

Miljøprojekt Nr. 704 2002

Nonylphenol og nonylphenoethoxylater i spildevand og slam

Bodil Mose Pedersen og Søren Bøwadt
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.

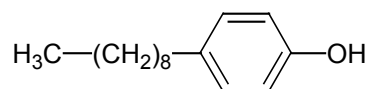
Indhold

	Forklaringer	5
1	Resumé	7
2	Indledning	11
2.1	Baggrund	11
2.2	Formål	12
2.3	Projektorganisation	12
3	Kilder, egenskaber og nedbrydningsveje	13
3.1	Kilder	13
3.2	Bioakkumulerbarhed, toksicitet og østrogenlignende effekt	14
3.3	Nedbrydningsveje	15
4	Litteraturgennemgang – Målinger på renseanlæg	17
4.1	Aerob omsætning på renseanlæg	17
4.2	Anaerob omsætning på renseanlæg	19
5	Undersøgelserprogrammet	21
5.1	Overordnet undersøgelsesprogram	21
5.2	Herning og Hillerød Centralrenseanlæg	21
5.3	Prøvetagningsprogram	24
5.4	Analysemetoder	26
5.5	Vurdering af analytisk kemiske data	28
5.6	Reproducerbarhed og nøjagtighed	40
6	Resultater	41
6.1	Fase 1: Screeningsundersøgelse på spildevand og slam	41
6.2	Fase 2: Koncentrationsbestemmelser på spildevand og slam	42
6.3	Fase 2: Stofbalancer	43
6.3.1	Herning Centralrenseanlæg – Primær bundfældning	44
6.3.2	Herning Centralrenseanlæg – Blandetank	44
6.3.3	Herning Centralrenseanlæg – Rådnetanke	45
6.3.4	Herning Centralrenseanlæg – Slutafvanding	48
6.3.5	Hillerød Centralrenseanlæg – Blandetank	48
6.3.6	Hillerød Centralrenseanlæg – Rådnetanke	50
6.3.7	Samlet vurdering af skæbne for NPEO, AEO og DEHP på renseanlæg	52
7	Konklusioner	59
8	Referencer	63
Bilag 1	Herning Centralrenseanlæg	67
Bilag 2	Hillerød Centralrenseanlæg	76
Bilag 3	Analyseresultater: Fordeling mellem NP, NPEO₁, NPEO₂ og NPEO_n	81
Bilag 4	Analyseresultater: Langkædede alkoholethoxylater (AEO_n)	86

Bilag 5 Massetabel 91

Forklaringer

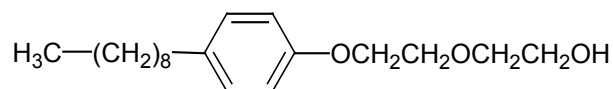
NP nonylphenol:



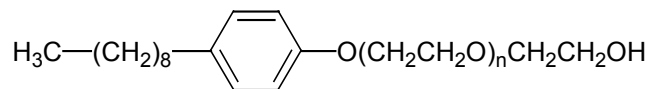
NPEO₁ nonylphenol med en ethoxylatgruppe = ethylenglycol-enhed:



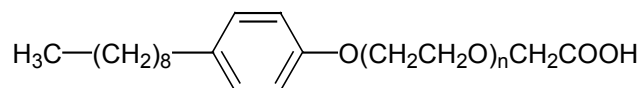
NPEO₂ nonylphenol med to ethoxylatgrupper:



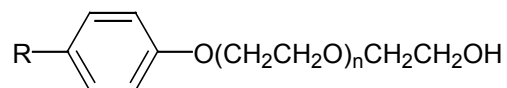
NPEO_n nonylphenolpolyethoxylat (nonylphenol med tre eller flere end tre ethoxylatgrupper):



NPEC_n nonylphenolpolycarboxylat:

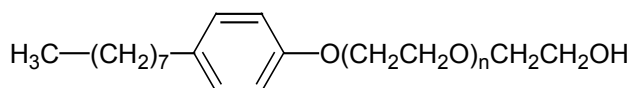


APEO_n alkylphenolpolyethoxylat:

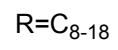
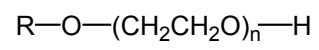


NPEO₁₋₂ nonylphenol med 1 til 2 ethoxylatgrupper

OPEO_n octylphenolpolyethoxylat:



AEO_n alkoholpolyethoxylat:



1 Resumé

Resultater

Undersøgelsens overordnede resultat har været en kvalitativ og kvantitativ beskrivelse af skæbnen i renseanlæg for de nonioniske tensider: nonylphenol (NP), nonylphenol med 1 og 2 ethoxylatgrupper (NPEO_{1,2}), langkædede nonylphenolethoxylater (NPEO_n) og langkædede alkoholethoxylater (AEO_n). Derudover blev der gennemført tilsvarende beskrivelser for DEHP. I undersøgelsen blev analyseret prøver fra Herning og Hillerød Centralrenseanlæg.

De langkædede NPEO omsættes aerobt og anaerobt til kortkædede forbindelser og NP. Omsætningen så ud til at være mest vidtgående under aerobe forhold, men det lå uden for dette projekts rammer at bestemme slutprodukter i forbindelse med den aerobe omsætning. Under anaerobe forhold begrænsedes omsætningen til en afkortning af ethoxylatkæden til hovedsageligt NPEO₁ og NP.

AEO_n blev nedbrudt under såvel aerobe som anaerobe forhold. Omsætningen var dog større i luftningstanken end i rådnetanken. Det afvandede slam indeholdt ca. 5% af den indkomne mængde AEO_n.

Ca. 50% af den tilførte mængde af DEHP blev genfundet i det afvandede slam.

Formål

Formålet med dette projekt har været at forbedre videngrundlaget om forekomsten og skæbne af NP, NPEO_{1,2}, NPEO_n og AEO_n i renseanlæg i forbindelse med de mest udbredte renseprocesser så som primærbundfældning, anaerob udrådning af biologisk overskudsslam og primærslam samt aerob spildevandsbehandling.

Derudover har målet været at opnå mere viden om analysemetoder for NPEO_n og AEO_n. Dette skal ses i relation til, at analyser for disse stoffer hidtil ikke har været udbudt af kommercielle laboratorier i Danmark.

Baggrund

Slambekendtgørelsen indeholder afskæringsværdier for koncentrationen af NP + NPEO_{1,2} i slam, der må udbringes på landbrugsjord. Afskæringsværdien bliver pr. 1. juli 2000 skærpet til 10 mg/kg TS, hvorefter op mod halvdelen af slam fra danske renseanlæg ikke forventes at kunne overholde afskæringsværdierne og derved ikke kan udbringes på landbrugsjord.

NP + NPEO_{1,2} optræder som nedbrydningsprodukter fra NPEO_n med 10-30 ethoxylatgrupper. Nedbrydningsprodukterne er mere toksiske end de oprindelige langkædede forbindelser. NPEO_n er under udfasning, men kan stadig findes i vaske- og rengøringsmidler, farve/lakprodukter, lim, bindemidler, kosmetik og som hjælpestof i bekæmpelsesmidler.

Udvikling

Som en følge af den frivillige aftale i 1987 mellem Miljøstyrelsen og Brancheforeningen SPT (Brancheforeningen for producenter af sæbe-, parfume- og tekniske/kemiske produkter) forventes det, at der i den forløbne periode er sket et fald i anvendelsen af NPEO_n, men som undersøgelsen bekræfter, kan NPEO_n og nedbrydningsprodukterne fortsat genfindes i spildevand og slam.

Toksicitet

NP, NPEO_{1,2}, NPEO_n og AEO_n er alle potentielle akkumulerbare stoffer, der har log P_{ow} værdier større end 3, hvilket betyder, at stofferne let optages i fedtvæv. For nonylphenolforbindelserne gælder, at toksiciteten øges, jo kor-

tere ethoxylatkæden er, således at nedbrydningsprodukterne af NPEO_n er mere toksiske end de oprindeligt langkædede forbindelser. AEO_n er letnedbrydelig, men udviser inden nedbrydningen toksicitet på samme niveau som NPEO_n.

Nedbrydning

I litteraturen findes dokumentation af, at NPEO₁₋₂ og NPEO_n under aerobe forhold omsættes til carboxylater, som efterfølgende nedbrydes til NP. Carboxylater dannet i luftningstanken vil potentielt kunne videreføres med bioslammet til rådnetankene. Omsætningen af NPEO_n og nonylphenolcarboxylater (NPEC) under anaerobe forhold er ikke fuldstændig klarlagt, men nedbrydningen af NPEO_n forventes at stoppe ved NP.

AEO_n nedbrydes under aerobe forhold til kuldioxid og vand, ved at molekylerne først spaltes i en langkædet alkylalkohol og en polyethoxylatdel. Anaerob omsætning af AEO_n er mere kompleks. Som mellemtrin dannes aldehyder og carboxylsyrer, der afkortes i alkylenden under dannelse af methan.

Undersøgelingsprogram

Undersøgelingsprogrammet omfattede prøvetagning, der blev gennemført i foråret 1999 på Herning og Hillerød Centralrenseanlæg. De to renseanlæg har en kapacitet på henholdsvis 175.000 og 60.000 personekvivalenter, og anlæggene tilføres spildevand i middel henholdsvis ca. 32.000 og ca. 20.000 m³/d. Prøvetagningen omfattede udtagning af spildevands- og slamprøver fra indløb, primærslam, biologisk overskudsslam (bioslam), blandeslam, udrådningslam og afvandet slam. Derudover blev der på Herning Centralrenseanlæg udtaget prøver fra afløbet af primærtankene og af rejektivand fra slamafvandingen.

Analysemetoder

Slamprøverne blev efter homogenisering gjort basiske og ekstraheret med dichlormethan ved behandling på ultralydsbad og rysteapparat. Ekstrakterne blev tørret med vandfrit natriumsulfat, inddampet og analyseret for NP + NPEO₁₋₂ ved GC-MS og NPEO_n og AEO_n ved LC-MS. Der blev kalibreret over for aktuelle analytiske standarder. Som interne standarder benyttedes hexyl- og ethyl-phenol penta-ethylenglycol (surrogatstandarder) til brug for LC-MS samt d10 anthracen for GC-MS bestemmelsen af NP + NPEO₁₋₂.

Skæbne for NPEO_n

Vurdering af skæbne for NPEO_n, NPEO₁ og NP er sket på baggrund af koncentrationsbestemmelser i spildevand og slam samt mængdemålinger af spildevands- og slamstrømme. Med kendskab til middelmolvægten for NPEO_n i de forskellige prøvetyper har det været muligt at dokumentere omsætningen mellem NPEO_n og NPEO₂, NPEO₁ samt NP i relation til primærbundfældning, sammenblanding af primærslam og bioslam, udrådning og til dels aerob spildevandsbehandling. Der blev målt stofkoncentrationer i bioslammet. Målinger i spildevandet fra udløb af luftningstanken indgik ikke i undersøgelsen.

Fordelingen mellem NP, NPEO₁, NPEO₂ og NPEO_n var forskellig i tilløbene til de to renseanlæg. Andelen af NPEO₁ udgjorde på Hillerød Centralrenseanlæg ca. 60% af den samlede mængde af nonylphenolforbindelser (molbasis). På Herning Centralrenseanlæg var der en meget ligelig fordeling mellem NPEO_n, NPEO₁ og NP. Mellem 15 og 50% af de indkomne nonylphenolforbindelser bindes til primærslammet, mens den resterende del føres videre til luftningstanken, hvor der sker nedbrydning til NP og til nonylphenolforbindelser med kortere ethoxylatkædelængde. Desuden er det dokumenteret i litteraturen, at der dannes NPEC i luftningstanken. Mængden af NP, NPEO₁₋₂ og NPEO_n i bioslam udgjorde 5-20% af den tilførte mængde. Omsætning af nonylphenolforbindelser i rådnetankene på de to renseanlæg var meget forskellig. På Hillerød Centralrenseanlæg, hvor rådnetankene drives termofil, og sammensætningen af mikroorganismer derfor var anderledes

end på Herning Centralrenseanlæg, der har mesofil udrådning, blev NPEO_n omsat til NPEO₁₋₂ og NP. På Herning Centralrenseanlæg oversteg mængden af nonylphenolforbindelser ud af rådnetankene mængden ind i tankene. Forklaringen kan ligge i, at der tilføres NPEC til rådnetankene, som omdannes til NP. Mængden af nonylphenolforbindelser i det afvandede slam udgjorde på Hillerød Centralrenseanlæg ca. 35% af den tilførte mængde, mens hele den tilførte mængde kunne genfindes i slam fra Herning Centralrenseanlæg. De væsentligste årsager til, at der på Hillerød Centralrenseanlæg blev konstateret omsætning af NPEO_n, mens dette ikke var tilfældet på Herning Centralrenseanlæg, forventes at være forskelle i udrådningens metode (termofil/mesofil) og forskelle i belastningsmønstret i tilløbet til renseanlæggene.

Skæbne for AEO_n

Forventningerne til, at AEO_n er letnedbrydeligt, blev til dels bekræftet ved, at mængden af AEO_n i det afvandede slam lå på mellem 2-5% af den tilførte mængde på Herning Centralrenseanlæg, mens de tilsvarende tal for Hillerød Centralrenseanlæg var 5-30%. Vurdering af de resulterende chromatogrammer og massespektre for AEO_n viste, at alkylkædelængder på mellem 10 og 15 var dominerende i tilløbet til renseanlæggene.

Skæbne for DEHP

Analyseteknisk var det relativt simpelt at gennemføre analyser af DEHP samtidig med analyserne for NP + NPEO₁₋₂, og derfor blev alle de indsamlede spildevands- og slamprøver tillige analyseret for DEHP. Det primære sigte med denne undersøgelse har været at bestemme tilstedeværelse og skæbne for nonylphenolforbindelserne i renseanlæg, og derfor er skæbne for DEHP beskrevet i mere overordnede vendinger. Ca. 30-40% af den indkomne mængde DEHP bindes til primærslam, mens 60-70% ledes videre til luftningstanken, hvor 20-30% bindes til bioslam. I rådnetanke omsættes en beskedent del af DEHP, således at ca. 50% af den indkomne mængde kan genfindes i det afvandede slam.

Uafklarede forhold

I forbindelse med undersøgelsen er der blevet identificeret en række forhold, som mangler at blive afklaret for med større sikkerhed at kunne fastlægge skæbne for nonylphenolforbindelser og AEO_n i renseanlæg. Analysering af spildevand fra afløbet fra luftningstanken vil kunne give vigtig information om stoffernes omsætning under aerobe forhold og understøtte vurderingen af, at den mindre belastning af bioslam i forhold til primærslam skyldes omsætning af stofferne. Det kan dog forventes, at stofkoncentrationerne nærmer sig detektionsgrænserne i afløbet fra luftningstanken, og dermed øges usikkerheden ved koncentrationsbestemmelserne og ved opstillingen af massebalancer.

Som tidligere nævnt vil analysering for NPEC i spildevand og slam være essentielt for bestemmelse af de mængder af NP, der potentielt kan blive udledt fra renseanlæggene og essentielt for forståelse af, om NPEC - dannet i luftningstanken – vil kunne bidrage til belastningen af rådnetanken i et sådant omfang, at belastningen af nonylphenolforbindelser ud af rådnetanken bliver større end ind i tanken, sådan som det viste sig på Herning Centralrenseanlæg.

På Herning Centralrenseanlæg blev prøvetagningen gennemført over 14 dage, mens prøvetagningen på Hillerød gennemførtes over 2 gange 5 dage, og derfor kan resultaterne af analyserne forventes at være mindre repræsentative i betragtning af, at slamproduktionen afspejler, hvordan belastningen i tilløbet har været i en længere periode end prøvetagningsperioden. Dette hænger sammen med slamopholdstid (20-25 døgn) og opholdstid i rådnetanken på 15-20 døgn. Der skal således lange måleperioder til – især for tilløbet – for at opnå bedre balance mellem tilløbsbelastning og stofbelastningen i det afvandede slam.

Slutkommentar

Overordnet set har undersøgelsen resulteret i opstilling af massebalancer for langkædede NPEO og de tilhørende nedbrydningsprodukter, som har en acceptabel usikkerhed set i forhold til, at massebalancerne gælder for fuldskala anlæg. Tilsvarende er opnået tilfredsstillende massebalancer for AEO_n og DEHP.

2 Indledning

2.1 Baggrund

Slambekendtgørelsen

Bekendtgørelsen om anvendelse af affaldsprodukter til jordbrugsformål – også kaldet Slambekendtgørelsen /4/ - indeholder afskæringsværdier for følgende fire stoffer/stofgrupper:

LAS	lineære alkylbenzen
PAH	polycykliske aromatiske hydrocarboner
NPE	nonylphenol og nonylphenolethoxylater med 1-2 ethoxylatgrupper
DEHP	bis(2-ethylhexyl)phthalat

NPE beskrives i denne rapport som NP + NPEO₁₋₂. Når Slambekendtgørelsens afskæringsværdier for PAH, DEHP, NP + NPEO₁₋₂ og LAS i spildevandsslam, der anvendes på landbrugsjord, skærpes i år 2000, vil der være store mængder slam, som ikke kan opfylde kravene. Nogle opgørelser indikerer, at det vil være mere end 50% af spildevandsslammet fra kommunale renselanlæg, som ikke kan anvendes til jordbrugsformål alene på grund af forhøjede koncentrationer af NP + NPEO₁₋₂.

Langkædede nonylphenolethoxylater

Langkædede nonylphenolethoxylater (NPEO_n) tilhører gruppen af alkylphenolethoxylater (APEO_n), der er anført på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer /2/. For disse stoffer eksisterer en politisk målsætning om afvikling inden år 2000.

NP + NPEO₁₋₂ optræder som nedbrydningsprodukter fra NPEO_n med 10-30 ethoxylatgrupper. Nedbrydningsprodukterne er mere toksiske end de oprindeligt langkædede forbindelser. NPEO_n indgår i vaske- og rengøringsmidler, farve/lak-produkter, lim, bindemidler, kosmetik og som hjælpestof i bekæmpelsesmidler /9/.

Udfasning

I 1987 blev der mellem Miljøstyrelsen og Brancheforeningen SPT (Brancheforeningen for producenter af sæbe-, parfume-, og tekniske/kemiske produkter) indgået en frivillig aftale om at afvikle brugen af NPEO_n i vaske- og rengøringsmidler /3/. Denne aftale hindrer imidlertid ikke, at der fortsat importeres produkter, hvori NPEO_n indgår, ligesom stoffet fortsat anvendes i andre produkter end vaske- og rengøringsmidler. Udviklingen går dog i retning af, at der på europæisk plan gennem lovgivning sker en reduktion i anvendelsen af NPEO_n.

Regulering

Reguleringen, der sker efter Slambekendtgørelsen og beslægtede bekendtgørelsens /1, 4, 5/ bestemmelser, er af analysetekniske årsager baseret på måling af NP + NPEO₁₋₂, mens produkter, der anvendes i industrien og husholdninger, indeholder NPEO_n med ~10-30 ethoxylatgrupper. Ved kun at måle NP + NPEO₁₋₂ er det vanskeligt at gennemføre en egentlig kildeopsporing af NPEO_n fra produkter, ligesom ukendskab til koncentrationen af NPEO_n i slam betyder, at der mangler viden om, hvor stor en andel NP + NPEO₁₋₂ udgør af den samlede koncentration af NP + NPEO₁₋₂ + NPEO_n i slammet.

Analyseteknik

NP + NPEO₁₋₂ måles normalt ved hjælp af GC-MS. Analyse af produkter med op til 30 ethoxylatgrupper kan ske ved hjælp af væskechromatografi koblet til massespektrometri (LC-MS), hvor såvel det oprindelige produkt som nedbrydningsprodukterne med ethoxylatkædelængder >3 kan identificeres. Med LC-MS målinger er det muligt at identificere såvel det oprindelige

produkt som nedbrydningsprodukterne og dermed identificere, i hvilken grad nedbrydningen af stofferne er sket. Samtidigt vil det være muligt at gennemføre kildesporing med henblik på at regulere kilderne og dermed sikre jordbrugsanvendelse af spildevandsslam fra kommunale renselanlæg.

Substitution

NPEO_n substitueres ofte med alkoholethoxylater (AEO_n), der nedbrydes hurtigere, men indtil AEO_n er nedbrudt, ligger toksiciteten på niveau med NPEO_n. Med en LC-MS måling på spildevand og slam er det muligt i samme analysegang at identificere både NPEO_n og AEO_n samt måle, i hvilket omfang stofferne bliver nedbrudt ved processerne på et renselanlæg.

2.2 Formål

De overordnede formål med projektet har været at:

- Forbedre videngrundlaget om NPEO_n og AEO's forekomst og skæbne i spildevand og slam på renselanlæg med henblik på gennem ændret procesvalg på renselanlæggene at øge omsætningen af NPEO_n og AEO_n
- Forbedre viden om analysemetoder for NPEO_n og AEO_n i relation til kildesporing

Derudover har målet med projektet været at:

- Forbedre videngrundlaget om NPEO_n's forekomst og skæbne ved de mest udbredte processer på danske renselanlæg herunder i første omgang udrådning af primær- og overskudsslam, primær bundfældning og aerob behandling af spildevandet

2.3 Projektorganisation

Projektet er udført for Miljøstyrelsen af VKI med akademiingeniør Bodil Mose Pedersen som projektleder og cand.scient., ph.d. Søren Bøwadt og stud.scient. Kristine Klint som øvrige deltagere. Projektbeskrivelsen blev udarbejdet i november 1998, og umiddelbart herefter påbegyndtes de første undersøgelser /6/. Udtagningen af spildevands- og slamprøver samt indsamling af driftsdata på renselanlæggene har været udført af Jan Ravn, Herning Centralrenseanlæg samt Jette Lomholt og Tine Larsen, Hillerød Centralrenseanlæg.

Miljøstyrelsens projektansvarlige har været Svend-Erik Jepsen, Husholdningsaffaldskontoret. Projektets styregruppe bestod af:

Svend-Erik Jepsen, Husholdningsaffaldskontoret
Linda Bagge, Kontoret for biocid- og kemikalievurdering
Eva Vestergaard, Spildevands- og vandovervågningskontoret
Jes la Cour Jansen, Lunds Universitet
Tina Larsen, Hillerød Centralrenseanlæg
Jan Ravn, Herning Centralrenseanlæg
Søren Bøwadt, VKI
Bodil Mose Pedersen, VKI

3 Kilder, egenskaber og nedbrydningsveje

3.1 Kilder

Anvendelse

Både APEO_n og herunder NPEO_n, OPEO_n og AEO_n tilhører gruppen af non-ioniske tensider, hvis funktion, når de indgår i vaske- og rengøringsmidler, er at holde snavs og fedt opløst i vaskevandet /7/. Stoffene virker tillige emulgerende og er antioxiderende, hvilket gør, at de – ud over at blive anvendt i rengørings- og vaskemidler, bilerplejeprodukter og shampoos - tillige anvendes i malinger, lakker, cremer, smøreolier, plast, isoleringsiskum, pesticider m.m.

NPEO_n's funktion afhænger af kædelængden. Ethoxylatkædelængden for tensider er <10, for emulgatorer er den <30 og for dispergenter <80 /10/.

Forbrug

I rapporten "Chemicals with Estrogen-like Effects" /10/ er præsenteret en opgørelse fra 1995 over antallet af produkter i Danmark, der på opgørelses-tidspunktet indeholdt NPEO_n. Desuden blev det årlige forbrug opgjort. Data stammer fra Produktregisteret, og tallene er præsenteret i tabel 3.1.

Tabel 3.1

Opgørelse over produkter i Danmark, der i 1995 indeholdt NPEO_n, samt årligt forbrug af NPEO_n målt i t/år.

Produkttype	Antal produkter	Årligt forbrug t/år
Maling/lak	168	63
Pesticider	53	175
Rengøringsprodukter	663	1.066
Overfladeaktive stoffer	51	115
Isoleringsmateriale	22	293
Tilsætningsstoffer	74	77
Hærdere	159	66
Køle/smøremidler	33	33
Byggematerialer	30	28
Kosmetik	31	20
I alt	1.284	1.936

Udvikling i forbrug

I ovennævnte rapport er det anført, at der de foregående 5-6 år skete en betydelig reduktion i forbruget af NPEO_n. Denne nedgang i forbruget forventes at være fortsat de efterfølgende år, således at antallet af produkter, der indeholder NPEO_n, i dag er langt mindre, ligesom mængderne er mindre.

Koncentration i spildevand

Ved at betragte de ovennævnte produkter ses, at kilderne til NP + NPEO₁₋₂ + NPEO_n i spildevand og slam både kan være industrier, handel- og håndværksvirksomheder samt husholdninger. Koncentrationen af NP + NPEO₁₋₂ blev ved en undersøgelse i 1996 målt til mellem 5,3 og 21 µg/l i spildevand fra tre boligområder /21/. Koncentrationer af NP, NPEO_n, OPEO_n og AEO_n i forskellige typer spildevand er vist i tabel 3.2. Spildevandet fra Gladsaxe Erhvervs kvarter stammer fra mere end 100 virksomheder, hvoraf der er flere farve/lak virksomheder, som kan være kilder til NPEO_n i spildevandet.

Tabel 3.2

NP + NPEO₁₋₂, NPEO_n, OPEO_n og AEO_n i forskellige spildevandstyper målt i µg/l.

Spildevandstype	Ref.	År	NP + NPEO ₁₋₂	NPEO _n	OPEO _n	AEO _n
Husholdningsspildevand	/21/	1996	5,3-21			
Gladsaxe Erhvervs kvarter	/22/	1996	267-559			
Gladsaxe Erhvervs kvarter	/23/	1998	32-50	1.700-2.300	850-890	540-580
Rødovre, bolig og erhverv	/24/	1998	<10	<20	<10	2.300-3.400

Fra deloplade i Rødovre Kommune med blandet erhverv og boliger registreredes ved en undersøgelse i 1998 /24/ ingen koncentrationer over detektionsgrænsen af hverken kort- eller langkædede NPEO. Derimod målt koncentrationer af AEO_n på mellem 2.300 og 3.400 µg/l.

Koncentrationen af NPEO_n og AEO_n fra kilder til belastningen på rens anlæg varierer således ganske betydeligt. NPEO_n er ganske givet knyttet til bestemte industrier, mens AEO_n ud fra de ovennævnte data må forventes anvendt i produkter, der benyttes både i industrier og i private husholdninger.

3.2 Bioakkumulerbarhed, toksicitet og østrogenlignende effekt

Kommercielle blandinger af AEO_n består typisk af en alkyldel, der indeholder 10-18 kulstofatomer, mens ethoxylatkæden består af 1-20 ethoxylatgrupper /10/.

Bioakkumulerbarhed

NP, NPEO₁₋₂, NPEO_n og AEO_n betragtes ud fra stoffernes log P_{ow}, der er ≥3, som potentielle bioakkumulerbare. Stoffer med log P_{ow} ≥ 3 bindes stærkt til organisk materiale, herunder også slam. De kortkædede NPEO har en højere log P_{ow} (nonylphenol log P_{ow}=4,48) end de langkædede forbindelser og betragtes derfor som potentielt mere bioakkumulerbare.

Toksicitet

Der eksisterer en lang række toksicitetsdata for APEO_n og AEO_n, som er sammenstillet i tabel 3.3. Generelt gælder det for NPEO_n, at toksiciteten stiger, jo kortere ethoxylatkæden er. AEO_n er, som det ses af data i tabel 3.3, mere toksiske end de langkædede NPEO_n. Mens AEO_n er letnedbrydelige stoffer, der under aerobe forhold kan nedbrydes fuldstændig til kuldioxid og vand, så nedbrydes APEO_n til alkylphenol, der både er stabil, potentielt bioakkumulerbar og mere toksisk overfor alger, krebsdyr og fisk end de oprindeligt langkædede forbindelser.

Tabel 3.3

Toksicitetsdata for alkoholethoxylater og alkylphenolpolyethoxylater /25/.

Stof	Effekt-koncentrationer EC50/LC50 (mg/l)*		
	alger	krebsdyr	fisk
Alkoholethoxylater	0,8-50	0,1-100	0,25-100
Alkylphenolpolyethoxylater	20-50	5-100	1-100

* akut giftighed

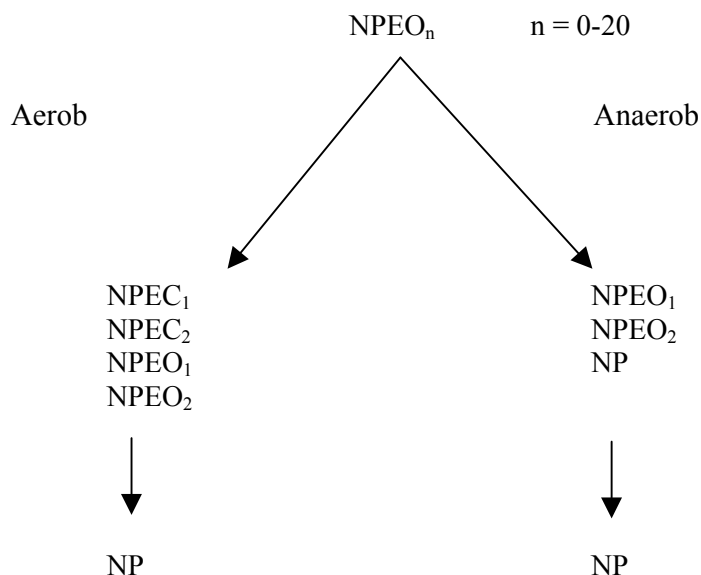
Ud over at NPEO₁₋₂ og NPEO_n har toksiske effekter, har in vitro og in vivo forsøg vist, at stofferne også har østrogenlignende effekter, og at effekterne er knyttet til længden af ethoxylatkæden, således at østrogeneffekten stiger

med faldende kædelængde. I rapporten "Chemicals with Estrogen-like Effects" /10/ er beskrevet en lang række undersøgelsesresultater vedrørende NP, NPEO₁₋₂ og NPEO_n's østrogenlignende effekter.

3.3 Nedbrydningsveje

Nedbrydning - renseanlæg

Ahel *et al.* /11/ har beskrevet nedbrydningsvejen for APEO_n i forbindelse med spildevandsrensning. Relateres nedbrydningsvejen til NPEO_n, kommer omsætningen under aerobe og anaerobe forhold til at se ud som vist på figur 3.1.



Figur 3.1

Nedbrydning af NPEO_n under aerobe og anaerobe forhold.

Aerob-anaerob nedbrydning

Under aerobe forhold nedbrydes de langkædede NPEO_n til nonylphenolcarboxylater med 1-2 syregrupper og NPEO₁₋₂. Efterfølgende omdannes både carboxylaterne og NPEO₁₋₂ til NP. Under anaerobe forhold dannes der ikke carboxylater. De kortkædede NPEO_n vil under aerobe forhold blive nedbrudt til NP, som ikke forventes nedbrudt yderligere.

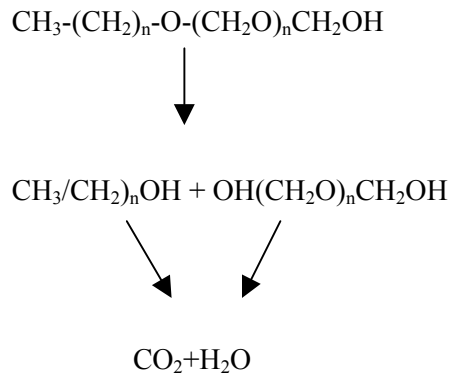
NPEO₁₋₂ nedbrydes under anaerobe forhold til NP. Herefter stopper nedbrydningen, idet den aromatiske ringstruktur i NP forbliver intakt.

Undersøgelser i aktiv slam anlæg i laboratorieskala med nedbrydning af NP og NPEO₁₋₂ tyder på, at fjernelse af NP fra slam- og vandfasen er stærkt temperaturafhængig. Der mangler dog målinger på fuldskala anlæg, der kan dokumentere, at dette også er tilfældet på kommunale renseanlæg /17/.

Nedbrydning af AEO_n

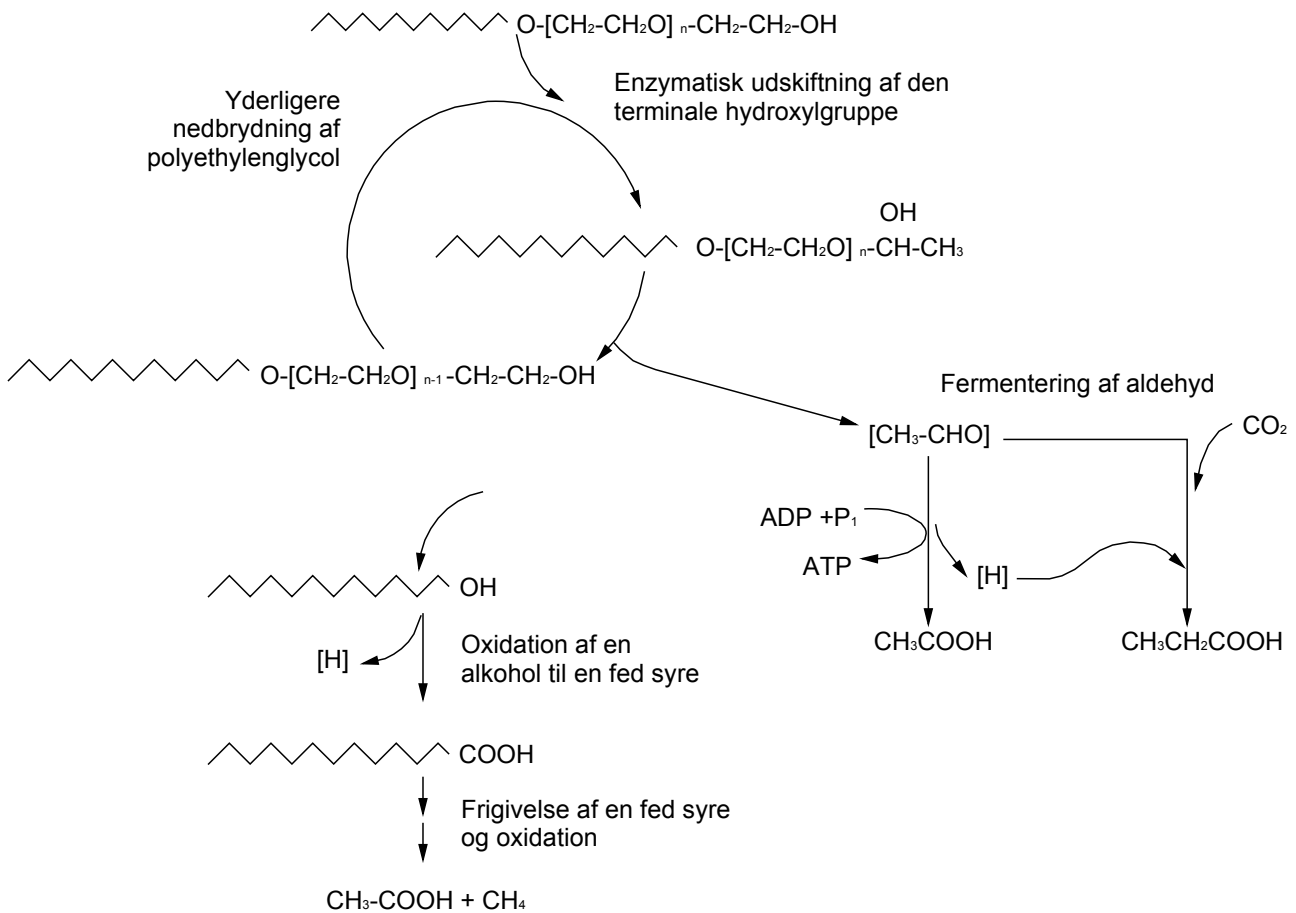
AEO_n kan ved bionedbrydning mineralisere fuldstændig til kuldioxid og vand. Ved aerob bionedbrydning af AEO_n sker der først en spaltning af molekylet i polyethylenglycol eller polyethoxylat og en langkædet alkylalkohol (se figur 3.2). Der findes indikationer af, at alkylalkoholen nedbrydes hurtigere end polyethoxylatdelen. Forgrenede alkoholethoxylater er vanskeligere at nedbryde end lige-kædede /18/. Vashon and Schwab /18/ har vist, at nedbrydningen af alkylkæden i saltvand foregår eksponentielt (første ordens kinetik), mens nedbrydning af ethoxylatdelen ikke kan beskrives lige så enkelt og er længerevarende.

En mulig nedbrydningsvej for alkoholethoxylater under anaerobe forhold er beskrevet og dokumenteret ved laboratorieforsøg med anoxic spildevands-slam /13/.



Figur 3.2
Nedbrydning af AEO_n under aerobe forhold.

En formodt nedbrydningsvej under anaerobe forhold er vist i figur 3.3.



Figur 3.3
Nedbrydning af AEO_n under anaerobe forhold /13/.

4 Litteraturgennemgang - Målinger på renseanlæg

Der er ved gennemgang af litteraturen kun fundet en enkel artikel, der beskriver undersøgelser af omsætningen af NPEO_n på renseanlæg, og hvori der indgår analyser af både NPEO_n, NPEO₁₋₂ og NP /11/. Der er fundet langt flere artikler, i hvilke der er beskrevet målinger og omsætning af NP og NPEO₁₋₂ i slam og spildevand /12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19/. Nogle af de mest centrale resultater fra disse artikler i relation til den aktuelle undersøgelse "Skæbne for nonylphenolethoxylater på renseanlæg" er præsenteret i det følgende. I de nævnte artikler har undersøgelserne været centreret omkring aerob omsætning, mens der kun er beskrevet få data, som har relation til anaerob omsætning.

4.1 Aerob omsætning på renseanlæg

Schweiziske renseanlæg

Ahel *et al.* /11/ analyserede spildevand og slam fra 11 schweiziske renseanlæg. Analyserne omfattede NP, NPEO₁₋₂ og NPEO_n. Koncentrationen i afløbet fra primærtankene fra de schweiziske anlæg varierede mellem 1090 og 2060 µg/l for summen af NP og nonylphenolethoxylater. Data stammer fra analyse af prøver udtaget mellem 1983 og 1985. Koncentrationen i afløbet fra primærtankene fra Herning Centralrenseanlæg præsenteret i kapitel 6 var 30-50 gange lavere (37-51 µg/l). Belastningen af schweiziske renseanlæg er næppe meget forskellige fra de danske, og data indikerer således, at der i de forløbne 15 år er sket et kraftigt fald i belastningen med NP og nonylphenol ethoxylater på renseanlæggene.

Ved målinger i afløb fra henholdsvis primærtanke og sekundærtanke blev der observeret reduktionsprocenter for de langkædede nonylphenolethoxylater på mellem 78 og 97. Reduktionsprocenterne var baseret på koncentrationer målt i µmol/m³. For NPEO₁₋₂ varierede reduktionsprocenterne mellem ÷19 og 80. Den negative reduktionsprocent er et udtryk for, at der på et enkelt af de 11 anlæg blev registreret dannelse af NPEO₁₋₂.

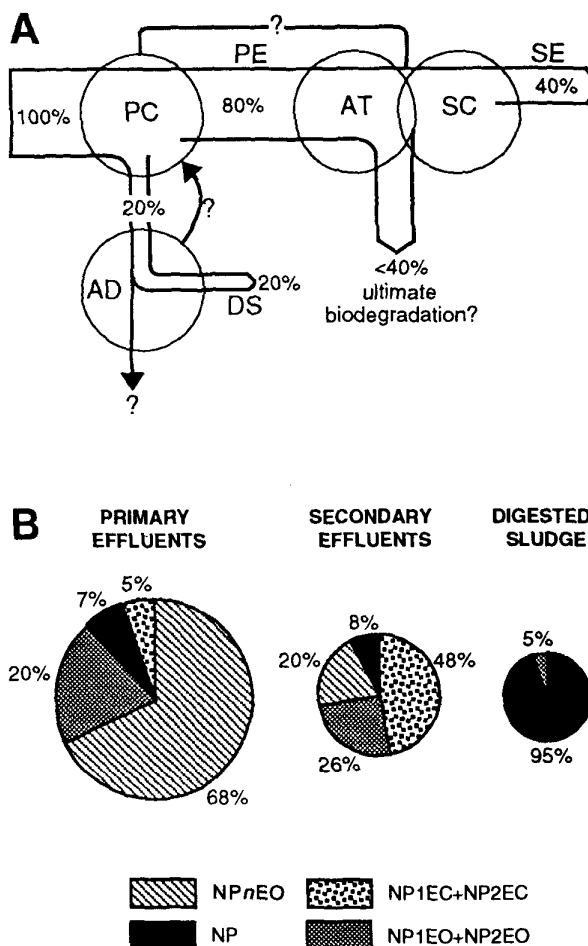
Reduktionsprocenter

For det aerobe biologiske rensningstrin måltet tillige dannelsen af NPEC₁₋₂. Her viste det sig, at koncentrationen af NPEC₁₋₂, der er et mellemtrin i den aerobe nedbrydning af NPEO_n var 2,1-7,6 gange større i udløbet fra sekundærtankene sammenlignet med udløbet fra primærtankene. For samtlige nonylphenolforbindelser måltet reduktionsprocenter på mellem 26 og 79% for den aerobe spildevandsbehandling. I øvrigt viste undersøgelsen, at der var god overensstemmelse mellem renseanlæggenes belastning med organisk stof i procent af designbelastningen og restkoncentrationen af NP i afløbet fra renseanlæggene, således at lav belastning med organisk stof medførte lav restkoncentration af NP.

Afinitet til slam

De lipofile egenskaber forøges, jo færre ethoxylatgrupper der er knyttet til NP, hvilket samtidig betyder, at NP har den stærkeste affinitet til slam. Dette forklarer, hvorfor der i det aerobe biologiske rensningstrin på de 11 renseanlæg blev målt en reduktion af samtlige nonylphenolforbindelser på mellem 44 og 48%, som alene var knyttet til absorption til aktiv slam.

På baggrund af måledata fra de 11 schweiziske renselanlæg opstillede Ahel *et al.* /11/ en massebalance (molbasis) for nonylphenoethoxylater på renselanlæg. Massebalancen er vist i figur 4.1A, mens fordelingen mellem de forskellige typer af nonylphenoethoxylater på udvalgte trin i renselanlæggene er vist i figur 4.1B.



Figur 4.1

A: Relativt masseflow af nonylphenolforbindelser for 11 schweiziske renselanlæg /11/. PC: primær bundfældning; PE: udløb fra primær bundfældning; AT: luftningstank; SC: sekundær bundfældningstank; SE: afløb fra sekundærtank; AD: anaerob udrådning; DS: udrådnetslam.

B: Middelsammensætningen af nonylphenolforbindelser for afløb fra primærtanke, sekundærtanke og i udrådnetslam /11/. NP_nEO: nonylphenolpolyethoxylater; NP1EO+NP2EO: nonylphenoethoxylater med 1 og 2 ethoxylatgrupper. NP1EC + NP2EC: nonylphenolcarboxylater med 1 og 2 carboxylatgrupper.

Skæbne for NPEO_n

Cirka 40% af den samlede belastning med nonylphenolforbindelser i tilløbet til renselanlæggene ledes ud med spildevandet, mens ca. 20% bindes til primærslammet. Det er ukendt, i hvilket omfang de resterende 40% nedbrydes eller adsorberes til det biologiske overskudsslam. Figur 4.1B viser, at de langkædede forbindelser dominerer i tilløbet til renselanlæggene, mens carboxylaterne, som er et mellemtrin i den aerobe nedbrydning, dominerer i udløbet (48% af nonylphenolforbindelserne). I det anaerobe udrådnetslam

udgør nonylphenol 95% af den samlede koncentration af nonylphenolforbindelser (molbasis).

Dansk undersøgelse

Ved en dansk undersøgelse af omsætningen af miljøfremmede stoffer i renselanlæg /16/ målttes følgende koncentrationsintervaller af NP og NPEO₁₋₂ i tilløb, afløb og slam fra 6 renselanlæg:

Tilløb	36-96 µg/l
Afløb	0,3-7,4 µg/l
Slam	0,98-100 mg/kg TS

Målinger i slam

Ved samme undersøgelse blev koncentrationen af nonylphenolforbindelser målt i slam fra 44 renselanlæg i Århus Amt. Resultaterne viste, at koncentrationen af NP og NPEO₁₋₂ var 10 gange større i anaerobt udrådnat slam sammenlignet med koncentrationen i langtidsbeluftet slam. Ved beregning af omsætningen på renselanlæggene er man gået ud fra, at de tilførte mængder af miljøfremmede stoffer, der ikke udledes til recipienten eller bindes til slammet, vil blive nedbrudt eller fordampe. Men som det efterfølgende påpeges i samme artikel, viser et eksempel fra Viby Renselanlæg, at mængden af NP + NPEO₁₋₂ i slammet svarer til 171% af mængden tilført med spildevandet. Dette er en konsekvens af, at NPEO_n tilført renselanlægget nedbrydes til NP og NPEO₁₋₂.

4.2 Anaerob omsætning på renselanlæg

Aktiv slam – udrådnat slam

Ved analyse af NP i aerobt og anaerobt behandlet slam konstaterede Giger /14/, at koncentrationen i otte prøver udtaget fra samme rådnatank varierede mellem 0,81 og 1,49 g/kg (middelværdi 1,18 ± 0,23 g/kg). Koncentrationen i otte aerobt stabiliserede slamprøver varierede mellem 0,08 og 0,5 g/kg (middelværdi 0,28 ± 0,15 g/kg). Således lå middelkoncentrationen i det aerobt stabiliserede slam under koncentrationen i det anaerobt stabiliserede slam. Koncentrationen af NP lå i aktivt slam og i slam bestående af primær- og sekundær slam i intervallerne 0,09-0,15 og 0,04-0,14 g/kg TS. Disse data indikerer, at de stabiliserede slamprøver indeholdt NP, der stammede fra nedbrydningen af langkædede forbindelser.

Anaerob udrådning

Ved batchforsøg med anaerob behandling af slam over 40 dage viste det sig, at der skete en forøgelse af koncentrationen af NP på 4-8 gange i forhold til koncentrationen i råslammet anvendt til forsøgene. Ved batchforsøg med aerob behandling af slammet forøgedes koncentrationen af NP med en faktor 2. Batchforsøgene viste – ligesom fuldskalaundersøgelserne – at der under stabilisering sker nedbrydning af NPEO_n til NP.

Ved laboratorieforsøg med anaerob nedbrydning af C¹⁴-mærkede NPEO₁₋₂ var slutproduktet NP, og der skete ingen yderligere nedbrydning /15/. I samme undersøgelse nævnes, at ligekædede alkoholethoxylater nedbrydes fuldstændigt under anaerobe forhold, mens forgrenede alkoholethoxylater ikke så let nedbrydes anaerobt.

5 Undersøgellesprogrammet

5.1 Overordnet undersøgellesprogram

Fase 1

Udtagningen og analyseringen af slam og spildevandsprøver på de to centralrenseanlæg Herning og Hillerød var inddelt i to faser, hvor første fase bestod i udtagning af prøver på en enkelt dag på hvert af de to renseanlæg (Herning: d. 30. nov. – 1. dec. 1998 og Hillerød: d. 1. dec. – 2. dec. 1998). Analyseresultaterne blev betragtet som en screening af koncentrationsniveauet af NP, NPEO₁₋₂, NPEO_n og AEO_n i spildevand, der tilføres renseanlæggene samt screening af koncentrationsniveauerne i slam, der tilføres og udtages fra rådnetankene på renseanlæggene. Resultaterne dannede grundlag for planlægningen af undersøgelles næste fase.

Fase 2

Fase 2 bestod i udtagning af spildevands- og slamprøver over to uger på hvert af de to renseanlæg (Herning uge 15 og 16, 1999 og Hillerød uge 18 og 23, 1999). På Herning Centralrenseanlæg blev der udtaget prøver otte steder, mens der på Hillerød Centralrenseanlæg blev udtaget prøver seks steder. Både spildevands- og slamprøver blev inden analyseringen sammenblandet til ugeprøver.

5.2 Herning og Hillerød Centralrenseanlæg

Tidligere undersøgelles

Herning og Hillerød Centralrenseanlæg blev udvalgt til at indgå i undersøgelles, fordi disse to anlæg i 1995 indgik i Miljøprojektet om ”Anvendelse af affaldsprodukter til jordbrugsformål” /20/, og der derfor eksisterede målinger af koncentrationerne af NP, NPEO₁₋₂ og DEHP i afvandet slam fra de to renseanlæg. Desuden har Herning Centralrenseanlæg også været involveret i andre undersøgelles af miljøfremmede stoffer i spildevand /19/, hvilket giver mulighed for sammenligning af koncentrationer i den aktuelle undersøgelles med resultater fra tidligere undersøgelles.

Forskelle

På en række punkter adskiller de to anlæg sig fra hinanden. Herning Centralrenseanlæg har en relativ stor industribelastning svarende til ca. 50% af den samlede belastning med organisk stof, mens industribelastningen på Hillerød Centralrenseanlæg udgør ca. 5%.

På begge renseanlæg udrådnes både primært bundfældet slam (primærslam) og biologisk overskudsslam (bioslam). På Hillerød Centralrenseanlæg blev rådnetankene omstillet til termofil drift (ca. 55°C) i august 1998. Rådnetankene på Herning Centralrenseanlæg blev på prøvetagningstidspunkterne drevet mesofilt (ca. 35°C), men i løbet af 2000 vil rådnetankene blive omstillet til termofil drift.

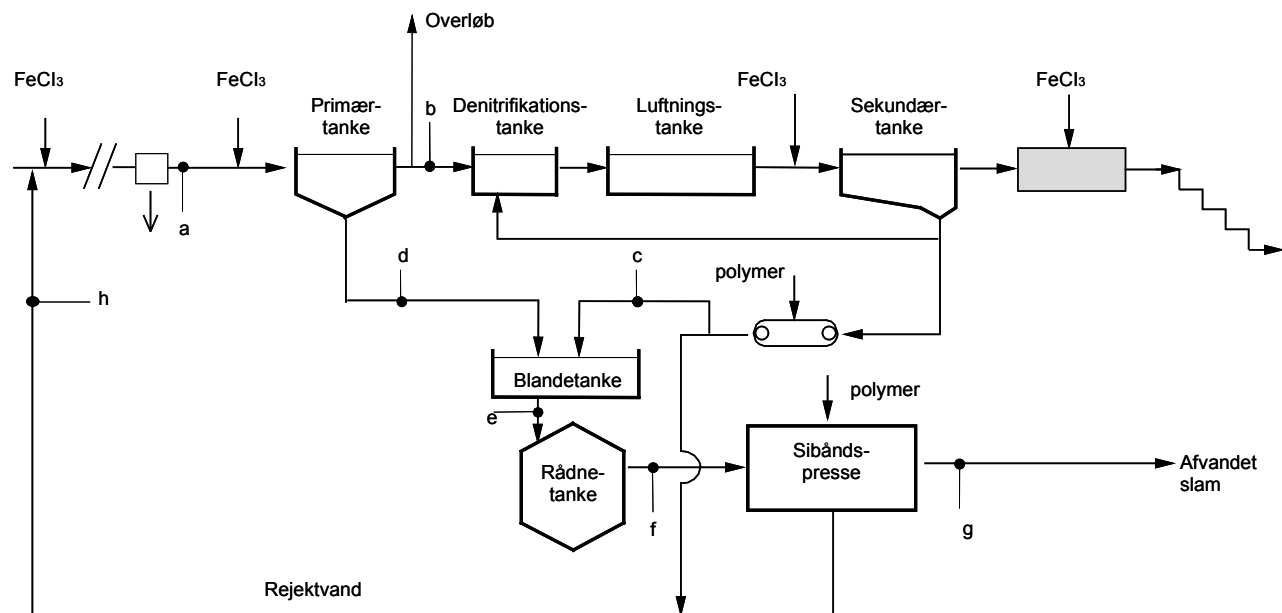
Flowdiagrammer

Figur 5.1 og 5.2 viser flowdiagrammer for henholdsvis Herning og Hillerød Centralrenseanlæg, og i tabel 5.1 er vist data vedrørende renseanlæggenes kapacitet, belastning og drift i 1998.

På Herning Centralrenseanlæg var PE-belastningen i 1998 cirka dobbelt så stor som på Hillerød Centralrenseanlæg. Slamproduktionen på Hillerød Centralrenseanlæg var i 1998 påvirket af omstillingen af rådnetankene fra mesofil til termofil drift. Omstillingen resulterede i mindre mængder afvandet slam.

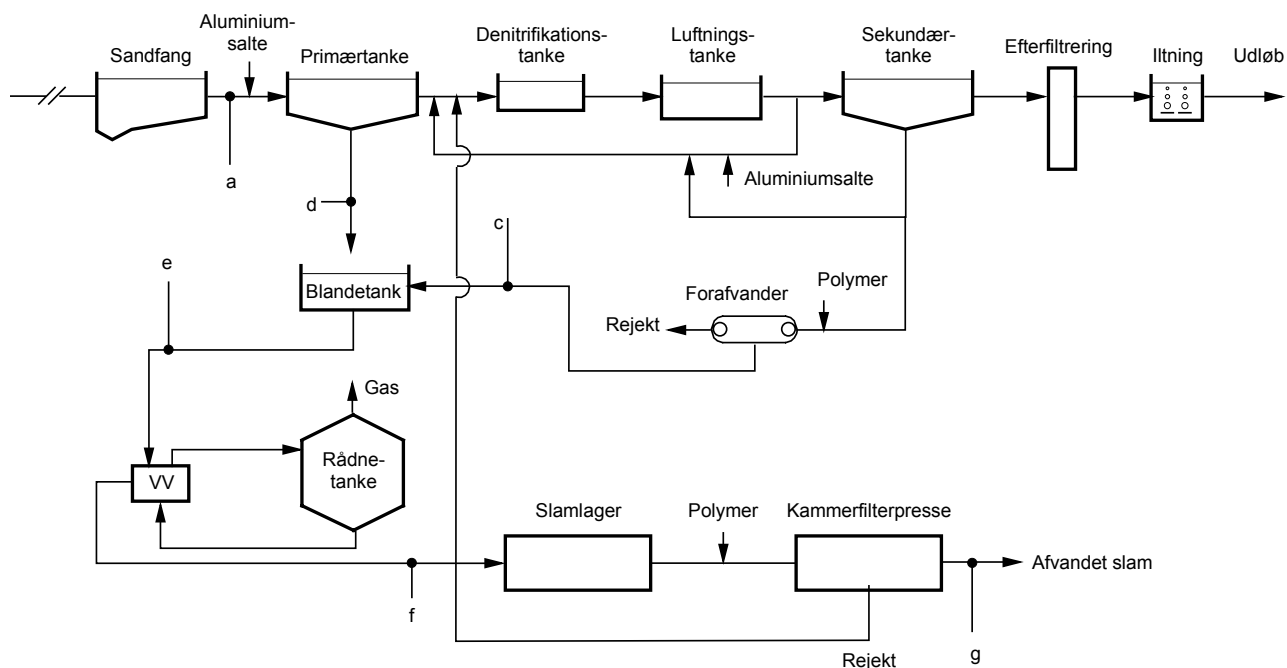
På Herning Centralrenseanlæg anvendtes i prøvetagningsperioden jernsalte til fosforfældningen, mens der på Hillerød Centralrenseanlæg anvendtes aluminiumsalte.

De to anlæg er ellers meget ens i anlægsopbygning. På begge anlæg forafvandes bioslammet, inden det tilføres en blandetank, hvorfra slammet fødes inde i rådnetankene.



Figur 5.1

Flowdiagram for Herning Centralrenseanlæg med angivelse af prøvetagningspunkter (a-h). Betegnelser for prøvetagningspunkterne findes i tabel 5.3.



Figur 5.2
Flowdiagram for Hillerød Centralrenseanlæg med angivelse af prøvetagningspunkter (a-g). Betegnelser for prøvetagningspunkterne findes i tabel 5.3.

Kapacitet og belastning

Tabel 5.1

Kapacitet og belastning for Herning og Hillerød Centralrenseanlæg (1998).

Parameter	Enhed	Herning	Hillerød
Nominel kapacitet	PE	175.000	60.000
Belastning	PE	110.000	48.700
	m ³ /d	32.000	20.400
Slamproduktion	tons TS/år	2.070	964
Industribelastning	%	50	5
Rådnetanke	m ³	2.800	2.450
Rådnetanke	driftsform	mesofil	termofil
Separat kloakeret	%	5	32

Begge renseanlæg er udstyret med to rådnetanke (Herning: 2×2.800 m³ og Hillerød: 925+1.500 m³). Den ene rådnetank på Herning Centralrenseanlæg er udstyret med omrøring, mens den anden tank benyttes som lagertank til det udrådnede slam, inden det afvandes i sibåndspresen.

På Hillerød Centralrenseanlæg sker der kun afvanding af slam på hverdage, og derfor opbevares slammet i et slamlager, indtil afvandingen gennemføres i kammerfilterpressen.

Slam fra Herning Centralrenseanlæg depones efter afvanding på losseplads, mens slammet fra Hillerød Centralrenseanlæg afleveres til RGS90 til videre forarbejdning.

Kontrolmålinger

På begge renseanlæg kontrollerer miljømyndighederne (Ringkøbing Amt og Frederiksborg Amt), at udledningstilladelsens vilkår er overholdt. I tabel 5.2 er middelværdier for koncentrationer af COD, BOD, Total-N, Total-P og

SS i tilløb og afløb præsenteret. Udløbskravet for Total-N og Total-P er for Herning Centralrenseanlæg 8 og 1,0 mg/l og for Hillerød Centralrenseanlæg 8 og 0,5 mg/l. Kravene til N og P er på begge anlæg overholdt. Kravet til BOD er på Herning og Hillerød Centralrenseanlæg henholdsvis 10 mg/l og 8 mg/l. Afløbsværdierne for BOD lå i 1998 langt under disse kravværdier. Fjernelsesprocenterne for organisk stof, Total-N og Total-P var henholdsvis 99, 76-79 og 93-95.

Spildevandsparametre

Tabel 5.2

Målinger af organisk stof (COD, BOD), kvælstof, fosfor og suspenderet stof på centralrenseanlæggene Herning og Hillerød i 1998.

		Herning			Hillerød
	Enhed	Egenkontrol 1998	Myndighedskontrol 1998	Måleperiode 1999	Myndighedskontrol 1998
<i>Indløb</i>					
COD	mg/l	495	600	444	340
BOD	mg/l		234		242
Total-N	mg/l	37		31	22,8
Total-P	mg/l	6,8		5,5	5,7
SS	mg/l	250		228	
Vand	m ³ /d	32.034		30.533	20.401
<i>Udløb</i>					
COD	mg/l	18	24	13	27,9
BOD	mg/l		1,6		1
Total-N	mg/l	6,4		7,4	4,8
Total-P	mg/l	0,28		0,34	0,28
SS	mg/l	<2		<2	3,5

5.3 Prøvetagningsprogram

Prøvetagningsstederne ved både det indledende screeningsprogram, som blev gennemført i nov./dec. 1998 (fase 1) og ved det efterfølgende detaljerede prøvetagningsprogram gennemført i foråret 1999 (fase 2), er beskrevet i tabel 5.3. Prøvetagningsstederne er tillige markeret på principdiagrammerne for de to renseanlæg i figur 5.1 og 5.2.

Tabel 5.3

Prøvetagningssteder på centralrenseanlæggene Herning (Her.) og Hillerød (Hill.).

Prøvetagningssted	Fase 1 – 1998		Fase 2 - 1999	
	Flow-proportional	Stikprøve	Flow-proportional	Stikprøve
a) Indløb	Her. Hill.		Her. Hill	
b) Udløb primærtank			Her.	
c) Afvandet bioslam		Her. Hill.		Her. Hill.
d) Primærslam		Hill.		Her. Hill.
e) Blandeslam		Her. Hill.		Her. Hill.
f) Udrådnet slam		Her. Hill.		Her. Hill.
g) Afvandet slam				Her. Hill.
h) Rejektvand				Her.

Fase 1: Screeningsprogram

Ved screeningsprogrammet (fase 1) blev der i tilløbet til hvert af renseanlæggene udtaget en flowproportional døgnprøve til analyse. Slamprøverne fra tilløb og afløb fra rådnetankene var sammensat af fire stikprøver udtaget med 2-3 timers mellemrum i prøvetagningsdøgnet. De øvrige slamprøver (primærslam og bioslam) var sammensat af to stikprøver fra samme døgn. Der var ingen nedbør i prøvetagningsdøgnet, hverken ved Herning eller ved Hillerød Centralrenseanlæg. Ved analyseringen af prøverne blev der udført dobbeltbestemmelser.

Fase 2: Måleprogram

Anden fase omfattede prøvetagning over to uger på hvert af anlæggene. På Herning Centralrenseanlæg blev prøvetagningen gennemført i uge 15 og 16, 1999, mens prøvetagningen på Hillerød Centralrenseanlæg gennemførtes i uge 18 og 23, 1999. Modsat Herning Centralrenseanlæg er Hillerød Centralrenseanlæg ikke bemanded i weekenden, og derfor blev der på dette anlæg kun udtaget prøver på hverdage.

Nedbør

Ved Herning Centralrenseanlæg faldt der i de to uger henholdsvis 19 og 5 mm regn. Heraf var der to døgn med mere end 6 mm nedbør, hvilket resulterede i overløb fra primærtankene (se kapitel 6). Nedbørsmængden ved Hillerød Centralrenseanlæg var i de to prøvetagningsuger henholdsvis 16,4 og 0 mm.

Spildevandsprøvetagning

De flowproportionalt udtagne døgnprøver fra tilløb til renseanlæggene og fra afløbet fra primærtankene (kun Herning) blev sammenblandet til ugeprøver i forhold til døgnvandmængden målt de pågældende steder.

Slamprøvetagning

Af de forskellige slamtyper blev der i hvert prøvetagningsdøgn udtaget to stikprøver med 2–12 timers mellemrum. Alle stikprøverne fra hvert prøvetagningssted blev sammenblandet til ugeprøver.

Under prøvetagningen i uge 18 på Hillerød Centralrenseanlæg var der to dage, hvor der kun blev udtaget én slamstikprøve pr. dag ved hvert af prøvetagningsstederne. Ligeledes var der på Herning Centralrenseanlæg to dage i hver af prøvetagningsugerne, hvor der kun blev udtaget én stikprøve af det slutaftvandede slam, fordi sibåndspresen kun kørte kort tid de pågældende dage.

5.4 Analysemetoder

Analyseringen af prøver fra Herning Centralrenseanlæg blev udført som dobbeltbestemmelse undtagen for analyseringen af rejektivand og afvandet slam, hvor der udførtes enkeltbestemmelse, da disse prøver blev regnet som værende relativt homogene og af mindre betydning for den overordnede undersøgelse. Slamprøverne fra en uge fra hvert udtagingssted på Hillerød Centralrenseanlæg blev homogeniseret til én prøve, hvorefter der blev udført enkeltbestemmelse på alle analyser undtagen for blandeslam og udrådnet slam, hvor der blev udført dobbeltbestemmelse.

Analysemetode - Princip

Slamprøver gøres basiske og ekstraheres med dichlormethan ved behandling på ultralydsbad og rysteapparat. Ekstrakterne behandles med vandfrit natriumsulfat, inddampes og analyseres for NP + NPEO₁₋₂ ved GC-MS og for NPEO_n og AEO_n ved LC-MS. Der kalibreres over for aktuelle analytiske standarder. Som interne standarder benyttes hexyl- og ethyl-phenol pentaethylenglycol (surrogatstandarder) til brug for LC-MS samt d10 anthracen for GC-MS bestemmelsen af NP + NPEO₁₋₂.

Ekstraktionsprocedure

Tykkslam (>10% tørstof), tyndslam (<10% tørstof) og spildevand behandles i princippet ens, idet der dog i praksis udtages en større mængde tyndslam og spildevand i arbejdet for at opnå ensartede detektionsgrænser. For at sikre en repræsentativ prøve af tyndslam, må tyndslammet homogeniseres ekstra grundigt ved udtagningen af delprøve til såvel tørstofbestemmelse som til selve analysen.

Eventuelt frosne prøver optøs og homogeniseres grundigt umiddelbart inden udtagning af delprøver til analyse; tykkslam ved manuel omrøring og tyndslam ved omrystning. Der udtages en separat delprøve på ca. 50 g til tørstofbestemmelse, der udføres som dobbeltbestemmelse.

Der afvejes så vidt muligt en slamprøve svarende til 10 g tørstof til LC-MS og GC-MS analysen (ca. 50 g våd tykkslam, op til 300 g tyndslam, 300 g spildevand). Prøven afvejes direkte i 500 ml RedCap-flaske til ekstraktion. Tykkslam tilsættes vand inden ekstraktionen for at gøre prøven mere flydende. Prøven justeres til pH 10-12 med NaOH, hvorefter blandingen tilsættes surrogatstandarder, ethylphenol-, hexylphenol-pentaethylenglycol (LC-MS) og phenanthren d10 (GC-MS).

Prøven tilsættes 150 ml dichlormethan (DCM), hvorefter blandingen behandles på ultralydsbad i 5 minutter fulgt af rystning på rystebord i 2 timer ved 250 ryst/minut.

Efter ekstraktionen centrifugeres ekstraktionsflasken for at fremme separation af DCM og slam/vand, hvorefter DCM-fasen dekanteres over i en 500 ml skilletragt. Fra DCM-fasen fjernes vand ved, at fasen filtreres gennem en tragt med vandfrit natriumsulfat over i en 250 ml rundbundet kolbe. Den vandfrie DCM-fase inddampes til lidt under 10 ml på Rotavapor under nitrogen, overføres til 10 ml målekolber og fyldes op til 10 ml med DCM. Ekstraktet deles i to: En del til GC-MS og en del til LC-MS analyse.

Ekstraktet til LC-MS inddampes og opløses i 5 ml methanol buffer indeholdende ammoniumacetat og trichloreddikesyre og analyseres herefter uden yderligere prøveforberedning. Ekstraktet til GC-MS analyseres uden yderligere prøveforberedelse.

<i>GC-MS analyse</i>	GC-MS analyserne for nonylphenol (samt 1 + 2 ethoxylater) er udført efter metoden krævet i Miljøstyrelsens Slambekendtgørelse /4/ blot med den forskel, at detektionsgrænsen for metoden er nedsat fra Miljøstyrelsens krav på 1 mg/kg TS for slam til 0,5 mg/kg TS i slam og ca. 10 µg/l i spildevand. Den høje detektionsgrænse i slam skyldes høje baggrundsværdier i denne prøvetype og er ikke udtryk for instrumenternes detektionsgrænser. Præcision og nøjagtighed er bestemt ud fra den løbende interne kvalitetskontrol, der omfatter blindværdibestemmelse, dobbeltbestemmelser af spikede prøver, dobbeltbestemmelse af referenceslam samt dobbeltbestemmelse af naturlige prøver. Den totale usikkerhed (S_T) i forbindelse med analysen er gennem den interne kvalitetskontrol bestemt til 35%. Ekstrakterne analyseres ved gaschromatografi med massespektrometrisk detektion ved anvendelse af selektiv ionmonitoring (GC-MS SIM). Der kalibreres over for aktuelle analytiske standarder (bortset fra NPEO _n , der kalibreres overfor NP).
<i>Detektionsgrænser</i>	
<i>Usikkerhed</i>	
<i>LC-MS analyse</i>	Den chromatografiske adskillelse af de forskellige alkylethoxylatforbindelser er udført med en HP Chem 1100 HPLC med et binært pumpesystem og en autosampler, som var forbundet til en Bruker Esquire-LC ion-trap. Til den chromatografiske separation anvendtes en 250 x 2.0 mm C18 reverse phase kolonne. Som eluenter blev der anvendt en buffer A, som bestod af vand, og en buffer B som bestod af methanol, begge indeholdende ammoniumacetat (NH ₄ OAc) og trichloroeddikesyre (TCA). De to eluenter blev benyttet til at opnå den i figur 5.3 viste separation ved hjælp af en gradient på 80% buffer B stigende til 100% efter 13 minutter. Flowhastigheden var 200 µl/min. Som det ses af figuren, foregår adskillelsen på baggrund af alkylkædelængden, mens ethoxylatkædelængden næsten ikke påvirker separationen (er dog årsag til, at toppen bliver en smule bredere), som det ses for NP (C ₉ PhEO _x).
<i>Chromatogrammer</i>	Eluatet fra HPLC adskillelsen indføres automatisk i Electrospray ionkilden, hvor ionerne produceres på baggrund af optagelse af en NH ₄ ⁺ ion. De derved fremkomne ioner analyseres derefter i massespektrometrets iontrap, hvor der optages ca. 10 normaliserede spektre i masseområdet 300–1400 m/z i sekundet (et normaliseret spektrum er gennemsnittet af 5 optagne spektre). Da alle forbindelser i en given top - adskilt ved hjælp af HPLC - normalt vil have samme alkylkædelængde, betyder det, at de masser, som ses i massespektrummet, generelt er udtryk for forskellige ethoxylatkædelængder, således som det er illustreret i nederste billede i figur 5.3. Derved opnås en slags juletræs-struktur med en forskel på 44 masseenheder, som er karakteristisk for polyethylenglycol (polyethoxylater = EO _x) baserede nonioniske overfladeaktive stoffer. 44 masseenheder svarer til en ethoxylatgruppe. I figur 5.3 nederste billede er vist sammensætningen af NPEO _n i den tekniske formulering P40 fra Fluka, hvilket er den standard, som normalt bruges af VKI til bestemmelse af NPEO _n . Det ses tydeligt af figur 5.3, at denne formulering har en ethoxylatkædelængde på mellem 5 og 15 med den gennemsnitlige kædelængde (medianen) liggende på mellem 8 og 8,5 ethoxylatenheder.
<i>Reproducerbarhed</i>	Detektionsgrænserne for metoden er meget afhængig af forureningsgraden i de enkelte prøver, men ligger normalt omkring 1-5 µg/l for spildevand og 0,1-0,5 mg/kg TS for slam. Således har f.eks. slamprøver udtaget efter rådnetanken oftest detektionsgrænser på 0,5 mg/kg TS på grund af mange interfererende forbindelser. Bedre detektionsgrænser kan dog undtagelsesvis opnås ved en enkel oprensning og opkoncentrering af ekstraktet (helt ned til 0,1 µg/l for vand og 0,02 mg/kg TS for slam). Reproducerbarheden for metoden ligger normalt omkring 10-20%, men kan være højere for prøver (specielt prøver efter rådnetanken), som har en meget uensartet karakter og derfor er vanskelige at udtage delprøver fra.

Beregningsmetode

Ved brug af en LC-MS, der opererer i full-scan mode, opnås en tre-dimensionel datastruktur, hvor intensiteten af opnåede data er optaget som funktion af både tid (indeholdende chromatografiske informationer) og masse (spektrometriske informationer). Forskellige typer af data med forskelligt informationsindhold kan herefter udtrækkes fra denne tre-dimensionelle datastruktur.

TIC

Et total ions chromatogram (TIC) af et repræsentativt ekstrakt undersøges for indhold af de forskellige alkohol- og nonylphenolethoxylater. Ud fra dette findes de masser, der skal bruges til at lave et Reconstructed Ion Chromatogram (RIC). Da alkoholethoxylater består af variable alkylkæder (f.eks. C₁₂–C₁₈), og hver af disse har en variabel ethoxylatkædelængde (f.eks. EO₆–EO₁₂), består massespektret for hver alkoholethoxylat-isomer af et sæt af masser (typisk 5–15 forskellige), som hver repræsenterer en forbindelse. På grund af det meget store antal data, som fremkommer på denne måde, og da softwareprogrammet kun kan operere med maksimalt 10 masser, som separeres fra TIC ad gangen, udvælges de ti mest repræsentative masser. I denne undersøgelse anvendes 10 masser svarende til 6-15 ethoxylatenheder (se massetabellen i bilag 5). Disse er valgt til at være de mest repræsentative for prøverne, idet det forventes, at der ikke findes mange ethoxylatgrupper over 15 enheder, og desuden vurderes bestemmelsen af ethoxylatgrupperne mellem 3 og 5 at kunne være behæftet med væsentlige fejl (mulig forskel i ioniseringseffektivitet). Dette gentages nu for hver alkylkæde fra C₈ til C₁₈ samt for octyl- og nonylphenolforbindelserne.

De derved fremkomne RIC chromatogrammer, arealbestemmes ved hjælp af Bruker Data Analysis, hvorefter resultaterne færdigbehandles i et excel regneark.

Koncentrationbestemmelsen foregår ved at tage forholdet mellem arealet af en standard og prøven ganget med koncentrationen for denne standard og divideret med en beregnet opkoncentrationsfaktor. Den fremkomne koncentration divideres med en recovery faktor, hvorved der fremkommer en korrikeret koncentration. Recovery faktoren bestemmes for hver enkelt prøve på baggrund af to tilsatte interne standarder (surrogatstandarder) tilsat ved starten af ekstraktionsproceduren.

Middelmassen for NPE bestemmes som medianen af massespekteret, som så bruges til beregning af ren NP i prøven for massebalancen.

5.5 Vurdering af analytisk kemiske data

På baggrund af de opnåede analyseresultater for NPEO_n og AEO_n, er det muligt at få et overblik over de nedbrydninger, som foregår ved renseanlæggets enkelte delprocesser. Data er præsenteret i bilag 4.

Vurdering af chromatogrammer og massespektre

Både Herning og Hillerød Centralrenseanlæg har et nogenlunde konstant tilløb af nonioniske tensider på 400-500 µg/l for Herning og 50-140 µg/l for Hillerød. Heraf udgør NPEO_n ca. 5-8% af total koncentrationen af nonioniske tensider i indløbet på begge renseanlæg, mens den samlede fundne koncentration af nonylphenolforbindelser (NP, NPEO₁₋₂ og NPEO_n) udgør 8-13% af den totale koncentration af nonioniske tensider i indløbet for Herning og 19-29% for Hillerød. Det antages, at der ikke forekommer andre nonioniske tensider i væsentlige mængder i tilløbene til renseanlæggene. På Herning Centralrenseanlæg består mellem 29 og 45% af de indkomne nonylphenolforbindelser af NP samt NPEO₁₋₂, mens disse for Hillerød Centralrenseanlæggs vedkommende udgør 77-80%. Hvis man antager, at alle nonylphenol-

forbindelser stammer fra $NPEO_n$, betyder det, at der generelt sker en meget større nedbrydning af $NPEO_n$ i kloaknettet før tilløbet til Hillerød Centralrenseanlæg, end der gør til Herning Centralrenseanlæg. Dette kan rimeligvis ekstrapoleres til også at gælde for AEO_n .

Skæbne for $NPEO_n$

I figur 5.4, 5.5 og 5.6 er der vist chromatogrammer (TIC) og massespektre for $NPEO_n$ i henholdsvis prøver fra tilløbet, primærslam og blandeslam (alle uge 15). Alle chromatogrammer og massespektre viser tydeligt, at det drejer sig om $NPEO_n$ ved sammenligning med standarden vist i figur 5.3. Der ses ingen nævneværdig nedbrydning af ethoxylatkædelængden mellem tilløbet og primærslammet, mens billedet er lidt mere utydeligt for blandeslammet, hvor der tydeligvis findes flere nedbrydningsprodukter og en svag tendens til kortere kædelængde. De mulige nedbrydningsprodukter og interferencer fundet i massespektret fra blandeslammet i figur 5.6 har ingen betydning for den kvantitative bestemmelse, da kun masser med direkte tilknytning til nonylphenoler benyttes til beregningerne (se bilag 4). Efter blandetanken nedbrydes $NPEO_n$ til NP samt $NPEO_{1-2}$ og sandsynligvis NPEC, som ikke på nuværende tidspunkt kan analyseres i Danmark. Dette er klart en begrænsende faktor for vurderingen af nedbrydningen af $NPEO_n$ i renseanlæg og dermed også for vurderingen af en total massebalance over alle delprocesser i renseanlægget. For at kunne lave en endelig vurdering kræves dog ikke kun bestemmelse af NPEC i spildevand og slam, men også bestemmelse af de langkædede nonylphenol-polyethylen-glycol-carboxylater ($NPEO_n$ med en carboxylatgruppe i enden).

Skæbne for AEO_n

I tilløbet til begge renseanlæg fandtes AEO_n med en alkylkædelængde på mellem C_{10} og C_{15} med C_{13} som værende langt den dominerende forbindelse ved Herning Centralrenseanlæg, mens fordelingen er lidt mere diffus ved Hillerød Centralrenseanlæg med hovedvægten på C_{10} , C_{13} og C_{15} forbindelser.

Mængden af AEO_n i tilløbet til begge renseanlæg er klart dominerende i forhold til den totale mængde nonioniske tensider. Men i modsætning til $NPEO_n$ nedbrydes AEO_n fuldstændigt til kuldioxid og vand relativt hurtigt /26, 27, 28, 29, 30, 31/, idet der dog kan blive dannet mellemprodukter, som ikke er stabile. Det er der to indikationer af i denne undersøgelse. Den første er, at der genfindes meget lidt af den indkomne mængde af AEO_n efter rådnepetanken og i det afvandede slam, ligesom de fundne koncentrationer og mængder af AEO_n i bioslammet er væsentligt mindre end i primærslammet. Den anden indikation for en hurtig nedbrydning er, at der tilsyneladende som mellemprodukter dannes $C_{10}EO_n$ og $C_{12}EO_n$ i både bioslammet og det udrådnede slam i Herning Centralrenseanlæg. Således er de fundne koncentrationer af specielt $C_{10}EO_n$ i bioslammet og det udrådnede slam ca. 5-10 gange højere end koncentrationen fundet i primærslammet og kan kun stamme fra en mikrobiel nedbrydning, også selv om man tager hensyn til forskelle i absolutte slammængder og adsorptionsegenskaber. Dette gør sig givetvis også gældende for $C_{12}EO_n$, selv om det ikke er så tydeligt som for $C_{10}EO_n$. Alternativet til mikrobiel nedbrydning til $C_{12}EO_n$ er, at de mikrobielle kulturer i Herning Centralrenseanlæg ikke er i stand til at nedbryde netop disse forbindelser, samt at disse heller ikke nedbrydes aerobt. Dette virker ikke sandsynligt, når man ser, at $C_{13}EO_n$ nedbrydes næsten fuldstændigt under de aerobe forhold i luftningstanken (bioslam) og slet ikke findes i det udrådnede og det afvandede slam fra Herning Centralrenseanlæg. Der kan dog muligvis blive dannet carboxylater.

C_{12} - og C_{13} -forbindelser

Forgrenede – uforgrenede C_{13} -forbindelser

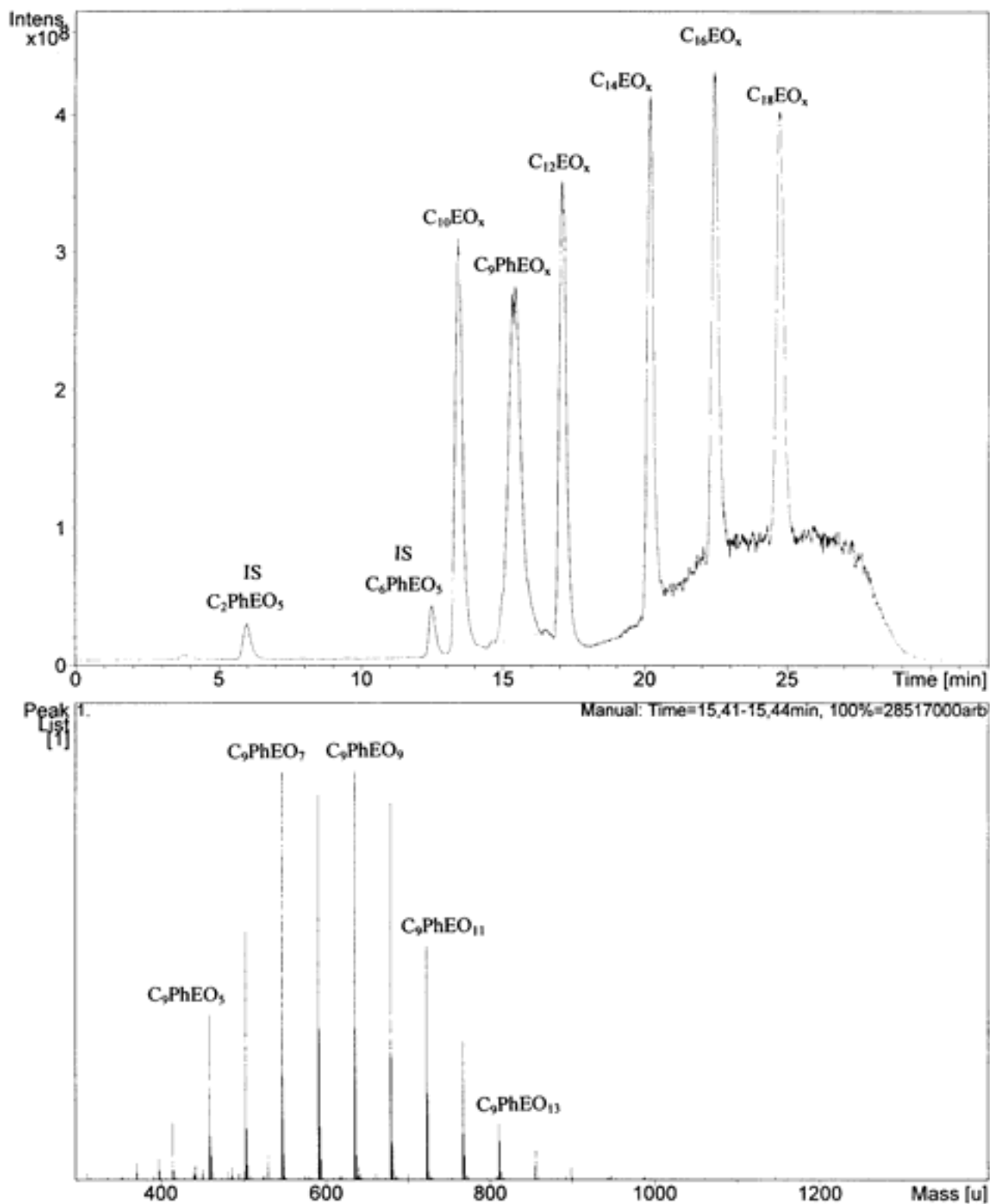
I figurene 5.7 og 5.8 ses tydeligt, at der findes flere isomere forbindelser af $C_{13}EO_n$, hvor de forskellige toppe er et udtryk for forskelle i forgreningen af alkylkæden, således at de mest forgrenede kommer først i chromatogrammet

(længst til venstre) og de uforgrenede (n-alkaner) sidst. Det overraskende resultat af de to chromatogrammer – udvalgt blandt flere eksempler – er, at der tilsyneladende sker en forholdsvis forøgelse af koncentrationen af den uforgrenede C_{13} isomer mellem tilløbet og primærslammet. Dette sker på trods af, at de forgrenede isomerer har en svagt højere adsorptionsevne end de uforgrenede og derfor burde akkumuleres mere i primærslammet samt, at uforgrenede nonioniske tensider anses for at være lettere nedbrydelige end de forgrenede. Den forholdsvis klare koncentrationsforøgelse af den uforgrenede C_{13} isomer kan derfor tyde på, at den dannes som led i nedbrydningen af AEO_n med højere alkylkædelængde. I figurene 5.9, 5.10 og 5.11 er vist den samme udvikling fra Hillerød Centralrenseanlæg med en stærk forholdsvis forøgelse af den uforgrenede isomer i primærslammet, blot er her fundet $C_{13}EO_n$ også i det udrådne slam.

C_{16} -forbindelser

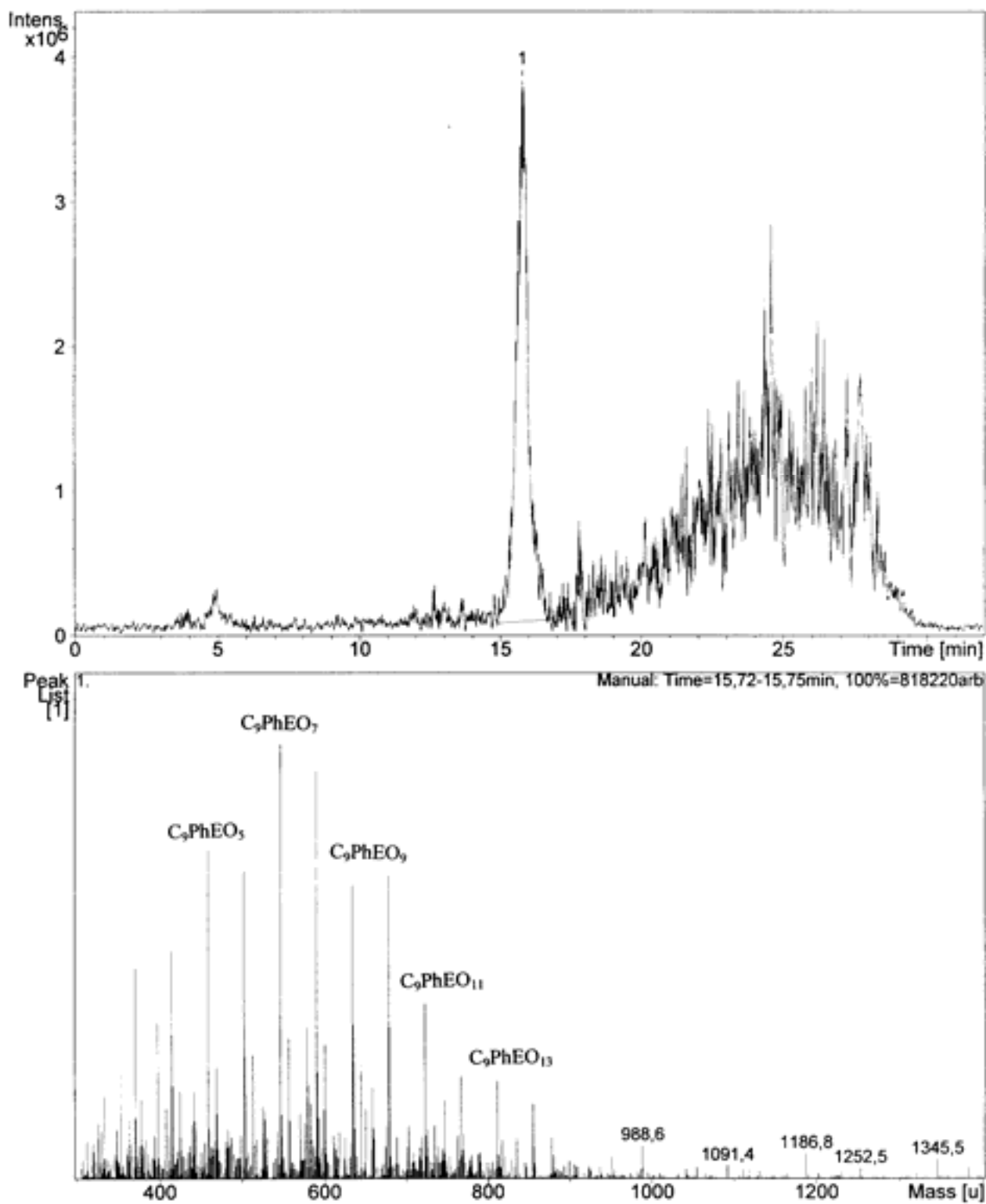
En anden kuriositet i forbindelse med analysen af de forskellige AEO_n -forbindelser i de forskellige slamtyper er fundet af $C_{16}EO_n$, mens forbindelsen ikke i et eneste tilfælde kunne påvises i hverken tilløb eller afløb fra primærtanken. Selv om de fundne koncentrationer ikke er væsentlige, er verifikationen sikker nok og kunne derfor tyde på en midlertidig mikrobiel produktion og er et klart indicium på manglende viden om nedbrydningsforholdene for disse forbindelser i renseanlæg.

Hvis de to renseanlæg sammenlignes med hensyn til nedbrydning af AEO_n , er der tydeligvis en tendens til, at nedbrydningen i rådnetanken i Hillerød er mindre effektiv end i Herning, da der stadig findes væsentlige koncentrationer af C_{12} -, C_{14} -, C_{15} - og C_{16} -forbindelser i modsætning til relativt små koncentrationer af C_{10} - og C_{12} -forbindelser fundet i Herning. I begge renseanlæg fortsætter nedbrydningen af AEO_n dog relativt hurtigt, således at der kun genfindes mindre mængder i det afvandede slam.

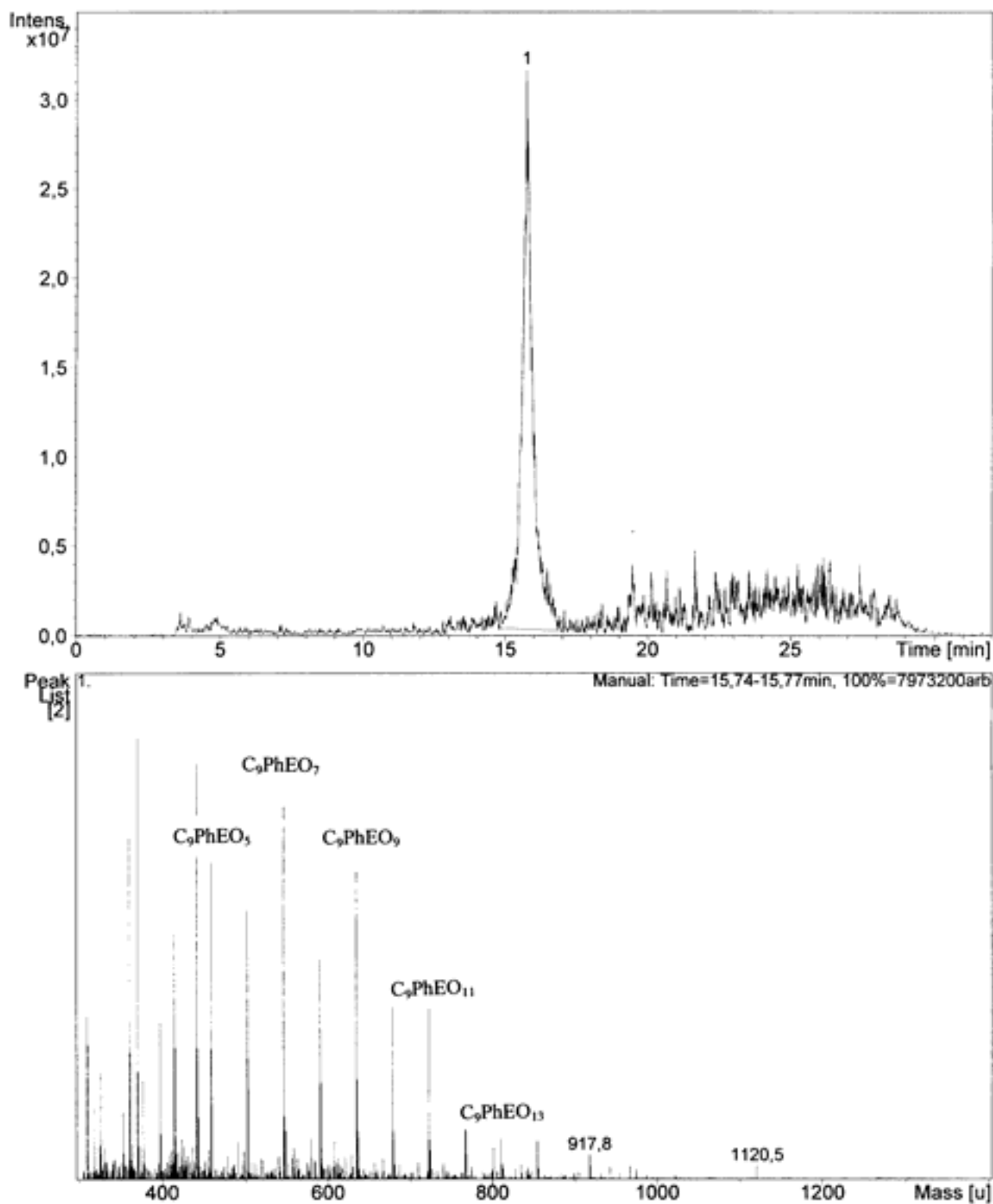


Figur 5.3

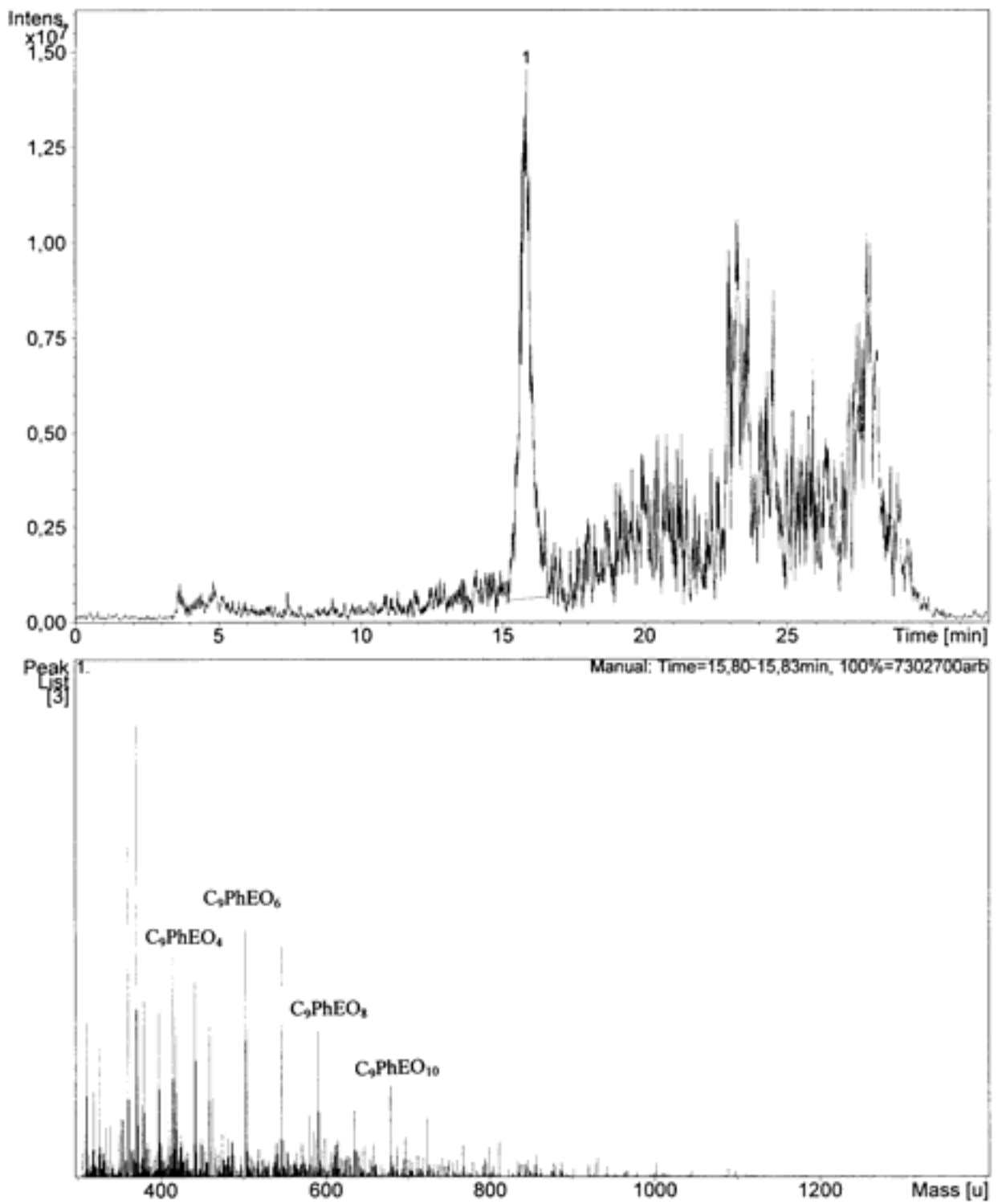
Standard af NPEO_n og AEO_n samt to interne standarder (IS). Massespektrum af NPEO_n. Mellem masserne i det nederste spektrum er der 44 enheder svarende til massen af en ethoxylatgruppe.



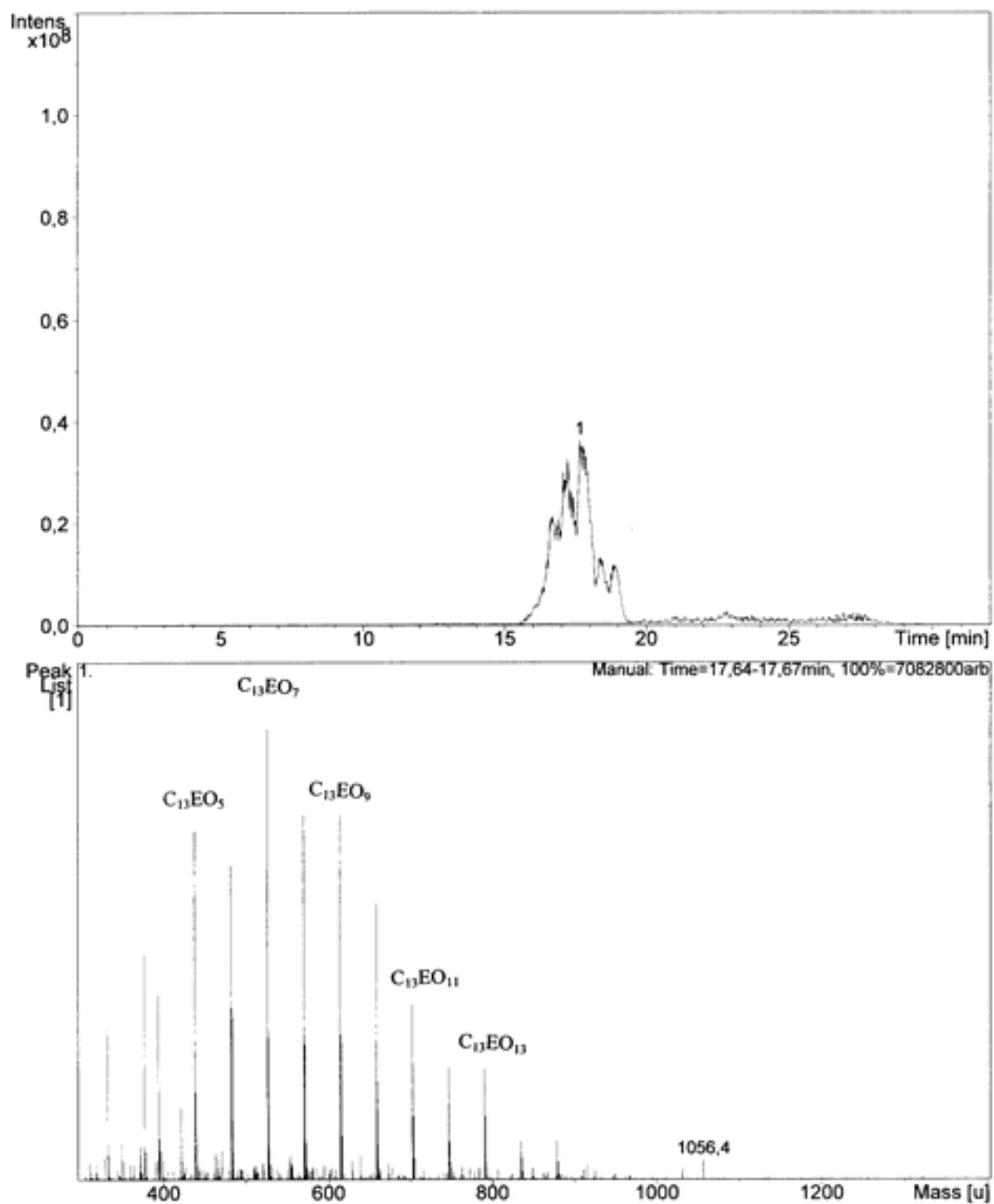
Figur 5.4
 Herning Centralrenseanlæg, tilløb uge 15, NPEO_n.



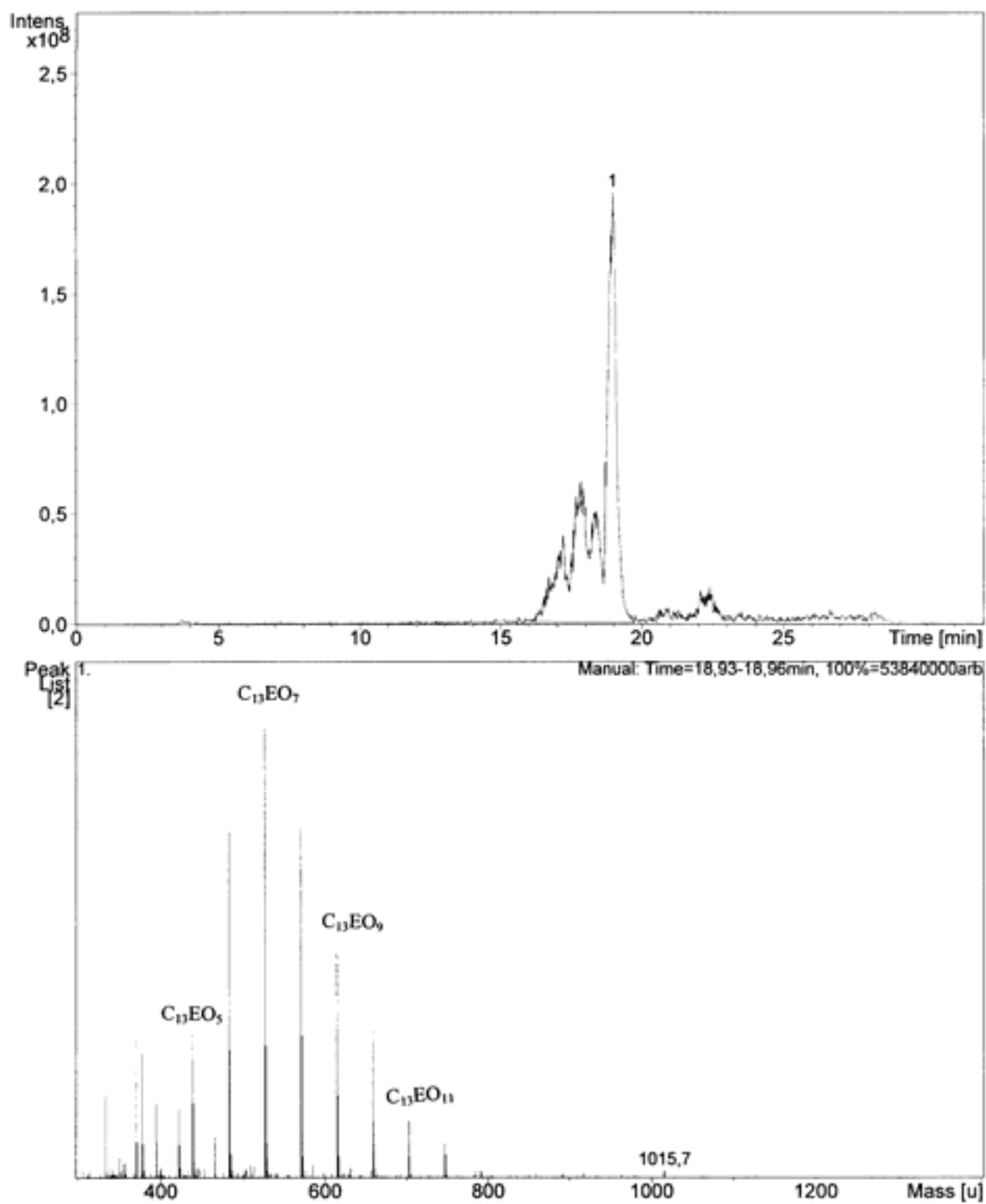
Figur 5.5
 Herning Centralrenseanlæg, primærslam uge 15, NPEO_n.



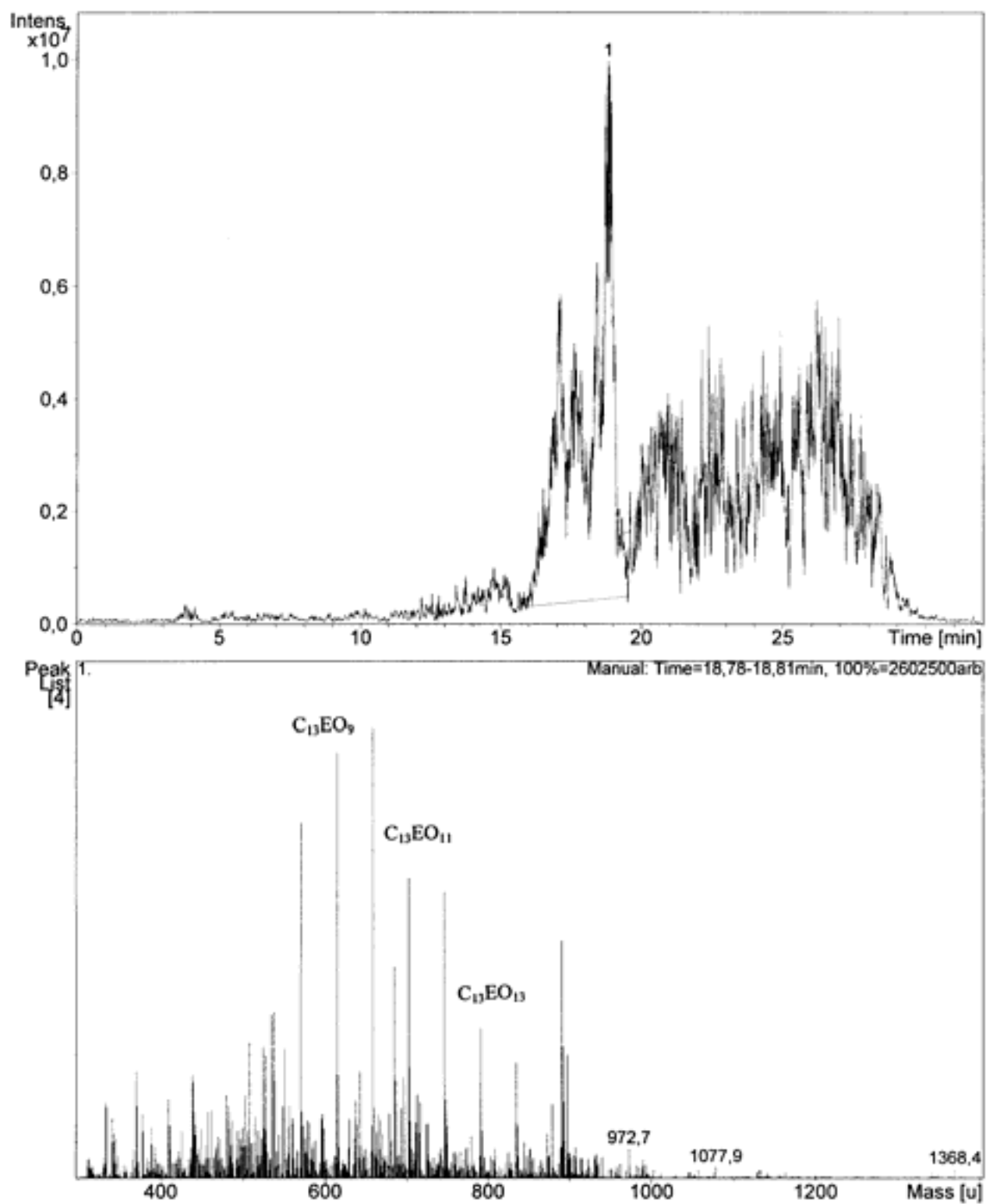
Figur 5.6
Herning Centralrenseanlæg, blandeslam uge 15, NPEO_n.



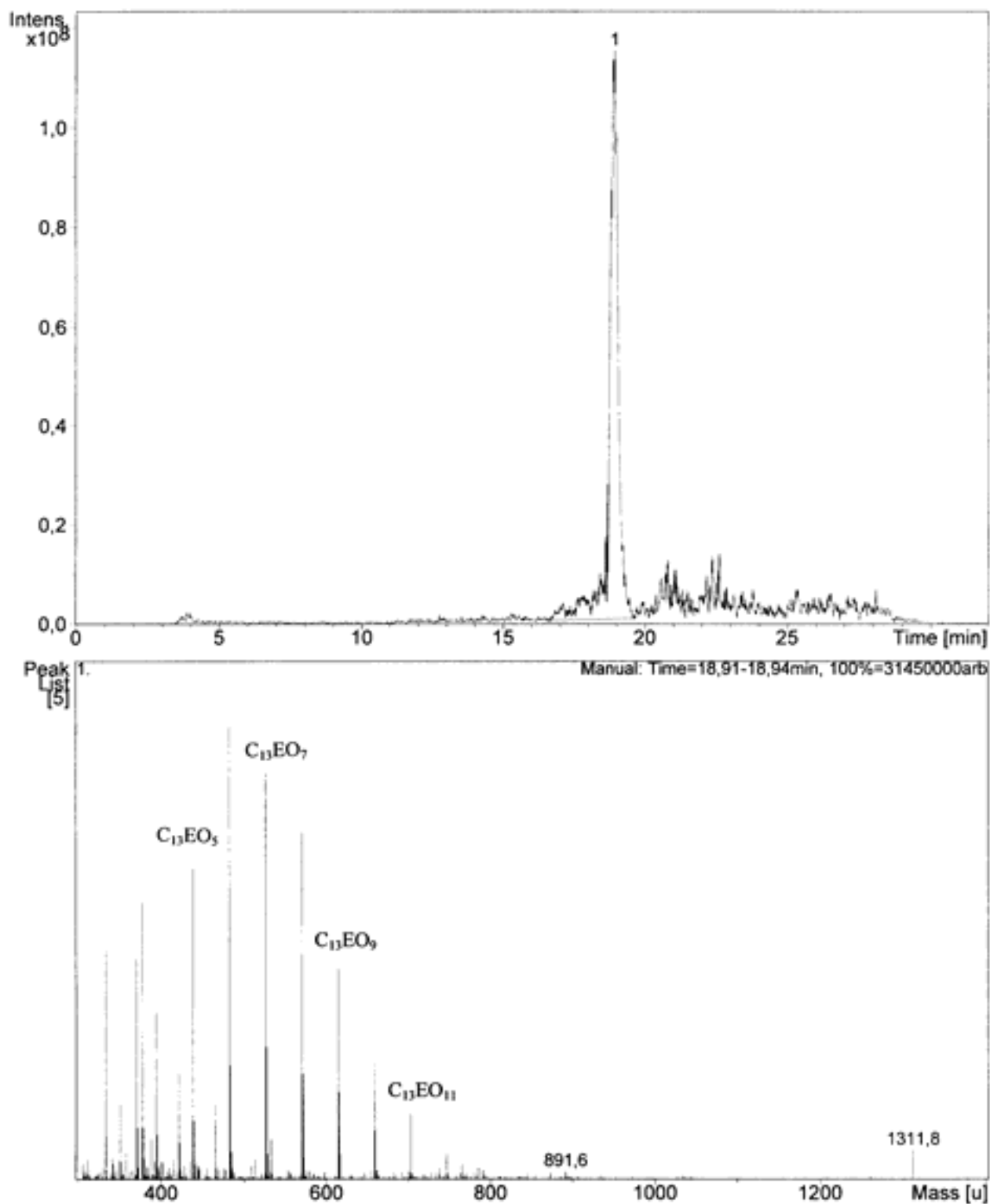
Figur 5.7
 Herning Centralrenseanlæg, tilløb uge 15, C₁₃EO_n.



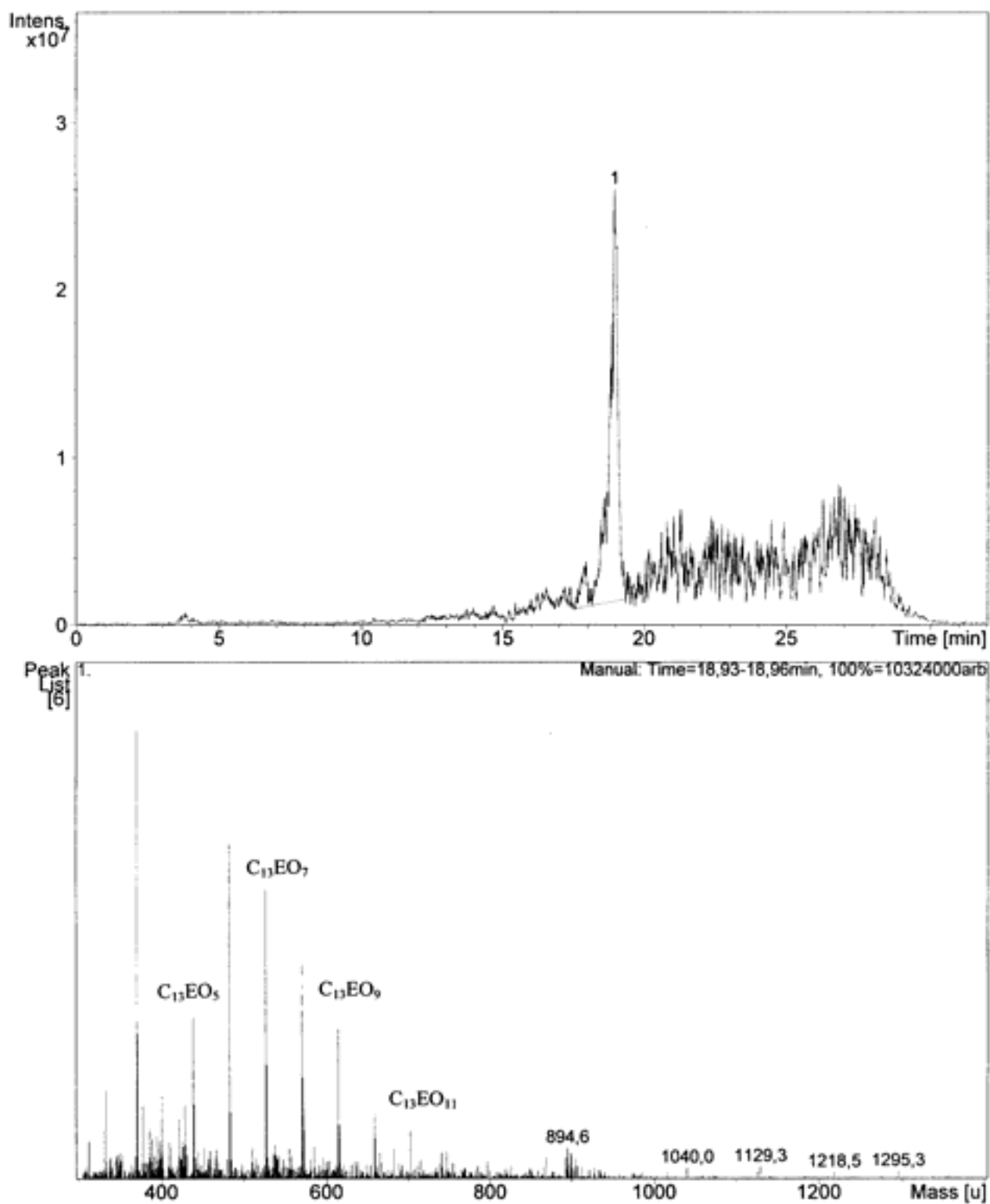
Figur 5.8
 Herning Centralrenseanlæg, primærslam uge 15, C₁₃EO_n.



Figur 5.9
 Hillerød Centralrenseanlæg, tilløb uge 18, C₁₃EO_n.



Figur 5.10
 Hillerød Centralrenseanlæg, primærslam uge 18, C₁₃EO_n.



Figur 5.11
 Hillerød Centralrenseanlæg, afvandet slam uge 18, C₁₃EO_n.

5.6 Reproducerbarhed og nøjagtighed

Med hensyn til reproducerbarheden (præcision) og nøjagtighed af de fundne analytiske resultater er det klart, at der indbygget i disse analyser findes en større usikkerhed end for de traditionelle organisk kemiske resultater fra sediment-, jord- og grundvandsprøver. Mens bestemmelser for traditionelle organisk kemiske analyseparametre normalt i jord- og vandprøver har en stor nøjagtighed ($\pm 10-15\%$ fra den "rigtige" værdi) og absolut reproducerbarhed (5-10%) er disse undersøgelser af de nonioniske tensider behæftet med en større unøjagtighed ($\pm 30-40\%$ fra den "rigtige" værdi) og en mindre præcision (20-30%). Dette skyldes i høj grad, at prøverne var uhomogene med et meget stort indhold af organisk carbon og mulige interferencer samt problemerne med at udtage en repræsentativ prøve til analyse, som hovedsagelig påvirker præcisionen. Desuden medvirker den komplicerede analysemetode til en mindre reproducerbarhed. Disse problemer er dog klart mest udtalte for prøverne efter rådnetanken, hvor det har været nødvendigt at gen-analysere prøver for at verificere de analytiske resultater. I de tilfælde, hvor der er fundet større afvigelser i resultaterne fra rådnetanksprøverne, har denne usikkerhed kunnet henføres til bestemmelsen af tørstofprocenten. Dette viser tydeligt, at afvigelserne væsentligst stammer fra selve prøveudtagelsen. Derimod har gentagelse af analyser for prøver fra tilløb, primærslam og afvandet slam vist en reproducerbarhed under 20%, hvilket må betegnes som værende meget tilfredsstillende for disse typer af prøver og analyseparametre.

6 Resultater

Analyseresultater fra bestemmelse af NP, NPEO₁₋₂, NPEO_n, OPEO_n, AEO_n og DEHP i spildevands- og slamprøver er vist i bilag 1 (Herning) og bilag 2 (Hillerød). I ingen af de indsamlede prøver blev der målt OPEO_n over detektionsgrænsen på 0,1 µg/l. I bilagene er der tillige anført tørstofbestemmelser samt spildevands- og slammængder registreret af personalet på de to renseanlæg i prøvetagningsperioderne.

6.1 Fase 1: Screeningsundersøgelse på spildevand og slam

Koncentrationer i spildevand og slam

Resultaterne fra screeningsundersøgelsen på de to renseanlæg i november/december 1998 er præsenteret i tabel 6.1. Koncentrationen af NP + NPEO₁₋₂ samt NPEO_n i både spildevand og slam viste sig at være betydeligt lavere i prøverne fra Hillerød Centralrenseanlæg sammenlignet med koncentrationen i prøver fra Herning Centralrenseanlæg. Eksempelvis var koncentrationen af NP + NPEO₁₋₂ ca. 20 gange lavere i det udrådnede slam fra Hillerød Centralrenseanlæg sammenlignet med Herning Centralrenseanlæg. Forskellen forventes at være begrundet i den høje industribelastning på Herning Centralrenseanlæg.

For AEO_n observeredes, at koncentrationen var ca. 5 gange højere på Herning Centralrenseanlæg. Derimod var koncentrationsniveauet i både slam- og spildevandsprøver meget ens på de 2 renseanlæg.

Tabel 6.1

Stofkoncentrationer målt ved screeningsundersøgelsen (fase 1) i november/december 1998.

	Enhed	NP + NPEO ₁₋₂		NPEO _n		AEO _n		DEHP	
		Herning	Hillerød	Herning	Hillerød	Herning	Hillerød	Herning	Hillerød
Tilløb	µg/l	0,64	<0,1	40	<20	580	110	32	32
Primærslam	mg/kg TS		0,93		2,3	250			86
Bioslam	mg/kg TS	3	1,3	0,68	<0,05	3,6	<1	78	52
Blandeslam	mg/kg TS	29	3,9	11	0,37	110	21	100	57
Udrådnede slam	mg/kg TS	160	8,4	0,45	<0,05	15	13	84	85

Screeningsundersøgelsen viste, at det var muligt at bestemme NP + NPEO₁₋₂, NPEO_n og AEO i koncentrationer betydeligt over detektionsgrænsen, og dermed var der grundlag for at tilrettelægge et måleprogram, der inkluderede opstilling af stofbalancer, som kunne beskrive stoffernes skæbne for udvalgte procestrin i renseanlæggene.

Resultat af screeningsundersøgelse

For Herning Centralrenseanlæg viste resultaterne tillige, at belastningen af NP + NPEO_{1-n} i tilløbet var ca. 450 g/d, og at det udrådnede slam indeholdt en mængde svarende til ca. 430 g/d. Mængden af NPEO_n i det udrådnede slam var neglisabel. Resultaterne indikerede, at kun en mindre del af NP og NPEO_{1-n} tilført renseanlægget nedbrydes fuldstændigt, mens ca. 95% genfindes som NP + NPEO₁₋₂ i slammet.

6.2 Fase 2: Koncentrationsbestemmelser på spildevand og slam

I tabellerne 6.2 til 6.5 er vist koncentrationer for henholdsvis NP, NPEO₁₋₂, NPEO_n, AEO_n og DEHP i otte forskellige prøvetyper.

Tabel 6.2

NP + NPEO₁₋₂

Målte koncentrationer af NP + NPEO₁₋₂ i fase 2.

	Enhed	Herning		Hillerød	
		Uge 15	Uge 16	Uge 18	Uge 23
Tilløb	µg/l	10	29	24	15
Afløb primært.	µg/l	5,3	20		
Rejekt	µg/l	9,1	17		
Primærslam	mg/kg TS	43	52	34	33
Bioslam	mg/kg TS	27	45	12	12
Blandeslam	mg/kg TS	58	39	32	29
Udrådnet slam	mg/kg TS	190	250	70	90
Afvandet slam	mg/kg TS	220	210	41	46

Tabel 6.3

NPEO_n

Målte koncentrationer af NPEO_n i fase 2.

	Enhed	Herning		Hillerød	
		Uge 15	Uge 16	Uge 18	Uge 23
Tilløb	µg/l	25	35	7,3	3,8
Afløb primært.	µg/l	32	31		
Rejekt	µg/l	2,4	2,8		
Primærslam	mg/kg TS	44	66	4,5	20
Bioslam	mg/kg TS	9,3	5,4	1,4	0,98
Blandeslam	mg/kg TS	21	46	4,9	5,9
Udrådnet slam	mg/kg TS	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Afvandet slam	mg/kg TS	<0,1	<0,1	1,5	1,1

Tabel 6.4

AEO_n

Målte koncentrationer af AEO_n.

	Enhed	Herning		Hillerød	
		Uge 15	Uge 16	Uge 18	Uge 23
Tilløb	µg/l	410	440	140	46
Afløb primært.	µg/l	520	360		
Rejekt	µg/l	2,8	1,7		
Primærslam	mg/kg TS	650	630	250	510
Bioslam	mg/kg TS	86	76	14	12
Blandeslam	mg/kg TS	320	520	210	260
Udrådnet slam	mg/kg TS	51	47	110	150
Afvandet slam	mg/kg TS	16	29	32	110

Tabel 6.5

Målte koncentrationer af DEHP målt i fase 2.

	Enhed	Herning		Hillerød	
		Uge 15	uge 16	Uge 18	Uge 23
Tilløb	µg/l	16	15	18	14
Afløb primært.	µg/l	13	11		
Rejekt	µg/l	6,3	3,9		
Primærslam	mg/kg TS	42	45	54	57
Bioslam	mg/kg TS	42	55	28	29
Blandeslam	mg/kg TS	48	52	43	44
Udrådnede slam	mg/kg TS	42	58	120	92
Afvandet slam	mg/kg TS	40	44	55	58

Koncentrationer NP,
NPEO₁₋₂, NPEO_n

Koncentrationsniveauet for NP + NPEO₁₋₂ var i foråret 1999 stort set det samme i tilløbet til de to renselanlæg, mens der var en tydelig forskel i koncentrationerne af NPEO_n. I tilløbet til Herning Centralrenseanlæg blev der målt ca. 6 gange højere koncentrationer af de langkædede forbindelser, hvilket efterfølgende afspejledes i 4-6 gange højere koncentrationer af NPEO_n i primærslammet, bioslammet og det udrådnede slam sammenlignet med koncentrationer målt på Hillerød Centralrenseanlæg. Samtidig lå koncentrationen af NP + NPEO₁₋₂ i det udrådnede og det afvandede slam fra Herning Centralrenseanlæg 3-5 gange over koncentrationen i slammet fra Hillerød Centralrenseanlæg. NPEO_n, der føres videre fra den primære bundfældning til luftningstanken, forventes nedbrudt her eller omdannet til carboxylater. Koncentrationen af NPEO_n var således 8-10 gange højere i primærslammet sammenlignet med koncentrationen i bioslammet på hvert af de to renselanlæg.

Under den aerobe nedbrydning af NPEO_n kan der dannes nonylphenolcarboxylater som mellemprodukter, der efterfølgende omdannes til NP + NPEO₁₋₂. Bestemmelse af koncentrationen af NP + NPEO₁₋₂ i udløbet fra renselanlægene lå uden for dette projekts rammer.

Analyser af rejektivand fra slamafvandingen på Herning Centralrenseanlæg viste, at koncentrationen af NP + NPEO₁₋₂ udgjorde 91% af tilløbskoncentrationen, mens koncentrationen af NPEO_n i rejektivandet udgjorde ca. 9% af tilløbskoncentrationen.

Koncentrationer AEO_n

For AEO_n var der ca. en faktor fem til forskel mellem koncentrationerne i tilløbet til de to renselanlæg, hvor koncentrationen lå højest på Hillerød Centralrenseanlæg. Der var imidlertid stor forskel på de to koncentrationsmålinger i tilløbet på Hillerød Centralrenseanlæg (31,5 og 106 µg/l), hvilket afspejler, at belastningen fra oplandet varierer fra uge til uge, men måske også fra dag til dag. Variationerne i belastningen kan både skyldes variationer i forbruget og i omsætningen i kloaksystemet.

DEHP

Koncentrationen af DEHP i tilløbet til de to renselanlæg var meget ens, hvilket også afspejles i samme koncentrationsniveau for DEHP i det afvandede slam (42 og 57 mg/kg TS).

6.3 Fase 2: Stofbalancer

Delbalancer

På baggrund af analyseresultaterne fra prøverne udtaget i punkterne vist på figur 5.1 og 5.2 har der kunnet opstilles fire stofbalancer for Herning Cen-

tralrenseanlæg gældende for: den primære bundfældning, blandetanken, rådnetankene og slamafvandingen. På Hillerød Centralrenseanlæg kunne der opstilles stofbalancer for blandetanken og rådnetankene. Alle grunddata vedrørende slamvolumener, tørstofprocenter, stofkoncentrationer og stofmængder findes i bilag 1 (Herning) og bilag 2 (Hillerød).

Stofbalancerne er i det følgende beskrevet individuelt og til sidst sammenfattet i stofbalancer for rensesanlæg med en opbygning svarende til Herning og Hillerød Centralrenseanlæg med primær bundfældning, aktivt slamanlæg med kvælstoffjernelse, kemisk fældning, udrådning af primærslam og bioslam samt afvanding af det udrådnede slam.

6.3.1 Herning Centralrenseanlæg - Primær bundfældning

Belastning - primærtanke

På Herning Centralrenseanlæg var der de tre første dage i uge 15, 1999 overløb fra primærtankene. Overløbsvandmængden blev registreret, men der blev ikke analyseret prøver fra overløbet, derfor er der for overløbet regnet med en stofkoncentration svarende til afløbet fra primærtankene. Overløbet i uge 15 øger usikkerheden på balancerne opstillet i tabel 6.6, hvori stofmængder for primærslam, afløb primærtanke og overløb er angivet i g/d og mmol/d.

Tabel 6.6

Stofmængder i g/d og mmol/d målt i tilløb, afløb fra primærtanke, overløb og primærslam på Herning Centralrenseanlæg.

Parameter	Uge	Tilløb		Afløb primærtanke		Overløb		Primærslam		Sum ud	
		g/d	mmol/d	g/d	mmol/d	g/d	mmol/d	g/d	mmol/d	g/d	mmol/d
NP + NPEO _{1,2}	15	360	1.700	180	970	5	24	220	940	410	1.900
	16	730	3.000	500	2.100			230	920	730	3.000
NPEO _n	15	900	1.600	1.000	2.000	28	52	220	410	1.400	2.500
	16	890	1.600	780	1.400			280	520	1.100	2.000
AEO _n	15	15.000		18.000		460		3.400		22.000	
	16	11.000		9.100				2.700		12.000	
DEHP	15	570		470		12		220		700	
	16	380		280				200		470	

Adsorption til slam

På trods af de usikkerheder, der er i balancerne for primærtankene, er der indikationer af, at NP + NPEO_{1,2}, der har en højere log P_{ow} end NPEO_n, i højere grad følger med slammet fra den primære bundfældning. Tilsvarende viste det sig, at AEO_n bindes til slammet i samme omfang (20-30%) som NPEO_n, således at 70-80% af AEO_n tilført rensesanlægget ledes videre til den aerobe biologiske rensning. Da summen af stofmængderne ud af primærtankene er større end mængderne i tilløb – dette gælder for alle stofferne – er der intet, der tyder på, at hverken NPEO_n eller AEO_n nedbrydes i primærtankene.

DEHP's affinitet til primærslammet svarer til affiniteten for NP + NPEO_{1,2}, hvilket betyder, at 30-40% af mængden af DEHP i tilløbet kan genfindes i primærslammet.

6.3.2 Herning Centralrenseanlæg - Blandetank

Blandetanken tilføres til stadighed primærslam og overskudsslam fra den biologiske rensning, og fra blandetanken ledes slammet videre til rådnetanken. Blandetankens volumen er 60 m³, hvilket resulterer i en opholdstid på under et halvt døgn, idet tanken kun fyldes ¾.

NP, NPEO₁₋₂, NPEO_n

Mængden af NP + NPEO₁₋₂ i blandeslammet lå i de to måleuger både over og under mængderne bestemt i primær- og bioslam. Forskellene på op til 45% er begrundet i usikkerheder på prøvetagningen, bestemmelse af slamvolumener og analyseresultater især TS-bestemmelsen. Generelt betragtet var overensstemmelsen i balancerne for blandetanken acceptable.

Primærslammet var tydeligvis mere belastet end bioslammet med både NP + NPEO₁₋₂ (ca. 2,5 gange) og NPEO_n (8-24 gange). I luftningstanken må det forventes, at NPEO_n er blevet nedbrudt til NP + NPEO₁₋₂ samt NPEC samtidig med, at NPEO₁₋₂ er blevet omdannet til NP og NPEC. Det kan ud fra data fra denne undersøgelse ikke afgøres, om NP er blevet nedbrudt i luftningstanken.

Slamalder

Når slamalderen er ca. 20 døgn, som tilfældet er på Herning Centralrenseanlæg, betyder det, at mængden af NP + NPEO₁₋₂ i bioslammet afspejler de mængder af NP + NPEO₁₋₂ og NPEO_n, der er tilført renseanlægget over en længere periode end prøvetagningsperioden. Data fra uge 16 viser, at mængden af NP + NPEO₁₋₂ og NPEO_n i blandeslam udgjorde ca. 40% af den tilførte mængde til anlægget.

Tabel 6.7

Stofmængder i primærslam, bioslam og blandeslam i g/d og mmol/d målt på Herning Centralrenseanlæg.

Parameter	Uge	Primærslam		Bioslam		Primær + Bioslam		Blandeslam	
		g/d	mmol/d	g/d	mmol/d	g/d	mmol/d	g/d	mmol/d
NP + NPEO ₁₋₂	15	220	940	83	340	300	1.300	380	1.600
	16	230	920	100	420	330	1.300	310	1.200
NPEO _n	15	220	410	29	53	250	460	140	250
	16	280	520	12	22	300	540	360	660
AEO _n	15	3.400		270		3.600		2.100	
	16	2.700		170		2.900		4.100	
DEHP	15	220		130		350		310	
	16	220		130		320		410	

AEO_n

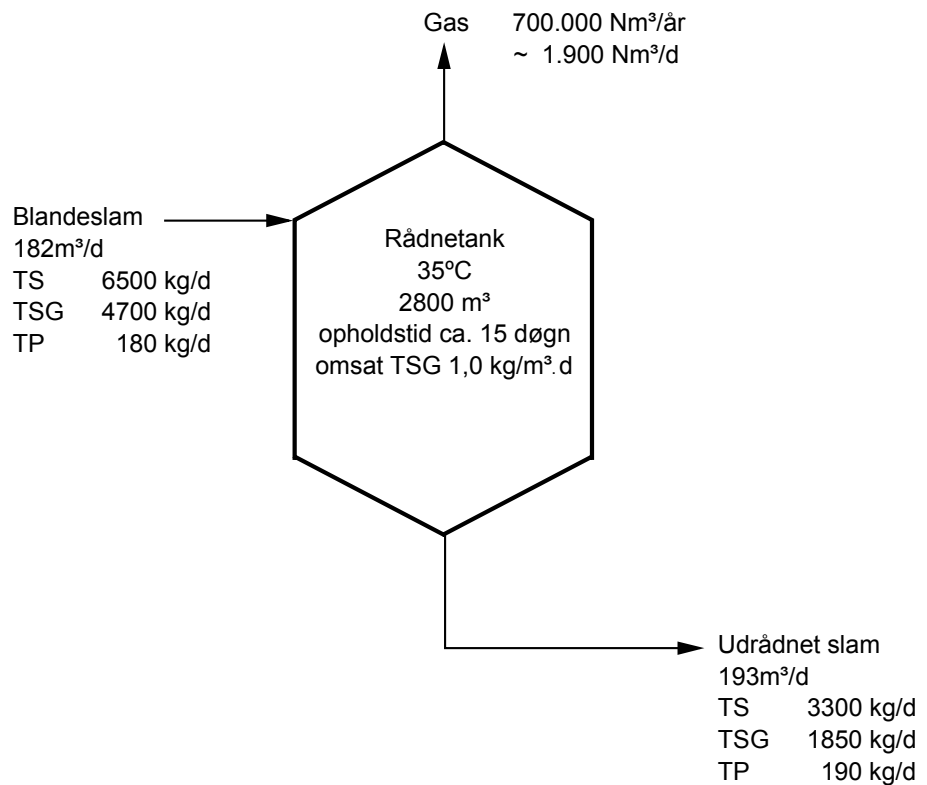
Mængden af AEO_n i blandeslammet vurderes at udgøre mellem 15 og 35% af den tilførte mængde. Den resterende mængde på mellem 65 og 85% er enten udledt via afløbet eller nedbrudt i luftningstanken – hvilket vurderes at være langt den største del, idet mængden af AEO_n i bioslammet kun udgør ca. 2% af den tilførte mængde, og AEO_n på grund af lipofile egenskaber adsorberes til slamfasen.

DEHP

Andelen af DEHP i bioslammet målt i forhold til tilløbsmængden i de to uger afspejler, at der var en stærkt varierende belastning af DEHP på Herning Centralrenseanlæg. Bioslammet var mindre belastet end primærslammet, hvilket indikerer, at der sker nedbrydning af DEHP i luftningstanken.

6.3.3 Herning Centralrenseanlæg - Rådnetanke

Figur 6.1 viser strømme ind og ud af rådnetankene på Herning Centralrenseanlæg med angivelse af data for tørstof (TS), tørstofglødetab (TSG) og Total-P i uge 15, 1999.



Figur 6.1

Stofbalance for rådnetankene på Herning Centralrenseanlæg i uge 15, 1999.

Stofbalancerne, der er vist i figur 6.1 og beskrevet nedenfor, er baseret på det samlede rådnetanksystem, som består af to tanke på hver 1.400 m³, hvoraf den ene er omrørt.

Omsætning i rådnetanken

Den årlige gasproduktion for rådnetankene var i 1998 ca. 700.000 Nm³ svarende til ca. 1.900 Nm³/d. Belastningen var i uge 15 ca. 1,7 kg TSG/(m³·d) svarende til at rådnetankene var middel til højt belastet. Opholdstiden var ca. 15 døgn. Anlæggets egne driftsmålninger viser en opholdstid på ca. 20 døgn. Ved mesofil udrådning (35°C) og under de givne betingelser kan der regnes med en gasproduktion på ca. 700 l/kg TSG. Omsætningen af TSG var ca. 2.850 kg/d svarende til en gasproduktion på ca. 2.000 Nm³/d. Der var således god overensstemmelse mellem den omsatte mængde TSG og middelgasproduktionen pr. døgn.

Total-P

Fosfor er et konservativt stof i forhold til omsætningen i rådnetanke, og derfor bør mængden af Total-P i tilløb og afløb fra rådnetanke være den samme under stabil drift. Forskellen mellem belastning målt i tilløb og afløb var ca. 5%, hvilket antyder, at der er balance mellem ind- og udgående strømme. Data for uge 15 viser således, hvordan omsætningen i middel kan forventes at være.

Reduktionen i tørstofmængder i rådnetankene var i de to uger henholdsvis 49 og 52%, mens reduktionen i glødetabet var 60% i uge 15 (der blev ikke målt glødetab i uge 16). Relateret til rådnetankvolumenet svarede omsætningen i TSG til ca. 1 kg/(m³·d).

Omsætning af NPEO_n

Data i tabel 6.8 viser en klar stigning i mængden af NP + NPEO₁₋₂ fra tilløb til afløb af rådnetankene. Den udledte mængde af NP + NPEO₁₋₂ var 2,3-2,6 gange større end den tilførte mængde. Reelt lå koncentrationen af NPEO_n under detektionsgrænsen på 0,1 µg/l i det udrådnede slam. Ved beregningen

af mængden af NPEO_n i det udrådnede slam er anvendt den halve værdi af detektionsgrænsen.

Ubalance for rådnetanken

Umiddelbart kan forøgelsen af mængden af NP + NPEO₁₋₂ i det udrådnede slam i forhold til mængden i blandeslammet ikke forklares ud fra, at NPEO_n er blevet nedbrudt til NP + NPEO₁₋₂ i rådnetanke. Følgende forhold kan kun delvist forklare, at mængden af NP + NPEO_{1-n} ud af rådnetanken er større end ind i rådnetanken.

- Der kan være sket omdannelse af NPEO_n til NPEC_n i luftningstanken svarende til, at bioslammet er 3 gange mere belastet. Efterfølgende kan der være sket omdannelse af carboxylaterne i rådnetanken til NP + NPEO₁₋₂
- Spildevandet, der tilføres renseanlægget, kan indeholde NPEC_n i ukendte mængder
- Ved analyseringen af det udrådnede slam målt for NP + NPEO₁₋₂ koncentrationer på 140 og 230 mg/kg TS i uge 15 og 190 og 230 mg/kg TS i uge 16, hvilket afspejler vanskelighederne med at udtage og homogenisere prøverne, således at de bliver repræsentative
- Koncentrationen af NPEO_n med 3-6 ethoxylatgrupper kan være underestimeret af analysetekniske årsager, og dermed bliver mængden af NPEO_n både i tilløbet, primærslam, bioslam og blandeslammet underestimeret

Tabel 6.8

Stofmængder ind og ud af rådnetankene på Herning Centralrenseanlæg.

Parameter	Uge	Blandeslam		Udrådnede slam	
		g/d	mmol/d	g/d	mmol/d
NP + NPEO ₁₋₂	15	380	1.600	1.100	4.800
	16	310	1.200	960	4.300
NPEO _n	15	140	250	0,17	<1
	16	360	660	0,19	<1
AEO _n	15	2.100		170	
	16	4.100		180	
DEHP	15	310		140	
	16	410		220	

AEO_n-omsætning

Udregnet på vægtbasis sker der i rådnetankene en reduktion af AEO_n på mere end 90%. I blandeslammet dominerede C₁₂- og C₁₆-forbindelser af AEO_n, mens AEO_n i det udrådnede slam væsentligst bestod af C₁₀- og C₁₂-forbindelser.

DEHP-omsætning

Mængden af DEHP i det udrådnede slam svarede til 24 og 58% af de tilførte mængder i uge 15 og 16. Også her kan forskellene i mængderne af DEHP i det udrådnede slam skyldes variationer i tilløbsbelastning, og at slammet i rådnetankene ikke direkte kan relateres til belastningen i måleperioden på grund af den lange slamalder (20 døgn) i luftningstanken og opholdstiden (15 døgn) i rådnetanken.

Ved den anaerobe udrådning registreredes der i de to uger en reduktion af DEHP på henholdsvis 56 og 46% regnet i forhold til de tilførte mængder til rådnetankene.

6.3.4 Herning Centralrenseanlæg - Slutafvanding

Inden det udrådne slam afvandes i sibåndspresse, passerer det en samle-tank på 80 m³, som sædvanligvis kun indeholder 20-30 m³ slam. Det vil sige, at det udrådne slam afvandes samme dag, som det udtages fra den sidste rådnetank, der fungerer som lagertank. Sammenholdes tørstofmængden ud af rådnetankene med tørstofmængden i det afvandede slam, var der for uge 15 god overensstemmelse. Der blev registreret ca. 8% mere TS før afvandingen, mens der i uge 16 var 32% mere TS efter afvandingen. Forskellene skyldes hovedsagelig usikkerhed på flowmålinger før afvandingen og usikkerhed på TS-bestemmelserne. Udgangspunktet for at opnå balance mellem mængden af NP + NPEO₁₋₂, NPEO_n, AEO_n og DEHP før og efter slamafvandingen (se tabel 6.9) var således gode for uge 15, men ikke for uge 16. For NP + NPEO₁₋₂ i uge 15 blev der registreret en afvigelse mellem mængderne før og efter afvandingen på mindre end 2%, mens afvigelsen for uge 16 var ca. 12%. Generelt viser data, at mængden af NP + NPEO₁₋₂ ikke ændrer sig ved afvandingen, idet stofferne er stærkt bundet til slampartiklerne.

Ingen NPEO_n ud af rådnetankene

Mængden af NPEO_n i det afvandede slam var <1 mmol/d, hvilket er endnu et udtryk for, at de langkædede NPEO er blevet nedbrudt til kortkædede forbindelser under den anaerobe udrådning.

Tabel 6.9

Stofmængder bestemt i slam før og efter afvanding i sibåndspresse på Herning Centralrenseanlæg.

Parameter	Uge	Udrådet slam		Afvandet slam	
		g/d	mmol/d	g/d	mmol/d
NP + NPEO ₁₋₂	15	1.100	4.800	1.100	4.900
	16	960	4.300	1.100	4.700
NPEO _n	15	0,29	<1	0,26	<1
	16	0,19	<1	0,25	<1
AEO _n	15	300		84	
	16	180		140	
DEHP	15	250		210	
	16	220		220	

Reduktion af AEO_n

Mængden af AEO_n reduceres øjensynligt med 40-70%. Forklaringen kan være, at der i rejevtvand og afvandet slam findes mellemprodukter i form af carboxylater og/eller aldehyder, som ikke kan detekteres.

Data for mængden af DEHP før og efter slamafvanding viser, at der ikke sker nogen ændringer.

Driftsforhold - blandetank

6.3.5 Hillerød Centralrenseanlæg – Blandetank

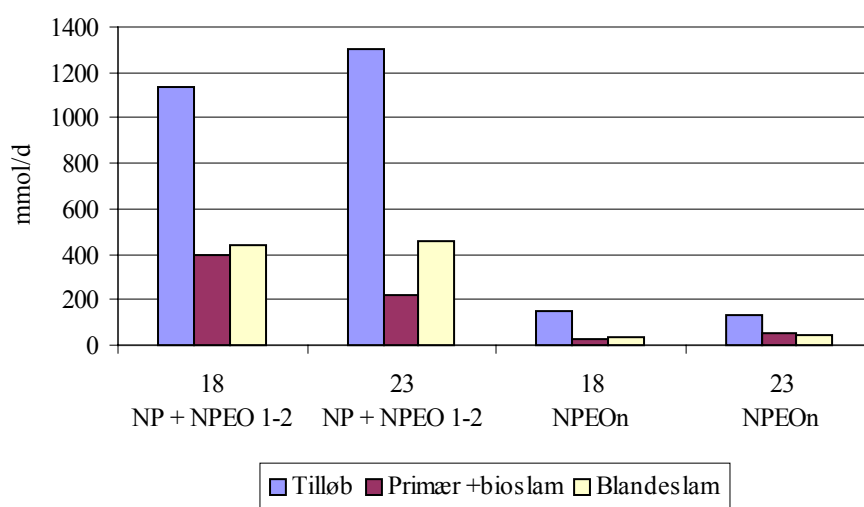
Volumenet af blandetanken på Hillerød Centralrenseanlæg er 50 m³ hvilket medfører en opholdstid på ca. et halvt døgn, inden slammet tilføres rådnetanken. Af data præsenteret i figur 6.2 og tabel 6.10 ses, at det ligesom for Herning Centralrenseanlæg gælder, at NP + NPEO₁₋₂ i primærslammet bidrager mest til belastningen i blandeslammet.

Tabel 6.10 indeholder i øvrigt data for stofbelastningen i primær-, bio- og blandeslam fra Hillerød Centralrenseanlæg. Primærslammet var som forventet mere belastet end bioslammet. Stofmængderne i primær- + bioslam burde alt andet lige være ens, men specielt for NP + NPEO₁₋₂ i uge 23 var der en forskel på ca. 50%, som kun kan forklares ud fra usikkerhed på be-

stemmelsen af slammængder, stofkoncentrationer og variationer i belastningen i tilløbet.

Sammenligning

På Hillerød Centralrenseanlæg var der sammenlignet med Herning Centralrenseanlæg tilsyneladende en større andel af NP + NPEO₁₋₂, der gik videre til luftningstanken – 70-85% af tilløbsmængden mod 40-70% på Herning Central Renseanlæg. Samtidig var der en større omsætning og/eller passage af NP + NPEO₁₋₂ gennem luftningstanken på Hillerød Centralrenseanlæg, hvor slamalderen i luftningstanken var ca. 25 døgn, mens den på Herning Centralrenseanlæg var ca. 20 døgn. En længere slamalder kan være medvirkende til en bedre omsætning af NPEO_n til NP + NPEO₁₋₂. Alt i alt kan det ved sammenligning mellem forholdene på de to anlæg konstateres, at mængden af NP + NPEO₁₋₂ i blandeslammet målt i forhold til mængden i tilløbet var mindre på Hillerød Centralrenseanlæg (ca. 35%) sammenlignet med Herning Centralrenseanlæg, hvor andelen i blandetanken udgjorde 40-90% af tilløbsbelastningen.



Figur 6.2

Mængden (mmol/d) af NP + NPEO₁₋₂ i tilløb, primær- + bioslam og blandeslam i uge 18 og 23, 1999 på Hillerød Centralrenseanlæg.

Tabel 6.10

Stofmængder i primærslam, bioslam og blandeslam fra Hillerød Centralrenseanlæg, uge 18 og 23, 1999.

Parameter	Uge	Primærslam		Bioslam		Primær + Bioslam		Blandeslam	
		g/d	mmol/d	g/d	mmol/d	g/d	mmol/d	g/d	mmol/d
NP + NPEO ₁₋₂	18	87	350	11	42	98	390	110	440
	23	49	200	7	28	56	220	110	460
NPEO _n	18	12	21	1,3	2	13	23	17	32
	23	29	54	0,6	1	30	55	22	41
AEO _n	18	650		13		670		730	
	23	750		7		760		1.000	
DEHP	18	140		26		170		150	
	23	84		17		100		170	

Fordelingen af NPEO_n mellem primærslam og bioslam var meget ens på de to anlæg. Primærslammet var belastet med 15-40% af tilløbsmængden, mens der til bioslammet var knyttet 1-3% af tilløbsmængden. I princippet kan NPEO_n i luftningstanken blot være blevet omdannet til nonylphenolcarboxylater med varierende kædelængder.

AEO_n-belastning i primærslam

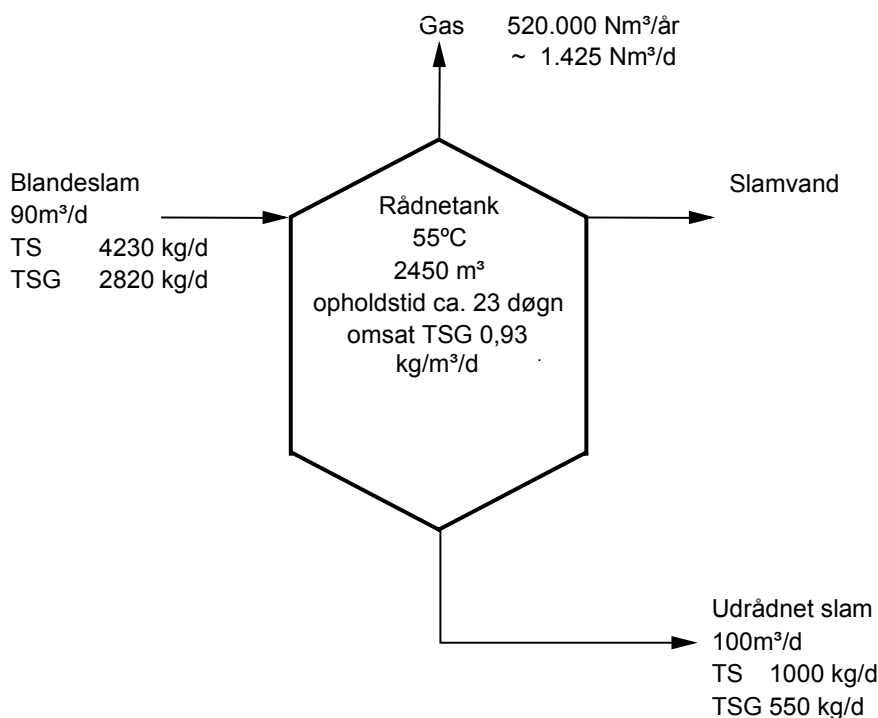
For AEO_n ser det ud, som om de i højere grad binder sig til primærslammet på Hillerød Centralrenseanlæg (45-85%), end det er tilfældet på Herning Centralrenseanlæg (20-30%). Disse forskelle kan være begrundet i forskelle i de tilførte stoffers alkylkædelængder og forureninger, hvilket igen fører til forskelle i adsorptionsegenskaberne over for slam. Oprindeligt kan der således være kvalitative forskelle mellem AEO_n i de produkter, der anvendes af forbrugerne i oplandene til de to renseanlæg. Desuden kan forskelle i omsætning af AEO_n i kloaksystemet også have betydning for konfigurationen af de stoffer, der tilføres renseanlægget.

DEHP

For DEHP gælder, at 30-70% af tilløbsmængden bindes til primærslammet, og at der i luftningstanken sker nedbrydning/fordampning, således at bioslammet er mindre belastet. Dog antyder andelen af DEHP i blandeslammet (65-75%), at nedbrydningen af DEHP er begrænset, og/eller at der er store variationer i belastningen i tilløbet.

6.3.6 Hillerød Centralrenseanlæg – Rådnetanke

Figur 6.3 viser strømme ind og ud af rådnetankene på Hillerød Centralrenseanlæg med angivelse af data for tørstof (TS) og tørstofglødetab (TSG) for uge 18, 1999.



Figur 6.3

Stofbalance for rådnetankene på Hillerød Centralrenseanlæg i uge 18, 1999.

Drift af rådnetank

Den årlige gasproduktion for rådnetankene var i 1998 ca. 520.000 Nm³ svarende til ca. 1.425 Nm³/d, men da rådnetankene i august 1998 blev omstillet fra mesofil til termofil drift, kan gasproduktionen ikke relateres til den nuværende omsætning af TSG. Gasproduktionen må forventes at blive større i 1999.

Reduktionen i TSG var på Herning Centralrenseanlæg ca. 60%, mens den på Hillerød Centralrenseanlæg var ca. 80%, hvilket er i overensstemmelse med erfaringer med mesofil kontra termofil drift af rådnetanke.

Omsætning af NPEO_n

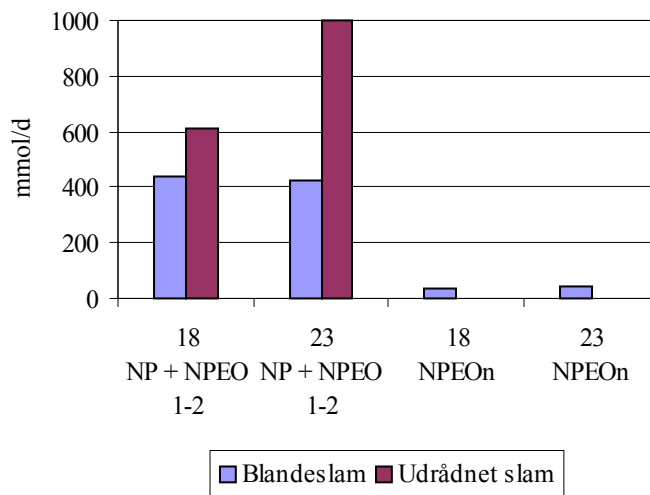
Data i tabel 6.11 viser, at mængden af NP + NPEO₁₋₂ forøges i rådnetanken. Forøgelsen svarer til 30-35%, mens NPEO_n tilsyneladende fuldstændig omdannes til NP + NPEO₁₋₂. Som tidligere nævnt anfører Ahel *et al.* /11/, at NPEO_n under aerobe forhold omdannes til carboxylater. I princippet vil der kunne tilføres NPEC_n til rådnetanken, som derefter vil kunne blive nedbrudt til NP i rådnetankene. Dette vil kunne forklare, hvorfor mængden (mmol/d) af NP ud af rådnetankene er større end den samlede mængde NP og NPEO_{1-n} ind i rådnetankene. Se i øvrigt afsnit 6.3.3, hvor der er anført flere forklaringer i relation til, at mængderne af NP + NPEO_{1-n} er større ud af rådnetankene end ind i rådnetankene.

Tabel 6.11

Stofmængder ind og ud af rådnetanke på Hillerød Centralrenseanlæg.

Parameter	Uge	Blandeslam		Udrådnat slam	
		g/d	mmol/d	g/d	mmol/d
NP + NPEO ₁₋₂	18	110	440	150	610
	23	110	430	250	1.000
NPEO _n	18	17	35	0,11	<1
	23	22	45	0,09	<1
AEO _n	18	730		240	
	23	1.000		280	
DEHP	18	150		260	
	23	170		170	

Figur 6.4 viser, at der sker en forøgelse af NP+NPEO₁₋₂ i rådnetankene, mens NPEO_n forsvinder. Men der er ikke overensstemmelse mellem den omsatte mængde NPEO_n og forøgelsen af NP + NPEO₁₋₂.



Figur 6.4

Mængden (mmol/d) af NP + NPEO₁₋₂ i blandeslam og i udrådnat slam i uge 18 og 23, 1999 på Hillerød Centralrenseanlæg.

Omsætning af AEO_n

AEO_n tilført rådnetankene blev i de to uger reduceret med henholdsvis 67 og 72% (tabel 6.10). Mængden, der blev tilført rådnetankene i uge 23, svarede til 113% af mængden målt i tilløbet til renseanlægget. Tallene antyder således store variationer i belastningen i tilløbet.

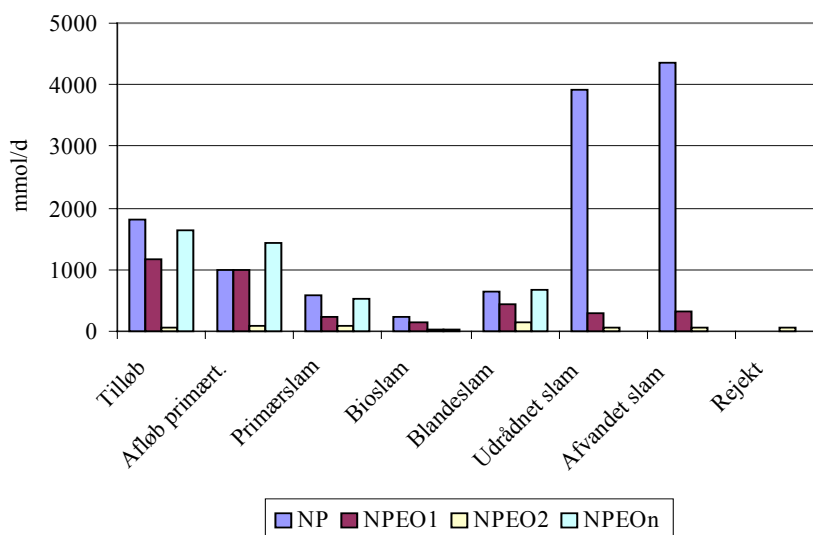
Data for mængderne af DEHP ind og ud af rådnetanken (tabel 6.11) på Hillerød Centralrenseanlæg antyder, at der ikke sker nogen nedbrydning i rådnetankene. På Herning Centralrenseanlæg blev der konstateret en reduktion på 50%. Forklaringen på denne forskel kan være forskelle i temperatur- og pH-forhold, og dermed favoriseres forskellige bakteriestammer, der resulterer i en bedre nedbrydning på Herning Centralrenseanlæg.

6.3.7 Samlet vurdering af skæbne for NPEO, AEO og DEHP på renselanlæg

På baggrund af de enkelte stofbalancer for primærtanke, blandetanke, rådnetanke og slamafvandingen er det i dette afsnit skitseret, hvordan omsætning og stoftransport for NPEO_n, AEO og DEHP foregår på hvert af de to renselanlæg. Data, der ligger til grund for figurene 6.5-6.7, er samlet i bilag 3.

Fordeling NP, NPEO₁, NPEO₂ og NPEO_n

Figur 6.5 viser, at mængden af NP stiger fra tilløbet og til det afvandede slam. Stigningen er størst i rådnetankene, hvor der således sker omsætning af NPEO_n og muligvis NPEC til NP.



Figur 6.5

Mængden af (mmol/d) NP, NPEO₁, NPEO₂ og NPEO_n målt i spildevand og slam på Herning Centralrenseanlæg uge 16.

Ingen nedbrydning af NP

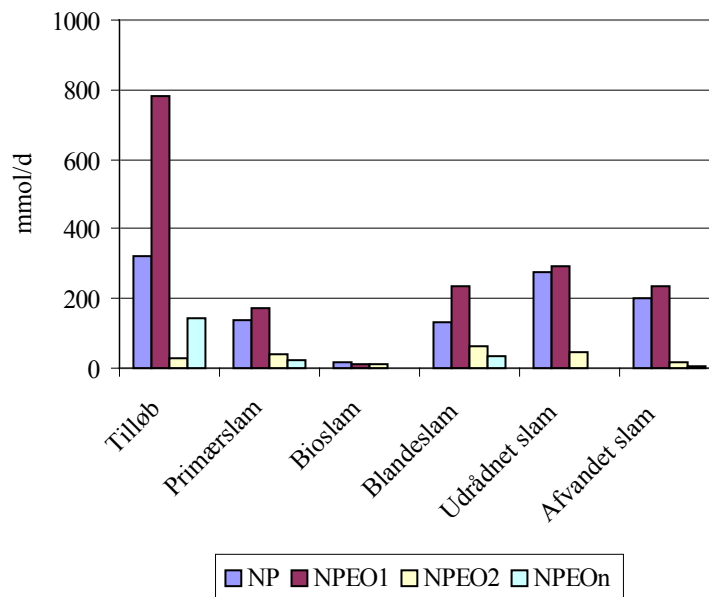
Sammenholdes summen af NP, NPEO₁, NPEO₂, og NPEO_n i tilløbet i uge 16 på Herning Centralrenseanlæg med mængden i det afvandede slam, ses, at mængderne er lige store (4.700 mmol/d). Dette indikerer således, at nedbrydningen af NPEO_n stopper ved NP, og at der ikke sker yderligere nedbrydning af NP på Herning Centralrenseanlæg.

I uge 15 var summen af mængderne af NP, NPEO₁₋₂ og NPEO_n i tilløbet til renselanlægget mindre end mængden (3.400 mmol/d) målt i det afvandede slam (4.860 mmol/d). Dette kan som tidligere nævnt være udtryk for store variationer i belastningen med NP og NPEO_n kombineret med lang slamalder i luftningstanken og lang opholdstid i rådnetankene. Samtidig underbygger denne negative forskel mellem belastningen i tilløbet og i det afvandede slam, at omsætningen af NP på renselanlægget er begrænset.

Overskud af NP

Forskellen mellem summen af mængderne af NP, NPEO₁₋₂ og NPEO_n ind (blandeslam) og ud (udrådnetslam) af rådnetankene, hvor mængden ud er større end mængden ind, kan skyldes tilstedeværelse af NPEC i bioslammet, og at NPEC omdannes i rådnetankene til NP. Det skal dog også bemær-

kes, at usikre målinger af slamvolumenerne kan forstærke indtrykket af ubalance vedrørende NP og NPEO_{1-n}.



Figur 6.6

Mængden af (mmol/d) NP, NPEO₁, NPEO₂ og NPEO_n målt i spildevand og slam på Hillerød Centralrenseanlæg uge 18.

Mængder i tilløbet

Til forskel for tilløbet på Herning Centralrenseanlæg var der i tilløbet til Hillerød Centralrenseanlæg en større andel (62%) af NPEO₁ (se figur 6.7). Årsagen hertil kan være en større afstand til kilden, således at der inden tilførslen til renseanlægget er sket nedbrydning i kloaksystemet.

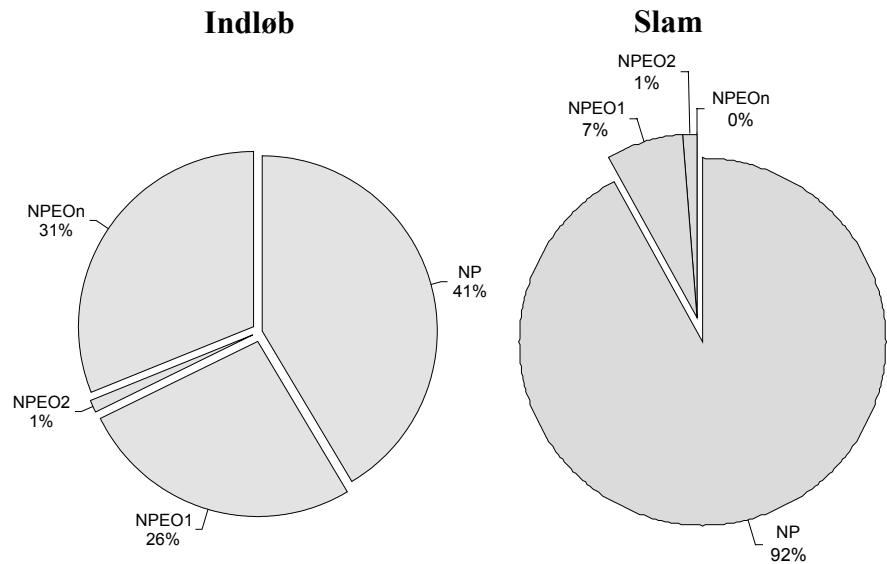
I øvrigt var belastningsniveauet for summen af NP, NPEO₁₋₂ og NPEO_n ca. tre gange mindre på Hillerød Centralrenseanlæg sammenlignet med Herning Centralrenseanlæg, men tages det samtidig i betragtning, at belastningen på Herning Centralrenseanlæg målt i PE er ca. 2-2,5 gange større, er belastningen med NP, NPEO₁₋₂ og NPEO_n stort set ens på de to renseanlæg.

Rådnetank

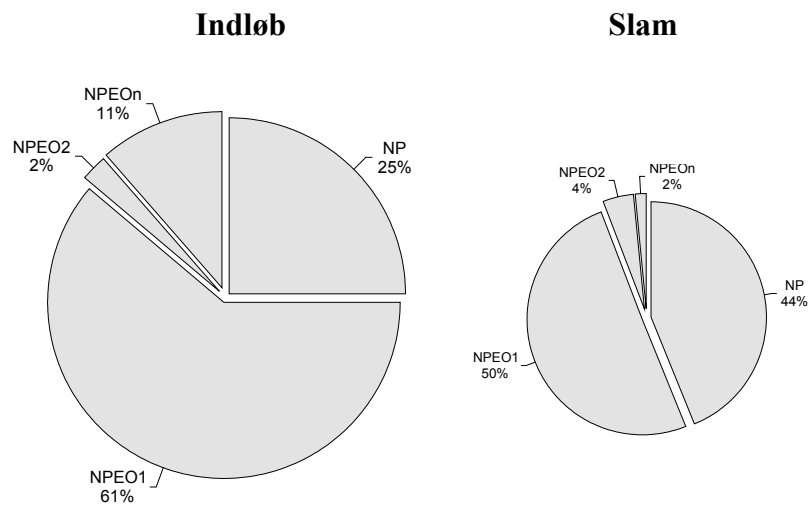
For rådnetankene på Hillerød Centralrenseanlæg gælder det ligesom for rådnetankene på Herning Centralrenseanlæg, at summen af NP, NPEO₁₋₂ og NPEO_n ud af rådnetankene var større end ind i tankene samtidig med, at der skete en forskydning, således at NPEO₂ og NPEO_n bliver omsat til NP og NPEO₁.

Fordeling i tilløb og slam

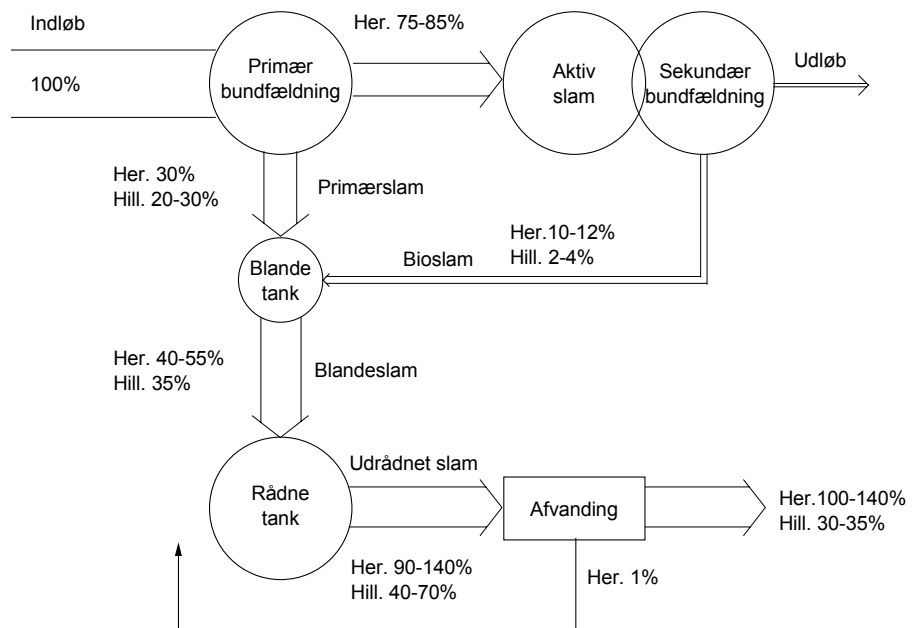
I det afvandede slam fra Hillerød Centralrenseanlæg udgør NP og NPEO₁ henholdsvis 44 og 50% af den samlede mængde NP og NPEO_{1-n}, mens fordelingen mellem NP og NPEO₁ for afvandet slam på Herning Centralrenseanlæg er 92 og 7% (se figur 6.7A og B).



Figur 6.7A
 Fordelingen mellem NP, NPEO₁, NPEO₂ og NPEO_n i tilløb og i slam på Herning Centralrenseanlæg (uge 16).



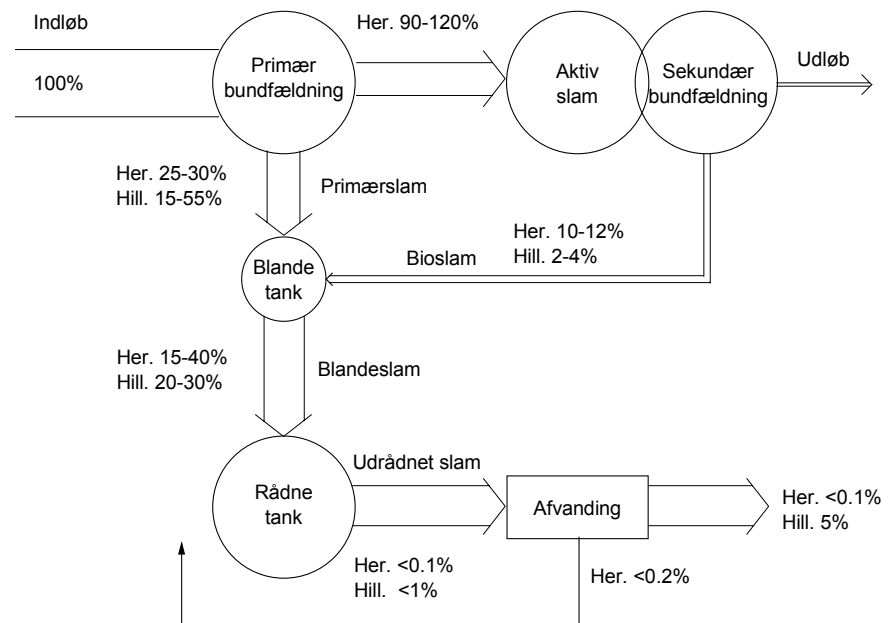
Figur 6.7B
 Fordelingen mellem NP, NPEO₁, NPEO₂ og NPEO_n i tilløb og i slam på Hillerød Centralrenseanlæg (uge 18).



Figur 6.8

Renseanlægsdiagram med angivelse af %-andele af summen NP, NPEO₁₋₂ og NPEO_n i forhold til mængderne i tilløbene til Herning og Hillerød Centralrenseanlæg.

Stofbalancer NP, NPEO₁₋₂ og NPEO_n



Figur 6.9

Renseanlægsdiagram med angivelse af %-andele af NPEO_n i forhold til mængderne i tilløbene til Herning og Hillerød Centralrenseanlæg.

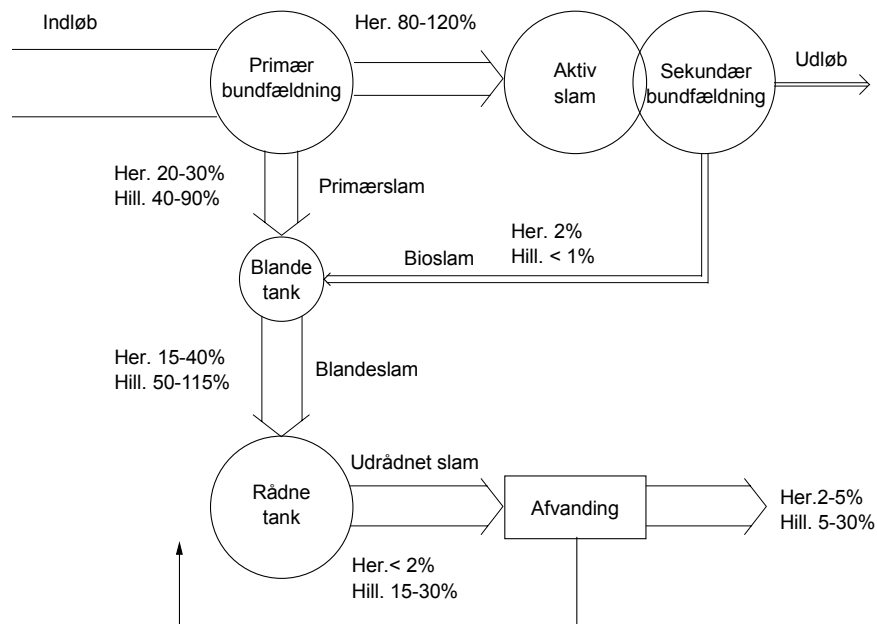
Af renseanlægsdiagrammerne vist i figurene 6.8 og 6.9 ses, at der er stor forskel på skæbnen for NP og NPEO₁₋₂ på de to renseanlæg, mens der på begge anlæg kun kan genfindes ganske små mængder af NPEO_n i slammet (<0,1 og 5%) sammenlignet med mængderne registreret i tilløbene.

Stofbalance AEO_n

Som det fremgår af figur 6.10, sker der en kraftig omsætning af AEO_n i luftningstanken på begge anlæg, men tilsyneladende bindes en større andel af den indkomne mængde af AEO_n på Hillerød Centralrenseanlæg til primær-

slam sammenlignet med Herning Centralrenseanlæg. AEO_n nedbrydes i rådnetankene på begge anlæg, men den højere belastning på Hillerød Centralrenseanlæg førte til, at en større andel af de tilførte AEO_n kan genfindes i slammet på Hillerød Centralrenseanlæg.

Forskellene mellem omsætning af AEO_n på de to renseanlæg kan være begrundet i forskelle i forgreninger for alkylkæden og længden for de oprindelige ethoxylat- og alkylkæder samt forskelle i sammensætningen af mikroorganismer i både luftnings- og rådnetanke.



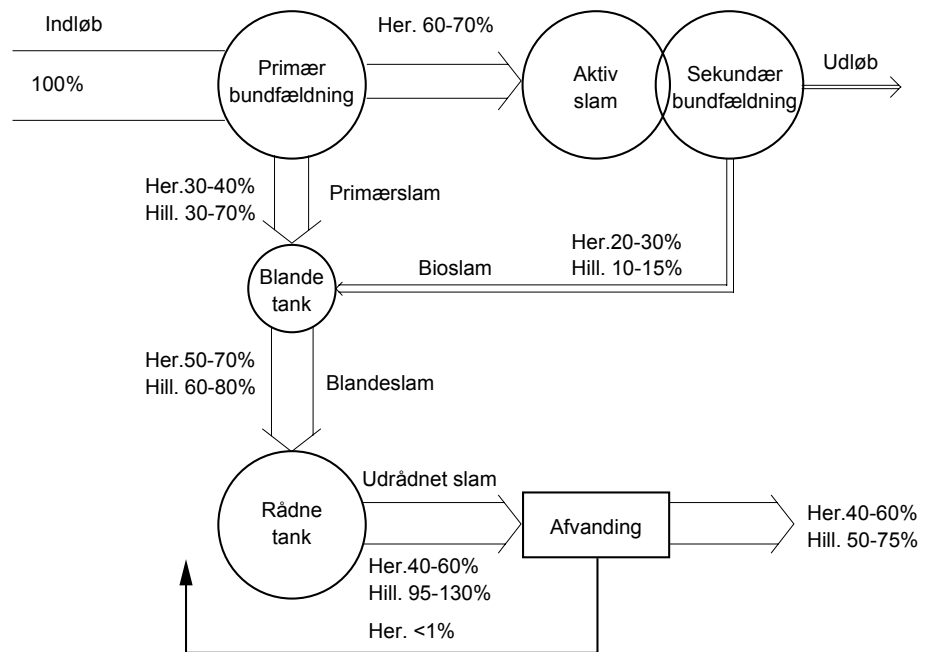
Figur 6.10

Renseanlægsdiagram med angivelse af %-andele af AEO_n i forhold til mængderne i tilløbene til Herning og Hillerød Centralrenseanlæg.

Generelt vurderes 30-50% af den indkomne mængde af DEHP at blive adsorberet til primærslammet. Tallene er usikre på grund af store variationer i primærslammængden og regnvejr i prøvetagningsperioderne, som forringer den primære bundfældning. De store variationer går igen ved bedømmelse af mængden, der via blandetanken tilføres rådnetankene.

Stofbalance DEHP

På Herning Centralrenseanlæg (se figur 6.11) blev 60-70% af den tilførte mængde DEHP ledt videre til luftningstanken. Ved den indledende screeningsundersøgelse målt en koncentration af DEHP i afløbet fra renseanlægget på 1,0 µg/l. Ud fra denne koncentration er mængden i udløbet beregnet til ca. 4%. Sammenholdes denne mængde med mængden i bioslammet, sker der en reduktion på ca. 45% i luftningstanken, således at bioslammet er belastet med ca. 20-30% af tilløbsmængden. DEHP omsættes i rådnetankene, således at det udrådnete slam indeholder 25-60% af den tilførte mængde, hvilket også er tilfældet for det afvandede slam.



Figur 6.11

Renseanlægsdiagram med angivelse af %-andele af DEHP i forhold til mængderne i tilløbene til Herning og Hillerød Centralrenseanlæg.

Der er væsentlige forskelle mellem omsætningen af DEHP på Herning og Hillerød Centralrenseanlæg. Bioslammet er mere belastet på Herning Centralrenseanlæg (25-35%) end på Hillerød Centralrenseanlæg (10-15%). Årsagen til forskellen kan være den ca. 5 døgn længere slamalder på Hillerød Centralrenseanlæg.

Til gengæld viser data for rådnetankene på Hillerød Centralrenseanlæg en ringe omsætning af DEHP, mens der på Herning Centralrenseanlæg skete en reduktion på ca. 50%. Slutresultatet for Herning Centralrenseanlæg var, at slammet indeholdt 25-60% af den tilførte mængde DEHP i det afvandede slam.

7 Konklusioner

Overordnede resultater

Undersøgelsens overordnede resultat har været en kvalitativ og kvantitativ beskrivelse af skæbnen i renseanlæg for de nonioniske tensider: nonylphenol (NP), nonylphenol med 1 og 2 ethoxylatgrupper (NPEO_{1,2}), langkædede nonylphenolethoxylater (NPEO_n) og langkædede alkoholethoxylater (AEO_n). Derudover blev der gennemført en tilsvarende beskrivelse for DEHP. I undersøgelsen blev analyseret prøver fra Herning og Hillerød Centralrenseanlæg.

De langkædede NPEO omsættes aerobt og anaerobt til kortkædede forbindelser og NP. Omsætningen så ud til at være mest vidtgående under aerobe forhold, men det lå uden for dette projekts rammer at bestemme slutprodukter i forbindelse med den aerobe omsætning. Under anaerobe forhold begrænsedes omsætningen til en afkortning af ethoxylatkæden til hovedsageligt NPEO₁ og NP.

AEO_n blev nedbrudt under såvel aerobe som anaerobe forhold. Omsætningen var dog større i luftningstanken end i rådnetanken. Det afvandede slam indeholdt ca. 5% af den indkomne mængde AEO_n.

Ca. 50% af den tilførte mængde af DEHP blev genfundet i det afvandede slam.

De analyserede prøver fra Herning og Hillerød Centralrenseanlæg bestod af spildevand fra renseanlæggenes tilløb, primærslam, bioslam (overskudsslam fra luftningstankene), blandeslam, udrådnet slam og afvandet slam. Karakteriseringen på Herning Centralrenseanlæg omfattede tillige analysering af spildevand fra afløbet fra primærtankene samt rejektivand fra slamafvandingen.

Data for Herning og Hillerød Centralrenseanlæg

De to renseanlæg er repræsentative for anlæg knyttet til provinsbyer med 30.000-70.000 indbyggere. Begge anlæg har forfældning af fosfor, men fældning sker med jernsalte på Herning Centralrenseanlæg og aluminiumsalte på Hillerød Centralrenseanlæg. Både primærslam og bioslam udrådnes på begge anlæg. På følgende punkter, som har betydning i relation til vurdering af belastning og skæbne for de ovennævnte stoffer, adskiller de to renseanlæg sig fra hinanden:

- Designkapaciteten for Herning Centralrenseanlæg er 175.000 PE. I 1998 udgjorde belastningen i middel 62% af kapaciteten
- Designkapaciteten for Hillerød Centralrenseanlæg er 60.000 PE. I 1998 udgjorde belastningen i middel 81% af designkapaciteten målt i PE
- Industribelastning udgør på Herning Centralrenseanlæg ca. 50% af belastningen og på Hillerød Centralrenseanlæg ca. 5% af belastningen målt i PE
- På Herning Centralrenseanlæg blev rådnetanken på prøvetagningstidspunktet drevet mesofilt (35°C), mens rådnetankene blev drevet termofilt på Hillerød Centralrenseanlæg

På baggrund af koncentrationsbestemmelser, målinger af spildevands- og slamflow samt tørstofbestemmelser i slam kan følgende konkluderes i relation til skæbne for NP + NPEO₁₋₂ og NPEO_n på Herning og Hillerød Centralrenseanlæg.

- Koncentrationen af NP + NPEO₁₋₂ var meget ens, ca. 20 µg/l i tilløbet til begge anlæg, mens koncentrationen af NPEO_n var ca. 30 µg/l på Herning Centralrenseanlæg og 5 µg/l på Hillerød Centralrenseanlæg
- Fordelingen mellem koncentrationen af NP, NPEO₁, NPEO₂ og NPEO_n i tilløbene var forskellig på anlæggene. Andelen af NPEO₁ var størst på Hillerød Centralrenseanlæg. På Herning Centralrenseanlæg var der en ligelig fordeling mellem NP, NPEO₂ og NPEO_n
- Ved denne undersøgelse har der været anvendt de samme analysetekniske principper ved analysering af alle slam- og spildevandsprøver, og undersøgelsen giver derfor et billede af NPEO_n's relative skæbne fra tilløb til slam
- Primær og bioslam fra Herning Centralrenseanlæg var mere belastet end de tilsvarende slamtyper fra Hillerød Centralrenseanlæg. Årsagen forventes at være flere NPEO_n i tilløbet til Herning Centralrenseanlæg og bedre omsætning (længere slamalder) i luftningstanken på Hillerød Centralrenseanlæg
- Mængden af NP, NPEO₁₋₂ og NPEO_n i primærslam udgjorde på Herning Centralrenseanlæg 30-50% og på Hillerød Centralrenseanlæg 15-30% af mængden i tilløbet (molbasis)
- Mængden af NP, NPEO₁₋₂ og NPEO_n i bioslam udgjorde på Herning Centralrenseanlæg 15-20% og på Hillerød Centralrenseanlæg 2-4% af mængden i tilløbet (molbasis)
- I rådnetankene på Hillerød Centralrenseanlæg blev NPEO_n nedbrudt til NP + NPEO₁₋₂, men der skete ingen yderligere nedbrydning af NP
- I rådnetankene på Herning Centralrenseanlæg målttes en stigning i mængden af NP + NPEO₁₋₂ ud af rådnetankene, som oversteg mængden ind i rådnetankene og omsætningen af NPEO_n. Forklaringen kan ligge i, at de tilførte mængder ændrer sig over tiden, og/eller at der tilføres NPEC til rådnetanken, som ikke kan detekteres, men som omsættes til NP
- Større mængder af NPEO_n i tilløbet til Herning Centralrenseanlæg og kortere slamalder på Hillerød Centralrenseanlæg kan have ført til dannelse af flere carboxylater og dermed ringere omsætning af NP i luftningstankene, og sluttelig genfindes den samlede mængde af NP, NPEO₁₋₂ og NPEO_n fra tilløbet, som NP og NPEO₁₋₂ i det afvandede slam
- På Hillerød Centralrenseanlæg genfandttes ca. 35% af den samlede tilløbsmængde af NP, NPEO₁₋₂ og NPEO_n i det afvandede slam, men mængden af NPEO_n i det afvandede slam var ubetydelig

Skæbne for AEO_n

Ud fra målingerne af AEO_n i spildevand og slam kan følgende fastslås vedrørende stoffets skæbne på de to renselanlæg:

- AEO_n udgør den overvejende del (70-90%) af de nonioniske tensider i tilløbet til renselanlæggene, og C₁₀-C₁₅-forbindelser dominerer
- I primærtankene sker der ingen forkortelse af kædelængden af AEO_n
- I luftningstankene må der forventes at ske en næsten fuldstændig nedbrydning af AEO_n, idet spildevandet efter primærtankene indeholdt ca. 60-80% af tilløbsmængden, og belastningen i bioslammet svarede til 1-2% af tilløbsmængden
- Både i luftningstankene og rådnetankene sker der tilsyneladende – som led i nedbrydningen af langkædede AEO_n - dannelse af C₁₀- og C₁₂-forbindelser af AEO_n
- Forøgelse af mængden af uforgrenede C₁₃-forbindelser fra tilløb til primærslam tyder på, at C₁₃ optræder som et mellemprodukt i nedbrydningen af langkædede AEO_n, eller at der optræder variation i tilførslen til renselanlæggene
- Koncentration af AEO_n i det afvandede slam var på Herning og Hillerød Centralrenseanlæg i middel – henholdsvis 23 og 69 mg/kg TS svarende til en reduktion på 70-95%

Skæbne for DEHP

Analyse af spildevands- og slamprøver fra de to renselanlæg viste, at

- i luftningstanken må der forventes at ske nedbrydning af DEHP, idet stofmængden knyttet til primærslam var 1,5-4 gange større end mængden knyttet til bioslammet
- omsætningen af DEHP i rådnetankene på Herning Centralrenseanlæg var op imod 50%, mens ingen omsætning skete på Hillerød Centralrenseanlæg
- mængden af DEHP i det udrådnede slam svarede til 40-75% af mængden i tilløbet til renselanlæggene
- koncentrationen i det afvandede slam for Herning og Hillerød Centralrenseanlæg var henholdsvis 42 og 57 mg/kg TS mod 17 og 25 mg/kg TS målt i 1995. Slambekendtgørelsens afskæringsværdi 1. juli 2000 er 50 mg/kg TS

Usikkerheder

Omkring fremkomsten af de data, der har ligget til grund for vurderingen af stoffernes skæbne på renselanlæggene, har der været en række forhold, som især har haft betydning for vurderingerne. Specielt følgende forhold bør nævnes:

- Spildevandsprøverne blev udtaget som flowproportionale døgnprøver, mens slamprøverne blev udtaget som stikprøver – 1-2 prøver pr. dag. Der er således betydelig større usikkerhed med hensyn til repræsentativiteten af slamprøverne sammenlignet med spildevandsprøverne
- På grund af slamprøvernes inhomogenitet var det vanskeligt at udtage delprøver til analyse. Bestemmelserne af TS i slamprøverne, som er essentielle for opstilling af massebalancer for renselanlægsprocesserne, var

på grund af inhomogeniteten behæftet med større usikkerhed end normalt for homogene prøvetyper ($\pm 10-15\%$)

- Flowet for nogle af slamstrømmene blev bestemt ud fra pumpekaraktistikker og drifttid. I disse situationer forventes usikkerheden at være mere end $\pm 15\%$
- Stofkoncentrationer i bioslam og rådnetankslam vil afspejle tilløbskoncentrationer fra en længere periode sammenholdt med prøvetagningsperiodernes længde (8-14 dage). Dette er begrundet i, at slamopholdstiden i luftningstankene (20-25 døgn) og opholdstiden i rådnetankene (15-20 døgn) er længere end måleperioderne
- Stofbalancerne for primærtankene på Herning Centralrenseanlæg var påvirket af nedbør og overløb i den første af prøvetagningsugerne
- Reproducerbarheden for analyserne af tensiderne var ca. 20%, mens nøjagtigheden var 30-40%

Uafklarede forhold

I forbindelse med undersøgelsen er der identificeret en række forhold, som kræver afklaring for at opnå dybere forståelse af skæbne for nonioniske tensider i renseanlæg:

- Generelt mangler der målinger af nonylphenolcarboxylater. Disse målinger vil kunne give vigtige informationer om nonylphenolforbindelsernes skæbne på renseanlæggene og i recipienterne
- Med målinger af stofkoncentrationer i afløbet fra luftningstanken vil det være muligt med større sikkerhed at fastlægge stoffernes skæbne under aerobe forhold
- Med målinger over længere perioder i tilløbet til renseanlæggene vil der kunne opnås en bedre sammenhæng mellem de tilførte og genfundne stofmængder i slam. Stofmængderne i slam afspejler mængder tilført gennem 3-6 uger
- Præstationsprøvninger for NP og NPEO_{1,2} vil kunne afklare årsagerne til de forskelle i koncentrationen af NP + NPEO_{1,2}, der er blevet målt af forskellige laboratorier i afvandet slam fra samme renseanlæg

8 Referencer

- /1/ Miljø- og Energiministeriet
Kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer til vandløb, søer og havet
Bekendtgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996
- /2/ Miljøstyrelsen
Listen over uønskede stoffer
Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 1 1998
- /3/ Frivillig aftale mellem Miljøstyrelsen og Brancheforeningen SPT om brugen af nonylphenolethoxylater i vaske- og rengøringsmidler af 21. december 1987
- /4/ Miljø- og Energiministeriet
Anvendelse af affaldsprodukter til jordbrugsformål
Bekendtgørelse nr. 823 af 16. sep. 1996
- /5/ Plantedirektoratet
Tilsyn med kvaliteten af kommunalt spildevandsslam og komposteret husholdningsaffald m.m. til jordbrugsformål
Bekendtgørelse nr. 528 af 20. juni 1997
- /6/ VKI
Nonyl- og alkoholethoxylater i spildevand og slam på renseanlæg
Projektforslag til Miljøstyrelsen, november 1998
- /7/ STF
Kartlegning av fire prioriterede stoffgrupper
95:28
- /8/ Feijtel, T.C.J. Matthijs, E.; Rottriers, A.; G.B.J. Rijs; Kiewiet, A.T. and de Nijs, A.
Chemosphere 1995, 30, no. 6, 1053-1066
- /9/ Tryland & Haraldsted
Miljøvurdering af tensider og andre komponenter i vaske- og rengøringsmidler
Statens Forurensningstilsyn, STF –rapport 91:6, 1991
- /10/ Nordic Council of Ministers
Chemicals with Estrogen-like Effects
TemaNord 1996:580
- /11/ Ahel, Mirijan; Walter Giger and Markus Koch
Behaviour and Alkylphenol polyethoxylate surfactants in the Aquatic Environment – I Occurrence and Transformation in Sewage Treatment
Wat. Res. Vol. 28 pp 1131-1142, 1994
- /12/ Field, Jennifer A.; Ralph L. Reed
Nonylphenol Polyethoxy Carboxylate Metabolites of Nonionic Surfactants in U.S. Paper Mill Effluents, Municipal Sewage Treatment Plant Effluents, and River Waters
Environ. Sci. Technol 1996, 30, 3544-3550

- /13/ Wagener, Stefan; and Bernhard Schink
 Fermentative Degradation of Nonionic Surfactants and Polyethylene Glycol by Enrichment Cultures and by Pure Cultures of Homoacetogenic and Propionate-Forming Bacteria
 Applied and Environmental Microbiology, Feb. 1988 p 561-565
- /14/ Giger, Walter; Paul H. Brunner and Christian Schaffner
 4-Nonylphenol in Sewage Sludge: Accumulation of Toxic Metabolites from Nonionic Surfactants
 Sciences vol. 225, 10 august 1984 p. 623-625
- /15/ Ejlertsson, Jörgen; Marie-Louise Nilsson; Henrik Kylin, Åke Bergman; Leif Karlson; Mats Öquist and Bo H. Svensson
 Anaerobic Degradation of Nonylphenol Mono- and Diethoxylates in Digester Sludge, Landfield Municipal Solid Waste, and Landfield Sludge
 Environ. Sci. Technol. 1999 33, 301-306
- /16/ Erichsen, Paul Chr.; Susanne Boutrup, Lisbeth Wiggers and Chr. A. Jensen
 Omsætning af miljøfremmede stoffer i renseanlæg og slamstak
 Vand & Jord 6. årgang, nr 2 maj 1999
- /17/ Tanghe, Tom; Greet Devriese and Willy Verstraete
 Nonylphenol Degradation in Lab Scale Activated Sludge Units is Temperature Dependent
 Wat. Res. Vol. 32, No 10, pp 2889-2896, 1998
- /18/ Brunner, Paul H.; Silvio Capri, Antonio Marcomini and Walter Giger
 Occurrence and Behavior of Linear Alkylbenzenesulphonates, Nonylphenol, Nonylphenol Mono- og Nonylphenol Diethoxylates in Sewage and Sewage Sludge Treatment
 Wat. Res. Vol. 22, No. 12 pp. 1465-1472, 1988
- /19/ Miljøstyrelsen
 Miljøfremmede stoffer i spildevand og slam
 Miljøprojekt nr. 325 1996
- /20/ Miljøstyrelsen
 Anvendelse af affaldsprodukter til jordbrugsformål
 Miljøprojekt nr. 328 1996
 Bilagsdel Arbejdsrapport nr. 47, 1996
- /21/ Miljøstyrelsen
 Miljøfremmede stoffer i husholdningsspildevand
 Miljøprojekt 357 1996
- /22/ VKI og Gladsaxe Kommune
 Tungmetalkildesporing i Gladsaxe Erhvervsquarter – Pilotprojekt
 Rapport til Gladsaxe Kommune og Lynettefællesskabet I/S januar 1997
- /23/ VKI og Gladsaxe Kommune
 Spildevandsundersøgelse i Gladsaxe Erhvervsquarter
 April 1999
- /24/ VKI og Rødovre Kommune
 Tungmetalbelastning fra udvalgte deloplade i Rødovre Kommune
 Marts 1999

- /25/ Miljøstyrelsen og Forbrugerstyrelsen
Fakta om Miljø
Vaske- og rengøringsmidler
Februar 1995 revideret august 1997
- /26/ Vashon D. Robert and Burney S. Schwab
Mineralization of Linear Alcohol Ethoxlates and Linear Alcohol Ethoxy
Sulfates
Environ. Sci. Technol 1982, 16, 433-436
- /27/ Kiewiet, Anton
Environmental Fate of Nonionic Surfactants
Academisch proefschrift 1996
- /28/ Kiewiet, A.T.; van der Steen, J.M.D. and Parsons, J.R.
Anal. Chem 1995, 67, 4409-4415
- /29/ Matthijs, E., Holt, M.S., Kiewiet, A.T. and G. Rijs
Environ. Sci. Technol. (Submitted)
- /30/ NVZ
Raw materials inquiry 1991
Zeist, the Netherlands

Bilag 1

Herning Centralrenseanlæg

Herning Centralrenseanlæg Spildevand, slam og tørstof

Tid	Enhed	Tilløb	Afløb primærtank	Rejektvand	Primær- slam	Biologisk slam	Blande- slam	Udrådn slam	Afvandet slam *)
Uge 15, 1999	m ³ /d	35817	34796	500	144	382	182	193	20814
	%TS				3,57	0,7	3,59	3,03	25,6
	kg TS/d				5141	2674	6534	5848	5328
Uge 16, 1999	m ³ /d	25248	25124	500	124	351	170	185	21034
	%TS				3,49	0,7	4,63	2,05	23,8
	kg TS/d				4328	2457	7871	3793	5006
Dec. 1998	m ³ /d	21523		500		625	227	95	
	%TS					0,7	5,76	2,57	
	kg TS/d					4375	13075	2442	

Herning Centralrenseanlæg Spildevand og slam

Målested	Enhed	Årsmiddelværdier 1998	Dec. 1998	Uge 15		Uge 16	
				middel	interval	middel	interval
Indløb	m ³ /d	32034	21523	35817	23639-49616	25248	20350-30594
Rejektvand	m ³ /d	500	500	500		500	
Overløb primærtank	m ³ /d	1505	0	877	0-4811	0	0
Udløb primærtank **)	m ³ /d			34796	26303-44645	25124	20254-30447
Primærslam	m ³ /d	140		144	135-160	124	96-166
Bioslam før afvanding	m ³ /d	424	625	382	0-618	351	86-615
Bioslam eft. afvanding **)	m ³ /d	72	108	69		57	
Blandet slam	m ³ /d	214	227	182	141-212	170	147-210
Udrådnnet slam	m ³ /d	185	95	193	93-260	185	155-220
Afvandet slam *)	kg/d	24700		20814	0-49920	21034	0-37240

*) målt i kg/d

***) beregnet

Rejektvand er inkluderet i tilløbsvandmængden

Herning Centralrenseanlæg Stofkoncentrationer i spildevand

Parameter	Spildevand-ind µg/l			Afløb primærtank µg/l		Rejektvand µg/l	
	dec. 98	uge 15, 99	uge 16, 99	uge 15, 99	uge 16, 99	uge 15, 99	uge 16, 99
DEHP	32	16	15	13	11	6,3	3,9
NP+ NPEO1- 2	0,64	10	29	5,3	20	9,1	17
OPEOn	<20	<1	<1	<1	<1	<1	<1
NPEOn	40	25,1	35,4	32,1	31,1	2,42	2,82
AEO	580	410	435	520	361	2,75	1,67
% TS							
m ³ /d	21523	35817	25248	34796	25124	500	500
kg TS/d							

Herning Centralrenseanlæg Stofmængder i spildevand

Parameter	Spildevand-ind g/d			Afløb primærtank g/d		Rejektvand g/d	
	dec. 98	uge 15, 99	uge 16, 99	uge 15, 99	uge 16, 99	uge 15, 99	uge 16, 99
DEHP	689	573	379	466	276	3	2
NP+ NPEO1- 2	14	358	732	183	502	5	9
OPEOn							
NPEOn	861	899	894	1117	781	1	1
AEO	12483	14685	10983	18094	9070	1	1

Herning Centralreanseanlæg Stofkoncentrationer i slam

Parameter	Primærslam mg/kg TS		Bioslam mg/kg TS			Blandeslam mg/kg TS			Udrådnetslam mg/kg TS			Afvandetslam mg/kg TS	
	uge 15, 99	uge 16, 99	dec. 98	uge 15, 99	uge 16, 99	dec. 98	uge 15, 99	uge 16, 99	dec. 98	uge 15, 99	uge 16, 99	uge 15, 99	uge 16, 99
DEHP	42	45	78	42	55	104	48	52	84	42	58	40	44
NP+ NPEO1-2	43	52	3	27	45,0	29	57,5	39	162	185	252	216	213
OPEOn	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
NPEOn	43,6	65,7	0,68	9,34	5,37	11	21,1	46	0,45	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
AEO	654	633	3,6	86,2	76,4	110	319	523	15	51,3	47	16,3	28,8
% TS	3,57	3,49	3,74	4,46	3,99	5,76	3,59	4,63	2,57	3,03	2,05	24,7	23,8
m ³ /d	144	124	108	69	57	227	182	170	95	193	185	20814	21034
kg TS/d	5141	4328	4039	3077	2274	13075	6534	7871	2442	5848	3793	5141	5006

Afvandetslam målt i kg/d

Herning Centralreanseanlæg Stofmængder i slam

Parameter	Primærslam g/d		Bioslam g/d			Blandeslam g/d			Udrådnetslam g/d			Afvandetslam g/d	
	uge 15, 99	uge 16, 99	dec. 98	uge 15, 99	uge 16, 99	dec. 98	uge 15, 99	uge 16, 99	dec. 98	uge 15, 99	uge 16, 99	uge 15, 99	uge 16, 99
DEHP	216	195	315	129	125	1360	314	409	205	246	220	206	220
NP+ NPEO1-2	221	225	12	83	102	379	376	307	396	1082	956	1110	1066
OPEOn													
NPEOn	224	284	3	29	12	144	138	362	1	0,29	0,19	0,26	0,25
AEO	3362	2739	15	265	174	1438	2084	4117	37	300	177	84	144

Herning Centralreanseanlæg

Balance for primærtanke

Uge 15	Enhed	Tilløb	Afløb primærtanke	Overløb	Primærslam	Samlet ud	Afvigelse %
Vand/slam	m3/d	35817	34796	877	144	35817	0
TS%	%				3,57		
DEHP	µg/l el. mg/kg TS	16	13,4	13,4	43		
NP + NPEO 1-2	µg/l el. mg/kg TS	10	5,25	5,25	42		
NPEOn	µg/l el. mg/kg TS	25,1	32,1	32,1	43,6		
AEO	µg/l el. mg/kg TS	410	520	520	654		
DEHP	g/d	573	466	12	221	699	-22
NP + NPEO 1-2	g/d	358	183	5	216	403	-13
NPEOn	g/d	899	1117	28	224	1369	-52
AEO	g/d	14685	18094	456	3362	21912	-49

Herning Centralreanseanlæg

Balance for primærtanke

Uge 16	Enhed	Tilløb	Afløb primærtanke	Overløb	Primærslam	Samlet ud	Afvigelse %
Vand/slam	m3/d	25248	25124	0	124	25248	0
TS%	%				3,49		
DEHP	µg/l el. mg/kg TS	14,5	11		45		
NP + NPEO 1-2	µg/l el. mg/kg TS	28,5	20		51,5		
NPEOn	µg/l el. mg/kg TS	35,4	31,1		65,7		
AEO	µg/l el. mg/kg TS	435	361		633		
DEHP	g/d	366	276		195	471	-29
NP + NPEO 1-2	g/d	720	502		223	725	-1
NPEOn	g/d	894	781		284	1066	-19
AEO	g/d	10983	9070		2739	11809	-8

Herning Centralrenseanlæg

Balance for blandetank

Uge 15	Enhed	Primærslam	Bioslam	Blandeslam	Samlet ind	Afvigelse %
Slam	m3/d	144	69	182	213	15
Slam	kg TS/d	5141	3077	6534	8218	20
TS%	%	3,57	4,46	3,59		
DEHP	mg/kg TS	43	42	48		
NP + NPEO1-2	mg/kg TS	42	27	57,5		
NPEOn	mg/kg TS	43,6	9,34	21,1		
AEO	mg/kg TS	654	86,2	319		
DEHP	g/d	221	129	314	350	10
NP + NPEO1-2	g/d	216	83	376	299	-26
NPEOn	g/d	224	29	138	253	45
AEO	g/d	3362	265	2084	3627	43

Uge 16	Enhed	Primærslam	Bioslam	Blandeslam	Samlet ind	Afvigelse %
Slam	m3/d	124	57	170	181	6
Slam	kg TS/d	4328	2274	7871	6602	-19
TS%	%	3,49	3,99	4,63		
DEHP	mg/kg TS	45	55	52		
NP + NPEO1-2	mg/kg TS	52	45	39		
NPEOn	mg/kg TS	65,7	5,37	46		
AEO	mg/kg TS	633	76,4	523		
DEHP	g/d	195	125	409	320	-28
NP + NPEO1-2	g/d	225	102	307	327	6
NPEOn	g/d	284	12	362	297	-22
AEO	g/d	2739	174	4117	2913	-41

Herning Centralrenseanlæg

Balance for rådnetanke

Uge 15	Enhed	Blandeslam	Udrådnet slam	Ind-ud	Reduktion %
Slam	kgTS/d	6534	5848	686,1	11
Slam	m3/d	182	193	-11	-6
TS%	%	3,59	3,03		
DEHP	mg/kg TS	48	42		
NP + NPEO1-2	mg/kg TS	57,5	185		
NPEOn	mg/kg TS	21,1	<0,1		
AEO	mg/kg TS	319	51,3		
DEHP	g/d	314	246	68	22
NP + NPEO1-2	g/d	376	1082	-706	-188
NPEOn	g/d	138	0,29	138	100
AEO	g/d	2084	300	1784	86

Uge 16	Enhed	Blandeslam	Udrådnet slam	Ind-ud	Reduktion %
Slam	kg TS/d	7871	3793	4078	52
Slam	m3/d	170	185	-15	-9
TS%	%	4,63	2,05		
DEHP	mg/kg TS	52	58		
NP + NPEO1-2	mg/kg TS	39	252		
NPEOn	mg/kg TS	46	<0,1		
AEO	mg/kg TS	523	47		
DEHP	g/d	409	220	189	46
NP + NPEO1-2	g/d	307	956	-649	-211
NPEOn	g/d	362	0,19	362	100
AEO	g/d	4117	178	3938	96

Herning Centralreanseanlæg

Balance for sibåndspresse

Uge 15	Enhed	Udrådn slam	Til afvanding	Afvandet slam	Ind-ud	Afvigelse %
Slam	m ³ /d eller kg/d	193		20814		
Slam	kg TS/d	5848	5432	5328	519,516	0
TS%	%	3,03		25,6		
DEHP	mg/kg TS	42	42	40		
NP + NPEO1-2	mg/kg TS	277	277	216		
NPEOn	mg/kg TS	<0,1	0,05	<0,1		
AEO	mg/kg TS	51,3	51,3	16,3		
DEHP	g/d	246	224	213	11	5
NP + NPEO1-2	g/d	1620	1476	1151	325	22
NPEOn	g/d	0,29	0,27	0,27	0	0
AEO	g/d	300	273	87	186	68

Afvigelsesprocenten for slam gælder tørstofmængden

Uge 16	Enhed	Udrådn slam	Til afvanding	Afvandet slam	Ind-ud	Afvigelse %
Slam	m ³ /d eller kg/d	185		21034		
Slam	kg TS/d	3793	5006	5006		0
TS%	%	2,05		23,8		
DEHP	mg/kg TS	58	58	44		
NP + NPEO1-2	mg/kg TS	252	252	213		
NPEOn	mg/kg TS	<0,1	0,05	<0,1		
AEO	mg/kg TS	47	47	28,8		
DEHP	g/d	220	290	220	70	24
NP + NPEO1-2	g/d	956	1262	1066	195	15
NPEOn	g/d	0,19	0,25	0,25	0	0
AEO	g/d	178	235	144	91	39

Afvigelsesprocenten for slam gælder tørstofmængden

Bilag 2

Hillerød Centralrenseanlæg

Hillerød Centralreanseanlæg Spildevand, slam og tørstof

Tid	Enhed	Tilløb	Primærslam	Bioslam	Blande- slam	Udrådnetslam	Slam til afvanding	Afvandet slam *)
Uge 18, 1999	m ³ /d	11100	27	39	90	100	177	15,4
	%TS		9,53	2,4	3,93	2,18	2,18	25,1
	kg TS/d		2573	936	3537	2180		3865
Uge 23, 1999	m ³ /d	18800	53	27	115	124	213	12,5
	%TS		2,78	2,14	3,32	2,2	2,2	25,6
	kg TS/d		1473	578	3818	2728	4686	3200
Dec. 1998	m ³ /d	12665	32	14	46	0		
	%TS		7,6	5,51	5,27	2,75		
	kg TS/d		2432	771	2424			

Afvandet slam i 1998: 964 tons TS svarende til 14,9 tons slam med TS%= 26

Hillerød centralreanseanlæg omstillet fra mesofil til termofil driftsform i aug. 1998

Hillerød Centralreanseanlæg Spildevand og slam

Målested	Enhed	Dec. 1998	Uge 18		Uge 23	
			middel	interval	middel	interval
Indløb	m ³ /d	12665	11100	10500-11800	18800	10400-26200
Primærslam	m ³ /d	32	27	22,5-31,5	53	40,5-67,5
Bioslam eft. afvanding	m ³ /d	14	39	6-70	27	16-42
Blandet slam	m ³ /d	46	90	78-113	115	105-125
Udrådnetslam	m ³ /d		100	86-115	124	117-132
Slam til afvanding	m ³ /d		177	140-247	213	164-264
Afvandet slam *)	m ³ /d		15,4		12,5	
Afvandet slam*)	kg/d	14900	15400		12500	

*) beregnet

Slammængden pr. dag 11000 kg/d (uge 18) og 8900 kg/d (uge 23)

Hillerød Centralreanseanlæg Stofkoncentrationer

Parameter	Spildevand-ind			Primærslam			Bioslam			Blandeslam			Efter rådnetank			Afvandet slam	
	dec. 98	uge 18, 99	uge 23, 99	dec. 98	uge 18, 99	uge 23, 99	dec. 98	uge 18, 99	uge 23, 99	dec. 98	uge 18, 99	uge 23, 99	dec. 98	uge 18, 99	uge 23, 99	uge 18, 99	uge 23, 99
DEHP	32	18	14	86	54	57	52	28	29	57	43	44	85	119	92	55	58
NP+ NPEO1-2	<0,1	24	15	0,93	34	33	1,3	12	12	3,9	32	29	8,4	70	90	41	46
OPEOn	<20	<1	<1	<0,05	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
NPEOn	<20	7,27	3,75	2,3	4,5	19,9	<0,05	1,38	0,98	0,37	4,92	5,88	<0,05	<0,1	<0,1	1,46	1,13
AEO	110	135	46	250	254	510	<1	14,3	11,9	21	205	264	13	109	149	31,5	106
% TS				7,6	9,53	2,78	5,51	2,4	2,13	5,27	3,93	3,32	2,75	2,18	2,2	25,1	25,6
Vand/slam m ³ /d	12665	11100	18800	32	27	53	14	39	27	46	90	115	0	100	124	15,4	12,5
Slam kg TS/d				2432	2573	1473	771	936	575	2424	3537	3818	0	2180	2728	2760	2285

Afvandet slam : kg/d ved produktion over 7 dage pr uge

3865 3200

Hillerød Centralreanseanlæg Stofmængder

Parameter	Spildevand-ind			Primærslam			Bioslam			Blandeslam			Efter rådnetank			Afvandet slam	
	dec. 98	uge 18, 99	uge 23, 99	dec. 98	uge 18, 99	uge 23, 99	dec. 98	uge 18, 99	uge 23, 99	dec. 98	uge 18, 99	uge 23, 99	dec. 98	uge 18, 99	uge 23, 99	uge 18, 99	uge 23, 99
DEHP	405	200	263	209	139	84	40,1	26	17	138	152	168		259	251	152	133
NP+ NPEO1-2		266	282	2,3	87	49	1,0	11	7	9	113	109		153	246	113	105
OPEOn														0,11	0,14		
NPEOn		81	71	5,6	11,6	29,3		1,3	0,6	0,9	17,4	22,4				4	3
AEO	1393	1499	865	608	654	751		13	7	51	725	1008		238	406	87	242

Hillerød Centralrenseanlæg

Balance for blandetank

Uge 18	Enhed	Primærslam	Bioslam	Blandeslam	Samlet ind	Afvigelse %
Slam	m ³ /d	27	39	90	66	-36
Slam	kg TS/d	2573	936	3537	3509	-1
TS%	%	9,53	2,4	3,93		
DEHP	mg/kg TS	54	28	43		
NP + NPEO1-2	mg/kg TS	34	12	32		
NPEOn	mg/kg TS	4,5	1,38	4,92		
AEO	mg/kg TS	254	14,3	205		
DEHP	g/d	139	26	152	165	8
NP + NPEO1-2	g/d	87	11	113	99	-15
NPEOn	g/d	12	1	17	13	-35
AEO	g/d	654	13	725	667	-9

Afvigelsen for slam er beregnet på baggrund af tørstofmængden

Uge 23	Enhed	Primærslam	Bioslam	Blandeslam	Samlet ind	Afvigelse %
Slam	m ³ /d	53	27	115	80	-44
Slam	kg TS/d	1473	575	3818	4393	13
TS%	%	2,78	2,13	3,32		
DEHP	mg/kg TS	57	29	44		
NP + NPEO1-2	mg/kg TS	33	12	29		
NPEOn	mg/kg TS	19,9	0,98	5,88		
AEO	mg/kg TS	510	11,9	264		
DEHP	g/d	84	17	168	101	-67
NP + NPEO1-2	g/d	49	7	111	56	-99
NPEOn	g/d	29	1	22	30	25
AEO	g/d	751	7	1008	758	-33

Afvigelsen for slam er beregnet på baggrund af tørstofmængden

Hillerød Centralrenseanlæg

Balance for rådnetank

Uge 18	Enhed	Blandeslam	Udrådnet slam	Ind-ud	Reduktion %
Slam	kgTS/d	3537	2180	1357	38
Slam	m3/d	90	100	-10	-11
TS%	%	3,93	2,18		
DEHP	mg/kg TS	43	119		
NP + NPEO1-2	mg/kg TS	32	70		
NPEOn	mg/kg TS	4,92	<0,1		
AEO	mg/kg TS	205	109		
DEHP	g/d	152	259	-107	-71
NP + NPEO1-2	g/d	113	153	-39	-35
NPEOn	g/d	17	0,11	138	99
AEO	g/d	725	238	487	67

Uge 23	Enhed	Blandeslam	Udrådnet slam	Ind-ud	Reduktion %
Slam	kg TS/d	3818	2728		29
Slam	m3/d	115	124		-8
TS%	%	3,32	2,2		
DEHP	mg/kg TS	44	92		
NP + NPEO1-2	mg/kg TS	29	90		
NPEOn	mg/kg TS	5,88	<0,1		
AEO	mg/kg TS	264	149		
DEHP	g/d	168	251	-83	-49
NP + NPEO1-2	g/d	111	246	-135	-122
NPEOn	g/d	22	0,14	22	99
AEO	g/d	1008	406	601	60

Bilag 3

Analyseresultater:

Fordeling mellem NP, NPEO₁, NPEO₂ og NPEO_n

Herning Centralrenseanlæg uge 15

	Tilløb uge 15 o-044-1A µg/l	Tilløb uge 15 o-044-1B µg/l	Afl.prim.tank uge 15 o-044-2A µg/l	Afl.prim.tank uge 15 o-044-2B µg/l	Reject uge 15 o-044-3 µg/l	Primærslam uge 15 o-044-5A mg/kg TS	Primærslam uge 15 o-044-5B mg/kg TS	Bioslam uge 15 o-044-6A mg/kg TS	Bioslam uge 15 o-044-6B mg/kg TS	Blandeslam uge 15 o-044-7A mg/kg TS	Blandeslam uge 15 o-044-7B mg/kg TS	Udrådnetslam uge 15 o-044-8A mg/kg TS	Udrådnetslam uge 15 o-044-8B mg/kg TS	Afvandet slam uge 15 o-044-9 mg/kg TS
NP + NPEO1-2	10	9,8	5,8	4,7	9,1	35	49	27	27	60	55	138	232	216
DEHP	18	14	17	9,8	6,3	37	49	42	42	48	48	22	61	40
NPEOn		25,10		32,10	2,42		43,6		9,34		21,1		0,05	0,05
% Tørstof						3,51	3,63	4,21	4,71	3,54	3,64	2,99	3,03	24,7
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts
NP	7,7	6,6	4,8	3,9	9,4	26,8	38,5	13,1	14,3	36,6	36,3	123,0	204,0	181,0
NPEO1	2,7	2,3	1,7	1,5	0,6	6,6	8,4	12,5	11,7	18,3	14,6	13,0	25,0	30,0
NPEO2	1,41	2,28	0,7	0,6	0,5	1,6	2,2	1,4	1,0	5,4	4,4	2,0	3,0	5,0
	g/mol	µmol/l	Mean µg/l	µmol/l	µmol/l	mean mg/kg	mmol/kg TS	mean mg/kg	mmol/kg TS	mean mg/kg	mmol/kg TS	mean mg/kg	mmol/kg TS	mmol/kg TS
NP	220,354	7,155	0,0325	4,355	0,0198	0,0427	32,68	0,1483	13,68	0,0621	36,48	0,1656	163,5	0,7420
NPEO1	264,407	2,475	0,0094	1,59	0,0060	0,0023	7,49	0,0283	12,09	0,0457	16,455	0,0622	19	0,0719
NPEO2	308,46	1,845	0,0060	0,68	0,0022	0,0016	1,885	0,0061	1,15	0,0037	4,895	0,0159	2,5	0,0081
m3/d el. kg TS/d		35817		34796	500		5141		3077		6534		5848	5141
NP mol/d		1,163		0,688	0,021		0,762		0,191		1,082		4,339	4,223
NPEO1 mol/d		0,335		0,209	0,001		0,146		0,141		0,407		0,420	0,583
NPEO2 mol/d		0,214		0,077	0,001		0,031		0,011		0,104		0,047	0,083
NPEOn mol/d	546	1,647		2,046	0,002		0,411		0,053		0,253		0,001	0,000
NP % af tilløb				59	2		66		16		93		373	363
NPEO1 % af tilløb				62	0		43		42		121		125	174
NPEO2 % af tilløb				36	0		15		5		48		22	39
NPEOn % af tilløb				124	0		25		3		15		0	0

Herning Centralrenseanlæg uge 16

	Tilløb uge 16 o-045-1A µg/l	Tilløb uge 16 o-045-1B µg/l	Afl.prim.tank uge 16 o-045-2A µg/l	Afl.prim.tank uge 16 o-045-2B µg/l	Reject uge 16 o-045-3 µg/l	Primærslam uge 16 o-045-5A mg/kg TS	Primærslam uge 16 o-045-5B mg/kg TS	Bioslam uge 16 o-045-6A mg/kg TS	Bioslam uge 16 o-045-6B mg/kg TS	Blandeslam uge 16 o-045-7A mg/kg TS	Blandeslam uge 16 o-045-7B mg/kg TS	Udrådnetslam uge 16 o-045-8A mg/kg TS	Udrådnetslam uge 16 o-045-8B mg/kg TS	Afvandet slam uge 16 o-045-9 mg/kg TS	
NP + NPEO1-2	29	28	22	18	17	49	54	45	44	40	37	190	313	213	
DEHP	16	13	12	10	3,9	44	46	46	64	51	53	48	68	44	
NPEOn		35,40		31,10	2,82		65,7		5,37		46		0,05	0,05	
% Tørstof						3,49	3,49	3,99	3,99	4,63	4,63	2,05	2,05	23,8	
NP	15,5	16,3	9,5	7,9	14,0	26,9	31,5	21,8	24,1	18,4	17,7	171,8	283,8	192,2	
NPEO1	13,0	11,2	11,3	9,6	1,3	14,8	15,2	18,3	16,3	14,8	13,7	14,6	25,2	16,9	
NPEO2	0,72	0,51	1,0	1,1	1,6	6,9	7,7	4,7	3,8	6,7	5,2	3,7	3,9	3,7	
	g/mol	Mean µg/l	µmol/l	Mean µg/l	µmol/l	µmol/l	mean mg/kg	mmol/kg TS	mean mg/kg	mmol/kg TS	mean mg/kg	mmol/kg TS	mean mg/kg	mmol/kg TS	mmol/kg TS
NP	220,354	15,9	0,0722	8,7	0,0395	0,0635	29,2	0,1325	22,95	0,1042	18,05	0,0819	227,8	1,0338	0,8722
NPEO1	264,407	12,1	0,0458	10,45	0,0395	0,0049	15	0,0567	17,3	0,0654	14,25	0,0539	19,9	0,0753	0,0639
NPEO2	308,46	0,615	0,0020	1,05	0,0034	0,0052	7,3	0,0237	4,25	0,0138	5,95	0,0193	3,8	0,0123	0,0120
m3/d el. kg TS/d			25248		25124	500		4328		2274		7871		3793	5006
NP mol/d			1,822		0,992	0,032		0,574		0,237		0,645		3,921	4,366
NPEO1 mol/d			1,155		0,993	0,002		0,246		0,149		0,424		0,285	0,320
NPEO2 mol/d			0,050		0,086	0,003		0,102		0,031		0,152		0,047	0,060
NPEOn mol/d	546		1,637		1,431	0,003		0,521		0,022		0,663		0,000	0,000
NP % af tilløb				54	2		31		13		35		215	240	
NPEO1 % af tilløb				86	0		21		13		37		25	28	
NPEO2 % af tilløb				170	5		203		62		302		93	119	
NPEOn % af tilløb				87	0		32		1		41		0	0	

Hillerød Centralrenseanlæg uge 18

		Tilløb uge 18 o-053-1 µg/l	Primærslam uge 18 o-053-2 mg/kg TS	Bioslam uge 18 o-053-3 mg/kg TS	Blandeslam uge 18 o-053-4A mg/kg TS	Blandeslam uge 18 o-053-4B mg/kg TS	Udrådnat slam uge 18 o-045-5A mg/kg TS	Udrådnat slam uge 18 o-045-5B mg/kg TS	Afvandet slam uge 18 o-053-6 mg/kg TS
NP + NPEO1-2		24	34	12	30	34	70	70	41
DEHP		18	54	28	42	44	119	118	55
NPEOn		7,27	4,50	1,38		4,92		0,05	1,46
% Tørstof			9,53	2,39	3,93	3,93	2,18	2,18	25,11
		µg/l	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS
NP		6,4	11,7	4,2	8,3	8,5	31,0	24,5	16,3
NPEO1		18,8	18,0	3,7	16,5	19,1	32,1	38,8	22,4
NPEO2		0,87	4,74	3,6	5,0	6,1	6,5	7,2	2,3
	g/mol	µmol/l	mmol/kg TS	mmol/kg TS	mean mg/kg	mmol/kg TS	mean mg/kg	mmol/kg TS	mmol/kg TS
NP	220,354	0,0291	0,0529	0,0191	8,37	0,0380	27,73	0,1258	0,0741
NPEO1	264,407	0,0712	0,0681	0,0140	17,8	0,0673	35,445	0,1341	0,0846
NPEO2	308,46	0,0028	0,0154	0,0117	5,56	0,0180	6,84	0,0222	0,0073
m3/d el. kg TS/d		11000	2573	936		3537		2180	2760
NP mol/d		0,320	0,136	0,018		0,134		0,274	0,204
NPEO1 mol/d		0,783	0,175	0,013		0,238		0,292	0,234
NPEO2 mol/d		0,031	0,040	0,011		0,064		0,048	0,020
NPEOn mol/d	546	0,146	0,021	0,002		0,032		0,000	0,007
NP % af tilløb			43	6		42		86	64
NPEO1 % af tilløb			22	2		30		37	30
NPEO2 % af tilløb			127	35		205		156	65
NPEOn % af tilløb			14	2		22		0	5

Hillerød Centralrenseanlæg uge 23

		Spildevand uge 23 o-067-1 µg/l	Primærslam uge 23 o-067-2 mg/kg TS	Bioslam uge 23 o-067-3 mg/kg TS	Blandeslam uge 23 o-067-4A mg/kg TS	Blandeslam uge 23 o-067-4B mg/kg TS	Udrådnat slam uge 23 o-067-5A mg/kg TS	Udrådnat slam uge 23 o-067-5B mg/kg TS	Afvandet slam uge 23 o-067-6 mg/kg TS
NP + NPEO1-2		15	33	12	28	29	86	93	46
DEHP		14	57	29	46	42	55	129	58
NPEOn		3,75	19,90	0,98		5,88		0,05	1,13
% Tørstof			2,78	2,13	3,32	3,32	2,14	2,18	25,55
		µg/l	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS
NP		4,9	14,9	5,7	9,5	9,8	39,0	38,0	15,4
NPEO1		11,4	13,2	3,5	12,9	13,1	43,0	52,0	28,2
NPEO2		1,12	4,83	2,5	5,9	5,8	4,0	3,0	2,1
	g/mol	µmol/l	mmol/kg TS	mmol/kg TS	mmol/kg TS	mmol/kg TS	mmol/kg TS	mmol/kg TS	mmol/kg TS
NP	220,354	0,0222	0,0674	0,0259	9,625	0,0437	38,5	0,1747	0,0697
NPEO1	264,407	0,0433	0,0498	0,0130	13,005	0,0492	47,5	0,1796	0,1067
NPEO2	308,46	0,0036	0,0157	0,0080	5,825	0,0189	3,5	0,0113	0,0069
m3/d el. kg TS/d		18800	1473	575		3818		2728	2285
NP mol/d		0,418	0,099	0,015		0,167		0,477	0,159
NPEO1 mol/d		0,813	0,073	0,008		0,188		0,490	0,244
NPEO2 mol/d		0,068	0,023	0,005		0,072		0,031	0,016
NPEOn mol/d	546	0,129	0,054	0,001		0,041		0,000	0,005
NP % af tilløb			24	4		40		114	38
NPEO1 % af tilløb			9	1		23		60	30
NPEO2 % af tilløb			34	7		106		45	23
NPEOn % af tilløb			42	1		32		0	4

Bilag 4

Analyseresultater:

Langkædede alkoholethoxylater (AEO_n)

Tabel 1: Resultater fra analyse af langkædede alkoholethoxylater og nonylphenolethoxylater ved LC-MS på prøver fra Herning Renseanlæg uge 15 (IS er Hexylphenol).

Prøve	Primærslam c) mg/kg TS	Bioslam c) mg/kg TS	Blande- slam c) mg/kg TS	Udrådn slam c) mg/g TS	Afvandet slam c) mg/kg TS	Tilløb d) µg/l	Afløb primærtank d) µg/l	Rejektvand d) µg/l
C8EOx								
C9EOx								
C10EOx	1,75	15,8		18,6	3,56	16,8	22,8	
C11EOx			1,55			11,8	17,3	
C2PhEOx a)								
C6PhEOx b)								
C8PhEOx aa)								
C9PhEOx bb)	43,6	9,34	21,1			25,1	32,1	2,42
C12EOx	44,0	48,0	34,6	42,0	12,8	13,4	16,5	2,75
C13EOx	291	4,30	130			344	444	
C14EOx	98,4	7,33	52,8			6,50	4,67	
C15EOx	194		89,4			17,8	14,7	
C16EOx	25,3	10,7	10,9					
C17EOx								
C18EOx								
Total C ₉ PhEOx bb)	43,6	9,34	21,1			25,1	32,1	2,42
Total alkoholethoxylat	654	86,2	319	51,3	16,3	410	520	2,75
Tørstof %	3,57	4,46	3,59	1,71	26,4			

a) ethylphenol-ethoxylat

b) hexylphenol-ethoxylat

aa) octylphenol-ethoxylat

bb) nonylphenol-ethoxylat

c) konc. mindre end 0,1 mg/kg TS med mindre andet er angivet

d) konc. mindre end 1 µg/l med mindre andet er angivet

Tabel 2: Resultater fra analyse af langkædede alkoholethoxylater og nonylphenolethoxylater ved LC-MS på prøver fra Herning Renseanlæg uge 16 (IS er Hexylphenol).

Prøve	Primærslam	Bioslam	Blandeslam	Udrådnetslam	Afvandet slam	Tilløb	Afløb primærtank	Rejektvand
	c)	c)	c)	c)	c)	d)	d)	d)
	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	µg/l	µg/l	µg/l
C8Eox								
C9Eox								
C10Eox	1,25	8,62		7,18	4,21	21,8	15,2	
C11Eox	4,45		2,17			15,0	9,47	
C2PhEOx a)								
C6PhEOx b)								
C8PhEOx aa)								
C9PhEOx bb)	65,7	5,37	46,0			35,4	31,1	2,82
C12Eox	47,4	47,6	58,2	39,6	22,6	15,3	13,4	1,67
C13Eox	301	3,46	191			333	308	
C14Eox	85,2	5,84	79,1		2,00	7,05		
C15Eox	163		157			43,6	15,0	
C16Eox	30,8	10,8	35,3					
C17Eox								
C18Eox								
Total C ₉ PhEOx bb)	65,7	5,37	46,0			35,4	31,1	2,82
Total alkoholethoxylat	633	76,4	523	46,8	28,8	435	361	1,67
Tørstof %	3,49	3,99	4,63	2,05	23,8			

a) ethylphenol-ethoxylat

b) hexylphenol-ethoxylat

aa) octylphenol-ethoxylat

bb) nonylphenol-ethoxylat

c) konc. mindre end 0,1 mg/kg TS med mindre andet er angivet

d) konc. mindre end 1 µg/l med mindre andet er angivet

Tabel 3: Resultater fra analyse af langkædede alkoholethoxylater og nonylphenolethoxylater ved LC-MS på prøver fra Hillerød Centralrenseanlæg uge 18 (IS er Hexylphenol).

Prøve	Primærslam	Bioslam	Blandeslam	Udrådnetslam	Afvandet slam	Tilløb
	c)	c)	c)	c)	c)	d)
	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	µg/l
C8Eox						
C9Eox						
C10Eox	1,58					17,8
C11Eox	1,36					9,15
C2PhEOx a)						
C6PhEOx b)						
C8PhEOx aa)						
C9PhEOx bb)	4,52	1,38	4,92		1,46	7,27
C12Eox	12,4		12,4	9,00	0,92	12,6
C13Eox	59,9	14,3	45,5		18,7	60,3
C14Eox	43,5		33,5	14,3		
C15Eox	118		101	59,8	11,8	35,0
C16Eox	17,9		12,2	25,5		
C17Eox						
C18Eox						
Total C ₉ PhEOx bb)	4,52	1,38	4,92		1,46	7,27
Total Alkoholethoxylate	254	14,3	205	109	31,5	135
Tørstof %	9,53	2,4	3,93	2,18	25,1	

a) ethylphenol-ethoxylat

b) hexylphenol-ethoxylat

aa) octylphenol-ethoxylat

bb) nonylphenol-ethoxylat

c) konc. mindre end 0,1 mg/kg TS med mindre andet er angivet

d) konc. mindre end 1 µg/l med mindre andet er angivet

Tabel 4: Resultater fra analyse af langkædede alkoholethoxylater og nonylphenolethoxylater ved LC-MS på prøver fra Hillerød Centralrenseanlæg uge 23 (IS er Hexylphenol).

Prøve	Primærslam	Bioslam	Blandeslam	Udrådnetslam	Afvandet slam	Tilløb
	c)	c)	c)	c)	c)	d)
	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	µg/l
C8Eox						
C9Eox						
C10Eox	2,42		1,24			42,9
C11Eox	2,79		1,36			
C2PhEOx a)						
C6PhEOx b)						
C8PhEOx aa)						
C9PhEOx bb)	19,9	0,98	5,88		1,13	3,75
C12Eox	33,1		14,4	6,03	0,66	
C13Eox	196	11,9	68,8		62,0	3,03
C14Eox	67,0		41,4	21,7		
C15Eox	193		127	85,0	43,2	
C16Eox	15,9		12,2	39,2		
C17Eox						
C18Eox						
Total C ₉ PhEOx bb)	19,9	0,98	5,88		1,13	3,75
Total Alkoholethoxylate	510	11,9	264	149	106	46,0
Tørstof %	2,78	2,14	3,32	1,5	25,6	

a) ethylphenol-ethoxylat

b) hexylphenol-ethoxylat

aa) octylphenol-ethoxylat

bb) nonylphenol-ethoxylat

c) konc. mindre end 0,1 mg/kg TS med mindre andet er angivet

d) konc. mindre end 1 µg/l med mindre andet er angivet

Bilag 5

Massetabel

Massetabel

EO. Enheder	OP	NP	C8EO	C9EO	C10EO	C11EO	C12EO	C13EO	C14EO	C15EO	C16EO	C17EO	C18EO
6	488	502	412	426	440	454	468	482	496	510	524	538	552
7	532	546	456	470	484	498	512	526	540	554	568	582	596
8	576	590	500	514	528	542	556	570	584	598	612	626	640
9	620	634	544	558	572	586	600	614	628	642	656	670	684
10	664	678	588	602	616	630	644	658	672	686	700	714	728
11	708	722	632	646	660	674	688	702	716	730	744	758	772
12	752	766	676	690	704	718	732	746	760	774	788	802	816
13	796	810	720	734	748	762	776	790	804	818	832	846	860
14	840	854	764	778	792	806	820	834	848	862	876	890	904
15	898	898	808	822	836	850	864	878	892	906	920	934	948

Masserne er incl. NH₄⁺