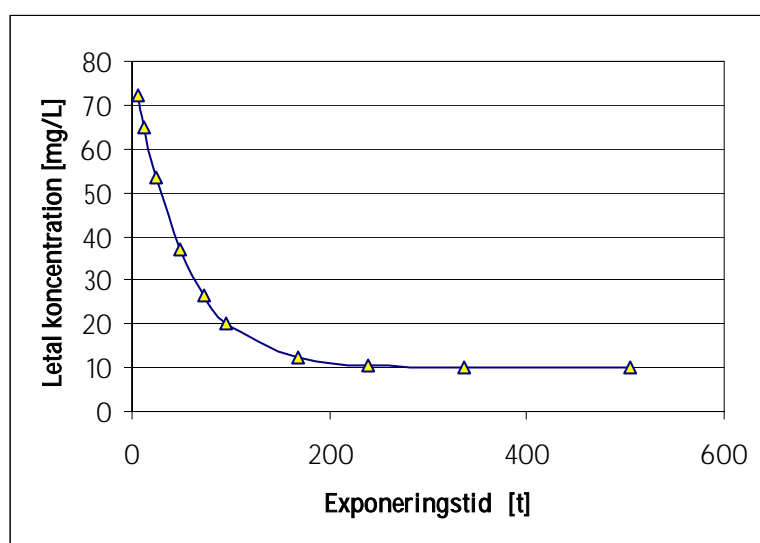
Hvor:

$PNEC_{akut}$	er den højeste koncentration for stoffet, hvor der ikke forventes akut effekt ved en korttidseksponering på f.eks. 24 timer.
VKK	er vandkvalitetskravet
a/c-forholdet	er forholdet mellem akut (typisk en $LC/EC_{50}$ -værdi) og kronisk effektkoncentration (oftest angivet ved en $LC/EC_{10}$ -værdi eller en NOEC) for det pågældende stof. En test for akut toksicitet har typisk en varighed på 1-4 døgn, mens en kronisk test typisk varer 10-14 dage eller derover.

Sammenhængen mellem eksponeringstid og effekt kan tillige demonstreres ved de daglige aflæsninger i en akut test. I bilag A, tabel A.1 vises  $LC/EC_{50}$ -værdier beregnet efter 1, 2 og 3 døgn eksponering for referencestoffer i DHI's laboratorium. For fisk og krebsdyr ses et forhold mellem 24-timers og 48-timers  $EC_{50}$ -værdien på omkring 1,5. For alger ses ikke en tilsvarende forskel i følsomhed i overensstemmelse med, at effekten på algerne stabiliserer sig allerede i det første døgn eksponering (se endvidere bilag A).

Disse data viser, at effektkoncentrationen afhænger af eksponeringstiden inden for varigheden af en korttidstest. Værdier for akut toksicitet af et stof er med andre ord stærkt tidsafhængige.

Den teoretiske sammenhæng mellem effektkoncentration og eksponeringstid er skitseret i figur 2.3. Eksemplet er baseret på en teoretisk model, som er beskrevet i bilag A.



Figur 2.3  
Sammenhæng mellem effektkoncentrationen af et stof og eksponeringstiden (teoretisk baseret)

I praksis kan der således ved fastsættelse af udlederkrav tages hensyn til beskyttelse mod akut toksiske koncentrationer ved at fastsætte en maksimumkoncentration for udledningen svarende til kvalitetskravet gange med a/c-forholdet for det pågældende stof. Ved mangel af data til at vurdere a/c-

forholdet kan der i stedet anvendes en faktor 4 som et forsigtigt skøn på a/c-forholdet.

Normalt vil a/c-forholdet afspejle forskellen mellem en korttidseksponering på 1-4 døgn og den kroniske nul-effekt koncentration (NOEC) eller LC/EC<sub>10</sub>-værdi observeret i en test for kroniske toksicitet. Specielt for regnbetingede udledninger vil vurdering af effekter af en eksponering på få timers varighed være relevant, og det er teoretisk set muligt at etablere a/c-forhold for meget kortvarige eksponeringstider, hvis der eksisterer relevante data. Det skal nævnes, at Miljøstyrelsen har igangsat en undersøgelse for at underbygge dette.

For kontinuerlige udledninger, hvor det er relevant at anvende statistisk baseret kontrol, kan der stilles krav om, at en passende høj fraktil af de enkelte målinger, f.eks. 90%, overholder en kravværdi, der sikrer mod akutte effekter. For udledninger, hvor der ikke anvendes statistisk baseret kontrol, må denne kravværdi opfattes som et absolut krav, som alle prøver bør overholde.

#### 2.4 Anbefalinger

På baggrund af ovenstående kan der gives følgende anbefalinger:

- Fastsættelse af kravværdier kan for udledninger, hvor der foreligger detaljerede modelberegninger af stofkoncentrationer i vandområdet, baseres på disse, og kontrollen af kravværdien udføres som transportkontrol af middeludledningen i henhold til DS 2399 (jf. kapitel 6).
- Udledninger, hvor der ikke foreligger detaljerede modelberegninger, der kan sikre hensyn til de varierende stofkoncentrationer, må kravfastsættelsen ske ud fra en "worst case" betragtning af fortyndingsforholdene. For vandløb vil dette være en median-minimum vandføring, og ved udledning til større vandområder en situation, hvor der ikke forekommer strøm, eller af andre årsager kan forventes en lille fortynding af spildevandet.
- Ved forholdsvis kontinuerlige stofudledninger, der egner sig til statistisk baseret kontrol, kan der tages hensyn til store variationer i stofudledningen ved at supplere kravfastsættelsen og kontrollen i form af transportkontrol af middeludledningen i henhold til den eksisterende danske standard for afløbskontrol, DS 2399, med et krav til en maksimal koncentration/stofudledning for at beskytte mod akut effekt opstået ved kortvarige, høje eksponeringskoncentrationer.
- For udledninger, der ikke kan betragtes som kontinuerlige og derfor ikke egner sig til statistisk baseret kontrol, må kravfastsættelsen baseres på en almindeligt forekommende situation, hvor der er en høj stofudledning, f.eks. i forbindelse med særligt kritiske produktioner eller spildevandsudledninger.
- Der kan i praksis beskyttes mod akut opstået effekt ved kortvarig eksponering ved at multiplicere kvalitetskravet med a/c-forholdet for det pågældende stof. Hvis der ikke er tilstrækkelige data, indikerer litteraturundersøgelser, at en faktor 4 kan anvendes som et forsigtigt skøn på forholdet mellem stoffets akutte og kroniske toksicitet.

- For at sikre beskyttelse mod akut effekt af enkeltprøver med høj koncentration bør en passende høj fraktil, f.eks. 90%-fraktilen af de vandføringsvægtede koncentrationer, være mindre end eller lig med kravværdien  $K_{\text{stof,max}} = \text{VKK} \cdot a/c \cdot F$ . Denne anbefaling gælder for udledninger, hvor der anvendes statistisk baseret kontrol. For udledninger, hvor kontrollen ikke baseres på en statistisk vurdering af udløbsdata, anbefales, at stofudledningen til enhver overholder den maksimale stofudledning.

# 3 Opblanding af spildevand

## 3.1 Indledning

Det har hidtil været praksis at anvende begrebet initialfortynding i forbindelse med fastsættelse af krav til en spildevandsudledning. Initialfortyndingen kan defineres som ”den gennemsnitlige fortynding i spildevandsfanens tværsnit, når fanens impuls bliver lig de omgivende vandmassers impuls” (Miljøstyrelsen 1983). Initialfortyndingen afhænger bl.a. af den turbulens, som spildevandet skaber, når det udledes, og dermed mængden af spildevand og den hastighed, det udledes med. I praksis er det dog ikke et veldefineret begreb.

Initialfortyndingsbegrebet har bl.a. den ulempe, at virksomhederne ikke tilskyndes til vandbesparelser, idet en nedbringelse af spildevandsmængden og dermed hastigheden i udledningspunktet formindsker initialfortyndingen. Initialfortyndingen er desuden teknisk kompliceret, og der kræves ekspertviden for at beregne den.

Initialfortyndingen er i praksis ofte en kritisk faktor ved udledning af spildevand, idet der stilles krav om, at der ikke forekommer overskridelse af kvalitetskriterier for enkeltstoffer samt akut giftvirkning af det samlede spildevand uden for initialfortyndingszonen. Dette kan være med til at fjerne fokus fra det forhold, at den mest alvorlige miljømæssige påvirkning ofte er knyttet til den udledte stofmængde samt størrelsen af det område, hvor der tillades overskridelse af kvalitetskriterier.

Det foreslås derfor at anvende et mere enkelt og gennemskueligt princip ved vurdering og regulering af spildevandsudledninger. I stedet for initialfortyndingsbegrebet foreslås det at anvende en administrativt fastsat fortyndingsfaktor, der svarer til et område inden for hvilket, der accepteres en vis påvirkning af miljøet.

For at undgå sammenblanding med initialfortyndingsbegrebet betegnes dette område **blandingszonen** (eng. mixing zone).

Der bør stilles de samme krav, som i dag anvendes i relation til initialfortyndingszonen: at der ikke forekommer overskridelse af kvalitetskriterier samt akut giftvirkning uden for blandingszonen.

For udledning af enkeltstoffer bør det således kræves:

- at kvalitetskrav som hovedregel overholdes uden for blandingszonen i det meste af tiden
- at der ikke forekommer akut toksiske koncentrationer af enkeltstoffer uden for blandingszonen

Tilsvarende bør der stilles følgende krav til spildevandets samlede toksicitet (jf. Pedersen et al. 1994):

- at der som hovedregel ikke forekommer kronisk toksiske koncentrationer af det samlede spildevand uden for blandingszonen i det meste af tiden
- at der ikke forekommer akut toksicitet af det samlede spildevand uden for blandingszonen

I tilfælde af at der er etableret et nærømråde omkring udledningen, inden for hvilket der tillades en påvirkning af miljøet, gælder de ovenstående krav til overholdelse af kvalitetskrav og kronisk toksicitet ved nærømrådets grænse. Den praktiske anvendelse af det samlede spildevands egenskaber ved regulering af udledning af spildevand diskuteres nærmere i kapitel 5.

Det skal endvidere understreges, at hvor der foreligger detaljerede modelberegninger af initialfortyndingen af et spildevand, bør disse fortsat kunne anvendes som grundlag for kravfastsættelse.

### 3.2 Blandingszone defineret ud fra en fortyndingsfaktor

Det foreslås som nævnt at anvende en blandingszone defineret ud fra en fastlagt fortyndingsfaktor i stedet for den tidligere anvendte initialfortynding. Inden for blandingszonen vil der være en betydelig påvirkning af miljøet, idet der kan forekomme akut toksiske koncentrationer af spildevand og gennemsnitlige stofkoncentrationer, der ligger væsentligt over kvalitetskravet. Blandingszonens størrelse har derfor stor betydning for graden af miljøpåvirkning.

Det skal understreges, at det i hvert enkelt tilfælde bør vurderes om blandingszonens størrelse er acceptabel for det pågældende vandområde, idet områdets udbredelse bør være så lille, at økosystemet som helhed ikke påvirkes. En fortyndingsfaktor på 5 kan eksempelvis være for høj ved udledning af relativt store vandmængder til et vandløb med en lav vandføring i sommerhalvåret.

I praksis defineres blandingszonen ved hjælp af en fortyndingsfaktor, inden for hvilken spildevandet skal kunne overholde de krav, der nævnes ovenfor i afsnit 3.1. Beregning af det areal, der svarer til en given fortynding af spildevandet, foretages ved anvendelse af (i første omgang) simple modelbetragtninger ud fra den forventede spildevandsmængde, stofkoncentration samt fortyndingsforholdene i vandområdet. Miljømyndigheden fastlægger en fortyndingsfaktor for den pågældende udledning på baggrund af en vurdering af, hvor stort et område det er acceptabelt at påvirke.

Fortyndingsfaktoren defineres som forholdet mellem koncentrationen af et stof i spildevandet og koncentrationen i et givet punkt i vandområdet.

Fortyndingsfaktor:

Fortyndingsfaktoren (F) i et givent punkt defineres som forholdet mellem koncentrationen af stoffet i udledningen og koncentration på det pågældende sted i vandområdet, dvs.  $F = C_u/C_{x,y}$ , hvor  $C_u$  er koncentration i udledning og  $C_{x,y}$  er koncentration i et punkt i recipienten.

En fortyndingsfaktor på 10 betyder, at koncentrationen af et stof i spildevandet er reduceret med en faktor 10 ved kanten af blandingszonen. Er kvalitetskravet for et stof f.eks. 0,5 mg/L må koncentrationen i spildevandet således ikke overstige  $0,5 \cdot 10 = 5$  mg/L.

Det bør ved fastsættelse af størrelsen af blandingszonen og fortyndingsfaktoren stilles forholdsvis strenge krav til udledninger til vandløb, hvor fortyndingen kun øges langsomt med tid og afstand fra udledningspunktet og når et maksimum ved fuld opblanding. Fortyndingsfaktoren for udledning til søer bør også være forholdsvis lille, da opblanding og vandskifte er begrænset. Udledning til marine områder indebærer normalt en større opblanding, og der kan derfor anvendes en større faktor.

Som udgangspunkt kan der anvendes faktorer inden for de nedenstående intervaller:

- Vandløb:  $F = 2-10$  gange
- Søer:  $F = 5-20$  gange
- Hav:  $F = 10-50$  gange

Det skal bemærkes, at en konsekvens af anvendelse af en fast fortyndingsfaktor er, at størrelsen og placeringen af blandingszonen afhænger af det udledte vandvolumen, strømforhold, vandføring mv. og derfor ændrer sig med tiden. Der kan tages hensyn til den tidsmæssige variation i kravfastsættelsen ved at basere denne på en realistisk "worst case" betragtning, jf. diskussionen i kapitel 2.

### 3.3 Beregning af blandingszone ved anvendelse af forenklede metoder

Blandingszonens og den tilhørende fortyndingsfaktors størrelse kan indledningsvist beregnes ved anvendelse af forenklede metoder, som beskrevet i dette afsnit.

Hvis kvalitetskravene for enkeltstoffer på den baggrund vurderes at kunne overholdes uden for en blandingszone, der har en acceptabel størrelse set i forhold til det aktuelle vandområde, fastsættes udlederkravene på den baggrund.

Er området, hvor kvalitetskrav overskrides, uacceptabelt stort, undersøges mulighederne for at reducere udledningen. Det kan dog også være en fordel at foretage mere præcise beregninger (jf. afsnit 3.4), da de forenklede metoder er baseret på en række grove antagelser og udføres på baggrund af et forsigtigt skøn af blandingsforhold mv.

Usikkerheden på beregning af den miljømæssige koncentration er primært afhængig af:

- varierende spildevandsmængder og stofkoncentrationer i spildevandet
- varierende fortyndingsforhold i vandområdet
- beregningsmetoden

Ved anvendelse af forenklede beregningsmetoder bør de data, der anvendes, repræsentere en kritisk, men realistisk situation (en realistisk "worst case"). Der kan tages hensyn til de ovennævnte usikkerheder f.eks. ved at anvende 95%-fraktilen af den udledte vandmængde og stofkoncentration i spildevandet, eller blot ved at anvende data for en situation, hvor stofudledningen er stor. Tilsvarende bør der som udgangspunkt anvendes data, hvor fortyndingsforholdene i vandområdet er relativt dårlige, f.eks. ved

anvendelse af median-minimum døgnvandføring i vandløb, eller en lav strømningshastighed (f.eks. 0) ved udledning til hav.

Blandingszonens areal ved forskellige fortyndingsfaktorer kan beregnes ved anvendelse af forenklede metoder, f.eks. De Nijs & De Greef (1992), Jirka et al. (1996) eller Bundgaard Nielsen (1979).

Disse modeller kan være af varierende kompleksitet - fra en simpel matematisk formel, der udregnes "i hånden", over mere komplicerede analytiske udtryk, til samhørende ligninger, der normalt vil kræve løsning på computer. Fælles for dem er, at der er indført passende forudsætninger, således at en løsning relativt nemt kan opnås uden brug af avancerede numeriske metoder.

De forenklede beregningsmodeller forudsætter oftest stationære forhold. Resultaterne vil således ikke beskrive variationer i fortyndingsområdet, men kan med passende forsigtighed - herunder valg af modeltype i forhold til det konkrete scenarie - anvendes til en indledende vurdering af blandingszonens størrelse. En detaljeret konsekvensvurdering kan herefter gennemføres ved anvendelse af hydrodynamiske modeller, se afsnit 3.5.

Med udgangspunkt i de forenklede beregningsmodeller gives nedenfor tre eksempler på beregninger af en blandingszone ved udledning til henholdsvis et vandløb, en sø og til havet.

Blandingszonen er defineret som arealet af det område, der begrænses af en given fortynding af udledt spildevand. En forudsætning om stationære forhold medfører, at arealet ikke varierer med tiden.

Det skal bemærkes, at de beregninger, der er vist nedenfor, ikke beskriver forholdene tæt ved selve kilden, hvor den tredimensionale fordeling og impulsbidraget fra udledningen kan udgøre væsentlige faktorer for den initiale fortynding af spildevandet. Hermed tages der ikke stilling til udformningen af udløbsarrangementet og dets indflydelse på fortyndingen - et forhold som er betydende for beregning af initialfortyndingszonen, jf. afsnit 3.1.

De viste eksempler kan med de anførte forudsætninger regnes for værende gyldige uden for en afstand ( $lx$ ) meter fra kilden:

$$lx = h^2 \cdot u / (2 \cdot Dz)$$

Hvor

$h$	vanddybden (m)
$u$	strømhastigheden (m/s)
$Dz$	dispersionskoefficienten (m <sup>2</sup> /s)

Ved afstande over  $lx$  vil spildevandet tilnærmelsesvis være opblandet over dybden. Indsættes til eksempel vanddybden,  $h=5$ m, strømhastigheden,  $u=0,05$  m/s og den vertikale dispersionskoefficient  $Dz= 0,005$  m<sup>2</sup>/s fås afstanden,  $lx=125$  m. Hvis der forudsættes initialopblanding over hele dybden, vil modellen være gældende for hele området.

I beregningseksemplerne anvendes følgende generelle forudsætninger:



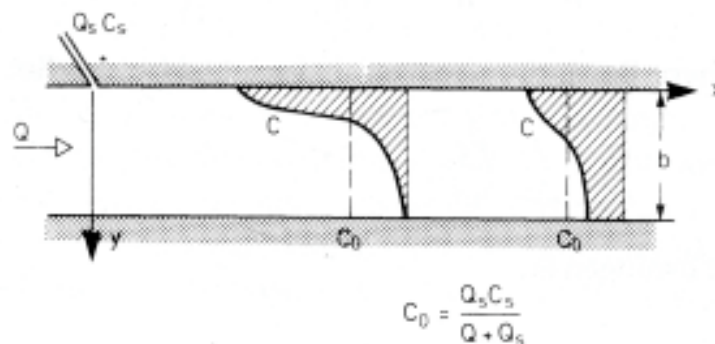
- der anvendes en simpel analytisk beregningsmodel, der som løsning har den såkaldte stationære spildevandsfane
- stationære forhold i recipient og konstant udledning
- konstant vanddybde (flad bund) i hele det berørte område
- intet henfald af stoffer i spildevandet (konservativt stof)
- stoffet er jævnt fordelt over dybden
- der anvendes generelt konservative værdier for modelparametre

Der henvises endvidere til bilag G som viser en beregningsmetode for udledning til hav.

### **Eksempel 1: Udledning til et vandløb**

I det følgende er der givet et eksempel på beregning af fortyndingsarealet ved udledning til et vandløb. Fortyndingsfaktoren er sat til 10. Hvad angår løsningsmetode henvises til "Lærebog i Vandforurening" af Poul Harremoes og Anders Malmgren, side 106-108.

Udledningen indebærer spredning i en fane nedstrøms for udledningspunktet langs den ene bred, som skitseret i figur 3.1. Dvs. fortyndingsarealet omfatter ikke hele vandløbsbredden. Først efter en given afstand nedstrøms vil der være fuld opblanding over hele tværsnittet med en koncentration svarende til  $C_0 = Q_s C_s / (Q + Q_s)$ .



Figur 3.1  
Idealiseret koncentrationsfordeling nedstrøms for udledning til vandløb

Der er i eksemplet antaget

- Vandløbsbredde på 4 m og en middeldybde mellem 0,5 og 1 m.
- En basis vandføring på 1.000 L/s, hvilket svarer til middelstrømhastigheder på henholdsvis 0,25 m/s og 0,5 m/s.
- En udledt spildevandsmængde på 50 L/s. Dvs. den maksimale fortyndingsfaktor, der kan opnås efter fuld opblanding over vandløbstværsnittet, er tæt på 20.
- Udledning sker i den ene side af vandløbet.
- En tværgående diffusionskoefficient  $D_y$  på ca. 10% af dispersion i strømretningen. I vandløb findes typisk en dispersion  $D_x$  i strømretningen på 0,5 til 3 m<sup>2</sup>/s. Dvs.  $D_y$  antager værdier i området 0,05 til 0,3 m<sup>2</sup>/s.

### *Diffusion og dispersion*

Udtrykket diffusion anvendes for spredning i forbindelse med tidsmidling af turbulente hastighedsfluktuationer.

Dispersion dækker over diffusion og spredningseffekten, der må tillægges som følge af midling af hastighedsvariationer over afstand. Dispersionen er således normalt større end diffusionen.

Størrelsesordenen for dispersionskoefficienten kan estimeres af:

$$D_x = 3.6 \cdot U \cdot d$$

hvor  $D_x$  er dispersionen (i  $m^2/s$ ) i strømmens retning,  $U$  er den dybdemidlede maksimale hastighed (m/s) og  $d$  er vanddybden (m) (Talbot 1972).

Stadig som tommelfingerregel kan man regne med følgende forhold mellem dispersionskoefficienten i de tre hovedretninger (langs med strømmen, på tværs af strømmen og i dybden):

$$D_x : D_y : D_z = 1 : 0.1 : 0.001$$

Med ovenstående antagelser (og løsningsmetode) vil afstanden nedstrøms til en fortyndingsfaktor  $F=10$  gange variere mellem 1,5 og 3 gange vandløbsbredden. Dvs. en afstand svarende til 5-12 m alt afhængig af strømhastigheden. Det tilsvarende areal varierer mellem 5-10  $m^2$ . Alt andet lige vil stor vandhastighed og lille, tværgående dispersion medføre forøgede blandingszoner og vice versa. Ved forøget diffusionskoefficient,  $D_y$ , fra 0,05 til 0,3  $m^2/s$  bliver det ovenstående areal reduceret betydeligt.

Såfremt udledningen sker ved overfladen, bør der påregnes en forøgelse af arealet, da en opblanding i vandsøjlen først kan forventes et stykke nedstrøms for udledningspunktet. I dette tilfælde anbefales det at forøge afstanden nedstrøms med op til 25 m. Som ved den horisontale blanding er den vertikale opblanding afhængig af den tilsvarende vertikale diffusionskoefficient.

Såfremt der er store forskelle i vægtfylden mellem spildevand og åvand, bør der udføres mere detaljerede beregninger.

### ***Eksempel 2: Udledning til en sø***

Udledningen antages at finde sted tæt på søbredden, og søen forudsættes at være så stor, at udledning finder sted i et halvuendeligt område. Der regnes med en konstant dybde på 2 meter og en gennemstrømning af søen (opholdstid) svarende til en konstant strømhastighed på 0,01 m/s. Den tværgående spredning af spildevand er forårsaget af en konstant dispersionskoefficient på 0,01  $m^2/s$ . Vandføringen i udledningen er konstant 0,01  $m^3/s$ .

Blandingszonen defineret ved en fortynding på  $F=20$  gange kan herefter beregnes at have en udstrækning på ca. 150  $m^2$  (for  $F=50$  gange fås en udstrækning på ca. 2.000  $m^2$ ). Beregningen er følsom for valg af modelparametre, herunder specielt vanddybden.

### ***Eksempel 3: Udledning til havet***

Der anvendes samme beregningsmodel som i eksempel 2 (sø), men modelparametrene vælges under hensyn til, at der kan forventes bedre blandingsforhold i havet. Der regnes med konstant vanddybde på 5 m, en konstant nettostrøm på 0,05 m/s og en tværgående spredning forårsaget af en konstant dispersionskoefficient på 0,05 m<sup>2</sup>/s. Vandføringen i udledningen er konstant 0,2 m<sup>3</sup>/s.

Blandingszonen defineret ved en fortynding på  $F=50$  kan således beregnes at have en udstrækning på ca. 8.000 m<sup>2</sup>.

Hvis den tværgående dispersion (spredning) er dobbelt så stor, falder udstrækningen af blandingszonen til ca. halvdelen.

Reduceres udledning til det halve (0,1 m<sup>3</sup>/s) fås en udstrækning på ca. 1.000 m<sup>2</sup> ( $F=50$ ).

#### 3.4 Anvendelse af detaljerede modelberegninger

I de tilfælde, hvor den indledende vurdering af blandingszonen indikerer en mulig overskridelse i forhold til det acceptable, kan der etableres et bedre beslutningsgrundlag ved brug af hydrodynamiske modeller.

Der eksisterer en række computerbaserede, hydrodynamiske modeller til beskrivelse af strømnings- og fortyndingsforhold i vandområder. Der benyttes ofte en fysisk-baseret beregningsmetode, dvs. modellerne simulerer det faktiske vandskifte omkring en given udledning. Beregningerne foretages ud fra områdets topografi, aktuelle meteorologi inden for det undersøgte område samt strøm- og vandstandsforhold for de omkringliggende vandområder.

Modellerne udgøres af både en-, to- og tredimensionale løsninger. Der er således udviklet hydrodynamiske modeller specifikt for vandløb, søer og hav. Modellerne opstilles for et givent geografisk område, hvor data repræsenterende påvirkning fra omkringliggende vandområder, afstrømning fra land samt meteorologi inden for modelområdet indlægges. Modelresultaterne udgøres typisk af strøm- og vandstandsforhold til direkte sammenligning mod aktuelle målinger. Ved hjælp af parameterjustering kan modellerne tilpasses det konkrete vandområde relativt nøjagtigt.

Fortyndingsforhold kan via hydrodynamiske modeller beregnes med en meget detaljeret opløsning i såvel tid som rum. Avancerede modelberegninger udgøres ofte af millioner af beregninger, hvor vandskiftet opløses i et stort antal beregningspunkter, og de aktuelle forhold beregnes med en meget lille tidsmæssig opløsning. Dette muliggør en relativt nøjagtig vurdering af de faktiske fortyndingsforhold omkring en given udledning. Begrænsning udgøres ofte af mangel på data og computerkraft.

#### 3.5 Anbefalinger

På baggrund af ovenstående gives følgende anbefalinger:

- I forbindelse med regulering af udledninger af spildevand anbefales det at erstatte det tidligere anvendte initialfortyndingsbegreb med en mere enkelt defineret blandingszone. Blandingszonen fastlægges ud fra en

administrativt fastsat fortyndingsfaktor, der svarer til et område inden for hvilket, der accepteres en vis påvirkning af miljøet.

For udledning af enkeltstoffer bør der således stilles krav om:

- at kvalitetskrav overholdes uden for blandingszonen
- at der ikke forekommer akut toksiske koncentrationer uden for blandingszonen

Med hensyn til spildevandets samlede toksicitet bør der stilles krav om:

- at der som hovedregel ikke forekommer kronisk toksiske koncentrationer af det samlede spildevand uden for blandingszonen i det meste af tiden
  - at der ikke forekommer akut toksicitet af det samlede spildevand uden for blandingszonen
- 
- I tilfælde af, at der er etableret et nærområde omkring udledningen, inden for hvilket der tillades en påvirkning af miljøet, gælder de ovenstående krav til overholdelse af kvalitetskrav for enkeltstoffer og spildevandets samlede kronisk toksicitet ved nærområdets grænse.
  - Fortyndingsfaktoren fastlægges i hvert enkelt tilfælde ud fra en beregning af spildevandets fortynding i vandområdet samt en vurdering af, hvor stort et område det er acceptabelt at påvirke i det pågældende vandområde. Blandingszonens udbredelse bør være så lille, at økosystemet som helhed ikke påvirkes.
  - Fastlæggelse af fortyndingsfaktoren baseres indledningsvist på en forenklet beregningsmetode af spildevandets fortynding i vandområdet. En beregning ved anvendelse af detaljerede modeller er relevant i tilfælde, hvor påvirkningen af vandområdet er kritisk, og der derfor ønskes et mere detaljeret beslutningsgrundlag.
  - Hvor der i forvejen eksisterer detaljerede beregninger af initialfortynding og fortyndingsforhold, kan vurdering af udledninger fortsat baseres på disse.

# 4 Udledte mængder og den i forvejen forekommende koncentration

## 4.1 Indledning

Ved fastsættelse af udlederkrav for enkeltstoffer stilles der som udgangspunkt krav om anvendelse af den bedste, tilgængelige teknologi. Derudover skal det ved beregninger sandsynliggøres, at udledningen ikke medfører overskridelse af kvalitetskrav uden for blandingszone eller nærområde.

I praksis fastsættes både koncentrationskrav og mængdebaserede krav til udledning af farlige stoffer. De koncentrationsbaserede krav er begrundet i et ønske om at beskytte miljøet umiddelbart omkring udledningen, mens krav til den udledte stofmængde sigter mod at beskytte miljøet mod effekter, som skyldes den samlede udledning af et stof til et vandområde, f.eks. effekter, som skyldes akkumulering i sedimentationsområde eller organismer i afstand fra udledningspunktet.

I princippet er det den udledte stofmængde, samt stoffets fordeling, omdannelse og nedbrydning i vandmiljøet, der er bestemmende for den miljømæssige koncentration uden for blandingszonen. Det er koncentrationen i omgivelserne, som den enkelte organisme reagerer på, og som lægges til grund ved vurdering af risiko for effekt.

Mængdebaserede krav er derfor vigtige for at sikre mod effekter i det lokale vandområdet, men også for kvaliteten af vandmiljøet på et nationalt og internationalt niveau. Derfor er der for en række prioriterede stoffer aftalt (mængdebaserede) reduktionsmål for udledninger til vandmiljøet i henhold til EU's Vandrammedirektiv og konventionen til beskyttelse af det marine miljø i Nordøstatlanten (OSPAR), som Danmark er forpligtiget til at overholde (se endvidere diskussionen herom i afsnit 5.4.1).

Hvis regulering af f.eks. industriudledninger alene baseres på koncentrationsbaserede krav, kan der endvidere opstå det problem, at der ikke er noget incitament til vandbesparelser, hvilket kan medføre forhøjede udløbskoncentrationer.

Ved at basere reguleringen af stofudledninger på fastlæggelse af en blandingszone med en fastlagt udstrækning, ved hvis grænse kvalitetskravet skal være opfyldt (jf. kapitel 2), kan det sikres, at kvalitetskravet kan overholdes ved udledning af et mindre spildevandsvolumen, blot den udledte stofmængde ikke forøges, idet det er den vandføringsvægtede koncentration, der lægges til grund for vurdering af overholdelse af kvalitetskrav (se kapitel 6).

Det aktuelle kapitel omhandler vurdering og fastlæggelse af mængdebaserede krav til udledninger af farlige stoffer til vandmiljøet, samt beregning af

maksimalde udløbskoncentrationer under hensyn til den i forvejen forekommende koncentration af farlige stoffer i et vandområde.

#### 4.2 Opgørelse af udledte stofmængder til et vandområde

På grund af den mere intensive overvågning af forekomsten af farlige stoffer i vandmiljøet vil der efterhånden etableres et bedre datagrundlag for at vurdere udledning og forekomst af en række enkeltstoffer. Set i relation til de mange kemiske stoffer, der er i anvendelse, er der dog tale om et begrænset antal stoffer. Miljømyndighederne vil derfor ofte komme i en situation, hvor der ikke eksisterer et tilstrækkeligt datagrundlag til at vurdere den samlede tilførte stofmængde.

I henhold til Miljøstyrelsens Vejledning om spildevandstilladelser (Miljøstyrelsen 1999) kan dokumentationen for den samlede udledning af farlige stoffer til et vandområde baseres på en sammenstilling af informationer om udledningernes størrelse fra:

- 1) eksisterende udledningstilladelser
- 2) foreliggende resultater fra egenkontrol og amtsrådets tilsyn
- 3) anden konkret viden om tilførsler af stoffer til vandområderne, som amtsrådet måtte være i besiddelse

Vurdering af udviklingen over tid af udledningen af specifikke stoffer eller stofgrupper kan således baseres på tidsserier af målinger fra forskellige kilder eventuelt suppleret med data for indhold i delmiljøer som sediment og biota.

Da udpegning af stoffer, der er farlige for vandmiljøet, er en løbende proces, hvor nye stoffer prioriteres efterhånden som gamle stoffer udfases, vil et system, der alene er baseret på den udledte mængde af enkeltstoffer, ikke give tilstrækkelig viden til at vurdere, om forureningen med farlige stoffer over tid generelt øges eller falder.

Derfor kan den samlede miljøbelastning inden for et område eller en region udtrykkes som et indeks, i lighed med brug af indikatorer ved "benchmarking" af miljøtilstanden eller opstilling af en referenceværdi i forbindelse med livscyklusanalyser (LCA). Et indeks kan f.eks. være baseret på en opgørelse over mængder af udvalgte emitterede stoffer, der er vægtet i forhold til deres farlighed. Begrænsningen er, at opgørelsen bygger på den nuværende begrænsede viden om udledninger og forekomst af stofferne, og at yderligere viden automatisk vil medføre en forøgelse af den beregnede værdi.

Risikoen for effekter af det enkelte stof beregnes som stofkoncentrationen i et givet punkt uden for blandingszonen ( $C_i$ ) divideret med stoffets forventede nul-effekt koncentration (PNEC) (se kapitel 2). Under antagelse af additivitet kan den samlede risiko for effekter af flere stoffer estimeres som:

$$\sum_{i=1 \dots n} (C_i/PNEC_i)$$

Hvor:

$C_i$  er koncentrationen af stofferne  $i = 1..n$ .

$PNEC_i$  (Predicted No Effect Concentration) er den beregnede nul-effekt koncentration for stofferne  $i = 1..n$ .

Er risikokvotienten ( $\sum_{(i=1..n)} C_i/PNEC_i$ ) over 1 indikerer dette en risiko for effekt, og størrelsen af kvotienten indikerer sandsynligheden for at denne effekt forekommer.

Udtrykket er forenklet og tager ikke hensyn til, at stoffernes fordeling og levetid i vandmiljøet afhænger af deres egenskaber. Relevansen vil derfor øges, hvis udtrykket beregnes for specifikke delmiljøer, eller hvis der kun medtages stoffer med sammenlignelige egenskaber med hensyn til persistens, toksicitet og bioakkumulerbarhed.

Eksempelvis kan den samlede tilførsel til vandmiljøet af toksiske og persistente stoffer beregnes ved at summere den udledte mængde vægtet i forhold til deres individuelle farlighed udtrykt ved deres PNEC-værdi - eller bedre - som vandkvalitetskravet (VKK), som også tager hensyn til stoffets bioakkumulerbarhed.

$$\Sigma TEQ_i = \Sigma_{i=1..n} (C_i \cdot V_i / VKK_i)$$

idet  $TEQ_i$  er udledningen af det enkelte stof  $i$  beregnet som toksicitetsækvivalenter, dvs. den udledte mængde pr. tidsenhed (f.eks. et år) divideret med vandkvalitetskravet. Toksicitetsækvivalentens enhed er et vandvolumen pr. tidsenhed svarende til den fortynding, der skal ske, for at der netop ikke sker overskridelse af kvalitetskravet (ved fuld opblanding).

#### 4.2.1 Renseanlæg

Det nationale overvågningsprogram omfatter bl.a. målinger af en række udvalgte farlige stoffer i udløb fra kommunale renseanlæg, som kan anvendes til at vurdere den samlede tilførte mængde af et stof til et vandområde. Det skal dog understreges, at renseanlæg er meget forskellige med hensyn til opbygning og oplandets sammensætning, og at der er store forskelle i udledninger fra anlæg til anlæg.

Ud over data fra overvågningsprogrammet er der tidligere udført undersøgelser af indholdet af miljøfremmede stoffer og tungmetaller i udløbsspildevand fra udvalgte kommunale renseanlæg (Grüttner & Jacobsen 1994, Grüttner, Vikkelsøe & Pritzl 1996, Århus Amt 1999).

Desuden kan der foretages estimater af udledte mængder af specifikke enkeltstoffer fra kendte enkeltkilder i oplandet ved anvendelse af simple modeller til beregning af stoffers skæbne herunder nedbrydning i renseanlægget (Winther-Nielsen et al. 2001).

#### 4.2.2 Industriudledninger

En vurdering af udledning af enkeltstoffer fra industrikilder må først og fremmest baseres på eksisterende målinger, der er udført i forbindelse med godkendelse og kontrol af udledningen. Disse data kan eventuelt suppleres med oplysninger fra den miljøtekniske beskrivelse for at vurdere, om der er andre væsentlig stofudledninger end dem, der indgår i kontrolprogrammet.

Desuden findes der i TGD'en (EU-kommissionen 1996) erfaringstal i form af emissionsfaktorer for udledning af kemiske stoffer med spildevand fra forskellige industri typer. Emissionsfaktorerne er baseret på erfaringer fra europæiske industrier og kan kun anvendes til at give et groft skøn.

Opdaterede emissionsdokumenter er tilgængelige for en række industrityper på hjemmesiden for EU's kemikaliebureau (EU-kommissionen 2001).

Andre litteraturbaserede kilder, der kan anvendes som støtte til vurdering af udledning fra industrielle kilder, omfatter:

- Referencedokumenter for renere teknologi, de såkaldte BREF-dokumenter (EU Joint Research Centre 2001).
- World Bank database for industrielle emissioner (World Bank 2001)
- Det tyske miljøministeriums referencedokumenter for udvalgte industrisektorer (UBA 2001).
- US-EPA referencedokumenter for omkring 30 forskellige industrisektorer (US-EPA 2001)

Generelt kan de ovenfor nævnte referencer kun anvendes som støtte ved vurderinger af konkrete udledninger, idet der er store individuelle forskelle mellem industrier med hensyn til teknologi og anvendelse af råvarer og kemikalier.

#### 4.2.3 Diffuse kilder

I det omfang der i overvågningsprogrammet foretages målinger i drænvand, overfladevand og sediment kan der for specifikke enkeltstoffer fås oplysninger om bidrag fra diffuse kilder. Programmet omfatter måling af udvalgte stofparametre i forskellige delmiljøer, således at der f.eks. fokuseres på pesticider i drænvand, persistente forbindelser som PAH'er og metaller i sedimenter, mens der for punktkilder indgår et bredere spektrum af organiske miljøfarlige stoffer.

For den brede gruppe af industrikemikalier er der kun få eller ingen målinger. Det kan dog antages, at denne gruppe af stoffer primært udledes via punktkilder, og at diffuse kilder generelt er af mindre betydning.

4.3 Estimering af den maksimale stofkoncentration for en udledning under hensyn til andre kilder

Udledning af stoffer fra punktkilder til et vandområde skal ske under hensyn til eventuelle andre kilder, hvorfra der sker udledning af det samme stof, således at der ikke opstår effekter som følge af den samlede belastning.

Den i forvejen forekommende koncentration af et stof i et vandområde kan bedst vurderes ud fra målinger af stofindholdet i forskellige delmiljøer: vand, sediment og biota. Da sådanne målinger for miljøfarlige stoffer kun findes i begrænset omfang, kan det være nødvendigt at foretage overslagsmæssige beregninger baseret på viden om de tilførte mængder.

#### 4.3.1 Overslagsmæssig beregning af resulterende stofkoncentration fra flere kilder

Ved fastsættelse af krav til udledning af farlige stoffer til vandmiljøet skal det først og fremmest sikres, at udledningen sker under anvendelse af den bedste tilgængelige teknologi. Det er ved udformning af udledningstilladelser derfor ikke acceptabelt at benytte en fremgangsmåde, der "udfylder rammen" op til niveauet, hvor kvalitetskravene netop kan forventes opfyldt.



Den i forvejen forekommende koncentration af et stof i vandfasen i et vandområde er et resultat af bidraget fra alle kilder, herunder indholdet i det vand der tilføres fra omkringliggende vandområder samt fjernelsesprocesser som nedbrydning, sedimentation og fordampning. Der eksisterer modelværktøjer, som kan anvendes til beregning af resulterende stofkoncentrationer i vandmiljøet. Et groft skøn over den resulterende stofkoncentration i vandfasen kan i mangel af egnede modelværktøjer antages at være den tilførte stofmængde divideret med det tilførte vandvolumen, idet skønnet ikke tager hensyn til fjernelser fra vandfasen:

$$C_{\text{region}} = \frac{\sum_i V_i \cdot C_i + V_0 \cdot C_0}{\sum V_i + V_0}$$

Hvor:

- $C_{\text{region}}$  er den resulterende regionale koncentration ved fuldstændig opblanding ( $\mu\text{g/L}$ ) efter stoftilførsel fra punktkilderne  $i$
- $C_i$  er koncentrationen af stoffet i punktkilden  $i$ , herunder vandløb der udmunder i vandområdet ( $\mu\text{g/L}$ )
- $C_0$  er koncentrationen af stoffet i de omkringliggende vandområder (gennemsnit) ( $\mu\text{g/L}$ ) (dvs. den i forvejen forekommende stofkoncentration, uden belastning fra punktkilderne  $i$ )
- $V_i$  er vandvolumen fra punktkilderne  $i$  ( $\text{m}^3/\text{dg}$ )
- $V_0$  er tilført vandvolumen fra omkringliggende vandområder ( $\text{m}^3/\text{dg}$ ) (dvs. vandudskiftningen i f.eks. en bugt eller vandføringen i et vandløb)

Den beregnede koncentration ( $C_{\text{region}}$ ) repræsenterer den gennemsnitlige koncentration i vandfasen efter stoftilførsel fra nærmere bestemte punktkilder. Er denne tæt på eller over vandkvalitetskravet for stoffet, indikerer beregningen, at den aktuelle tilførsel medfører en risiko for effekt.

Der kan ved fastsættelse af krav til en udledning tages hensyn til andre kilder, der udleder til samme vandområde, ved at indregne det beregnede bidrag fra andre kilder ( $C_{\text{region}}$ ) i kontrolkravet for stoffet ( $K_{\text{stof}}$  i  $\mu\text{g/L}$ ). Det skal understreges, at bidraget fra den aktuelle kilde ikke medtages i beregningen af  $C_{\text{region}}$ . Koncentrationsbidraget fra den pågældende udledning må ikke medføre overskridelse af vandkvalitetskravet (VKK) uden for blandingszonen:

$$K_{\text{stof}} = F \cdot (\text{VKK} - C_{\text{region}})$$

Den tilsvarende maksimalt acceptable udledte stofmængde i  $\text{mg/dg}$  er således

$$Q_{\text{stof,max}} = K_{\text{stof}} \cdot V$$

Hvor  $V$  er den gennemsnitlige udledte daglige vandmængde fra udledningen ( $\text{m}^3/\text{dg}$ ). Hvis kontrollen med udledningen udføres ved vandføringsvægtede koncentrationer som foreslået i kapitel 6) ligger der heri en kontrol af den udledte mængde.

Det skal bemærkes, at de ovennævnte beregninger som nævnt ikke tager hensyn til stoffernes eventuelle fordampning, udfældning, adsorption, sedimentation og nedbrydning. Den estimerede maksimale koncentration vil

derfor blive overestimeret ved anvendelse af de ovenstående udtryk. Omvendt er beregningen baseret på en gennemsnitsbetragtning, der forudsætter fuld opblanding og derfor ikke tager hensyn til variationen i tid og sted.

Der henvises til afsnit 5.2.3 for diskussion af interaktion mellem forskellige, toksiske stoffer, der udledes til samme vandområde.

#### 4.3.2 Modeller til beregning af resulterende stofkoncentration fra flere kilder

Beregningerne bag den indledende vurdering er meget forenklede i forhold til den faktiske situation, hvor den resulterende koncentration af et stof, der udledes fra flere kilder, ud over de udledte mængder og vandskiftet, afhænger af hydrauliske, kemiske og biologiske forhold.

Hvis der på baggrund af det indledende skøn er indikationer på en overskridelse af kvalitetskravet, kan der foretages en mere detaljeret beregning ved anvendelse af dynamiske vandkvalitetsmodeller.

I praksis vil såvel belastning som strømningsmønster variere betydeligt. Belastningen fra kilder kan variere med skiftende produktionsforhold (industriudledninger), nedbør eller varierende aktiviteter i oplandet (renseanlæg). Strømningsmønsteret vil i visse områder skifte fra time til time afhængig af påvirkninger fra randområder, meteorologi og tilledninger fra land. Som et resultat vil også fortynding og spredning af udledte stoffer have en tilsvarende variabilitet. Endelig vil variation (i tid og rum) af kemisk/biologiske omsætningsprocesser påvirke den faktiske vandkvalitet i recipienten.

Ovenstående dynamik udgør et beregningskompleks, der er vanskeligt at overskue uden passende beregningsværktøjer. Matematiske modeller for hydraulik i kombination med dynamiske spredningsberegninger af udledninger kan benyttes i denne sammenhæng.

Opstilling af en dynamisk model, der reflekterer de faktiske forhold i et vandområde, muliggør detaljerede analyser af mulige fremtidige forhold, herunder bestemmelse af den maksimale, acceptable belastning fra flere kilder til et vandområde.

Dynamiske modeller kan således anvendes til analyse af konsekvensen af udledning af et stof fra flere kilder samtidigt, deres indbyrdes betydning for den faktiske vandkvalitet samt betydningen af vandskiftet.

#### 4.4 Anbefalinger

- Der bør ved udformning af krav til udledninger af farlige stoffer fastsættes krav til den udledte mængde. Den udledte mængde er en miljømæssigt set vigtig parameter, som er bestemmende for den resulterende koncentration i vandmiljøet og dermed risikoen for effekter uden for blandingszonen. Desuden er reduktionsmålene for udledning af farlige stoffer til vandmiljøet i henhold til Danmarks internationale forpligtigelser baseret på mængder.
- Inden for det enkelte vandområde kan beregning af den samlede udledte mængde af et stof fra punktkilder og diffuse kilder baseres på eksisterende data for de enkelte udledninger, men kan også skønnes ved anvendelse af erfaringstal fra tilsvarende kilder. Der er endvidere mulighed for at skønne

emissioner fra forskellige typer af industrier ved brug af referencedokumenter og erfaringstal.

- Mulighederne for at vurdere bidrag fra diffuse kilder er begrænset til eksisterende monitoringsdata, f.eks. fra NOVA 2003 programmet.
- Et skøn over den resulterende stofkoncentration i vandfasen kan antages at være den tilførte stofmængde divideret med det tilførte vandvolumen, idet skønnet ikke tager hensyn til fjernelsen fra vandfasen:

$$C_{\text{region}} = \frac{\sum_i V_i \cdot C_i + V_0 \cdot C_0}{\sum V_i + V_0}$$

Hvor:

$C_{\text{region}}$	er den resulterende regionale koncentration ved fuldstændig opblanding ( $\mu\text{g/L}$ ) efter stoftilførsel fra punktkilderne
$C_i$	er koncentrationen af stoffet i punktkilden $i$ , herunder vandløb der udmunder i vandområdet ( $\mu\text{g/L}$ )
$C_0$	er koncentrationen af stoffet i de omkringliggende vandområder (gennemsnit) ( $\mu\text{g/L}$ ) (dvs. den i forvejen forekommende stofkoncentration, uden belastning fra punktkilderne)
$V_i$	er vandvolumen fra punktkilderne ( $\text{m}^3/\text{dg}$ )
$V_0$	er tilført vandvolumen fra omkringliggende vandområder (vandudskiftningen) ( $\text{m}^3/\text{dg}$ ) (dvs. vandudskiftningen i f.eks. en bugt eller vandføringen i et vandløb)

- Ved udledning af stof fra flere kilder kan der beregnes en i forvejen forekommende koncentration i vandområdet ud fra de udledte mængder fra de enkelte kilder. Den således beregnede koncentration vil sammenholdt med kvalitetskravet for det pågældende stof indikere, om den aktuelle tilførsel er kritisk. Den beregnede stofkoncentration kan desuden anvendes til at beregne den maksimale koncentration, der kan udledes fra den enkelte punktkilde, uden at kvalitetskravet overskrides lokalt omkring udledningen. Bidraget fra den aktuelle punktkilde skal i så fald ikke indgå i beregningen.

$$K_{\text{stof}} = F \cdot (VKK - C_{\text{region}})$$

Hvor:

$C_{\text{region}}$	er den resulterende regionale koncentration ved fuldstændig opblanding ( $\mu\text{g/L}$ ) efter stoftilførsel fra punktkilderne $i$ . NB: Egetbidraget fra den enkelte punktkilde skal ikke medtages i beregningen af $C_{\text{region}}$ .
VVK	er vandkvalitetskravet for stoffet
F	er fortyndingsfaktoren, dvs. forholdet mellem koncentrationen af stoffet i udledningen og ved blandingszonens grænse.

En mere præcis vurdering kan opnås ved anvendelse af dynamisk modellering som tager hensyn til stoffernes skæbne og lokale forhold.

- Opgørelser af den samlede belastning af et vandområde med farlige stoffer kan baseres på en summering af de udledte stofmængder.
- Risikoen for, at det enkelte stof medfører toksiske effekter i miljøet, kan beregnes som stofkoncentration i et givet punkt uden for blandingszonen ( $C_i$ ) divideret med stoffets forventede nul effekt koncentration (PNEC) (se kapitel 2). Under antagelse af additivitet kan den samlede risiko ved udledningen af fra flere stoffer beregnes som:

$$\sum_{(i=1..n)} (C_i/PNEC_i)$$

Hvor:

$C_i$  er koncentrationen af stofferne  $i = 1..n$ .

$PNEC_i$  (Predicted No Effect Concentration) er den beregnede nul effekt koncentration for stofferne  $i = 1..n$ .

Er risikokvotienten ( $\sum_{(i=1..n)} (C_i/PNEC_i)$ ) over 1, indikerer dette en risiko for effekt, og kvotientens størrelsen indikerer sandsynligheden for at denne effekt forekommer.

- Stoffernes toksicitetsbidrag (beregnet som toksicitetsækvivalenter, TEQ) kan summeres for at opnå et udtryk for den samlede mængdemæssige udledning af toksiske stoffer. Stofferne vægtes efter deres farlighed udtrykt ved deres PNEC-værdi - eller bedre - som vandkvalitetskravet (VKK), som også tager hensyn til stoffets bioakkumulerbarhed; dvs.

$$\sum TEQ_i = \sum_{i=1..n} (C_i \cdot V_i / VKK_i)$$

idet  $TEQ_i$  er udledningen af det enkelte stof  $i$  beregnet som toksicitetsækvivalenter, dvs. den udledte mængde pr. tidsenhed (f.eks. et år) divideret med vandkvalitetskravet. Toksicitetsækvivalentens enhed er et vandvolumen per tidsenhed svarende til den fortynding, der skal ske for at der netop ikke sker overskridelse af kvalitetskravet (ved fuld opblanding).

## 4.5 Eksempler

### 4.5.1 Eksempel 1: Stofudledning fra en virksomhed til Køge Bugt

Spildevandscenter Avedøre I/S (tidligere I/S Avedøre Kloakværk) og en række virksomheder har alle udledning til Køge Bugt. Derudover udmunder en del vandløb i Køge Bugt, f.eks. Skensved Å, Olsbæk, Ll. Vejle Å, Solrød Bæk, Køge Å.

Køge Bugt modtager desuden vand fra Øresund i en vis del af tiden (her er regnet med 40%), og fra Østersøen den resterende del af tiden.

Strømhastigheden varierer en del. Tæt på kysten ved Avedøre Holme er strømmen normalt svagere end 0,05 m/s og kun sjældent over 0,2 m/s. Der regnes i det følgende med en strømhastighed på 0,05 m/s. Det tværsnitsareal, der gennemstrømmes i den nordlige del af Køge Bugt, er overslagsmæssigt beregnet til 42.500 m<sup>2</sup>, hvilket giver en vandføring på ca. 2.125 m<sup>3</sup>/s.

Vandvolumenet i Køge Bugt er overslagsmæssigt beregnet til 1·10<sup>9</sup> m<sup>3</sup>.

Antages en vandføring på 2.125 m<sup>3</sup>/s ( $Q_0$ ) for både den sydgående og nordgående strøm, kan den gennemsnitlig opholdstid i Køge Bugt beregnes til

$1 \cdot 10^9 \text{ m}^3 / 2.125 \text{ m}^3/\text{s} = 5,4$  dage. Der vil dog være store lokale forskelle, hvor de kystnære områder har langsommere vandskifte end ude midt i bugten.

#### **Eksempel: Fiktivt stof A**

Stoffet A vides at blive udledt fra Spildevandscenter Avedøre (kilde 1) og fra en virksomhed (kilde 2) i området. Der ses i eksemplet bort fra eventuelle andre udledninger af stoffet.

Kvalitetskravet for stoffet er  $0,1 \mu\text{g/L}$ . Koncentrationsniveauet for stoffet i Øresund og Østersøen er målt til  $0,01 \mu\text{g/L}$ .

Spildevandscenter Avedøre udleder mellem  $60\text{-}80.000 \text{ m}^3/\text{dg}$  ( $V_1$ ). Her regnes med  $80.000 \text{ m}^3/\text{dg}$ . Virksomheden har en spildevandsudledning, der varierer en del i tid og sammensætning, men antages her at være  $2.000 \text{ m}^3/\text{dg}$  ( $V_2$ ). Koncentrationen i afløbet fra Spildevandscenter Avedøre er målt til  $1 \mu\text{g/L}$  ( $C_1$ ), og koncentrationen i udledningen fra en virksomheden i området sættes til  $4,5 \mu\text{g/L}$  ( $C_2$ ).

Det samlede bidrag fra den i forvejen forekommende koncentration i vandet fra Østersøen og Øresund og fra de to kilder kan beregnes således:

$$C_{\text{Region}} = \frac{\sum_i V_i \cdot C_i + V_0 \cdot C_0}{\sum V_i + V_0} = \frac{80.000 \cdot 1 + 2.000 \cdot 4,5 + 2.125 \cdot 3.600 \cdot 24 \cdot 0,01}{80.000 + 2.000 + 2.125 \cdot 3.600 \cdot 24} \mu\text{g/L} = 0,0105 \mu\text{g/L}$$

Det fremgår, at udledningen fra de to virksomheder ikke hæver den i forvejen forekommende koncentration i Køge Bugt ( $0,01 \mu\text{g/L}$ ) væsentligt.

#### **Beregning af den maksimale koncentration fra virksomheden (kilde 2)**

Som udgangspunkt for amtets vurdering af udledningen er der antaget en blandingszone svarende til 50 ganges fortynding. Det forudsættes, at blandingszonen ikke overlapper renseanlæggets spildevandsnærområde, og at begge udledninger sker under anvendelse af bedste, tilgængelige teknologi.

Den maksimale koncentration, der må være i spildevandsudløbet fra virksomheden under hensyn til koncentrationen i Køge Bugt, kan herefter beregnes til:

$$C_2^{\text{Max}} = 50 \cdot (\text{VKK} - C_{\text{Region}}) = 50 \cdot (0,1 - 0,0104) \mu\text{g/L} = 4,5 \mu\text{g/L}$$

idet virksomhedens eget bidrag ikke medtages i beregningen af  $C_{\text{region}}$ , og denne således er  $0,0104 \mu\text{g/L}$ .

Den resulterende regionale koncentration har således ingen reel betydning for virksomhedens overholdelse af kravværdien.

#### **4.5.2 Eksempel 2: Tungmetaller - kobber**

Under NOVA 2003 programmet er den i forvejen forekommende koncentration bestemt for en række tungmetaller i Køge Bugt (Københavns Amt 2000). Disse er angivet i tabel 4.1 sammen med stoffernes vandkvalitetskrav.

Tabel 4.1  
I forvejen forekommende koncentrationer samt  
vandkvalitetskriterier for tungmetaller målt i Køge Bugt

Tungmetal	I forvejen forekommende koncentration ( $C_i$ ) ( $\mu\text{g/L}$ )		VKK <sub>i</sub> ( $\mu\text{g/L}$ ) (jf. B921)
	Min.	Max.	
As	0,78	0,98	4
Cd	0,012	0,014	2,5
Cr	0,047	0,08	1
Cu	0,52	0,55	1 <sup>1</sup>
Hg	0,00042	0,00044	0,3
Ni	0,59	0,65	8,3
Pb	0,024	0,027	5,6
Zn	0,62	0,9	86

<sup>1</sup> 1  $\mu\text{g/L}$  beregnet som overkoncentration.

Der antages en kobberkoncentration i udløbet fra Spildevandscenter Avedøre på 7,4  $\mu\text{g/L}$  ( $C_1$ ), svarende til den gennemsnitlige Cu-koncentration målt i udløbet fra renseanlægget i 1994. Virksomheden har en spildevandsudledning, der varierer en del i tid og sammensætning. Der antages i eksemplet, at udledningen sker ved anvendelse af bedste, tilgængelige teknologi og svarer til 2.000  $\text{m}^3/\text{dg}$  ( $V_2$ ) med en kobberkoncentration på 150  $\mu\text{g/L}$  ( $C_2$ ). Der ses bort fra andre kobberudledninger til Køge Bugt, selvom der må forventes kobberudledninger fra f.eks. lystbådehavne og vandløb.

Kobberkoncentrationen i vandet fra Øresund er målt til ca. 0,5-1,5  $\mu\text{g/L}$  og i Østersøen ca. 0,3-0,8  $\mu\text{g/L}$  (data refereret i Madsen et al. 1998). Der er således nogenlunde det samme kobberniveau i Køge Bugt, som i disse farvande. Det forudsættes i regneeksemplet, at der er en i forvejen forekommende koncentration i området på 0,55  $\mu\text{g/L}$ .

Udledningen fra Spildevandscenter Avedøre og virksomheden vil give anledning til en regional kobberkoncentration svarende til:

$$C_{\text{Region}} = \frac{\sum V_i \cdot C_i + V_o \cdot C_o}{\sum V_i + V_o} = \frac{80.000 \cdot 7,4 + 2.000 \cdot 150 + 2.125 \cdot 3.600 \cdot 24 \cdot 0,55}{80.000 + 2.000 + 2.125 \cdot 3.600 \cdot 24} \mu\text{g/L} = 0,555 \mu\text{g/L}$$

De lokale punktkilder resulterer således i en regional koncentration, der er ca. 0,005  $\mu\text{g/L}$  højere end den i forvejen forekommende koncentration på 0,55  $\mu\text{g/L}$ .

$C_{\text{region}}$  uden virksomhedens egetbidrag kan beregnes til 0,553  $\mu\text{g/L}$ .

Den maksimale, gennemsnitlige koncentration, der må være i spildevandsudløbet fra virksomheden, hvis kvalitetskravet ikke skal overskrides kan beregnes til:

$$C_2^{\text{Max}} = 50 \cdot (\text{VKK} - C_{\text{Region}}) \mu\text{g/L} = 50 \cdot (1,0 - 0,553) \mu\text{g/L} = 22 \mu\text{g/L}$$

Kvalitetskriteriet for kobber er imidlertid formuleret som en overkoncentration, da baggrundskoncentrationen varierer fra område til område. På den baggrund skal det samlede koncentrationsbidrag fra

punktkilderne i området og virksomhedens egen udledning være mindre end eller lig med 1 µg/L ved kanten af blandingszonen. Bidraget fra de andre kilder i området svarer til den beregnede, regionale koncentration (0,553 µg/L) minus den i forvejen forekommende koncentration (0,55 µg/L) eller 0,003 µg/L.

Tages der højde for dette bidrag, kan den maksimale koncentration i udledningen beregnes til:

$$C_2^{\text{Max}} = 50 \cdot (\text{VKK} - 0,003) \mu\text{g/L} = 50 \cdot 0,995 \mu\text{g/L} = 49,9 \mu\text{g/L}$$

Det fremgår heraf, at virksomheden, selvom den overholder kravet om anvendelse af bedste, tilgængelige teknologi, yderligere skal reducere det gennemsnitlige indhold af kobber i udledningen fra 150 til ca. 50 µg/L.





# 5 Regulering baseret på spildevandets samlede egenskaber

## 5.1 Indledning

Det er i Danmark praksis, at reguleringen af udledninger, der indeholder forurenende stoffer, baseres på en kombination af kontrol af enkeltstoffer og økotoksikologisk test af det samlede spildevand. Der er imidlertid ikke givet retningslinier for hvilke stoffer, der skal reguleres enkeltvist, og hvilke der kan kontrolleres ved test af det samlede spildevand.

I dette kapitel diskuteres samspillet mellem de ovennævnte principper, og der gives nogle anbefalinger vedrørende deres anvendelse.

## 5.2 Begrænsninger ved fokusering på enkel tstoffer

Både i Miljø- og Energiministeriets Bekendtgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996 og i Miljøstyrelsens Vejledning nr. 5/1999 fokuseres der på kvalitetskrav og krav til udledning af visse farlige stoffer. Herigennem kan indsatsen fokuseres på et afgrænset antal stoffer, og den eksisterende viden om stoffernes miljøegenskaber og om mulighederne for erstatning eller begrænsning af stofferne kan udnyttes. Der er dog også visse begrænsninger ved denne fokusering. Det drejer sig først og fremmest om følgende forhold:

- Mangelfuld identifikation af farlige stoffer
- Manglende viden om identificerede stoffer
- Manglende viden om samvirkende effekter

Disse forhold diskuteres nærmere i de følgende afsnit.

### 5.2.1 Identifikation af farlige stoffer

I kemiske produkter og i varer, der markedsføres i Danmark, indgår der ca. 20.000 forskellige kemiske stoffer (Miljø- og Energiministeriet 1999). Da en del af produkterne og varerne produceres i Danmark, og andre anvendes i industrien, vil en stor del af disse potentielt kunne findes i industrielt spildevand. Herudover kan der dannes en lang række andre kemiske stoffer under produktionsprocesser (f.eks. som mellemprodukter, biprodukter, urenheder, mv.) og i forbindelse med rensning af spildevand (nedbrydningsprodukter). Mange af disse stoffer vil være ukendte.

Det vil derfor kræve et meget omfattende kemisk analyseprogram, hvis alle potentielt farlige stoffer i et komplekst spildevand skal identificeres. Gennemførelse af et sådant analyseprogram vil desuden nødvendiggøre udvikling af analysemetoder, men da man ikke på forhånd ved, hvilke stoffer der skal kunne analyseres for, vil det være en næsten umulig opgave, hvis bare størstedelen af disse stoffer skal identificeres. Det må derfor konkluderes, at det ikke er muligt at identificere alle de potentielt farlige stoffer i komplekst spildevand.

## 5.2.2 Indsamling af oplysninger om stoffers miljøegenskaber

For de stoffer, der identificeres i spildevand, kan der foretages en miljørisikovurdering, såfremt der er adgang til data vedrørende deres miljømæssige egenskaber. Dette er imidlertid langt fra altid tilfældet. Miljøstyrelsen (2001) vurderer, at der kun findes testdata vedrørende effekter på vandlevende organismer for mindre end 5% af de ca. 100.000 kemiske stoffer, der står på EU's liste over eksisterende stoffer (EINECS-listen). Formodentlig vil der findes testdata vedrørende bionedbrydelighed for endnu færre stoffer.

Herudover kan spildevandet indeholde stoffer, der dannes under produktionsprocesser eller renseprocesser. Selv hvis disse stoffer identificeres, vil det kun i de færreste tilfælde være muligt at finde oplysninger om deres miljømæssige egenskaber.

For nogle typer af kemiske stoffer er det dog muligt at beregne en række miljømæssige egenskaber ud fra oplysninger om stoffets kemiske struktur. Miljøstyrelsen har offentliggjort et udkast til vejledende liste til selvklassificering af farlige stoffer (Miljøstyrelsen 2001), hvori en række metoder til sådanne beregninger er beskrevet og vurderet. Naturligvis vil der være en større usikkerhed forbundet med at beregne et kemisk stofs egenskaber end ved at måle eller teste egenskaben, men i mangel af bedre er det alligevel en værdifuld information.

Det må derfor konkluderes, at vores muligheder for at gennemføre en miljørisikovurdering af de stoffer, der kan identificeres i komplekst spildevand, i praksis vil være begrænset af en betydelig mangel på data vedrørende stoffernes miljømæssige egenskaber, selv om udvikling af metoder til beregning af sådanne egenskaber til en vis grad vil kunne kompensere for datamangel.

## 5.2.3 Samvirkende effekter af stoffer

Toksiske stoffer forekommer sjældent alene i spildevand eller i det miljø hvortil spildevandet udledes. Det er derfor et nærliggende spørgsmål hvilke samvirkende effekter der forekommer, når mere end et stof påvirker organismene i miljøet samtidigt. Nogle af de grundlæggende principper for interaktion mellem stoffers toksiske virkning er sammenfattet i bilag B.

Beskrevet meget forenklet kan den samvirkende effekt af stoffer i blandinger være:

- additiv, hvis den samlede effekt er lig med summen af de enkelte stoffer toksicitetsbidrag
- antagonistisk, hvis den samlede effekt er mindre end summen af de enkelte stoffer toksicitetsbidrag
- synergistisk, hvis den samlede effekt er større end summen af de enkelte stoffer toksicitetsbidrag

Reelt er der dog tale om komplekse sammenhænge, hvor den samlede effekt ud over stoffernes toksikologiske egenskaber afhænger af andre parametre som f.eks. stoffernes tilgængelighed i miljøet og kemiske interaktioner.

Sammenfattes oplysningerne, der er fremlagt og diskuteret i bilag B, er det generelle billede, at de fleste kemikalier virker additivt eller tilnærmelsesvis additivt med hensyn til toksicitet over for vandlevende organismer, når de er til stede i blandinger, hvor mange stoffer forekommer i relativt små koncentrationer (Deneer 2000).

Nogle stoffer vil dog kunne indvirke på hinandens toksicitet, især når der er tale om specifikt virkende stoffer i koncentrationer, der er tilstrækkeligt høje til at overskride en toksikologisk tærskelværdi. I sådanne tilfælde kan der forekomme antagonistiske eller synergistiske effekter, hvor den samlede effekt er henholdsvis mindre og større, end hvad der kan forventes ud fra additivitet. Ofte er der i sådanne tilfælde tale om, at stofferne gennem deres indvirken på hinanden påvirker (hæmmer eller forøger) den biologiske tilgængelighed.

Det generelle billede er imidlertid som nævnt, at stoffernes toksicitet i komplekse blandinger oftest virker additivt. Under forudsætning af at kvalitetskravet for de enkelte stoffer er kendt, kan der ved udledning af flere stoffer til samme vandområde foretages en vurdering af stoffernes kombinerede effekt ved at beregne summen af de enkelte stoffers toksicitetsbidrag (se diskussionen i afsnit 4.2 samt bilag B).

### 5.3 Vurdering af komplekst spildevand

#### 5.3.1 Kemiske samleparametre

Der er tradition for at anvende kemiske samleparametre som et mål for komplekst spildevands indhold af kemiske stoffer. Eksempler på sådanne samleparametre er givet nedenfor:

- AOX (adsorberbare organiske halogenforbindelser) måler det samlede indhold af lipofile organiske chlor-, brom-, fluor- og jodforbindelser.
- EOX (ekstraherbare organiske halogenforbindelser) måler det samlede indhold af ekstraherbare organiske chlor-, brom-, fluor- og jodforbindelser.
- TOC (total organisk kulstof) måler det samlede indhold af organisk kulstof. Uorganiske kulstofforbindelser, som f.eks. carbonater, måles således ikke.
- NVOC (ikke-flygtigt organisk kulstof).
- VOC (flygtigt organisk kulstof).
- BOD (biologisk iltforbrug) måler indholdet af let-omsætteligt, organisk materiale i prøven.
- COD (kemisk iltforbrug) måler det samlede indhold af oxiderbart materiale i prøven.
- Anioniske tensider. Analysemetoden er baseret på uspecifik måling af anioniske tensider.
- Phenoler. Analysemetoden er baseret på en uspecifik måling af phenol og phenollignende forbindelser.

Kemiske samleparametre kan ses som en mellemting mellem identifikation og kvantificering af specifikke kemiske stoffer og direkte målinger af økotoksikologiske egenskaber af komplekst spildevand. Miljøeffekter af specifikke kemiske stoffer kan vurderes ud fra litteraturdata eller ved testning. Ligeledes kan økotoksikologiske undersøgelser af komplekst spildevand give et direkte mål for miljøeffekter.

Derimod kan resultater af måling af kemiske samleparametre ikke bruges direkte til at vurdere potentielle miljøeffekter af komplekst spildevand, idet man normalt ikke kan bestemme for eksempel toksiciteten af AOX, med mindre man isolerer og tester det. Kun i de tilfælde, hvor der er dokumenteret en korrelation mellem en kemisk samleparameter og specifikke, kemiske stoffer eller en biologisk egenskab (f.eks. toksicitet), vil resultater af kemiske samleparametre kunne bruges som udgangspunkt for miljøvurderinger.

En kemisk samleparameter vil desuden kunne anvendes som indikator for en udvikling over tid for den enkelte virksomhed.

Der er flere eksempler på anvendelse af kemiske samleparametre til forudsigelse og kontrol af spildevands miljøeffekter:

- Anvendelse af total-P som indikator for toksicitet. I forbindelse med meddelelse af miljøgodkendelsen af A/S Cheminova blev der lavet et meget omfattende og grundigt undersøgelsesprogram. Herunder blev det dokumenteret, at der var en korrelation mellem toksiciteten af det daværende spildevand og dets indhold af total-P. På daværende tidspunkt var Cheminova's produktion koncentreret omkring produktion af organofosfater og herunder insekticider, og i spildevandet kunne der identificeres en lang række organofosfater, som var dannet som mellem- og biprodukter i produktionen.
- Anvendelse af AOX som mål for indhold af chlorerede opløsningsmidler. Tyskland har over for EU-kommissionen dokumenteret, at indholdet af AOX i en række spildevandsprøver kan anvendes som et samlet mål for indholdet af 1,2-dichlorethan, trichlorethylen, perchlorethylen og trichlorbenzen. Tyskland mener derfor, at de ved at analysere for AOX og indrapportere disse tal til EU-kommissionen kan opfylde deres forpligtelser i henhold til Rådets Direktiv 90/415/EEC om at indrapportere udledninger af de fire nævnte stoffer (kilde: POINT 98/5/3 citeret fra OSPAR summary record af POINT 1998).

### 5.3.2 Biologiske test

Anvendelse af biologiske test til karakterisering af komplekst spildevand samt anvendelse af resultaterne til vurdering af miljørisici er gennemgået detaljeret i Miljøstyrelsens publikationer "Økotoksikologisk vurdering af industrispildevand" (Kristensen et al. 1992) og "Industrispildevands miljøfarlighed" (Pedersen et al. 1994). Disse forhold vil derfor ikke blive behandlet i detaljer i nærværende rapport, men kun i oversigtlig form. Der henvises derfor til de nævnte rapporter for yderligere oplysninger.

I tilladelser til udledning af spildevand vil der ofte blive stillet krav om, at spildevandet ikke må forårsage akut toksicitet uden for blandingszonen (hidtil benævnt initialfortyndingszonen). Oplysning om spildevands akutte toksicitet kan fås fra økotoksikologiske test med arter, der er relevante for det vandområde, hvortil spildevandet udledes. Da der naturligvis kun anvendes et meget begrænset antal arter til test af spildevandet i forhold til det antal arter, der i praksis vil blive eksponeret i vandområdet efter udledning, er det nødvendigt at ekstrapolere fra de effektkoncentrationer, der er bestemt i økotoksikologiske test, til koncentrationer, der så vidt muligt beskytter alle arter i det berørte vandområde. Sådanne ekstrapoleringsmetoder er beskrevet i Miljøprojekt nr. 260.

Der vil desuden være krav om, at spildevandet ikke må forårsage kronisk toksicitet uden for spildevandsnærområdet, hvis et sådant er fastlagt. Fortyndning og transport af spildevand fra udledningen til afgrænsningen af nærområdet vil ofte foregå i løbet af kort tid. I løbet af denne tidsperiode vil kun hurtige processer have indflydelse på stoffernes skæbne, f.eks. fordampning, sorption og bundfældning, mens f.eks. omdannelsesprocesser ikke vil have væsentlig betydning. Der kan således ikke regnes med, at der vil ske en større grad af nedbrydning af de organiske stoffer i spildevandet. En vurdering af risici for kronisk toksicitet uden for spildevandsnærområdet kan derfor baseres på økotoksikologiske test af spildevandet. Sådanne test kan enten være test for akut toksicitet eller test for (sub-)kronisk toksicitet. Igen skal der ekstrapoleres fra laboratorietest med enkeltarter til en koncentration, der i princippet beskytter alle arter i det berørte økosystem, jf. Miljøprojekt nr. 260.

Endelig bør der også tages højde for et eventuelt indhold af svært nedbrydelige, bioakkumulerbare og/eller toksiske stoffer. Sådanne stoffer vil kunne påvirke vandområder langt fra udledningsstedet, og Danmark har forpligtet sig til at reducere udledning af sådanne stoffer (Esbjerg Deklarationen 1995, Europa-Parlamentet og Rådet 2000). Indholdet af sådanne stoffer kan for eksempel bestemmes i undersøgelser for persistent toksicitet. Dette gøres i princippet ved at teste toksicitet og eventuelt andre parametre (f.eks. indhold af bioakkumulerbare stoffer) på en frisk spildevandsprøve. Herefter foretages en undersøgelse af bionedbrydning af spildevandsprøven. Bionedbrydningstesten kan udføres som en simuleringstest, hvor miljøforholdene i det aktuelle vandområde forsøges genskabt i laboratoriet, eller som en test, hvor forholdene for nedbrydning optimeres (svarende til en test for potentiel bionedbrydning). I løbet af nedbrydningstesten, som kan vare 1-2 måneder, udtages der delprøver, som kan testes for toksicitet og andre egenskaber. Herved kan det bestemmes, hvor hurtigt problematiske miljøegenskaber, som er målt i den friske spildevandsprøve, bliver fjernet fra spildevandet gennem bionedbrydningsprocesser.

#### 5.4 Specifikke stoffer eller komplekst spildevand?

Det fremgår af ovenstående diskussioner, at vurdering af miljørisici af komplekst spildevand baseres på både dets indhold af specifikke, farlige stoffer og de miljømæssige egenskaber af det samlede, komplekse spildevand. Der er tale om to forskellige principper, som supplerer hinanden, og som begge har relevans i forhold til vurderingen af den miljømæssige risiko ved udledning af farlige stoffer. Det diskuteres i det følgende, hvordan de to principper kan kombineres.

##### 5.4.1 Vurdering af specifikke stoffer i komplekst spildevand

Et af de væsentlige problemer i forbindelse med regulering af enkeltstoffer er, at det ikke er praktisk muligt for myndighederne at fremlægge en fuldstændig liste over stoffer, der skal reguleres ved udledning til vandmiljøet. Set i lyset af de ca. 20.000 stoffer der anvendes i Danmark, vil en liste på f.eks. 100-200 stoffer ikke være dækkende, og der vil med stor sandsynlighed forekomme andre stoffer i spildevand, der kan udgøre en væsentlig risiko for vandmiljøet. Omvendt er det i komplekst, sammensat spildevand ikke praktisk muligt at måle og kontrollere alle stoffer enkeltvis i henhold til Vandrammedirektivets krav om overholdelse af kvalitetskrav.

De stoffer, det er relevant at regulere enkeltvis, kan principielt opdeles i to grupper:

1. Stoffer der fokuseres på internationalt, og som Danmark har forpligtiget sig til at reducere eller udfase.
2. Stoffer, som ikke figurerer på ovennævnte lister, men som kan udgøre en væsentlig risiko for vandmiljøet.

Til den første kategori hører stoffer, der er prioriterede i henhold til Vandrammedirektivets artikel 16, eller som er optaget på OSPAR's liste over udvalgte farlige stoffer (bilag C og D).

***Stoffer, som Danmark er forpligtiget til at reducere eller udfase***

I Nordsøkonferencen har Danmark tilsluttet sig Esbjerg Deklarationen (1995) og herigennem forpligtet sig til en kontinuerlig begrænsning af udledningen af farlige stoffer til Nordsøen med det mål, at udledningen skal være ophørt inden for én generation, dvs. år 2020. Tilsvarende målsætning er vedtaget for hele Nordøstatlanten i OSPAR-regi ved Sintra Erklæringen fra 1998, og for Østersøen i HELCOM-regi. I Esbjerg Deklarationen er farlige stoffer defineret som "stoffer, eller grupper af stoffer, som er toksiske, persistente og bioakkumulerbare". Begrebet toksicitet omfatter også "kroniske effekter såsom carcinogenicitet, mutagenicitet og teratogenicitet og skadelige effekter på funktionen af hormonsystemet" (Annex 2 i Esbjerg Deklarationen 1995).

Under OSPAR-konventionen er der vedtaget en strategi, hvorunder der er foretaget en prioritering af den nødvendige indsats, så kun de udvalgte, farlige stoffer, der giver størst anledning til bekymring, er i fokus fra starten. Udvalgelsen af stoffer sker efter den såkaldte DYNAMEC-mekanisme, som med sine udvælgelseskriterier lægger vægt på, hvor stor en risiko der er, for at de enkelte stoffer påvirker havmiljøet. På den baggrund bliver OSPAR's liste over prioriterede stoffer tilvejebragt, og stofferne herpå bliver genstand for aktiv indsats. OSPAR's liste over prioriterede stoffer vil løbende blive justeret, det vil sige at flere stoffer medtages. Det politiske såkaldte generationsmål fra Nordsøkonferencen bliver på den måde konkret gennemført af OSPAR. I HELCOM støtter man sig til stofudvælgelsen under OSPAR. OSPAR's liste over farlige stoffer til prioriteret indsats er gengivet i bilag C.

Tilsvarende er der i det nye Vandrammedirektiv (Europa-Parlamentet og Rådet 2000) fastsat krav om progressiv reduktion af udledning af prioriterede stoffer, som ifølge direktivet bliver udvalgt blandt de forurenende stoffer, som udgør en væsentlig risiko for vandmiljøet, og for disse prioriterede, farlige stoffer skal udledningen bringes til ophør. Europa-Parlamentet og Rådet har i 2001 vedtaget en første liste over prioriterede stoffer og har herudfra fastlagt de prioriterede, farlige stoffer (bilag D). Listens tilblivelse er blandt andet baseret på vurderinger af stoffernes forekomst og risici for effekter i miljøet. Den første liste over prioriterede stoffer er udarbejdet ved hjælp af den såkaldte COMMPS-procedure (EU-kommissionen 1999), idet der dog ikke heri foreligger specifikke udvælgelseskriterier. EU-kommissionen skal mindst hvert fjerde år fremsætte forslag til revision af stofflisten. For de prioriterede stoffer skal EU-kommissionen desuden foreslå kvalitetskrav for vand, sediment eller biota.

Vandrammedirektivet har en definition af begrebet farlige stoffer, som til forveksling ligner definitionen af samme i Esbjerg Deklarationen.

Der foreligger således forpligtelser til at begrænse og i sidste ende eliminere udledningen af specifikke, farlige stoffer samt stoffer, der opfylder fastsatte farlighedskriterier. Det vil derfor være nærliggende at tage udgangspunkt i disse forpligtelser, når der skal foreslås kriterier for udvælgelse af de stoffer, som skal vurderes særskilt i forbindelse med udledninger af komplekst sammensat spildevand.

#### ***Andre stoffer som kan udgøre en væsentlig risiko***

Ud over de stoffer, som figurerer på OSPAR's liste og Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer og prioriterede, farlige stoffer, er det nødvendigt at vurdere, om andre stoffer i udledningen kan udgøre en væsentlig risiko for vandmiljøet, idet der fokuseres på stoffer, der er toksiske, persistente og akkumulerbare i biota eller sediment. Desuden er det relevant at vurdere om der er stoffer i udledningen, som kan medføre effekter hos mennesker såsom carcinogenicitet, mutagenicitet og teratogenicitet samt stoffer med skadelige effekter på funktionen af hormonsystemet.

I Vandrammedirektivets bilag VIII findes en vejledende liste over de vigtigste forurenende grupper af stoffer, herunder stoffer med de ovennævnte egenskaber (bilag E).

For andre end de ovennævnte stoffer og stofgrupper kan risikoen for effekt på vandmiljøet vurderes ud fra en testning af toksiciteten af det samlede spildevand over for vandlevende organismer.

#### ***Indledende vurdering af enkeltstoffer***

Som udgangspunkt skal der foretages regulering af udledning af stoffer, der figurerer på de internationale lister over prioriterede stoffer, som Danmark har forpligtiget sig til at reducere eller eliminere udledningen af.

Om reguleringen skal omfatte andre stoffer, som udgør en væsentlig risiko i en konkret udledning, må baseres på en vurdering af stoffets egenskaber, den udledte mængde samt den forventede koncentration i vandmiljøet.

Hvis der er fastlagt et kvalitetskrav for det pågældende stof, kan risikoen for vandmiljøet vurderes ved at sammenholde kvalitetskravet med den forventede (beregne) koncentration i udløbet, idet der indregnes en passende fortyndingsfaktor for udledningen. Desuden tages der hensyn til den i forvejen forekommende tilstedeværelse af stoffet i vandmiljøet, f.eks. som følge af andre kilder.

Hvis der ikke foreligger et kvalitetskrav, må vurderingen baseres på tilgængelige data for stoffets egenskaber.

Hvis det skal kunne afvises, at der er en væsentlig risiko for effekter, skal det sandsynliggøres, at stofkoncentrationen uden for blandingszonen ud fra en "worst case" betragtning er væsentlig lavere (f.eks. en faktor 10 eller mere) end den forventede nul-effekt koncentration for stoffet (PNEC). Desuden skal det vurderes, om den udledte mængde kan give anledning til miljømæssige effekter, jf. diskussionen i kapitel 4.

PNEC beregnes i henhold til TGD (EU-kommissionen 1996) ud fra den laveste fundne akutte toksicitet (LC/EC50 mg/L) over for fisk, krebsdyr eller alger. Overslagsmæssigt er PNEC en faktor 1.000 lavere end den laveste,

fundne LC/EC<sub>50</sub>-værdi. For stoffer, der er bioakkumulerbare, anvendes en større faktor. I tilfælde af datamangel kan der anvendes LC/EC<sub>50</sub>-værdier beregnet ved hjælp af såkaldte QSAR-metoder. En række metoder er beskrevet og vurderet i en publikation fra Miljøstyrelsen (Miljøstyrelsen 2001), heriblandt EPIWIN suiten (US-EPA 2000), der er frit tilgængelig via internettet. Det skal dog understreges, at der er en vis usikkerhed forbundet med anvendelse af beregnede LC/EC<sub>50</sub>-værdier.

Stoffer, der har kroniske effekter som carcinogenicitet, mutagenicitet, teratogenicitet eller skadelige effekter på funktionen af hormonsystemet, skal under alle omstændigheder underlægges en detaljeret vurdering.

#### ***Detaljeret vurdering af enkeltstoffer***

For stoffer, der skønnes at udgøre en væsentlig risiko for vandmiljøet, fastsættes et kvalitetskrav for vandmiljøet (se diskussionen i kapitel 2), og der foretages en evaluering i overensstemmelse med retningslinierne i kapitel 3 og 4.

Hvis der er identificeret mere end ét stof, som skal vurderes, bør det samlede toksicitetsbidrag fra stofferne beregnes under en antagelse af additivitet, idet det samlede toksicitetsbidrag bør være mindre end 1, jf. afsnit 5.2.3. Dette vil på den ene side være konservativt, idet den samlede toksicitet af stoffer i blanding som regel er mindre end summen af de enkelte stoffers bidrag. På den anden side vil andre ikke-identificerede stoffer jo også bidrage til toksiciteten, således at toksiciteten må antages at være større end vurderet ud fra de identificerede stoffer alene.

#### **5.4.2 Vurdering af komplekst spildevand ved anvendelse af økotoksikologiske test**

For industrivirksomheder baseres vurderingen af spildevandets sammensætning på foreliggende analyser af spildevandet samt massebalancebetragtninger ud fra en gennemgang af produktionsprocesser, anvendte råvarer, proceskemikalier, hjælpestoffer (inkl. opløsnings- og rengøringsmidler) og producerede produkter.

For andre typer udledninger må vurderingen af spildevandets sammensætning baseres på generelle informationer om aktiviteterne, herunder hvilke stoffer der kan forventes at findes "opstrøms" udledningen, samt eventuelle kemiske analyser.

Hvis det ikke kan udelukkes, at der er andre toksiske stoffer i spildevandet end dem, der skal vurderes særskilt (jf. 5.4.1), kan spildevandets toksicitet screenes for toksicitet med et testbatteri bestående af det såkaldte "basissæt" af korttidstest med alger, krebsdyr og fisk. Hvis screeningen viser, at spildevandet har en lav toksicitet, er det sandsynligt, at spildevandet ikke vil resultere i en væsentlig økotoksikologisk påvirkning af vandområdet.

En lav toksicitet er i denne forbindelse en toksicitet svarende til, at 50% effektkoncentrationen i en korttidstest er over 500 mL/L (LC/EC<sub>50</sub> > 500 mL/L) (Pedersen et al. 1994), eller at der ikke ses signifikant effekt ved 300 mL/L (LC/EC<sub>10</sub> > 300 mL/L). Erfaringsmæssigt svarer dette til kommunalt eller industrielt udløbsspildevand, der har gennemgået en effektiv, biologisk rensning og har en lav toksicitet. Erfaringsgrundlaget for toksiciteten af især kommunalt spildevand forventes at blive forbedret i løbet af det kommende år



eller to, og der kan eventuelt foretages en revurdering af den foreslåede bagatelgrænse på denne baggrund.

For eksempel har der ved økotoksikologiske test med ferskvandsalgen *Pseudokirchneriella subcapitata* af 4 prøver af udløbsspildevand fra Spildevandscenter Avedøre ikke kunne påvises effekter ved den højeste, testede koncentration på 300 mL/L (Winther-Nielsen 2000).

Et tilsvarende resultat er opnået i test af udløbsspildevand fra Randers Central Renseanlæg, hvor der ikke sås hæmning af væksten ved de testede koncentrationer op til 320 mL spildevand/L. Der sås endvidere ingen signifikant dødelighed ved denne koncentration i en screeningstest med krebsdyret *Acartia tonsa* (Bjørnestad 2001).

Endvidere anbefales i Miljøprojekt nr. 260 (Pedersen et al. 1994) at anvende en bagatelgrænse på LC/EC50 > 500 mL/L for undersøgelse og regulering af spildevand på basis af toksicitet.

Der foreslås derfor følgende bagatelgrænse, idet det anbefales at screene spildevandets toksicitet med et testbatteri bestående af f.eks. alger, krebsdyr og fisk:

EC50 > 500 mL/L  
eller  
EC10 > 300 mL/L

Hvis spildevandets ikke kan overholde bagatelgrænsen, henvises til den procedure som er beskrevet i Miljøprojekt nr. 260 (Pedersen et al. 1994).

## 5.5 Anbefalinger

Der kan på baggrund af det ovenstående gives følgende anbefalinger:

- Regulering af enkeltstoffer i komplekse spildevandsblandinger skal koncentreres om de stoffer, som Danmark internationalt har forpligtiget sig til at reducere eller ophøre udledningen af i relation til EU-lovgivning (Vandrammedirektivet) og Esbjerg Deklarationen.

Desuden skal det vurderes, om der er andre stoffer med egenskaber, som kan give anledning til en væsentlig risiko for vandmiljøet, til stede i udledningen. For disse stoffer vurderes, om den pågældende udledning er væsentlig, altså om der er risiko for effekter, eller om der er en tilstrækkelig sikkerhedsmargin op til kritiske koncentrationsniveauer eller udledte mængder.

For stoffer i udledningen, der skal reguleres enkeltvis, foretages en risikovurdering som beskrevet i kapitel 2, 3 og 4.

- Hvis der er tale om, at flere enkeltstoffer skal reguleres, bør risikovurderingen baseres på en antagelse om additivitet af de enkelte stoffers toksicitetsbidrag (se kapitel 4).
- Anvendelse af test af det samlede spildevand er relevant for udledninger, hvor der kan forekomme farlige stoffer, som ikke reguleres som

enkeltstoffer, eller hvor der er tale om udledning af komplekst spildevand indeholdende mange, ikke-identificerede stoffer. En screening af spildevandets toksicitet kan indikere, om der er tale om en væsentlig risiko for toksisk effekt af den samlede stofudledning. Det kan antages, at der ikke er tale om en væsentlig risiko, hvis spildevandets toksicitet er forholdsvis lav. Dette svarer erfaringsmæssigt til LC/EC50-værdier på over 500 mL/L, eller at der ikke ses signifikant effekt (LC/EC10) ved over 300 mL/L. Det foreslås således at anvende en bagatelgrænse for regulering af udledninger på basis af spildevandets samlede toksicitet svarende til  $LC/EC50 > 500 \text{ mL/L}$  eller  $LC/EC10 > 300 \text{ mL/L}$ , idet det i praksis anbefales at screene spildevandets toksicitet over for et "basissæt" bestående af korttidstest med alger, krebsdyr og fisk.

For spildevand, hvis toksicitet overskrider bagatelgrænsen, følges anbefalingerne i Miljøstyrelsens Miljøprojekt nr. 260.

- Kemiske samleparametre kan kun anvendes som erstatning for regulering af enkeltstoffer, hvis der kan sandsynliggøres en direkte sammenhæng mellem parameteren og udledningen af det pågældende stof. Generelt er samleparametre som AOX, COD eller TOC ikke anvendelige til kontrol af udledning af enkeltstoffer, men kan anvendes som indikator for udviklingen i spildevandets sammensætning over tid.

# 6 Kontrol af udlederkrav for punktkilder

## 6.1 Indledning

Det blev i kapitel 2 og 3 diskuteret, hvordan kvalitetskrav fastsættes og med hvilken grad af sikkerhed, de skal overholdes for at opnå en tilstrækkelig beskyttelse af organismene i vandmiljøet. Det blev endvidere foreslået, at kvalitetskrav skal overholdes ved grænsen til en blandingszone, som defineres ud fra en fastsat fortyndingsfaktor.

For at give en tilstrækkelig sikkerhed for, at der ikke forekommer betydelige overskridelser af kvalitetskravet, blev det endvidere foreslået, at den gennemsnitlige stofudledning fra en punktkilde ikke må medføre overskridelse af kvalitetskravet i blandingszonens grænse.

Endvidere blev det foreslået at begrænse kortvarige, meget høje overskridelser af kvalitetskravet, som vil kunne medføre akut toksiske effekter.

For at kontrollere om en spildevandsudledning overholder et kontrolkrav, er det nødvendigt at frembringe et repræsentativt datagrundlag. Prøvetagningsmetode og -omfang samt kontrolperioder må fastsættes under hensyntagen til størrelse og variabilitet af den enkelte udledning. Kontrollen skal omfatte måling af udledte spildevandsmængder pr. tidsenhed og koncentrationen af stoffer i spildevandet umiddelbart før udledning til recipient.

Kontrollen kan gennemføres enten som en kontinuerlig registrering af kontrolvariablen (alkontrol) eller som en kontrol af døgnprøver eller stikprøver, der udtages i et givet antal fordelt over kontrolperioden.

Fastsættelse af krav til den udledte mængde er diskuteret i kapitel 4. Kontrolkravet til den enkelte udledning fastsættes under hensyntagen til bidraget fra andre punktkilder til vandområdet (den i forvejen forekommende stofkoncentrationer) samt stoffets naturlige baggrundskoncentration.

## 6.2 Kontrolkrav

Det blev i kapitel 5 anbefalet, at regulering af udledninger, som indeholder farlige stoffer, baseres på en kombination af kontrol af enkeltstoffers koncentration og det samlede spildevands toksicitet. Der er i det følgende foretaget en opsummering af de kontrolkrav, der er anbefalet for regulering af punktkilder.

For at beskytte mod overskridelse af et vandkvalitetskrav (VKK) for et enkeltstof uden for blandingszonen i recipienten fastsættes et kontrolkrav ( $K_{\text{stof}}$ ):

$$K_{\text{stof}} = \text{VKK} \cdot F \quad (1)$$

hvor F er fortyndingsfaktoren for det udledte spildevand i blandingszonen.

For at beskytte vandmiljøet uden for blandingszonen mod akutte toksiske effekter fra et udledt enkeltstof fastsættes endvidere et kontrolkrav  $K_{\text{stof,max}}$ :

$$K_{\text{stof,max}} = \text{VKK} \cdot (\text{a/c-forhold for stoffet}) \cdot F \quad (2)$$

idet a/c-forholdet er forholdet mellem stoffets akutte og kroniske toksicitet (se kapitel 2). I tilfælde, hvor der ikke er data til at bestemme a/c-forholdet, kan der som et forsigtigt skøn anvendes en faktor på 4.

For at beskytte mod toksiske effekter forårsaget af det samlede spildevand bør der fastsættes krav til maksimalt tilladelige toksiske effekter af spildevandet. Det bør således sikres, at PEC/PNEC ikke overskrider værdien 1 (jf. kapitel 5).

I praksis anvendes en bagatelgrænse for spildevandets målte toksicitet, svarende til hvad der erfaringsmæssigt ses for spildevand med en lav toksicitet:

$$\begin{aligned} \text{LC/EC10} &> 300 \text{ mL/L} \\ \text{eller} \\ \text{LC/EC50} &> 500 \text{ mL/L} \end{aligned}$$

Det anbefales således, at der ikke anvendes økotoksikologiske test til kontrol af spildevand, hvis toksiciteten af spildevandet overholder en af ovenstående bagatelgrænser. Overskrider toksiciteten bagatelgrænsen kontrolleres spildevandets toksicitet som beskrevet i det følgende.

Beskyttelse mod kroniske effekter af det samlede spildevand uden for blandingszonen gennemføres ved fastsættelse af kontrolkravet  $K_{\text{tox,kron}}$ , som baseres på spildevandets toksicitet:

$$K_{\text{tox,kron}} = \frac{F}{\text{UF}_{\text{PNEC,kron}}} \quad (3)$$

Hvor:

$K_{\text{tox,kron}}$	er kontrolkravet for kronisk toksicitet. Bemærk at kontrolkravet afhænger af $\text{UF}_{\text{PNEC,kron}}$ (se nedenfor).
F	er fortyndingsfaktoren for den pågældende udledning. Hvis der er fastlagt et nærområde, skal F svare til spildevandets fortynding ved nærområdets grænse.
$\text{UF}_{\text{PNEC,kron}}$	er usikkerhedsfaktoren ved ekstrapolering fra den laveste, målte effektkoncentration i mL/L til den estimerede, kroniske nul-effekt koncentration. Faktorens størrelse afhænger af omfanget af det foreliggende datamateriale for spildevandets toksicitet, som danner grundlag for tilladelsen. $\text{UF}_{\text{PNEC,kron}}$ er f.eks. 20, hvis der er udført test svarende til basissættet (korttidstest med alger, krebsdyr og fisk), men kan reduceres til 10, hvis der er data fra test af i alt 5 organismegrupper (Pedersen et al. 1994).

$K_{\text{tox,kron}}$  skal i princippet kunne overholdes ved nærfeltets grænse. Hvis der ikke er udlagt et nærområde, gælder kravet ved blandingszonens grænse.

Et tilsvarende kontrolkrav  $K_{\text{tox, akut}}$  fastsættes med henblik på at beskytte mod akutte effekter forårsaget af det samlede spildevand:

$$K_{\text{tox, akut}} = \frac{F}{UF_{\text{PNEC, akut}}} \quad (4)$$

Hvor:

$UF_{\text{PNEC, akut}}$  er usikkerhedsfaktoren ved ekstrapolering fra den laveste, målte effektkoncentration i mL/L til den estimerede, akutte nul-effekt koncentration. Faktorens størrelse afhænger af omfanget af det foreliggende datamateriale for spildevandets toksicitet, som danner grundlag for tilladelsen.  $UF_{\text{PNEC, akut}}$  er f.eks. 10, hvis der er udført test svarende til basissættet (korttidstest med alger, krebsdyr og fisk), men kan reduceres til 5, hvis der er data fra test af i alt 5 organismegrupper (Pedersen et al. 1994).

$K_{\text{tox, akut}}$  skal i princippet overholdes ved blandingszonens grænse.

Der henvises til Pedersen et al. (1994) for en mere uddybende diskussion af principperne for vurdering af det samlede spildevands toksicitet.

### 6.3 Prøvetagning og prøveantal

#### 6.3.1 Prøvetagning

I forbindelse med gennemførelse af det Nationale Overvågningsprogram for Vandmiljø 1998-2003 (NOVA 2003) blev der udarbejdet en teknisk anvisning for overvågning af udledninger fra punktkilder. Anvisningen indeholder beskrivelse af, hvorledes prøvetagning på renseanlæg, på virksomheder med særskilt udledning og fra regnvandsbetingede udløb bør foregå af hensyn til repræsentativiteten af prøverne (Miljøstyrelsen 1998). Anvisningens generelle anbefalinger for prøvetagningsprincip afhængig af spildevandets kilde er opsummeret i tabel 6.1.

Tabel 6.1  
Prøvetagningsprincip for forskellige kilder til spildevand

Udledningstype	Anlægsstørrelse	Prøvetagningsmetode
Renseanlæg	$30 \text{ PE} < X < 200 \text{ PE}$	Flowproportional døgnprøve. Tidsproportionale prøver eller stikprøver kan accepteres.
	$200 \text{ PE} \leq X < 1.000 \text{ PE}$	Flowproportional døgnprøve. Tidsproportionale prøver eller stikprøver, hvis der ikke er faciliteter til flowproportional prøvetagning.
	$X \geq 1.000 \text{ PE}$	Flowproportional døgnprøve
Produktionsspildevand		Flowproportional døgnprøve. Tidsproportional prøvetagning, hvor flowproportional prøvetagning ikke kan finde sted, men kun hvis flowet er konstant. Stikprøvetagning bør kun anvendes undtagelsesvis.
Belastet overfladevand		Flowproportional døgnprøve
Perkolat		Stikprøve/flowprop. døgnprøve
Afværgvand		Stikprøve/flowprop. døgnprøve

Produktionsspildevand fra virksomheder kan variere betydeligt både i koncentration og flow. Planlægningen af et prøvetagningsprogram og valg af prøvetagningsprincip bør derfor altid være baseret på en forudgående gennemgang og vurdering af virksomhedens produktionsforhold og udledningsmønster. Det bør bl.a. beskrives, om virksomheden har en kontinuerlig og ensartet produktion, en systematisk variation i produktionen eller eventuelt en kundetilpasset produktion. Prøveudtagningen tilrettelægges ud fra det identificerede variationsmønster (Miljøstyrelsen 1998).

Der foreligger en række standardiserede metoder for prøveudtagning, transport og opbevaring af prøver bl.a. DS 203 (Dansk Standard 1982). Disse metoder eller andre anerkendte metoder bør følges ved håndtering af afløbsprøver. Endvidere henvises til arbejdet udført i TemaNord-projektet: "Prøveudtagning og flowmåling af spildevand (Nordisk Ministerråd 1995).

### 6.3.2 Prøveantal

Bekendtgørelsen om spildevandstilladelser mv. efter Miljøbeskyttelseslovens kapitel 3 og 4 stiller følgende krav til prøveantal ved kontrol af udledningen af COD, BI<sub>5</sub>, N og P fra offentlige spildevandsanlæg:

1. mindst 12 vandføringsvægtede døgnprøver pr. årlig kontrolperiode
2. mindst 24 vandføringsvægtede døgnprøver pr. årlig kontrolperiode for anlæg med en godkendt kapacitet  $\geq 50.000 \text{ PE}$ .

Der er ikke fastsat krav om prøveantal i forbindelse med regulering af udledning af visse farlige stoffer til vandige recipienter hverken i Bekendtgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996 (Miljø- og Energiministeriet 1996) eller i Vejledning til bekendtgørelsen om spildevandstilladelser mv. efter Miljøbeskyttelseslovens kapitel 3 og 4 (Miljøstyrelsen 1999). Vejledningen angiver imidlertid at kontrolvilkår baseret på et statistisk grundlag, som f.eks. DS 2399 "Afløbskontrol, Statistisk beregning af afløbsdata" (Dansk Standard 1999), kan anvendes ved vilkårsfastsættelse i overensstemmelse med bekendtgørelsens §7.

Der gives ikke detaljerede anvisninger på prøvetagningsomfang eller kontrolomfang i DS 2399. Det nævnes, at omfanget af afløbskontrollen skal fastlægges ud fra en afvejning af, hvor streng en kontrol der er nødvendig i forhold til recipientens sårbarhed og udledningens karakter. Et prøveantal på 6 er dog den nedre grænse for, hvad der anses for statistisk forsvarligt (Dansk Standard 1999). Valget af prøveantal afhænger således af den grad af beskyttelse af vandområdet, der ønskes opnået. Ved stigende prøveantal reduceres risikoen for ikke at opdage en overskridelse af kravværdien.

Økonomiske og praktiske hensyn kan betyde, at det ikke vil være muligt at opretholde et prøveantal på minimum 6 pr. kontrolperiode. Der er kontrolprogrammer, der omfatter 4 eller bare en enkelt prøve pr. år, og hvor der i højere grad er tale om en karakterisering end en egentlig kontrol. I disse tilfælde er det altafgørende, at kontrolprøven udtages under værst tænkelige vilkår ("worst case"), dvs. under forhold, hvor kontrolvariablen kan forventes at være på sit maksimum.

#### 6.4 Kontrol af udlederkrav

Kontrol af om en udledning opfylder de fastsatte kontrolkrav, kan gennemføres ved en statistisk kontrol, når prøveantallet i kontrolperioden er  $\geq 6$ , og som ikke-statistisk kontrol for prøveantal  $< 6$ , eller når udledningens art ikke tillader statistisk kontrol. Statistisk afløbskontrol kan udføres ved anvendelse af DS 2399 (Dansk Standard 1999). Denne standard, der blev udarbejdet som afløsning for DIF-anvisningen NP-150-R (DIF 1981), gør først og fremmest op med DIF-anvisningens antagelse af, at afløbsdata følger en statistisk normalfordeling. I praksis har det vist sig, at afløbsdata bedre kan beskrives med en logaritmisk normalfordeling, dvs. en normalfordeling efter logaritmering af dataene. En anden væsentlig ændring er, at resultater, der åbenlyst falder uden for hovedmængden af datamaterialet (outlier), ikke længere skal udelades af beregningerne.

Både i DIF-anvisningen og DS 2399 skelnes der mellem to former for kontrol: tilstandskontrol og transportkontrol. Tilstandskontrollen anvendes, når det er de øjeblikkelige værdier af kontrolvariablen, der stilles krav til, f.eks. temperaturen eller koncentrationen af suspenderet stof. Med denne kontrol afgøres det, om kontrolvariablen overskrider en given kravværdi i mere end en vis del af tiden, f.eks. 5% eller 20%. Transportkontrollen anvendes, når det er den totale, udledte mængde, f.eks. mængden af et specifikt kemisk stof der medfører akut eller kronisk toksicitet, som har betydning. Med denne kontrol afgøres det jf. DS 2399, om den stofmængde pr. døgn, der i middel over kontrolperioden passerer kontrolstedet, overskrider en given kravværdi. Transportkontrol kan imidlertid også anvendes til kontrol af, om den udledte stofmængde pr. døgn overskrider en kravværdi i mere end en vis del af tiden.

Kontrolperioden strækker sig normalt over et år, men andre perioder kan også anvendes, hvor det skønnes hensigtsmæssigt. Ved kontrol af udledninger med årtidsvariation eller diskontinuerte udledninger kan det f.eks. være relevant at opdele året i mindre kontrolperioder.

Kontrollen af om de fastsatte krav til enkeltstoffer og spildevand er opfyldt gennemføres ved at sammenligne en kontrolstørrelse  $C_{\text{kontrol}}$  med kravværdien  $K$ .

Hvis:

$$C_{\text{kontrol}} \leq K$$

er udlederkravet overholdt.

Definitionen af og procedurer for beregningen af kontrolstørrelsen  $C_{\text{kontrol}}$  vil blive præciseret i de efterfølgende afsnit.

#### 6.4.1 Kontrol af om kravene $K_{\text{stof}}$ og $K_{\text{stof,max}}$ overholdelse (enkelstoffer)

I forbindelse med overholdelse af kvalitetskrav for vandmiljøet er det hensigten, at kontrollen skal sikre, at der ikke udledes mængder af et stof (kontrolvariablen), der medfører overskridelse af kvalitetskravet ved blandingszonens grænse. Det er dermed ikke de øjeblikkelige værdier af kontrolvariablen, der har betydning, men den totale mængde, der transporteres til den vandige recipient. Den relevante kontroltype er derfor transportkontrol.

Kravværdien til transportkontrol kan formuleres enten i form af et krav til den mængde eller den vandføringsvægtede koncentration, der i middel over kontrolperioden eller i en vis del af kontrolperioden kan accepteres pr. døgn. Ved slutningen af hver kontrolperiode undersøges det, om kravværdien er overholdt. Principielt indgår alle tilsynsdata i kontrolberegningen. Det er dog mulig at udelade åbenlyst eller erkendt fejlagtige resultater efter aftale med tilsynsmyndighederne.

Kontrolkravet  $K_{\text{stof}}$  skal sikre, at kvalitetskravet for enkeltstoffer overholdes uden for blandingszonen. Kontrol af, om  $K_{\text{stof}}$  er overholdt, udføres ved at undersøge, om den gennemsnitlige, vandføringsvægtede koncentration, der udledes i kontrolperioden, overskrider  $K_{\text{stof}}$ . For ikke-kontinuerlige udledninger og når prøveantallet i kontrolperioden  $< 6$  beregnes middelværdien af den vandføringsvægtede koncentration direkte og sammenholdes med  $K_{\text{stof}}$ . I disse tilfælde er kontrolstørrelsen  $C_{\text{kontrol}}$ , derfor lig med middelværdien af de vandføringsvægtede koncentrationer.

Kontrollen for prøveantal  $\geq 6$  udføres som en statistisk afløbskontrol efter DS 2399 (transportkontrol), idet det forudsættes, at afløbskoncentrationerne kan beskrives med en logaritmisk normalfordeling (afsnit 6.5 indeholder anvisninger for beregning af  $C_{\text{kontrol}}$ ).

Gennemføres den statistiske kontrol efter principperne i DS 2399 sikres det, at acceptandsynligheden af den udledte vandkvalitet er 95% uanset prøveantallet ( $\geq 6$ ), hvis kvaliteten netop svarer til det krævede. Med andre ord der er kun 5% risiko for at konkludere, at udledningen fejlagtigt overskrider kravværdien.

Kontrolkravet  $K_{\text{stof,max}}$  skal sikre, at der ikke forekommer koncentrationer af enkeltstoffer uden for blandingszonen, der giver anledning til akutte effekter. For ikke-kontinuerlige udledninger og når prøveantallet i kontrolperioden  $< 6$  udføres kontrollen med kravværdi  $K_{\text{stof,max}}$  ved at sammenligne hver enkelt vandføringsvægtede koncentration med  $K_{\text{stof,max}}$ . Kontrolstørrelsen  $C_{\text{kontrol}}$  er dermed lig med den enkelte vandføringsvægtede koncentration.



Kontrollen for prøveantal  $\geq 6$  udføres som en statistisk transportkontrol, hvor det undersøges om den vandføringsvægtede koncentration overskrider  $K_{\text{stof,max}}$  i mere end 10% af kontrolperioden. Hvis  $K_{\text{stof,max}}$  overskrides i mere end 10% af tiden, er kontrolkravet ikke opfyldt. Denne procentvise del af tiden kaldes også den kritiske fraktion.

Proceduren for statistisk kontrolberegning er nærmere beskrevet i kapitel 6.5 og bilag F.

#### 6.4.2 Kontrol af om kravene $K_{\text{tox,kron}}$ og $K_{\text{tox,akut}}$ er overholdt

Kontrol af om kravene til spildevandets kroniske ( $K_{\text{tox,kron}}$ ) og akutte toksicitet ( $K_{\text{tox,akut}}$ ) er overholdt udføres efter de samme principper som kontrol af kravene til enkeltstoffer. Det vil sige ved ikke-kontinuerlige udledninger, og hvor der udføres mindre end 6 test inden for en kontrolperiode, kontrolleres det om middelværdien af de vandføringsvægtede toksicitetsenheder for spildevandets medfører overskridelse af kontrolkravet  $K_{\text{tox,kron}}$ . Endvidere kontrolleres det, om de enkelte vandføringsvægtede toksicitetsenheder medfører overskridelse af  $K_{\text{tox,akut}}$ .

Spildevandets toksicitet udtrykkes i toksicitetsenheder (Toxic Unit, TU):

$$TU = \frac{1000}{TOX}$$

Hvor:

TOX	er den målte toksicitet af spildevandet, f.eks. EC50 i mL/L
1000	er en omregningsfaktor fra en effektkoncentration i mL/L til fortynding.

Ved kontrol af kontinuerlige udledninger, hvor der indgår mindst 6 test af spildevandsprøver inden for en kontrolperiode, anbefales det at bruge principperne i DS 2399 (transportkontrol) for kontrol med  $K_{\text{tox,kron}}$ . Det undersøges således, om middelværdien af den vandføringsvægtede toksicitetsenhed overskrider kravværdien  $K_{\text{tox,kron}}$ .

Kontrollen med kravværdien  $K_{\text{tox,akut}}$  udføres som en statistisk transportkontrol, hvor det undersøges, om den vandføringsvægtede toksicitetsenhed overskrider  $K_{\text{tox,akut}}$  i mere end 10% af tiden.

#### 6.4.3 Særlige forhold ved ikke-statistisk kontrol

Der udføres som nævnt ikke-statistisk kontrol, hvis udledningen er af en art, der enten ikke er egnet til statistisk baseret kontrol (f.eks. batchproduktioner) eller prøveantallet inden for en kontrolperiode er mindre end 6. Der tages i disse tilfælde udgangspunkt i en realistisk, kritisk situation i forhold til kontrolvariablen både ved planlægning af prøveudtagningen og fastsættelse af kravværdi.

Kravværdien fastsættes ud fra en "worst case" betragtning således, at der ved beregning af kravværdien anvendes en fortyndingsfaktor i recipienten, der er baseret på minimumsvandføringen ved udledning til vandløb og på en strømhastighed = 0 ved udledning til hav eller sø. Tilsvarende skal

prøveudtagningen ske, når der forventes høje koncentrationer eller en samlet høj stofudledning.

#### 6.5 Beregning af kontrolværdier og kontrolstørrelser ved statistisk kontrol

Statistisk afløbskontrol kan udføres for kontinuerlige udledninger, eller når prøvetagningsprocedure og kontrolperiode tilrettelægges, så forholdene kan tilnærmes en kontinuerlig udledning. Procedurene i DS 2399, som omtales i det følgende, er endvidere baseret på afløbsdata, der er indsamlet som enkeltstående døgnprøver.

Transportkontrol gennemføres på følgende måde, idet det antages, at afløbskoncentrationerne eller målene for toksicitet kan beskrives med en logaritmisk normalfordeling:

##### ***Transportkontrol***

1. Den enkelte kontrolværdi udregnes således:

- Kontrolværdien for den udledte mængde beregnes som produktet af den målte koncentration eller den målte toksicitet (udtrykt i TU) og den målte vandføring.
- Kontrolværdien for den vandføringsvægtede koncentration eller toksicitetsenhed ( $Y_i$  i f.eks. mg/L eller TU) findes som produktet af den målte koncentration eller toksicitetsenhed ( $C_{\text{målt}}$  i f.eks. mg/L eller TU) og den målte vandføring ( $V$  i f.eks. L/dg) divideret med den gennemsnitlige vandføring af alle de vandføringsmålinger, der indgår i kontrollen.

$$Y_i = \frac{C_{\text{målt}} \cdot V}{\sum V/n}, \text{ hvor } n \text{ er antallet af målinger} \quad (5)$$

- For enkeltstoffer gælder det, at koncentrationer, der er fundet at være under detektionsgrænsen for den anvendte analysemetode, fastsættes som halvdelen af analysedetektionsgrænsen, hvorefter kontrolværdier beregnes som anført ovenfor.
2. Den naturlige logaritme beregnes til den enkelte kontrolværdi ( $X_i$ ), hvorefter gennemsnittet  $\alpha$  og standardafvigelsen  $\beta$  af de logaritmerede kontrolværdier beregnes.
3. Justeringsfaktoren  $k_n$  beregnes.  $k_n$  tager højde for opnåelse af 95% sandsynlighed for accept af en vandkvalitet, som netop overholder kravet.
4. Den naturlige logaritme til kontrolstørrelsen  $C_{\text{kontrol}}$  beregnes ved hjælp af:

$$\ln C_{\text{kontrol}} = \alpha + k_n \cdot \beta \quad (6)$$

$C_{\text{kontrol}}$  sammenlignes med kravværdien  $K$ .

5. Hvis  $C_{\text{kontrol}}$  er mindre end eller lig med kravet  $K$ , er udlederkravet overholdt.

De matematiske udtryk til beregning af  $\alpha$ ,  $\beta$  og  $k_n$  findes i bilag F. DS 2399 indeholder endvidere et kontrolberegningsprogram til gennemførelse af transportkontrol for middeludledning.

## 6.6 Eksempel på statistisk baseret afløbskontrol

### **Baggrund**

Sun Chemical A/S's udledning af kobber til Køge Bugt i 1996 og 1999 blev i kapitel 2 brugt til illustration af, hvordan en statistisk baseret vurdering af udløbsdata kan anvendes til fastsættelse af udlederkrav. De samme afløbsdata fra 1999 er benyttet som eksempel på gennemførelse af en statistisk baseret afløbskontrol.

Der er foreslået et nærfelt i Køge Bugt på 100 m x 600 m omkring udledning for Sun Chemical A/S. Fortyndingsgraden ved randen af denne nærfeltszone er blevet estimeret til 525-1.110 gange i 99% af tiden. Målepunktet for kobber ligger imidlertid ikke direkte ved udløbspunktet fra Sun Chemical A/S, men før tilledning af vand fra en afværgepumpning. Ved tilledningen af vandet fra afværgepumpning fortyndes vandstrømmen fra prøveudtagningsstedet til kontrolmålingen ca. en faktor 1,5. Dette medfører, at der er en samlet fortynding på mindst 780 gange fra prøvetagningsstedet til nærfeltet i vandområdet.

Det generelle krav for kobberudledning til en vandig recipient er, at den udledte mængde ikke må forøge kobberkoncentrationen i recipienten med mere end 1,0  $\mu\text{g/L}$  under forudsætning af, at der anvendes bedste, tilgængelige teknologi. På baggrund af dette krav og en forventning om, at  $C_{\text{region}} = 0,553$   $\mu\text{g/L}$  jf. afsnit 4.5.2, kan den koncentration, der må være i spildevandsudløbet fra Sun Chemical A/S, beregnes til 522  $\mu\text{g/L}$ . For at kunne opfylde dette krav skal koncentration af kobber i målepunktet på Sun Chemical A/S være 780  $\mu\text{g/L}$  ( $\approx 1,5 \cdot 522$   $\mu\text{g/L}$ ).

Der kan på dette grundlag opstilles følgende kontrolkravene til kobberudledningen fra Sun Chemical A/S til Køge Bugt:

$$K_{\text{stof}} = 780 \mu\text{g Cu/L (ved nærzonegrænse)}$$
$$K_{\text{stof,max}} = 299 \mu\text{g Cu/L (ved blandingszonegrænse)}$$

idet  $K_{\text{stof,max}}$  er sat til 4 gange  $K_{\text{stof}}$  ved blandingszonegrænsen (jf. kapitel 2).

De endelige kravværdier bør desuden afhænge af, hvad det er muligt at opnå ved anvendelse af bedste, tilgængelige teknologi.

Vi vil nu undersøge, om kobberudledningen fra Sun Chemical A/S i 1999 overholdt disse kontrolkrav.

### **Kontrolberegninger**

I 1999 blev der udtaget 49 vandføringsvægtede døgnprøver fra virksomheden, som blev analyseret for kobber (bilag F, tabel F.1). De målte kobberkoncentrationer og døgnvandmængder anvendes til en statistisk afløbskontrol ved anvendelse af principperne i DS 2399. Der foretages således kontrol for kontrolperioden fra 1/1 til 31/12-1999 af, om:

- den kobbermængde, der udledes i middel over kontrolperioden, er mindre end eller lig med  $K_{\text{stof}}$  (transportkontrol med middelværdi)

- den udledte kobbermængde er mindre end eller lig med  $K_{\text{stof, max}}$  i mere end 10% af kontrolperioden (transportkontrol med en kritisk fraktion på 10%)

Kontrollen ønskes baseret på en vandføringsvægtet koncentration af det totale kobberindhold. De enkelte kontrolværdier ( $Y_i$ ) beregnes derfor ved brug af formel (5) og dataene i kolonne I og II i bilag F(B). Derefter beregnes den naturlige logaritme til den enkelt kontrolværdi ( $X_i$  i bilag F, tabel F.1) samt gennemsnittet  $\alpha$  og standardafvigelsen  $\beta$  af de logaritmerede kontrolværdier. I det aktuelle eksempel er:

$$\alpha = -1,83$$

$$\beta = 0,45$$

Justeringsfaktorerne ( $k_n$ ), der skal benyttes til beregning af kontrolstørrelserne  $C_{\text{stof}}$  og  $C_{\text{stof, max}}$  for kontrol af henholdsvis  $K_{\text{stof}}$  og  $K_{\text{stof, max}}$ , beregnes ved hjælp af formlerne i bilag F. Kontrolstørrelserne beregnes ved hjælp af formel (6). Værdierne for hjælpestørrelserne, justeringsfaktorerne samt kontrolstørrelserne er opført i tabel 6.2.

Tabel 6.2

Beregnete hjælpestørrelser ( $\sigma$ , A, B, D, E,  $t_0$ ), justeringsfaktorer ( $k_n$ ) og kontrolstørrelser ( $C_{\text{kontrol}}$ ) for kontrol af  $K_{\text{stof}}$  og  $K_{\text{stof, max}}$ .

Parameter	Kontroltype	
	$K_{\text{stof}}$	$K_{\text{stof, max}}$
$\sigma$	-1,5724	-8,9600
A	-0,9614	-0,9614
B	3,1283	17,827
D	0,2334	-77,57
E	10,684	19,456
$t_0$	-0,07297	6,977
Justeringsfaktoren $k_n$	-0,0104	0,9967
$\ln C_{\text{kontrol}} (= \alpha + k_n \cdot \beta)$	-1,8364	-1,3840
Kontrolstørrelsen $C_{\text{kontrol}}$ ( $\mu\text{g Cu/L}$ )	159	251

### **Resultatet af kontrollen**

Den gennemførte, statistiske afløbskontrol viser, at:

- $C_{\text{stof}}$  ikke overskrider 780  $\mu\text{g Cu/L}$ , der er den maksimale, acceptable kravværdi for  $K_{\text{stof}}$
- $C_{\text{stof, max}}$  ikke overskrider 299  $\mu\text{g Cu/L}$ , der er den maksimale, acceptable kravværdi for  $K_{\text{stof, max}}$

### 6.7 anbefalinger

- Kontrol med udledning af farlige stoffer fra punktkilder skal give tilstrækkelig sikkerhed for, at der ikke forekommer betydelige overskridelser af kvalitetskravet for vandmiljøet. Med dette formål fastsættes kontrolkrav for stofferne i den enkelte spildevandsudledning på basis af kvalitetskravet og kendskabet til spildevandets fortynding i recipienten. Kontrolkravet for udledning af enkeltstoffer  $K_{\text{stof}}$  fastsættes som produktet af kvalitetskravet og fortyndingsfaktoren i recipienten:  $K_{\text{stof}} = \text{VKK} \cdot F$ .

- Kontrolkravet for den maksimale stoffkoncentration i spildevandet  $K_{\text{stof, max}}$  baseres på den udledte døgnmiddelmængde af stoffet for at beskytte vandmiljøet mod akutte effekter. Kontrolkravet  $K_{\text{stof, max}} = VKK \cdot a/c \cdot F$ , hvor  $a/c$  er forholdet mellem stoffets akutte og kroniske toksicitet (jf. diskussionen i kapitel 2).
- Kontrol med det samlede spildevands toksicitet over for vandlevende organismer gennemføres ved fastsættelse af kontrolkravet  $K_{\text{tox, kron}}$  og  $K_{\text{tox, akut}}$  som henholdsvis  $F/UF_{\text{PNEC, kron}}$  og  $F/UF_{\text{PNEC, akut}}$ .  $F$  er fortyndingsfaktoren i recipienten og  $UF_{\text{PNEC}}$  usikkerhedsfaktoren ved ekstrapolering fra den laveste, målte effektkoncentration til den estimerede nul-effekt koncentration.
- Kontrollen af om kravværdierne er overholdt baseres på de beregnede, vandføringsvægtede koncentrationer eller toksicitetsenheder  $Y_i$  for de enkelte prøver.
- Statistisk afløbskontrol anbefales for kontinuerlige udledninger, eller når prøvetagningsprocedure og kontrolperiode tilrettelægges, så forholdene kan tilnærmes en kontinuerlig udledning. Derudover kræver statistisk kontrol et prøveantal på mindst 6. Der beregnes en kontrolstørrelse  $C_{\text{kontrol}}$ , som sammenholdes med kontrolkravet  $K_{\text{stof}}$  eller  $K_{\text{tox, kron}}$ . Når  $C_{\text{kontrol}}$  for et enkeltstof eller spildevandets kroniske toksicitet er mindre end eller lig med henholdsvis  $K_{\text{stof}}$  og  $K_{\text{tox, kron}}$ , er udlederkravet overholdt. Kontrollen udføres som en transportkontrol af middelværdien i henhold til DS 2399.
- Statistisk afløbskontrol af  $K_{\text{stof, max}}$  og  $K_{\text{tox, akut}}$  baseres på principperne i DS 2399 for transportkontrol, men med anvendelse af en kritisk fraktion på 10% (se bilag F).
- Egner en udledning sig ikke til statistisk kontrol, eller er prøveantallet mindre end 6, kontrolleres kravværdierne  $K_{\text{stof}}$  og  $K_{\text{tox, kron}}$  ved at sammenholde dem med middelværdier af de beregnede kontrolværdier ( $Y_i$ ), idet det kræves, at middelværdierne af de beregnede  $Y_i$ -værdier er mindre end eller lig med  $K_{\text{stof}}$  eller  $K_{\text{tox, kron}}$ .
- Ved ikke-statistisk kontrol anvendes  $K_{\text{stof, max}}$  samt  $K_{\text{tox, akut}}$  som et absolut krav, som alle beregnede  $Y_i$ -værdier skal overholde.
- Prøvetagningen tilrettelægges således, at kontrollen giver et realistisk billede af en udledning og omfatter "worst case" situationer. Dette gælder både for kontinuerlige og ikke-kontinuerlige udledninger.

# 7 Udledning af farlige stoffer via renseanlæg

## 7.1 Miljøfarlige stoffer i kommunale renseanlæg

Hovedparten af danske industrivirksomheders afledning af spildevand foregår via et renseanlæg. Spildevandet ledes oftest til de kommunale renseanlæg, men der er også en række industrier, der har eget renseanlæg, hvor vandet bliver behandlet, før det udledes direkte til den akvatiske recipient. Både udledning via kommunalt og eget renseanlæg er underlagt myndighedsgodkendelse. Sker spildevandsudledningen via eget renseanlæg, og indeholder vandet andet end sanitært spildevand, gælder de krav til udledningen, som er beskrevet i de forgående kapitler.

Ved ønsket om udledning til et kommunalt renseanlæg skal virksomheder søge om tilslutningstilladelse hos den kommunale myndighed. Forudsætningen, for at kommunalbestyrelsen kan meddele tilladelse til tilslutning efter lovens §28, stk. 3, er, at der foreligger en ansøgning, der indeholder tilstrækkelige oplysninger om spildevandsmængder og indholdet af forurenende stoffer. Farlige enkeltstoffer reguleres efter Bekendtgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996 (Miljø- og Energiministeriet 1996)

For at minimere udledning af farlige stoffer bør virksomheden forud for opnåelse af en tilslutningstilladelse til et kommunalt renseanlæg foretage en spildevandsteknisk gennemgang samt en specifik vurdering af virksomhedens kemikalier og produkter, herunder deres potentielle effekter i vandmiljøet. De forhold, der bør indgå i en sådan vurdering, er behandlet i Miljøstyrelsens Vejledning nr. 6 (Miljøstyrelsen 1994). En opdatering af vejledningen foreligger som udkast (Miljøstyrelsen 2002). Foruden industrivirksomheder vil f.eks. private husholdninger, hospitaler og diffuse kilder, som f.eks. overfladeafstrømning fra befæstede arealer, være potentielle kilder for udledning af farlige stoffer via renseanlæg.

I henhold til både den nugældende vejledning (Miljøstyrelsen 1994) og udkastet til den kommende (Miljøstyrelsen 2002) inddeles farlige stoffer, der tilledes kommunale renseanlæg i tre kategorier: A, B og C efter deres miljømæssige egenskaber. A-stoffer må generelt ikke tilledes til renseanlæg, mens regulering af tilledningen af B-stoffer baseres på fastlagte grænseværdier. For B-stoffer, hvor der ikke er fastlagt grænseværdier, skal det dokumenteres, at dette ikke medfører overskridelse af kvalitetskrav for de pågældende stoffer i vandområdet, som modtager det rensede spildevand. C-stoffer reguleres ikke specifikt, da de ikke forventes at medføre effekter på mennesker eller i miljøet.

Der vil i en række tilfælde være behov for at estimere skæbnen og dermed udløbskoncentrationen af et stof fra biologiske renseanlæg:

- ved udledning af A-stoffer, hvor tilledning ikke kan undgås, f.eks. PAH-bidrag fra diffuse kilder

- ved tilladning af B-stoffer, for hvilke der ikke er fastsat grænseværdier for tilladning til spildevandsanlæg
- ved beregning af om den samlede tilladning til et spildevandsanlæg af specifikke enkeltstoffer kan medføre overskridelse af kvalitetskrav i vandområdet
- ved beregning af stoffers skæbne i lokale renselanlæg hos industrier

Vurdering af stoffers skæbne i renselanlæg kan baseres på massebalancer for de forskellige processer i et specifikt anlæg og beregning af stofkoncentrationen i de enkelte delsystemer. Dette er bl.a. beskrevet i ovenfor nævnte udkast til vejledning. En anden mulighed er at anvende et af de eksisterende modelværktøjer, der er udviklet med henblik på at forudsige et kemikalies skæbne i renselanlæg. I dette kapitel vil en af de hyppigt benyttede modeller til forudsigelse af miljøfarlige stoffers skæbne i renselanlæg blive præsenteret.

## 7.2 Modelberegninger

Der findes en række statiske computermødelles til beskrivelse af miljøfarlige stoffers skæbne i renselanlæg, f.eks. Simple Treat 3.0, RIVM, Netherlands (Struijs 1996), TOXCHEM+, Enviromega Inc. Canada, TORONTO model, Canadian Environmental Modelling Center, WWTREAT (Harrington *et al.* 1993), og FATE (Cowan *et al.* 1993). Derudover kan nogle af de eksisterende dynamiske modeller, der oprindeligt er udviklet med henblik på simulering af næringssaltsfjernelse, sættes op til simulering af specifikke miljøfarlige stoffers skæbne, f.eks. ASIM, EAWAG Switzerland (Gujer & Larsen 1995) og EFOR, DHI - Institut for Vand og Miljø (Thornberg 1994).

SimpleTreat 3.0 er udviklet med henblik på at udføre en generisk vurdering af såvel nye som eksisterende kemikaliers skæbne i kommunale renselanlæg. Modellen indgår som et redskab i EU's risikovurderingskoncept (EU-kommissionen 1996) og kan bruges til at beregne den forventede koncentration af et organisk stof i luften over renselanlægget samt i slammet og afløbsvandet. Modellen beskriver et simplificeret renselanlæg og inkluderer kun de trin i et anlæg, der har eller forventes at have størst betydning for et organisk stofs skæbne.

Det skal understreges, at SimpleTreat 3.0 primært er udviklet til brug for generiske eksponeringsvurderinger og ikke som redskab til vurdering af kemikaliers skæbne i et specifikt renselanlæg. Det er dog muligt til en vis grad at tilnærme modellen til beregninger for et specifikt renselanlæg.

Modellens potentiale til forudsigelse af stofkoncentrationer i afløbsvand fra udvalgte danske renselanlæg er blevet vurderet ved gennemførelse af beregninger for stoffer, hvor der forelå målinger af sammenhørende koncentrationer i ind- og udløbsvand. Udvalgte resultater af disse beregninger er gengivet i tabel 7.1 (Winther-Nielsen *et al.* 2001).

Tabel 7.1

Stofkoncentrationer beregnet med SimpleTreat 3.0 og målt ved analyse af spildevand fra Spildevandscenter Avedøre og Skævinge Renseanlæg (Winther-Nielsen et al. 2001)

Stof	Spildevandscenter Avedøre I/S			Skævinge Renseanlæg		
	Målt værdier		Beregnete værdier	Målt værdier		Beregnete værdier
	Indløb (µg/L)	Udløb (µg/L)	Udløb (µg/L)	Indløb (µg/L)	Udløb (µg/L)	Udløb (µg/L)
Naphthalen	1,16	0,04	0,47	0,30	0,03	0,13
Phenanthren	0,52	0,06	0,05	0,49	0,02	0,06
Benz(a)pyren	-	0,02		<0,34	-	0,09
DEHP	42	19	3,7	247	5,2	61
Toluen	3,7	-	0,13	<11,5	-	<0,66
Ethylbenzen	2,0	-	0,07	-	-	
Xylener	3,6	-	0,2	<0,5	-	0,013

- ikke detekteret

Den bedste overensstemmelse mellem målte og beregnede stofkoncentrationer er fundet for phenanthren. For de øvrige, sammenhørende værdier af målte og beregnede stofkoncentrationer i udløbet overestimerer beregningen tilsyneladende udløbskoncentrationerne med undtagelse af den beregnede værdi for DEHP i udløbet fra Spildevandscenter Avedøre. Det skal bemærkes, at benz(a)pyren ikke blev detekteret i indløbet til reneanlægget, men både målt i udløbsvand og slam. Den praktiske gennemførelse af en beregning er illustreret med et eksempel i afsnit 7.3.

Generelt viste den ovennævnte sammenligning mellem beregnede og målte stofkoncentrationer for reneanlæggene, at SimpleTreat 3.0 overestimerer stofkoncentrationerne. Det betyder antageligt, at der sker en tilsvarende underestimering af koncentrationen i anlæggets andre spildstrømme eller af nedbrydningen. For hovedparten af stofferne i tabel 7.1, kan det forventes at beregningen af stofkoncentrationen i afløbsvandet vil være på den sikre side.

En beregning med modellen for et givet stof giver som resultat en procentvis fordeling af stoffet i luftrum, slam, vand og biologisk nedbrudt fraktion.

### 7.3 Eksempel på beregning med SimpleTreat 3.0

#### 7.3.1 Modellen

Modellen SimpleTreat er bygget op over et system, der maksimalt indeholder følgende tre procestrin: forklaringskank, beluftningskank og efterklaringskank. Det er endvidere muligt at udelade forklaringskanken i modelleringerne således, at den samlede proces kun består af en beluftningskank efterfulgt af en efterklaringsenhed.

Geometrien af de forskellige tanke er fastlagt således, at der regnes med en fastholdt dybde af hver kank, og et areal der er proportionalt med det antal personer, der er tilknyttet det reneanlæg, der skal modelleres over. Derudover inkluderer modellen et afgrænset luftrum over reneanlægget, hvis højde er sat til 10 m. Arealet af luftrummet beregnes som summen af overfladearealet for procestankene. Modellen beskriver et lukket system, der er sammensat af et antal åbne og indbyrdes kommunikerende delsystemer.



### 7.3.2 Eksempel

Virksomhed A, der er tilsluttet Spildevandscenter Avedøre I/S, udleder spildevand med et indhold af phenanthren. Der er nationalt ikke fastsat noget kvalitetskrav til phenanthren, men de hollandske myndigheder har fastsat et krav på 0,3 µg/L (RIVM, 1999). Det vides, at udløbsvandet fra Spildevandscenter Avedøre fortyndes med en faktor 300-1.100 i det udlagte nærfelt for renseanlægget.

På trods af anvendelse af bedste, tilgængelige teknologi (BAT) har virksomheden endnu ikke haft mulighed for at eliminere stoffet. Sammen med et krav om at arbejde for at nedbringe udledningen, bl.a. ved udarbejdelse af en handlingsplan, er der behov for at stille et udlederkrav, der som minimum sikrer, at vandkvalitetskravet til phenanthren fortsat er opfyldt efter udledning fra Spildevandscenter Avedøre A/S.

For at vurdere hvilke udlederkrav, der som minimum skal sættes til virksomhedens spildevandsudledning, under forudsætning af anvendelse af BAT, ønskes der foretaget en estimering af den phenanthrenkoncentration i renseanlæggets tilløb, der lige akkurat sikrer, at vandkvalitetskravet ikke overskrides ved randen af nærfeltet. Ved den endelige fastsættelse af udlederkravet skal der i øvrigt tages hensyn til, at der kunne være andre kilder til phenanthren tilsluttet renseanlægget end virksomhed A.

Til bestemmelse af den maksimale acceptable tilløbskoncentration af phenanthren til renseanlægget vælger man at anvende modellen Simple Treat 3.0.

For at kunne udføre beregninger kræves der som minimum oplysning om fem basisparametre for stoffet:

- molekylvægt
- vandopløselighed
- damptryk
- hydrofobicitet udtrykt ved stoffets oktanol-vand fordelingskoefficient  $K_{ow}$
- bionedbrydelighed, dvs. resultatet af en standardiseret test for let bionedbrydelighed: positiv eller negativ

Findes der yderligere oplysninger for stoffet (specifikke hastighedskonstanter for bionedbrydning, Henrys lovkonstant osv.), er det muligt at anvende dem i modellen. Stofparametre for phenanthren er opført i tabel 7.2

Tabel 7.2  
Stofparametre for phenanthren

Parameter	Molekylvægt	Vandopløselighed	Damptryk	$K_{ow}$	Henrys lovkonstant	Hastighedskonstant for bionedbrydelighed
Enhed	(g/mol)	(mg/L)	(Pa)		(Pa mol/m <sup>3</sup> )	(t <sup>-1</sup> )
Værdi	178	0,99	$2,0 \cdot 10^{-2}$	31.623	4	0,3

Beregningerne kan udføres uden specifikke værdier for renseanlægget, idet modellen indeholder et sæt "default"-værdier, der kan benyttes. Disse værdier

er imidlertid ikke typiske for danske renselanlæg. Hvis der ikke foreligger specifikke værdier for det aktuelle renselanlæg, anbefales det derfor at benytte værdierne i tabel 7.3, som Mikkelsen *et al.* (1995) har vurderet at være typiske for et middelstort, dansk renselanlæg med middel slambelastning.

I den aktuelle sag er der kendskab til de specifikke parametre for renselanlægget, som derfor benyttes ved beregningerne med SimpleTreat 3.0 (se tabel 7.3).

Tabel 7.3  
Data for danske renselanlæg og Spildevandscenter Avedøre

Parameter	Danske "default"-værdier	Værdier anvendt for Spildevandscenter Avedøre
Kapacitet af renselanlæg (PE)	32.000	333.000
Tilledt spildevand (L/PE/dg)	225	179
Beluftningstype	Overflade	Overflade
Slambelastning (kgBOD/kgTS/dg)	0,12	0,07
Temperatur luft (°C)	12	16
Temperatur vand (°C)	12	16

Da Spildevandscenter Avedøre har forklaring, bruges den version af modellen, der inkluderer dette processtrin (primær sedimentation). Ved indtastning af stofparametre og renselanlægsdata fra henholdsvis tabel 7.2 og 7.3 i modellen og beregning findes følgende skæbne for phenanthren ved passage gennem renselanlægget:

Summation af den procentiske fordeling

- til luft 0,9%
- til vand 9,4% (6,91% opløst og 2,48% partikelbundet)
- til primært slam 55,1%
- til sekundært slam 8,6%
- nedbrudt 26%

På basis af denne fordeling kan den maksimalt acceptable phenanthrenkoncentration i renselanlæggets tilløb ( $C_1$ ) beregnes, jf. afsnit 7.2:

$$C_1 = K_{\text{stof}} / (P_v / 100) \text{ og } K_{\text{stof}} = \text{VKK} \cdot F$$

$$C_1 = \text{VKK} \cdot F / (P_v / 100)$$

idet

$$\begin{array}{ll} \text{VKK} & 0,3 \mu\text{g/L} \\ F & 300 \\ P_v & 9,4\% \end{array}$$

bliver

$$C_1 = \text{VKK} \cdot F / (P_v / 100) = 0,3 (\mu\text{g/L}) \cdot 300 / (9,4(\%)/100) = 957 \mu\text{g/L} \approx 950 \mu\text{g/L}$$

## 8 Referencer

Aldenbergh, T. & W. Slob (1993): Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data. *Ecotox. Environ. Safety* 25, 38-63.

Bjørnstad, E. (2001): Økotoksikologisk undersøgelse af spildevand udtaget fra Randers Central Renseanlæg. DHI - Institut for Vand og Miljø, rapport til Århus Amt. Projektnr. 51552.

Bliss, C.I. (1939): The toxicity of poisons applied jointly. *Annals of applied biology* 26, 585-615.

Bol, J., H.J.M. Verhaar, C.J. van Leeuwen & J.L.M. Hermens (1993): Predictions of the aquatic toxicity of high-production-volume-chemicals. VROM rapport nr. SVS 1993/9A.

Broderius, S.J., M.D. Kahl & M.D. Hoglund (1995): Use of joint toxic response to define the primary mode of toxic action for diverse industrial organic chemicals.

Bro-Rasmussen, F., P. Calow, J.H. Canton, P.H. Chambers, A. Silva, L. Hoffmann, J.-M. Jouany, W. Klein, G., Persoone, M. Scoullou, J.V. Tarazona & M. Vighi (1993): The setting of Water Quality Objectives for Chemicals Dangerous to the Aquatic Environment – List 1 chemicals – in Accordance with European Council Directive 76/464/EEC. Ecotoxicity Section of CSTE/EEC, The scientific Advisory Committee on Toxicity and Ecotoxicity of Chemicals.

Bundgaard Nielsen, J. (1979): Analytiske metoder i recipienthydraulikken: Analytiske metoder i recipienthydraulikken. DHI rapport til Teknologirådet.

Calamari, D. & M. Vighi (1992): A proposal to define quality objectives for aquatic life for mixtures of chemical substances. *Chemosphere* 25(4), 531-542.

Cassee, F.R., J.P. Groten, P.J. van Bladeren & V.J. Feron (1998). Toxicological evaluation and risk assessment of chemical mixtures. *Critical Reviews in Toxicology* 28(1):73-101.

Cowan, C.E., R.J. Larson, T.C.J. Feijtel & R.A. Rapaport (1993): An improved model for predicting the fate of consumer product chemicals in wastewater treatment plants. *Wat. Res.*, 27:561-573.

Dansk Ingeniørforenings anvisning for vandforureningskontrol. 1. udgave maj 1981. Teknisk Forlag. Normstyrelsens publikationer NP-150-R.

Dansk Standard (1982): DS 203. Vandundersøgelse. Prøvetagning af spildevand til kemisk analyse. Teknisk vejledning.

Dansk Standard (1999): DS 2399. Afløbskontrol Statistisk kontrolberegning af afløbsdata.

- DAVID-DHI (2000): Temadag om udledning af industrispildevand. Temadag arrangeret af Dansk Amtsvandingeniørforening og DHI Institut for Vand og Miljø. Byggecentrums Kursuscenter, Middelfart, 8 august 2000.
- De Nijs, T. & J. De Greef (1992): Ecotoxicological risk evaluation of the cationic fabric softener DTDMAC II. Exposure modelling. *Chemosphere* 24:611-627.
- Deneer, J.W. (2000): Toxicity of mixtures of pesticides in aquatic systems. *Pest. Manag. Sci.* 56, 516-520.
- Deneer, J.W., T.L. Sinnige, W. Seinen & J.L.M. Hermens (1988): The joint acute toxicity to daphnia magna of industrial organic chemicals at low concentrations. *Aquatic Toxicology* 12:33-38.
- ECETOC (1993): Aquatic Toxicity Data Evaluation. Technical Report No. 56. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals.
- Emans, H.J.B., V.D. Plasshe, J.H. Canton, P.C. Okkerman, P.M. Sparkenburg (1993): Validation of some extrapolation methods used for effect assessment. *Environ. Toxicol. Chem.* 12: 2139-2154.
- Esbjerg Declaration (1995): 4th international conference on the protection of the North Sea, Esbjerg, Denmark, 8-9 june 1995.
- EU Joint Research Centre (2001): BREF documents.  
<http://eippcb.jrc.es/pages/Fmembers.htm>
- EU-kommissionen (1976): Direktiv 76/464/EØF om forurening, der er forårsaget af udledning af visse farlige stoffer i Fællesskabets vandmiljø.
- EU-kommissionen (1996): Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No. 1488/94 on risk assessment for existing substances.
- EU-kommissionen (1997): Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection. Toxicology and Chemical Substances Unit. European Union System for the Evaluation of Substances (EUSES).
- EU-kommissionen (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment. ISBN 92-828-7981-X.
- EU-kommissionen (2001): Draft revised TGD on environmental exposure assessment. Revised working document following the discussion at the 3<sup>rd</sup> discussion meeting (June 7, 2001).
- Europa-Parlamentets og Rådet (2000): Direktiv 2000/60/EF af 23. oktober 2000 om fastlæggelse af en ramme for Fællesskabets vandpolitiske foranstaltninger.
- Grüttner, H. & B. Neergaard Jacobsen (1994): Miljøfremmede stoffer i spildevand og slam. Miljøprojekt nr. 278.
- Grüttner, H. & J. Vikkelsøe, G. Pritzl (1996): Miljøfremmede stoffer i renseanlæg. Miljøprojekt nr. 278.

Gujer, W. & T.A. Larsen (1995): The Implementation of Biokinetics and Conservation Principles i ASIM, Wat. Sci. Tech., 31(2):257-266.

Harremoes, P. & A. Malmgren (1990): Lærebog i Vandforurening". Polyteknisk Forlag. ISBN 87-502-0671-0

Harrington, J.R., J.R. Mihelcic, T.L. Planinsek & R.A. Lewis (1993): Fate estimates pollutant treatability. Water Environmen & technology 5:49-53.

HELCOM (2001): HELCOM homepage: <http://www.helcom.fi/>

Jirka, G.H., R.L. Doneker & S.W. Hinton (1996): User's manual for CORMIX: A hydrodynamic mixing zone model and decision support system for pollutant discharges into surface waters. Downloaded fra US EPA's hjemmeside (<http://www.epa.gov/ceampubl/cormix.htm>)

Kristensen, P., F. Pedersen, A. Damborg & H.W. Christensen (1992): Økotoksikologisk vurdering af industrispildevand. Miljøstyrelsen, Miljøprojekt nr. 188.

Kristensen, P. & H. Tyle (1991): The assessment of Bioaccumulation. In: R. Nagel, R. Loskill: Bioaccumulation in aquatic systems. VCH Weinheim Germany. ISBN: 3-527-28395-1.

Københavns Amt (2000): Materiale udleveret til DHI af Københavns Amt. Tal refereret DHI rapport (2000): Spildevandscenter Avedøre I/S. Udløb i Køge Bugt.

Madsen, T., K. Gustavson, L. Samsøe-Petersen, F. Simonsen, J. Jacobsen, S. Foverskov & M. Mørk Larsen (1998): Kortlægning og vurdering af antibegroningsmidler til lystbåde i Danmark. Miljøprojekt nr. 384.

Mikkelsen, J. (1995): Fate Model for Organic Chemicals in sewage Treatment Plants. Environmental Project No. 308, Danish EPA.

Miljø- og Energiministeriet (1996). Bekendtgørelse 921 af 8. oktober 1996 om kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer til vandløb, søer eller havet.

Miljø- og Energiministeriet (1999a): Strategi for en styrket indsats på kemikalieområdet – i Danmark, i EU og globalt.

Miljø- og Energiministeriet (1999b): Bekendtgørelse nr. 807 af 25. oktober 1999 om godkendelse af listevirksomhed.

Miljøstyrelsen (1983): Vejledning i recipientkvalitetsplanlægning. Vejledning nr. 2/1983.

Miljøstyrelsen (1999): Vejledning til bekendtgørelse om spildevandstilladelser m.v. efter miljøbeskyttelseslovens kapitel 3 og 4. Miljøstyrelsens vejledning nr. 5/1999.

Miljøstyrelsen (2001): Udkast til vejledende liste til selvklassificering af farlige stoffer (<http://www.mst.dk/kemi/02040300.htm>).

- Miljøstyrelsen (2002): Tilslutning af industrispildevand til offentlige spildevandsanlæg. Udkast til Vejledning fra Miljøstyrelsen.
- Nordisk Ministerråd (1995): Prøvetagning og flowmåling af spildevand. Tema Nord 1995:515.
- OECD (1993): Guidance Document for Aquatic Effect Assessment. Report from the OECD hazard Assessment Advisory Body.
- OSPAR (1998): Summary record POINT 1998. POINT 98/17/1-E. OSPAR Commission, London (www.ospar.com).
- OSPAR (2000): Point and diffuse sources. OSPAR background document concerning the elaboration of programmes and measures relating to the whole effluent assessment. OSPAR Commission, London.
- Pedersen, F. (1994): Økotoxikologisk kvalitetskriterier for overfladevand. Miljøstyrelsen. Miljøprojekt nr. 250.
- Pedersen, F., A. Damborg & P. Kristensen (1994): Industrispildevands miljøfarlighed. Miljøstyrelsen. Miljøprojekt nr. 260.
- Petersen, G.I. & L. Samsøe-Petersen (2001): Kvalitetskrav for biota og sediment. Udkastrapport til Miljøstyrelsen.
- Rådets Direktiv 96/61/EF af 24. september 1996 om integreret forebyggelse og bekæmpelse af forurening (IPPC-direktivet).
- RIVM (1998): RIVM, VROM, VWS (1998) Uniform System for Evaluation of Substances 2.0 (USES 2.0) The Netherlands. RIVM report 679102044.
- RIVM (1999): Environmental Risk Limits in the Netherlands. National Institute of public health and the environment. Report I-III.
- Struijs, J. (1996): SimpleTreat 3.0: A model to predict the distribution and elimination of chemicals by sewage treatment plants. National Institute of Public Health and the Environment, The Netherlands.
- Talbot, J. W. (1972): The Influence of Tides, waves and other factors on diffusion rates in marine and coastal situations. in marine pollution and sea life, pp 122-30. Ed. by Ruvio. Fishing News (Books) Ltd, 624 pp.
- Thornberg, D.E. (1994): EFOR- Hvad kan det bruges til. Vand og Jord. 1. Årgang, Nr. 4: 183-185.
- UBA (2001): Referencedokumenter for individuelle industrisektorer. <http://www.oekopro.de/esd/>
- US-EPA (1991): Technical Support Document for water quality based toxics control. United States Environmental Protection Agency. Office of Water. EPA/505/2-90-001.
- US-EPA (2000): EPIWIN suite 2000. U.S. Environmental Protection Agency EPA's Office of Pollution Prevention Toxics and Syracuse Research Corporation (SRC).

- US-EPA (2001): Sector notebooks. <http://es.epa.gov/oeca/sector/>
- Wagner, C. & H. Løkke (1991): Estimation of ecotoxicological protection levels from NOEC toxicity data. *Wat. Res.* 25:1237-1242
- Warne, M.St.J. & D.W. Hawker (1995): The number of components in a mixture determines whether synergistic and antagonistic of additive toxicity predominate: the funnel hypothesis. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 31: 23-28.
- Winther-Nielsen, M. (2000): NOVA 2003 – algetoksicitetstest på ind- og udløbsprøver fra Spildevandscenter Avedøre. DHI - Institut for Vand og Miljø, rapport til Spildevandscenter Avedøre I/S. Projektnr. 79212.
- Winther-Nielsen, M., D. Rasmussen, K. Janning & R. Dupont (2001): Miljøfarlige stoffers skæbne i renseanlæg. *Dansk Kemi* 82, nr. 3.
- World Bank (2001): Pollution Prevention and Abatement Handbook. <http://wbln0018.worldbank.org/essd/essd.nsf/Docs/PPAH>.
- Århus Amt (1998): Miljøfremmede stoffer i Århus Amt. Fase 2 og 3, 1997-1998. Teknisk Rapport





## Effektkoncentration som funktion af eksponeringsvarighed

Ved stigende eksponeringstid vil der ske et stigende optag af stoffet i organismen, hvilket i sig selv forøger eksponeringen. Ydermere vil organismen være under et stigende fysiologisk stress, og toksiske effekter vil kunne ses ved lavere koncentrationer. For meget vandopløselige stoffer vil der ofte indstille sig en ligevægt ret hurtigt, således at en forlængelse af eksponeringstiden ikke medføre en forøget toksicitet, mens fedtopløselige stoffer optages gradvist over en længere periode, indtil der opnås ligevægt. Effektkoncentrationen vil derfor være faldende over et længere tidsrum.

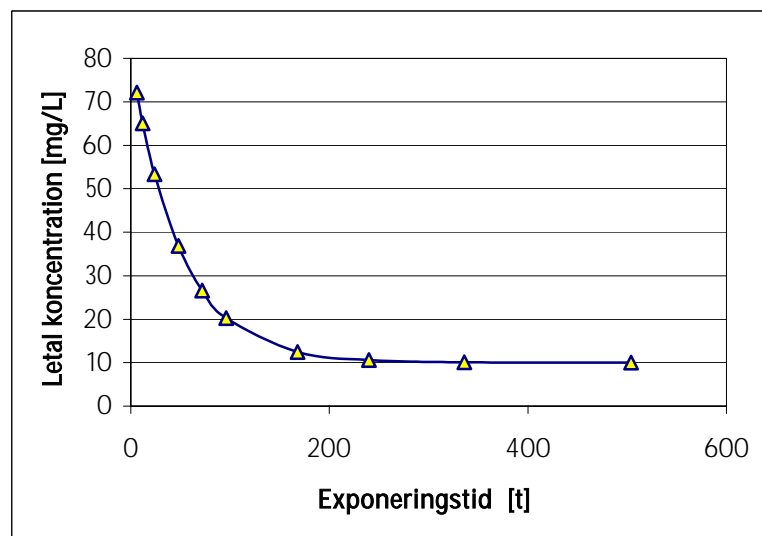
Forholdet mellem effektkoncentration og eksponeringstid kan beskrives matematisk:

$$LC_{50}(t) = LC_{50}(\infty) + [(LC_{50}(t=0) - LC_{50}(\infty))] \cdot e^{-\mu t}$$

hvor:

- t eksponeringstiden
- $\mu$  hældningskoefficienten for forholdet mellem  $\ln t$  og  $LC_{50}$  og antages konstant.
- $LC_{50}(t=0)$  kan ikke bestemmes eksperimentelt men ved ekstrapolering ud fra sammenhørende værdier af  $t$  og  $LC_{50}(t)$ .

Udtrykket er afbildet grafisk i nedenstående figur.



Tidsafhængigheden inden for varigheden af en korttidstest, f.eks. en akut test med fisk eller en væksttest med alger, kan beregnes ud fra daglige registreringer. I nedenstående tabel er vist forholdet mellem LC/EC<sub>50</sub>-værdier efter 24, 48 og 72 timers eksponering opnået i test af referencestoffer.

Tabel A.1

Tidsafhængighed af LC/EC<sub>50</sub>-værdier for forskellige testorganismer og referencestoffer. Test udført på DHI's laboratorium

Testorganisme	Antal test	Stof	forhold	
			24/48 timer	24/72 timer
Fisk, akut toksicitet:				
Zebrafisk	1	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,2	
Ørred	2		1,6	
Pighvar	1		1,7	
Krebsdyr, akut toksicitet:				
<i>Acartia tonsa</i>	8	3,5-DCP <sup>1</sup>	1,6	
Algevækst:				
<i>Skeletonema costatum</i>	3	3,5-DCP <sup>1</sup>		1,0

<sup>1</sup> 3,5-dichlorphenol

Tallene i tabel 2.4 viser, at der for referencestofferne kaliumdichromat og 3,5-dichlorphenol i test med fisk og krebsdyret *Acartia tonsa* er en faktor 1,2-1,7 mellem EC<sub>50</sub>-værdier baseret på henholdsvis 24 timers og 48 timers aflæsningen. For alger er der ingen tydelig forskel mellem 24 timers og 72 timers aflæsningen i overensstemmelse med, at effekten af stoffet på algernes vækst er indtrådt allerede i det første testdøgn.

Der ses således selv inden for testperioden for en akut test en tidsafhængighed, idet de beregnede EC<sub>50</sub>-værdier efter 24 timer er omkring 1,5 gange højere end efter 48 timer.

## Vurdering af samvirkende effekter

Fra gammel tid har man især inden for farmacien interesseret sig for samvirkende effekter af kemiske stoffer i blandinger. I den forbindelse er der udviklet et teoriapparat, som siden har vundet indpas i human- og økotoxikologien. Der skelnes her mellem, om stofferne kan antages at have samme toksikologiske virkemåde, og/eller om stofferne indvirker på hinandens toksicitet (Bliss 1939). Herudfra defineres forskellige typer af samvirkende effekter (tabel B.1), som dog må anses for yderpunkter i et kontinuum af mulige måder, hvorpå stoffer kan virke i blanding. Indtil videre har der været mest fokus på at beskrive samvirkende effekter af stoffer, som ikke påvirker hinanden, men som er enten ensvirkende (simpelt ensvirkende stoffer) eller forskelligt virkende (uafhængigt virkende stoffer).

Tabel B.1  
Typer af samvirkende effekter af stoffer i blanding (efter Bliss 1939)

	Ensvirkende	Forskelligt virkende
Ingen indvirken	Simpelt ensvirkende	Uafhængigt virkende
Indvirken	Komplekst ensvirkende	Afhængigt virkende

Hvis stoffer har samme toksikologiske virkemåde og ikke indvirker på hinanden, vil den samlede effekt af flere stoffer kunne beskrives ved summen af dosis af de enkelte stoffer, idet der dog tages hensyn til eventuelle forskelle i potens. Dosis er igen afhængig af den eksterne eksponeringskoncentration (f.eks. koncentration i vand i akvatiske test), idet der dog her ydermere kan være forskelle i stoffernes biotilgængelighed. Toksicitetsbidraget (Toxic Unit -  $TU_i$ ) fra hvert enkelt stof kan for eksempel beregnes som forholdet mellem stofkoncentrationen ( $c_i$ ) og stoffets nul-effekt koncentration (Predicted No Effect Concentration -  $PNEC_i$ ). I tilfælde af koncentrationsadditivitet kan den samlede toksicitet således beregnes som summen af de enkelte stoffers toksicitetsbidrag ( $\sum TU_i$ ). Hvis  $\sum TU_i > 1$ , vil der kunne forventes toksiske effekter af en længerevarende eksponering.

Hvis stoffer er forskelligt og uafhængigt virkende, kan den samvirkende effekt beskrives ved begrebet effektaddition. Forudsætningen for dette er, at stofferne hver for sig er til stede i så høje koncentrationer, at de kan resultere i en toksisk effekt på en gruppe forsøgsorganismer. Den samlede effekt vil afhænge af, om der er korrelation mellem enkeltindividernes følsomhed over for stofferne. Hvis der ikke er nogen korrelation mellem individernes følsomhed, dvs. at det er tilfældigt, hvilke individer i gruppen der er mest følsomme, vil den samlede effekt svare til summen af effekterne af de enkelte stoffer fratrukket bidraget, der svarer til den overlappende del af populationen (idet en forsøgsorganisme jo kun kan dø eller påvirkes én gang). Hvis der er en positiv korrelation mellem individernes følsomhed, dvs. at det er de samme individer, der er mest følsomme over for de toksiske stoffer, vil

den samlede effekt svare til effekten af det mest toksiske stof. Hvis der modsat er en negativ korrelation, dvs. at forskellige individer er mest følsomme over for de toksiske stoffer, vil den samlede effekt svare til summen af effekterne af de enkelte stoffer. Disse typer af samvirkende effekter er opsummeret i tabel B.2 for samvirkende effekter af to stoffer (A og B), hvor  $P_{\text{mix}}$  betegner det samlede respons, og  $P_A$  og  $P_B$  betegner effekten af hver af de to stoffer.

Tabel B.2  
Effektaddition ved forskellige korrelationer for samvirkende effekter af 2 stoffer (A og B)

Korrelation	Effekt
Positiv	$P_{\text{mix}} = \text{Max} \{P_A, P_B\}$
Negativ	$P_{\text{mix}} = P_A + P_B$
Ingen	$P_{\text{mix}} = P_A + P_B - P_A \cdot P_B$

Den samlede effekt af to uafhængigt virkende stoffer i tilfældet, hvor der ikke er korrelation mellem forsøgsorganismernes følsomhed, kan illustreres ved et par eksempler (se boks B.1).

Boks B.1  
Eksempler på samvirkende effekt af 2 uafhængigt virkende stoffer

- Den akutte dødelighed af et stof angives oftest som LC50, som er den koncentration, ved hvilken 50% af en gruppe forsøgsorganismer dør. Ved test af 2 stoffer i koncentrationer svarende til deres LC50-værdier vil den samlede effekt af blandingen svare til  $P_{\text{mix}} = 0,5 + 0,5 - 0,5 \cdot 0,5 = 0,75$ , svarende til at 75% af forsøgsorganismene vil dø.
- For kræftfremkaldende stoffer accepteres der maksimalt en risiko for at få kræft på 1 ud af 1 million ( $10^{-6}$ ). Den samvirkende effekt af 2 uafhængigt virkende kræftfremkaldende stoffer i koncentrationer på acceptgrænsen kan beregnes til  $P_{\text{mix}} = 10^{-6} + 10^{-6} - 10^{-6} \cdot 10^{-6} = 2 \cdot 10^{-6}$ , idet den størrelse, der fratrækkes, i praksis vil være ubetydeligt og ikke signifikant.

Nogle stoffer vil dog kunne indvirke på hinanden og dermed kunne påvirke hinandens toksicitet. I sådanne tilfælde kan der forekomme antagonistiske eller synergistiske effekter, hvor den samlede effekt er henholdsvis mindre eller større end hvad der kan forventes ud fra ovennævnte additionsprincipper. Ofte er der i sådanne tilfælde tale om, at stofferne gennem deres indvirken på hinanden påvirker (hæmmer eller forøger) den biologiske tilgængelighed. Sådanne forhold er kun sparsomt beskrevet i litteraturen, men der findes dog enkelte, kendte kombinationer, som medfører synergistiske effekter. Som eksempler kan nævnes toksiciteten af blandinger af stoffer i råolie over for en bakteriekultur og levertoksicitet af en blanding af ethanol og tetrachlorkulstof.

De fleste undersøgelser af kombinationseffekter er foretaget med få stoffer i høje koncentrationer eller doser for herigennem at opnå en signifikant, målelig effekt på forsøgsorganismen i løbet af det forholdsvis korte tidsrum, som sådanne undersøgelser varer. Denne situation er væsentligt forskellig fra

de konkrete miljøforhold, hvor miljøets organismer som regel eksponeres for et relativt stort antal stoffer i lave koncentrationer, men i relativt lang tid. Man er derfor nødt til at tage hensyn til de anderledes forhold, når der foretages risikovurdering af komplekse blandinger. Der kan her tages udgangspunkt i de forhold ved stofferne, der betinger deres toksiske effekter.

Organiske stoffer kan virke toksiske både på grund af deres generelle opløselighed i fedt og på grund af tilstedeværelsen af reaktive eller specifikt virkende kemiske grupper i molekylet. Alle organiske stoffer har naturligt en vis opløselighed i fedt (lipofilitet), som i store træk kan beskrives ved deres oktanol-vand fordelingskoefficient ( $\log K_{ow}$ ). Denne egenskab betinger både deres potentielle cellemembranskadende effekt i akvatiske organismer og deres potentielle tilgængelighed for optag og fordeling i organismer og udgør herved en "basistoksicitet". Herudover kan stofferne også indeholde visse reaktive eller specifikt toksisk virkende grupper, hvorved de vil have en ekstra toksicitet ud over basistoksiciteten. Denne ekstra toksicitet kan have en betydelig størrelse resulterende i effektkoncentrationer, der kan være op til 10.000 gange lavere end basistoksiciteten (Bol et al. 1993). I nogle tilfælde vil der være tale om tærskelværdier, som skal overskrides, før den toksiske effekt udtrykkes. Ved lavere doser eller koncentrationer kan organismen opretholde normale forhold gennem regulerende mekanismer (homeostasis). Generelt regner man med, at omkring 50% af alle organiske kemiske stoffer har en toksicitet, der ikke overstiger basistoksiciteten (Bol et al. 1993).

Effekten af mange stoffer i komplekse blandinger er blevet beskrevet teoretisk for membranskadende stoffer af Warne & Hawker (1995) ved den såkaldte "funnel" (tragt) hypotese. De viser ud fra en teoretisk beskrivelse af organiske stoffers opløsning i cellemembraner, at den membranopløsende effekt vil være stort set koncentrationsadditiv, når der er tale om et relativt stort antal stoffer (f.eks. >10) i lave koncentrationer. Dette bekræftes endvidere af et praktisk eksempel baseret på toksicitetsdata fra akvatiske test af et større antal stoffer, hvoraf de fleste blev antaget kun at have en basistoksicitet.

Hvilken betydning har disse forhold så for toksiciteten af komplekse blandinger? I første omgang må man forvente, at den del af stoffernes toksicitet, som knytter sig til stoffets lipofilitet, vil være additiv og dermed korreleret til den samlede dosis eller koncentration. Herudover vil toksiciteten af de stoffer, der har samme reaktive eller specifikke virkemåde formodentlig også være additiv og korreleret til den samlede dosis eller koncentration (Casseo et al. 1998, Calamari & Vighi 1992), idet der dog her kan være en tærskelværdi, som skal overskrides, før den toksiske effekt indtræder.

For stoffer med forskellige virkemekanismer vil den samlede toksicitet formodentlig kunne estimeres som summen af de forventede effekter knyttet til hver enkelt virkemekanisme. Da man i praksis kun kan forvente et begrænset antal toksikologiske virkemekanismer, vil sandsynligheden, for at der optræder stoffer med samme virkemåde i blandinger med mange stoffer, være stigende med et stigende antal stoffer.

Det kan derfor forventes, at de fleste stoffer i blandinger med mange stoffer bidrager til additive effekter, og den samlede dosis eller koncentration vil formodentlig være styrende for den samlede toksicitet. Eller med andre ord, jo flere stoffer der findes i en kompleks blanding, jo mere vil den samvirkende toksicitet kunne beskrives som en sum af de enkelte stoffers toksicitetsbidrag

beregnet ud fra hvert enkelt stofs koncentration eller dosis. Dette vil gælde, så længe de enkelte toksicitetsbidrag er små. Hvis et eller flere stoffer bidrager markant til den samlede toksicitet, dvs. at deres toksicitetsbidrag er større end for eksempel 10%, vil disse stoffers indflydelse på blandingens toksicitet være så stor, at specifikt toksiske effekter vil kunne slå markant igennem.

Generelt må vi således ud fra den nuværende viden vurdere, at der i langt de fleste tilfælde ikke vil forekomme synergistiske effekter af kemiske stoffer i blanding i lave koncentrationer (Casseo et al. 1998). Det vil derfor være et realistisk til konservativt udgangspunkt at regne med additive effekter (koncentration/dosis additivitet eller effektadditivitet afhængigt af toksikologisk virkemåde). Som nævnt må der regnes med dosis- eller koncentrationsadditivitet for stoffer, der kun kan forventes at have en basistoksicitet. Også ved beregning af den samlede toksicitet af blandinger af stoffer med samme toksikologiske virkemekanisme må der regnes med dosis- eller koncentrationsadditivitet.

Efter udledning og efterfølgende opblanding af komplekst spildevand i fortyndingszonen vil de udledte stoffer typisk findes i relativt lave koncentrationer. Det må derfor konkluderes, at i dette tilfælde vil den samlede toksicitet kunne estimeres ud fra en antagelse om, at den er dosis- eller koncentrationsadditiv. Dette vil oftest være en konservativ antagelse, idet sammenligninger af målte og beregnede toksiciteter af blandinger typisk viser, at den faktiske toksicitet af blandingen er lavere end beregnet. Muligheden for at anvende de beskrevne principper i praksis til vurdering af komplekst spildevand vil dog være begrænset af manglende identifikation af alle betydende stoffer samt mangel på data vedrørende de identificerede stoffers miljøegenskaber.

## OSPAR liste over farlige stoffer til prioriteret indsats

Tabel C.1  
 OSPAR List of Chemicals for Priority Action (Update 2001)  
 (see endnotes)

Substance / group of substances	CAS No	EINECS No	IUPAC name	Identified at †	Lead country
*	85-22-3	201-593-0	benzene, pentabromoethyl	OSPAR 2001	not applicable
*	36065-30-2	252-859-8	benzene, 1,3,5-tribromo-2-(2,3-dibromo-2-methylpropoxy)-	OSPAR 2001	not applicable
2,4,6-tri-tert-butylphenol	732-26-3	211-989-5	phenol, 2,4,6-tris(1,1-dimethylethyl)-	OSPAR 2000	United Kingdom
4-tert-butyltoluene	98-51-1	202-675-9	benzene, 1-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	OSPAR 2000	Germany
brominated flame retardants				OSPAR/MMC 1998	Sweden
cadmium				OSPAR/MMC 1998	Spain
certain phthalates – dibutylphthalate and diethylhexylphthalate				OSPAR/MMC 1998	Denmark & France
	77-47-4	201-029-3	1,3-cyclopentadiene, 1,2,3,4,5,5-hexachloro-	OSPAR 2000	The Netherlands
dicofol	115-32-2	204-082-0	benzenemethanol, 4-chloro-.alpha.-(4-chlorophenyl)-.alpha.-(trichloromethyl)-	OSPAR 2000	Finland
endosulphan	115-29-7	204-079-4	6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin, 6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-,3-oxide	OSPAR 2000	Germany
* EPN	2104-64-5	218-276-8	phosphonothioic acid, phenyl-, O-ethyl O-(4-nitrophenyl) ester	OSPAR 2001	not applicable
* flucythrinate	70124-77-5	274-322-7	benzeneacetic acid, 4-(difluoromethoxy)-.alpha.-(1-methylethyl)-, cyano(3-phenoxyphenyl)methyl ester	OSPAR 2001	not applicable
* heptachloronorborene	28680-45-7 2440-02-0	249-153-7	bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, heptachloro-	OSPAR 2001	not applicable
hexachlorocyclohexane isomers (HCH)				OSPAR/MMC 1998	Germany
HMDS	107-46-0	203-492-7	disiloxane, hexamethyl-	OSPAR 2000	France
* isodrin	465-73-6	207-366-2	1,4:5,8-dimethanonaphthalene, 1,2,3,4,10,10-hexachloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-, (1.alpha.,4.alpha.,4a.beta.,5.beta.,8.beta.,8a.beta.)-	OSPAR 2001	not applicable
lead and organic lead compounds				OSPAR/MMC 1998	Norway
mercury and organic mercury compounds				OSPAR/MMC 1998	United Kingdom
methoxychlor	72-43-5	200-779-9	benzene,1,1'-(2,2,2-trichloroethylidene)bis(4-methoxy	OSPAR 2000	Finland



Substance / group of substances	CAS No	EINECS No	IUPAC name	Identified at †	Lead country
musk xylene				OSPAR/MMC 1998	Switzerland
*	32241-08-0	250-969-0	naphthalene, heptachloro-	OSPAR 2001	not applicable
*	1335-87-1	215-641-3	naphthalene, hexachloro-	OSPAR 2001	not applicable
*	2234-13-1	218-778-7	naphthalene, octachloro-	OSPAR 2001	not applicable
*	1335-88-2	215-642-9	naphthalene, tetrachloro-	OSPAR 2001	not applicable
*	1321-65-9	215-321-3	naphthalene, trichloro-	OSPAR 2001	not applicable
	51000-52-3	256-905-8	neodecanoic acid, ethenyl ester	OSPAR 2001	‡
nonylphenol/ethoxylates (NP/NPEs) and related substances				OSPAR/MMC 1998	Sweden
octylphenol	140-66-9	205-426-2	phenol, 4-(1,1,3,3,tetramethylbutyl)-	OSPAR 2000	United Kingdom
organic tin compounds				OSPAR/MMC 1998	The Netherlands
*	1825-21-4	-	pentachloroanisole	OSPAR 2001	not applicable
pentachlorophenol (PCP)				OSPAR/MMC 1998	Finland
	603-35-0	210-036-0	phosphine, triphenyl-	OSPAR 2001	Germany
polyaromatic hydrocarbons (PAHs)				OSPAR/MMC 1998	Norway
polychlorinated biphenyls (PCBs)				OSPAR/MMC 1998	Germany & Belgium
polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs)				OSPAR/MMC 1998	} Denmark & Belgium
polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)				OSPAR/MMC 1998	
short chained chlorinated paraffins (SCCP)				OSPAR/MMC 1998	Sweden
TBBA	79-94-7	201-236-9	phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis[2,6-dibromo-	OSPAR 2000	United Kingdom
* tetrasul	2227-13-6	218-761-4	benzene, 1,2,4-trichloro-5-[(4-chlorophenyl)thio]-	OSPAR 2001	not applicable
Trichlorobenzene	87-61-6	201-757-1	benzene, 1,2,3-trichloro-	OSPAR 2000	Belgium (Flemish Region of Belgium) & Luxembourg
1,2,4-trichlorobenzene	120-82-1	204-428-0	benzene, 1,2,4-trichloro-	OSPAR 2000	
1,3,5-trichlorobenzene	108-70-3	203-608-6	benzene, 1,3,5-trichloro-	OSPAR 2000	
*	55525-54-7	259-695-6	urea, N,N'-bis[(5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexyl)methyl]-	OSPAR 2001	not applicable

#### Endnotes

† The substances in this list were identified at the following OSPAR Commission meetings:

OSPAR/MMC 1998: Agreement reference number 1998-16 (Annex 2 to the OSPAR Strategy with regard to Hazardous Substances);

OSPAR 2000: Agreement reference number 2000-10;

OSPAR 2001: Agreement reference number 2001-2.

\* The identification of these substances and the consequent action required is explained in § 4.13 of the OSPAR 2001 Summary Record. In brief, these substances have rankings in terms of persistency, liability to bioaccumulate and toxicity which are of equal concern as the other substances on this list. However, to the best of OSPAR's knowledge, there is no current production or use in the OSPAR states. Therefore, every five years, commencing in 2003, Contracting Parties and, where appropriate, observers representing the chemicals industries should report to OSPAR:

a. whether they have found any evidence that these chemicals are being produced, used or discharged, and, if so, what that evidence is, and what action (if any) has been taken;

b. whether there have been any cases where applications have been made for approvals involving these chemicals, and, if so, what decision was taken.

‡ These substances have currently no lead country to further the work within OSPAR and will have to be considered at a later date.



# Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer og prioriterede farlige stoffer

Liste over prioriterede stoffer inden for vandpolitik (\*)

	CAS-nummer <sup>1</sup>	EU-nummer <sup>2</sup>	Det prioriterede stofs navn	Identificeret som prioriteret farligt stof
(1)	15972-60-8	240-110-8	alachlor	
(2)	120-12-7	204-371-1	anthracen	(X)***
(3)	1912-24-9	217-617-8	atrazin	(X)***
(4)	71-43-2	200-753-7	benzen	
(5)	ikke relevant	ikke relevant	bromerede diphenylethere (**)	X****
(6)	7440-43-9	231-152-8	cadmium og cadmiumforbindelser.	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	C <sub>10-13</sub> -chloralkaner (**)	X
(8)	470-90-6	207-432-0	chlorfenvinphos	
(9)	2921-88-2	220-864-4	chlorpyrifos	(X)***
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-dichlorethan	
(11)	75-09-2	200-838-9	dichlormethan	
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	(X)***
(13)	330-54-1	206-354-4	diuron	(X)***
(14)	115-29-7	204-079-4	endosulfan	(X)***
	959-98-8	ikke relevant	(alpha-endosulfan)	
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoranthen (*****)	
(16)	118-74-1	204-273-9	hexachlorbenzen	X
(17)	87-68-3	201-765-5	hexachlorbutadien	X
(18)	608-73-1	210-158-9	hexachlorcyclohexan	X
	58-89-9	200-401-2	(gamma-isomer, lindan)	
(19)	34123-59-6	251-835-4	isoproturon	(X)***
(20)	7439-92-1	231-100-4	bly og blyforbindelser	(X)***
(21)	7439-97-6	231-106-7	kviksølv og kviksølvforbindelser.	X
(22)	91-20-3	202-049-5	naphthalen	(X)***
(23)	7440-02-0	231-111-4	nikkel og nikkelforbindelser.	
(24)	25154-52-3	246-672-0	nonylphenoler	X
	104-40-5	203-199-4	(4-(para)-nonylphenol)	
(25)	1806-26-4	217-302-5	octylphenoler	(X)***
	140-66-9	ikke relevant	(para-tert-octylphenol)	
(26)	608-93-5	210-172-5	pentachlorbenzen	X
(27)	87-86-5	201-778-6	pentachlorphenol	(X)***
(28)	ikke relevant	ikke relevant	polyaromatiske kulbrinter	X
	50-32-8	200-028-5	(benzo(a)pyren)	
	205-99-2	205-911-9	(benzo(b)fluoranthen)	
	191-24-2	205-883-8	(benzo(g,h,i)perylene)	
	207-08-9	205-916-6	(benzo(k)fluoranthen)	
	193-39-5	205-893-2	(indeno(1,2,3-cd)pyren)	
(29)	122-34-9	204-535-2	simazin	(X)***
(30)	688-73-3	211-704-4	tributyltinforbindelser	X
	36643-28-4	ikke relevant	(tributyltin-kation)	

	CAS-nummer <sup>1</sup>	EU-nummer <sup>2</sup>	Det prioriterede stofs navn	Identificeret som prioriteret farligt stof
(31)	12002-48-1	234-413-4	trichlorbenzener	(X) <sup>***</sup>
	120-82-1	204-428-0	(1,2,4-trichlorbenzen)	
(32)	67-66-3	200-663-8	trichlormethan (chloroform)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	trifluralin	(X) <sup>***</sup>

- 1 CAS: Chemical Abstract Services.
- 2 EU-nummer: Den europæiske fortegnelse over markedsførte kemiske stoffer (EINECS) eller Europæisk liste over anmeldte kemiske stoffer (ELINCS).
- \* Hvor der er udvalgt grupper af stoffer, er typiske enkeltstoffer i gruppen anført som indikatorer (i parentes og uden nummer). Gennemførelsen af kontrolforanstaltninger vil blive rettet mod disse enkeltstoffer, men det udelukker ikke, at der medtages andre enkeltstoffer i gruppen, hvor dette findes hensigtsmæssigt.
- \*\* Disse grupper af stoffer omfatter normalt et stort antal enkeltstoffer. Det er ikke i øjeblikket muligt at oplyse egnede indikatorer.
- \*\*\* Dette prioriterede stof skal gennemgås med henblik på identificering som muligt "prioriteret farligt stof". Kommissionen forelægger inden 12 måneder efter vedtagelsen af denne liste Europa-Parlamentet og Rådet forslag om endelig klassificering af stoffet. Tidsplanen i artikel 16 i nærværende direktiv for Kommissionens forslag til kontrolforanstaltninger berøres ikke af denne revision.
- \*\*\*\* Beregning af statistiske parametre Kun pentabrombiphenylether (CAS-nummer 32534-81-9).
- \*\*\*\*\* Fluoranthen optræder på listen som indikator for andre og farligere polyaromatiske kulbrinter.

## Vandrammedirektivets bilag VIII

### VEJLEDENDE LISTE OVER DE VIGTIGSTE FORURENENDE STOFFER

1. Organiske halogenforbindelser og stoffer, der kan danne sådanne forbindelser i vandmiljøet.
2. Organiske fosforforbindelser.
3. Organiske tinforbindelser.
4. Stoffer og præparater eller nedbrydningsprodukter heraf, som har vist sig at have kræftfremkaldende eller mutagene egenskaber eller egenskaber, som kan påvirke steroidogene, thyroide, reproduktions- eller andre endokrine funktioner i eller via vandmiljøet.
5. Persistente kulbrinter og persistente og bioakkumulerbare organiske giftstoffer.
6. Cyanider.
7. Metaller og metalforbindelser.
8. Arsen og arsenforbindelser.
9. Biocider og plantebeskyttelsesmidler.
10. Opslæmmede stoffer.
11. Stoffer, som bidrager til eutrofiering (navnlig nitrater og fosfater).
12. Stoffer, som har negativ indflydelse på iltbalancen (og kan måles ved parametre som BOD, COD osv.).



## Beregning af statistiske parametre

### Udtryk til beregning af $\alpha$ , $\beta$ og $k_n$

$\alpha$  er gennemsnittet af kontrolværdierne efter beregning af den naturlige logaritme til den enkelte kontrolværdi ( $X_i = \ln Y_i$ , hvor  $Y_i$  er kontrolværdien).

$\alpha$  udregnes som  $\frac{\sum X_i}{N}$ , hvor  $X_i$  er logaritmen til den enkelte kontrolværdi og  $N$  antallet af prøver i kontrolperioden.

$\beta$  er standardafvigelsen af kontrolværdien efter beregning af den naturlige logaritme til den enkelte kontrolværdi.

$\beta$  udregnes som  $\sqrt{\frac{\sum X_i^2 - (\sum X_i)^2 / N}{N-1}}$ , hvor  $X_i$  er logaritmen til den enkelte kontrolværdi.

$k_n$  er en justeringsfaktor, der tager højde for opnåelse af 95% acceptsandsynlighed af en vandkvalitet, der lige netop overholdet kravet til spildevandets kvalitet og beregnes ved brug af hjælpestørrelserne: A, B, D, E  $t_0$  og  $\delta$ :

$$k_n = \frac{t_0}{\sqrt{N}} \qquad t_0 = \frac{\sqrt{E} - B}{2 \cdot A}$$

$$A = \frac{1.6449^2}{2 \cdot (N-1)} - \left(1 - \frac{1}{4 \cdot (N-1)}\right)^2 \qquad B = -2 \cdot \delta \cdot \left(1 - \frac{1}{4 \cdot (N-1)}\right)$$

$$D = 1.6449^2 - \delta^2 \qquad E = B^2 - 4 \cdot A \cdot D$$

$$\delta = -\sqrt{N} \cdot \frac{\beta}{2} \quad (\text{Til transportkontrol af } K_{\text{stof}}, K_{\text{tox, kron}} \text{ og } K_{\text{tox, akut}})$$

$$\delta = -\sqrt{N} \cdot 1,28 \quad (\text{Til transportkontrol af } K_{\text{stof, max}})$$

$N$  er antal prøver.

Tabel F.1 Kontrolberegning i forbindelse med Sun Chemical A/S' kobberudledning til Køgebugt

Dato	Totale Cu-konc. (mg/L)	Vandmængde (m <sup>3</sup> /dg)	Totale Cu-mængde (g)	Yi (mg Cu/L)	Xi = ln (Yi)
05-jan-99	0,60	875	525	0,43	-0,85
11-jan-99	0,20	935	187	0,15	-1,88
21-jan-99	0,20	1150	230	0,19	-1,67
26-jan-99	0,20	1272	254,4	0,21	-1,57
02-feb-99	0,20	1432	286,4	0,23	-1,45
12-feb-99	0,20	1232	246,4	0,20	-1,60
19-feb-99	0,20	1167	233,4	0,19	-1,66
22-feb-99	0,20	1343	268,6	0,22	-1,52
03-mar-99	0,10	1106	110,6	0,09	-2,40
12-mar-99	0,20	1229	245,8	0,20	-1,61
19-mar-99	0,20	1167	233,4	0,19	-1,66
25-mar-99	0,10	1455	145,5	0,12	-2,13
29-mar-99	0,10	1422	142,2	0,12	-2,15
09-apr-99	0,50	895	447,5	0,37	-1,01
14-apr-99	0,20	1238	247,6	0,20	-1,60
22-apr-99	0,10	1486	148,6	0,12	-2,11
28-apr-99	0,10	959	95,9	0,08	-2,55
04-maj-99	0,20	1349	269,8	0,22	-1,51
12-maj-99	0,20	1332	266,4	0,22	-1,53
21-maj-99	0,20	1027	205,4	0,17	-1,79
25-maj-99	0,30	1095	328,5	0,27	-1,32
31-maj-99	0,20	1239	247,8	0,20	-1,60
07-jun-99	0,10	1375	137,5	0,11	-2,19
17-jun-99	0,30	1117	335,1	0,27	-1,30
25-jun-99	0,40	837	334,8	0,27	-1,30
01-jul-99	0,30	1126	337,8	0,28	-1,29
05-jul-99	0,20	1036	207,2	0,17	-1,78
27-jul-99	0,70	889	622,3	0,51	-0,68
04-aug-99	0,40	635	254	0,21	-1,57
09-aug-99	0,20	1202	240,4	0,20	-1,63
17-aug-99	0,10	1594	159,4	0,13	-2,04
24-aug-99	0,20	1541	308,2	0,25	-1,38
31-aug-99	0,20	1357	271,4	0,22	-1,51
06-sep-99	0,10	1416	141,6	0,12	-2,16
16-sep-99	0,10	1396	139,6	0,11	-2,17
21-sep-99	0,10	1253	125,3	0,10	-2,28
30-sep-99	0,10	1348	134,8	0,11	-2,21
05-okt-99	0,10	1413	141,3	0,12	-2,16
14-okt-99	0,10	1185	118,5	0,10	-2,34
18-okt-99	0,10	1296	129,6	0,11	-2,25
25-okt-99	0,10	1463	146,3	0,12	-2,12
03-nov-99	0,10	1094	109,4	0,09	-2,42
09-nov-99	0,10	1172	117,2	0,10	-2,35
17-nov-99	0,10	940	94	0,08	-2,57
26-nov-99	0,10	1362	136,2	0,11	-2,20
02-dec-99	0,10	1508	150,8	0,12	-2,09
09-dec-99	0,10	1084	108,4	0,09	-2,42
16-dec-99	0,10	1607	160,7	0,13	-2,03
21-dec-99	0,10	1349	134,9	0,11	-2,21



## Forenklete beregningsmetoder

### Udledning til havet - eksempel på beregningsformel

Under de givne forudsætninger kan koncentrationen bestemmes af:

$$C_{(x,y)} = \frac{Q \cdot C_o}{H \cdot \sqrt{\Pi \cdot D_y \cdot x \cdot u}} \exp\left(-\frac{u \cdot y^2}{4 \cdot D_y \cdot x}\right) \quad (1)$$

$C_{(x,y)}$	er koncentrationen i punkt (x,y) ( $\mu\text{g/L}$ )
$Q$	er vandføringen i udledningen ( $\text{m}^3/\text{sek}$ )
$C_o$	er koncentrationen i spildevandet ( $\mu\text{g/L}$ )
$D_y$	er dispersionskoefficienten i y-retningen ( $\text{m}^2/\text{sek}$ )
$x$	er afstand målt i strømretning (m)
$y$	er afstand målt på tværs af strømretning (m)
$u$	er strømhastigheden (m/sek)
$H$	er vanddybden (m)

Fortyndingen er defineret som  $F = C_o/C_{(x,y)}$  som indsættes i ligning (1)

$$\frac{1}{F} = \frac{Q}{H \cdot \sqrt{\Pi \cdot D_y \cdot x \cdot y}} \exp\left(-\frac{u \cdot y^2}{4 \cdot D_y \cdot x}\right) \quad (1a)$$

For en given fortynding (f.eks. 50 gange) kan man af (1a) indsætte værdier af  $x$  og beregne tilsvarende værdier af  $y$  - og derved arealet der ligger inden for den givne fortynding af spildevandet.

