

Vurdering af udvaskning fra havnesedimenter under forskellige redox-forhold

Lizzi Andersen, Jesper Holm, Kim Broholm, Olaf W. Asmussen
og Susanne Klem
DHI - Institut for Vand og Miljø

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

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

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

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
1 BAGGRUND	15
2 UDTAGNING OG BEHANDLING AF SEDIMENTPRØVER	17
2.1 VALG AF PRØVETAGNINGSHAVNE	17
2.2 UDVÆLGELSE AF PRØVETAGNINGSSTEDER I HAVNENE	17
2.3 PRØVEUDTAGNING	17
2.3.1 Bestemmelse af nødvendig prøvemængde	17
2.3.2 Udførelse af prøvetagning	17
3 UDFØRELSE AF FORSØG OG HÅNDTERING AF PRØVER	21
3.1 POREVANDSUDTAGNING UNDER ANAEROBE FORHOLD	21
3.2 BATCH-TESTS	21
3.2.1 Batch-test for metaller	21
3.2.2 Batch-test for PAH og TBT	22
3.3 ILTNING AF PRØVER	22
3.4 POREVANDSUDTAGNING FRA ILTEDE PRØVER	23
3.5 ILTFORBRUG	23
4 RESULTATER	25
4.1 TOTALINDHOLD I SEDIMENTET	25
4.1.1 PAH og TBT	25
4.1.2 Metaller	27
4.2 INDHOLD I POREVAND	28
4.2.1 PAH og TBT	28
4.2.2 Metaller	29
4.3 FORDELING MELLEM FAST FASE OG POREVAND	31
4.3.1 Metaller	31
4.3.2 PAH og TBT	33
4.4 SAMMENLIGNING MED MÅLINGER FRA ØVRIGE HAVNE	36
4.5 OPGØRELSE AF ILTFORBRUG	36
5 EKSPONERING VED DEPONERING UNDER VANDSPEJLET I ET KYSTNÆRT DEPONERINGSANLÆG	38
5.1 ADMINISTRATIVE FORUDSÆTNINGER FOR DENNE TYPE DEPONERINGSANLÆG	38
5.2 METODE FOR BEREGNING AF UDSIVNING FRA DEPONERINGSANLÆGGET	39
5.3 K_d -VÆRDIER FOR BEREGNING	42
5.4 RESULTAT AF BEREGNING FOR GILLELEJE HAVN	42
5.5 RESULTAT AF BEREGNING FOR KØBENHAVNS HAVN	45
5.6 RESULTAT AF BEREGNING FOR KALVEHAVE HAVN	46
5.7 TILBAGEHOLDELSE I DÆMNINGER	47

5.8	NEDBRYDNING	49
5.9	PARTIKULÆR TRANSPORT	50
5.10	SAMMENLIGNING AF FLUXE FRA KLAPNING OG DEPONERING	51
5.11	BEREGNINGER FOR SPULEFELT	52
6	EKSPONERING VED DEPONERING PÅ EN LOSSEPLADS	55
6.1	ILTPROFIL I SEDIMENT	55
6.2	UDVASKNING FRA SEDIMENT DEPONERET PÅ LOSSEPLADS	56
7	REFERENCER	59

BILAGSFORTEGNELSE:

BILAG A: BESKRIVELSE AF SEDIMENTPRØVER

BILAG B: BESKRIVELSE AF BATCH-TEST FOR PAH OG TBT

BILAG C: ANALYSERESULTATER FOR SEDIMENT OG POREVAND

BILAG D: RESULTATER FRA RESPIRATIONSMÅLING

BILAG E: RETARDATIONSFAKTORER FOR TRANSPORT Gennem DÆMNINGER

BILAG F: DATA FRA ØVRIGE HAVNE

Forord

Miljøstyrelsen har igangsat nærværende projekt som led i opfølgningen på Rådets direktiv 1999/31/EF om deponering af affald vedtaget i EU den 26. april 1999. Direktivet stiller krav om, at alle bestående deponeringsanlæg skal udarbejde en overgangsplan, som skal forelægges tilsynsmyndigheden. Miljøstyrelsen har i den forbindelse i 2002 udsendt "Vejledning om overgangsplaner. Udarbejdelse af overgangsplaner for bestående deponeringsanlæg. Vejledning fra Miljøstyrelsen Nr. 5, 2002", der skal ses som en hjælp og inspiration til udarbejdelsen af overgangsplanerne. Ønskes et bestående deponeringsanlæg videreført med reducerede krav til membransystem og perkolatopsamling, skal overgangsplanen indeholde en beskrivelse af, hvorvidt anlægget lever op til kravene for dette.

I et tidligere projekt har Miljøstyrelsen fået foretaget en overslagsmæssig vurdering af forskellen i eksponering mellem deponering i henhold til bekendtgørelse nr. 650 af 29. juni 2001 om deponeringsanlæg (Deponeringsbekendtgørelsen) og deponering i et kystnært deponeringsanlæg, forudsat at en miljørisikovurdering godtgør, at dette er acceptabelt (Miljøstyrelsen, 2002). Et af dette projekts resultater var, at der ikke forelå tilstrækkeligt med relevante data til, at de ønskede vurderinger og modelberegninger af indvirkningen af deponeringsmetode på udvaskningen kunne udføres på et tilfredsstillende grundlag.

Nærværende projekt blev derfor igangsat bl.a. med henblik på at fremskaffe relevante data fra danske havne vedrørende fordelingen af en række forureningskomponenter mellem fast og vandig fase under forskellige redox-forhold¹.

Det skal bemærkes, at der ikke i projektet er taget stilling til de forhold, der omgærrer mulighederne for fremover at deponere havnesedimenter i spulefelter eller i deponeringsanlæg i henhold til deponeringsbekendtgørelsen. F.eks. stiller bekendtgørelsen krav om, at der ikke må deponeres flydende affald.

Projektet er udarbejdet af DHI - Institut for Vand & Miljø af Lizzi Andersen, Jesper Holm, Kim Broholm, Olaf W. Asmussen og Susanne Klem. Kemiske analyser er udført af SGAB/Analytica (Sverige) og Eurofins A/S (Danmark). Projektets resultater er beskrevet i nærværende rapport.

Under projektforsløbet er modtaget værdifulde kommentarer og forslag til forbedringer fra en følgegruppe bestående af følgende medlemmer:

Jens Toft – Odense Havn (Sammenslutningen af Danske Havne)
Tom E. Hansen – Aalborg Havn (Sammenslutningen af Danske Havne)
Nete Herskind – Sammenslutningen af Danske Havne
Jørgen Vesth-Hansen – Københavns Havn
Flemming M. Mouritsen – Fyns Amt (Amtsrådsforeningen)
Lisbeth Lemke Rasmussen – Nordjyllands Amt (Amtsrådsforeningen)
Frank Lambert – Kommunernes Landsforening

¹redox = reduceret/oxideret; dækker over tilgængeligheden af elektronacceptorer (iltningmidler); jo dårligere tilgang til elektronacceptorer jo mere reducerede er forholdene.

Thorkild Lauritsen – Kommunernes Landsforening
Jørgen G. Hansen – Miljøstyrelsen, 19. kt. (Formand)
Kjeld Frank Jørgensen – Miljøstyrelsen, 16. kt.
Marianne Munch Jensen – Miljøstyrelsen, 19. kt.
Tonny Niilonen , Miljøstyrelsen, 16. kt.

Sammenfatning og konklusioner

Formålet med projektet er indsamling af data for total-indholdet i sedimentet af en række vurderingsparametre for tre forskellige typer havne samt data for fordelingen mellem fast og opløst fase af stofferne under henholdsvis reducerede og iltede forhold. Vurderingsparametrene er udvalgt til: de organiske stoffer PAH og TBT samt metallerne Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Hg og As. Endvidere ønskes indsamlet data til vurdering af tidsudviklingen i redox-forholdene for sediment deponeret i et miljø, hvor ilt er tilgængeligt. De indsamlede data anvendes ved modellering af udvaskningen fra to typer deponeringsanlæg:

- Deponering under vand i kystnært deponeringsanlæg, hvor sedimentet forventes at forblive på reduceret form, og
- Deponering på et deponeringsanlæg (i henhold til Deponeringsbekendtgørelsen), hvor der kan forventes en vis iltning af sedimentet.

Endelig ønskes en vurdering af anvendeligheden af batch-tests, svarende til hvad der foreskrives for vurdering af udvaskning fra affald, til vurdering af udvaskningen fra sedimenter.

Det indsamlede datamateriale anvendes til vurderinger af eksponeringsrisikoen ved deponeringsanlæg, der principielt svarer til de hidtil kendte spulefelter og ved deponering i.h.t. Deponeringsbekendtgørelsen. Disse vurderinger kan tjene som skabeloner for, hvorledes en risikovurdering for denne type anlæg fremover kan foretages.

Det skal bemærkes, at der ikke i projektet tages stilling til de juridiske forhold, der vedrører mulighederne for fremover at deponere havnesedimenter under forhold, der minder om de eksisterende spulefelter, eller i henhold til Deponeringsbekendtgørelsen. Således stiller bekendtgørelsen, som den foreligger, bl.a. krav om, at der ikke må deponeres flydende affald.

Der er i projektet indsamlet og analyseret prøver fra tre forskellige havnetyper (fiskeri, industri- og lystbådehavn) for metallerne Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Hg og As og de organiske stoffer PAH og TBT plus nedbrydningsprodukter af TBT.

Prøverne er udtaget med kajkrør for at sikre medtagning af fine partikler mest muligt og således sikre et så retvisende billede af sedimentets forureningsgrad som muligt. Samtidigt sikrer dette også, at prøverne holdes anaerobe. Prøvetagningsstederne er udvalgt i samarbejde med den enkelte havn som steder, hvor væsentlig sedimentation kunne forventes at forekomme.

Porevand er presset ud af prøverne ved vakuum-filtrering, og både sediment og porevand er analyseret i anaerob tilstand. En vandmængde svarende til den fjernede er gentilsat, og efter en kraftig gennemiltning, som fik redox-niveauet til at stige fra negative værdier til værdier omkring 150-200 mV, er filtreringsprocessen gentaget under aerobe forhold. Endvidere er der foretaget sædvanlige batch-tests på de udtagne sedimenter.

Analyserne af de indsamlede prøver viste ikke nogen entydig sammenhæng mellem redox-tilstand og udvaskning (fordelingen mellem fast og opløst fase; kaldet K_d -værdien) for de betragtede metaller og organiske stoffer. Derimod varierede udvaskningen fra sedimenterne kraftigt mellem de enkelte havne. Udvasningen (fordelingen af adsorberet fase og mængden opløst i porevandet) varierer som forventet for de forskellige metaller, hvor As, Ni, Cd og Zn bindes mindst (nævnt med stigende bindingsgrad), mens rækkefølgen for Pb, Cu og Hg afhænger af redox-forholdene.

For Pb stiger bindingen kraftigt med stigende iltning, mens dette i mindre grad gælder for Ni og As. For sidstnævnte faldt bindingen for sedimentet fra Gilleleje Havn. For Cu øges udvaskeligheden med iltning af sedimentet, mens det for de øvrige metaller tilsyneladende afhænger meget af sedimentets øvrige sammensætning, da der her er en betydelig variation mellem havnene. For PAH'erne og TBT viste der sig ikke nogen entydig sammenhæng mellem bindingsgrad og redox-forhold.

Imellem havnene er der som nævnt betydelige variationer i udvaskningen, målt som fordelingerne mellem fast og opløst fase, idet de estimerede K_d -værdier for Københavns Havn viste sig at stige betydeligt for alle metallerne (på nær Cu) ved overgangen fra den strengt anaerobe test til batch-testen og den aerobe test. For de to øvrige havne var det kun for Pb og Ni, at dette mønster gentog sig og i noget mindre grad end for Københavns Havn. For de organiske parametre er der ikke noget synligt mønster havnene imellem. Dette skyldes muligvis den generelt meget større variation mellem de enkelte prøver, både hvad angår totalindhold og porevands- (eluat-) koncentrationen.

Årsagerne til stigningen i bindingen af visse metaller med stigende iltindhold kan muligvis tilskrives den ændring i sammensætningen af det organiske stof, som vil ske på grund af iltningen. Herved vil det letopløselige og mere letopløselige organiske stof forsvinde, hvortil nogle af metallerne kan forventes at være bundet. Tilbage bliver mere tungtopløseligt organisk stof, som således medvirker til en øget binding af metallerne. En anden årsag kan være reduktionen i kloridkoncentration, da klorid kan danne vandopløste komplekse forbindelser med metaller og derved øge metallernes generelle opløselighed.

Under anaerobe forhold synes bindingen af metaller i sedimentet at stige med sedimentets iltomsætningskapacitet. Efter iltning af sedimenterne er forskellene i metalbindingen betydeligt mindre. Det vil sige, at man ved iltning af sedimentet med en høj iltomsætningskapacitet vil opnå en forholdsvis større stigning i metalfrigivelsen end ved iltning af sedimentet med en lav iltomsætningskapacitet.

Det skal bemærkes, at ovenstående tolkninger er foretaget på et relativt lille talmateriale og derfor skal tages med forbehold.

Generelt kan det siges, at bindingen af forureningskomponenter i sedimentet er kompleks, og at en vurdering af udvaskeligheden af sediment fra en konkret havn må baseres på en specifik undersøgelse.

På baggrund af de udførte undersøgelser er der foretaget en beregning af udvaskningen fra et kystnært deponeringsanlæg, hvor sediment fra de tre havne er deponeret under vandspejlet (reducerede forhold). Disse beregninger har vist, at det primært er for PAH og TBT, at kvalitetskriterierne for udledning til havmiljøet (Bekendtgørelse nr. 921, Miljøministeriet, 1996) ikke kan overholdes. For

metallerne (undtagen Cu og Hg) blev kvalitetskriterierne dog også overskredet ved deponering af sedimentet fra Københavns Havn.

Der skal erindres om, at den udvaskede stofmængde vil reduceres betragteligt efter at deponeringsanlægget er fyldt op, fordi den fjernede vandmængde reduceres, mens koncentrationen i vandet vil være stort set uændret. Ser man på den samlede belastning af recipienten, er der således væsentlig forskel på opfyldningsfasen og tiden herefter.

De mængder og koncentrationer, der udvaskes fra kystnære deponeringsanlæg uden membran, vil for de organiske komponenters vedkommende kunne reduceres som følge af tilbageholdelse i dæmningerne og den heraf følgende forøgede mulighed for nedbrydning af komponenterne. En beregning baseret på foreliggende nedbrydningsdata viser, at der må forventes en væsentlig reduktion i koncentrationen af PAH og TBT i det vand, der siver ud efter passage af de afgrænsende dæmninger. Dette skyldes den forholdsvis lange tid, det tager forureningsfronten af PAH og TBT at nå igennem dæmningen. Derfor kan PAH-koncentrationen med de opstillede forudsætninger forventes at overholde kvalitetskriterierne efter gennemsivning med en pæn sikkerhedsmargin, mens TBT-koncentrationen vil ligge lige under kvalitetskriteriet.

For metallerne vil tilbageholdelsen i dæmningerne kunne føre til en væsentlig forsinkelse af udstrømningen fra sådanne deponeringsanlæg (i størrelsesordenen hundreder til tusinder af år).

De modellerede deponeringsanlæg minder principielt om de eksisterende spulefelter, dog antages opfyldningen i beregningen at ske uden tilsætning af vand. Som supplement er foretaget en beregning af udvaskningen fra et spulefelt med tilsætning af vand for indspuling og genbrug af vandet fra det inddæmmede område. På grund af den øgede mængde af vand, der tilsættes ved indspulingen af sedimentet, vil den maksimale koncentration, der opnås i anlægsfasen blive halveret (med de anvendte forudsætninger), hvorimod den udledte stofmængde pr. år efter at opfyldningen er tilendebragt, vil være den samme, uanset hvorledes opfyldningen foretages.

Endelig er der foretaget beregninger af, hvad transporten af partikulært materiale betyder, både i tilfælde af bortledning af overskudsvand fra et deponeringsanlæg/spulefelt og ved traditionel klappning. Disse beregninger viste, at borttransport af partikulært materiale i alle tilfælde giver en voldsom forøgelse af den resulterende koncentration i recipienten.

Alt i alt peger de opnåede resultater på, at deponering under grundvandsspejlet og uden egentlig membran i en række tilfælde må kunne forventes at kunne ske, uden risiko for at kvalitetskriterierne for overfladevand overskrides. Der vil dog kunne forekomme tilfælde, hvor dette ikke er muligt, men hvor en opsamling af det udsivende vand vil være nødvendig. Dette vil dels afhænge af sedimentets forureningsgrad, dels af sedimentets indhold af organisk stof og sammensætningen af det organiske stof. Endelig vil det afhænge af udformningen af depotet (f.eks. kvaliteten af det materiale de afgrænsende dæmninger etableres af) og opfyldningsmetoden, herunder den reduktion i udledningen af partikulært stof, der opnås.

For deponeringsanlæg udført i overensstemmelse med Deponeringsbekendtgørelsen, d.v.s. med deponering over grundvandsspejlet, er foretaget en beregning

af udviklingen i iltkoncentrationen i et dybdeprofil gennem det deponerede sediment. Beregningen er foretaget for den havn, hvor sedimentet har den laveste iltomsætningskapacitet (Københavns Havn) bedømt på grundlag af de iltomsætningstests, der er udført for sedimenterne. På baggrund af denne beregning er det estimeret, at ilt(mætnings)-profilen kun vil nå ca. 2 m ned i det deponerede sediment over en periode på 100 år. Dette stemmer overens med andre observationer om, at der sker en meget lille ilttransport ind i meget finkornede materialer.

Det skal bemærkes, at dette er meget afhængigt af vandindholdet i sedimentet, således at et højt vandindhold vil give den største hæmning af diffusionen af ilt ind i sedimentet og dermed udviklingen af iltprofilen.

Der vil således gå meget lang tid, inden der sker en væsentlig iltning af sedimentet i et landbaseret deponeringsanlæg med deponering over vandspejlet, og udvaskeligheden vil således reelt ligne den, der foregår fra et deponeringsanlæg med deponering under vandoverfladen. I et landbaseret deponeringsanlæg vil udvaskningen beregnet som stofmængde ligeledes reduceres efter opfyldning på grund af afdækningen, men her vil der foregå en aktiv fjernelse af vand via perkolatopsamlingsystemet, således at stoffluxen alt andet lige må forventes at være større, end hvad der gælder for et kystnært deponeringsanlæg. Til gengæld vil stofudledningen i sagens natur kunne opsamles og behandles inden udledning til recipient.

Særskilt ses det af de udførte forsøg, at batchtestene tilsyneladende hverken giver resultater, der minder om de anaerobe eller aerobe porevandskoncentrationer, og at der heller ikke umiddelbart synes at være et entydigt mønster i forholdet mellem resultaterne. Det skal dog bemærkes, at ingen af de anvendte metoder kan siges at være afprøvede og standardiserede for anvendelse på havnesedimenter i en grad, hvor en fortolkning af testmetodens indflydelse på resultaterne kan foretages entydigt.

Summary and conclusions

The purpose of the project is the collection of data for total content of a number of chosen parameters in harbour sediments from three types of harbours plus data on the distribution between the adsorbed and the dissolved phase under reduced and oxidised conditions. Data have also been collected with the aim of evaluating the development in redox conditions over time for sediments disposed of in an environment where oxygen is available (above the water line). The data have been used to model the leaching from two types of disposal facilities:

- Disposal under water in a coastal disposal site, where sediments are assumed to remain in reduced form, and
- Disposal in a landfill (in accordance with the Landfill Directive), where oxidation of the sediments can occur.

Finally, an evaluation is made of the suitability of batch-tests (normally used to evaluate leaching from inorganic waste) for the evaluation of leaching from disposed sediments.

The collected data and modelling is used as a basis for the assessment of the exposure related to landfilling either in the facilities similar to the existing land deposits exclusively for pumpable dredged materials (in Danish “spulefelter”) or in Directive complying landfills. The assessments could be used as a paradigm for this type of future exposure assessments.

It should be noted that the project does not address the legal issues related to the possibilities of landfilling of sediments in the existing facilities (“spulefelter”) or in landfills complying with the Landfill Directive. For instance, the Landfill Directive strictly prohibits the landfilling of liquid waste.

As part of the project, data has been collected from three types of harbours: fishery, industry and leisure boating, and for the chosen parameters: PAH (polyaromatic hydrocarbons), and TBT (and the degradation products hereof), and the metals Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Hg, and As.

The samples have been collected in KAYAK cylinders so as best to ensure the collection of the fine particles with the aim of picturing the degree of contamination as precisely as possible. This method also ensures that the samples can be kept anaerobic. The sampling sites have been chosen in collaboration with the three harbours, at places where substantial sedimentation can be expected to occur.

The pore water has been pressed from the samples by vacuum-filtration and both sediment and pore water have been analysed under anaerobic conditions. Water has been re-added in an amount similar to what has been removed, and the sediment has been thoroughly oxidised. This caused redox-levels to rise from negative values to 150 – 200 mV. The filtration process was then repeated under aerobic conditions. Finally, batch-tests were carried out in accordance with the procedure described in the Danish implementation of the Landfill Directive.

The analytical results did not show an unambiguous relation between redox condition and leachability for the investigated metals and organic compounds (evaluated on the basis of calculated K_d -values, the ratio between adsorbed and dissolved phase of the compound). But the observed leachability varied substantially between the three harbours. As expected, the leachability varied between the metals where As, Ni, Cd, and Zn are the least sorbing (mentioned in the order of increasing adsorption), while the leachability of Pb, Cu and Hg depends on the redox conditions.

The adsorption of Pb increases with increasing oxidation rate, which is also true for Ni and As too a lesser degree. For As, the sorption decreases with increasing oxidation for the sediment from Gilleleje. For Cu sorption decreases with oxidation of the sediment while leachability of the other compounds is more a function of the overall composition of the sediment and varies significantly for the three harbours. There is no significant pattern in the leachability of PAH and TBT in relation to redox conditions, which is also not to be expected.

As mentioned, there is substantial variation of leachability between the three harbours. The calculated K_d -values (and thus the sorption) for Copenhagen Harbour increased substantially for all metals (except Cu) with the transition from strictly anaerobic to batch-test and aerobic conditions. This pattern is only similar for Pb and Ni for the two other harbours and to a lesser degree. There is no discernible pattern for the organic compounds related to the specific harbour. This is probably partly due to the relatively large variation between the single samples both with respect to total content and to pore water concentration.

The reason for the increase in sorption with increasing oxidation could be the change in composition of the organic matter. The oxidation presumably removes some of the more easily dissolved organic matter to which some of the metals are bound, leaving less dissolvable organic matter that will lead to an increase in the overall binding of the metals. Another reason could be the reduction in chloride due to addition of fresh water. Chloride forms dissolvable complexes with several metals and the presence of more or less chloride thus can influence the overall concentration of the metals in solution.

Sorption to the sediment under anaerobic conditions seems to be a function of the oxygen-consumption-capacity of the sediment resulting in stronger binding the larger the oxygen-consumption-capacity. Following oxygenation of the sediments, the differences in metal-binding are significantly smaller. This means that by oxygenation of sediments with a large oxygen-consumption-capacity, there is a relatively higher increase in the metal release than by oxygenation of sediments with a lower oxygen-consumption-capacity. It should be noted that the above interpretations should be taken with caution since the underlying amount of data is relatively small.

In general, it can be stated the binding of contaminants to the sediment is a complex process, and that the assessment of the leachability of the compounds from the sediment after disposal will have to be based on specific evaluation.

Based on the experimental values the specific leaching from each harbour has been calculated and compared with the relevant quality criteria. For disposal under the water line the calculations show that primarily PAH and TBT exceed the quality criteria. For Copenhagen Harbour the criteria were also exceeded for the metals (except Cu and Hg). It should be noted that due to experimental prob-

lems the calculations are based on only one calculated K_d -value for the anaerobic sediment, whereas the calculations for the other harbours are based on two values.

It should be noted that the leached amount of compound is reduced substantially when the filling of the disposal site is completed due to the large reduction in water flow after completion, while the concentration stays the same.

The leached amounts (and concentrations) can for the organic compounds in principle be reduced due to retardation in the surrounding dams and the subsequent possibility of degradation. A calculation based on a limited amount of available degradation data shows that a fairly large reduction can be expected. This is due to the very slow relative velocity of PAH and TBT in the water leaching through the dams and thus the very long time it will take the compounds to pass the dams. Based on these very preliminary calculations, PAH-concentrations in the water surrounding the disposal site seem to comply with the quality criteria with a reasonable margin while the TBT concentrations are just below the criteria. For the metals, the retardation in the dams will result in a very large delay in the break-through of the contamination.

The disposal facilities that are described above are in principle similar to the existing "spulefelter" apart from the fact that the disposal is carried out without the addition of water. As a supplement calculations are also carried out with addition of water and with the reuse of the injected water. Due to the increased amount of water, the maximum concentration is reduced during filling of the site while the total leached amount after filling is the same independent of the method of filling.

Finally, a calculation has been made of the importance of particulate matter for the overall contaminant load. The calculations have been carried out for the outlet of excess water and for traditional dumping of dredged material from harbours on the seabed. These calculations show that particulate matter in any case will increase the contaminant load to a very large degree.

Overall, the model calculations show that disposal of sediments under the water line and without liner in principle can be carried out in a number of cases without exceeding the Danish quality criteria for surface waters. In other cases this will not be possible, and collection of the leachate will be necessary. This will partly be dependent on the overall contaminant content, partly on the content and composition of the organic matter in the sediment. Finally, it will depend on how the disposal facility is constructed (e.g. the composition of the dam material) and the method of filling (e.g. the method of reduction of outlet of particulate matter).

For the disposal in a landfill in accordance with the Directive, calculations were carried out to estimate the development of the oxygen profile in the landfill. The calculations were carried out for Copenhagen Harbour being the harbour with the lowest oxygenation capacity. Based hereon, it was estimated that oxygen saturation only would reach 2 m into the landfill over a period of 100 years. This is in accordance with observations from other studies showing very little oxygen transport in fine-grained material. It should be noted that the calculations are highly dependent on water content (similar to what is observed in the field), since a high water content will inhibit the diffusion of oxygen into the sediment and thus the development of the oxygen profile. It will thus take very long time before any considerable part of the sediment in a landfill is oxidised. Leaching from a

land based disposal site will therefore be very similar to leaching from a site where sediments are filled below the water line. In a land based landfill, leaching will also be reduced after filling is completed, but here an active removal of water will take place, increasing the overall flux. However, in land based landfills, the leached compounds can be collected and treated before outlet to the recipient.

The experiments carried out show that batch tests do not seem to give results that are similar to either anaerobic or aerobic pore water concentrations, and that no discernible pattern in the results can be observed. It should be noted that none of the methods used can be said to be well established or standardised for use with sediments to an extent that allows for an evaluation of the influence of the method on the results.

1 Baggrund

Det anslås, at der i Danmark for nuværende landdeponeres ca. 300.000 m³ havnesediment, svarende til ca. 10% af de i gennemsnit 3 mill. m³ sediment, der årligt opgraves i havne og sejlrender. Det skønnes, at de 300.000 m³ havnesediment, der landdeponeres i dag, potentielt kan blive på ca. 750.000 m³ årligt – svarende til ca. 25% af den totale mængde sediment, der opgraves. Størrelsen af det fremtidige deponeringsbehov vil især afhænge af, hvilket niveau der fastlægges som grænse for, om havnesediment kan klappes.

Implementeringen af EU's deponeringsdirektiv har endvidere medført, at deponering af havnesediment på land fremover skal ske efter reglerne for håndtering af affald. I Danmark er deponering af affald reguleret i bekendtgørelse nr. 650 af 29. juni 2001 om deponering (Deponeringsbekendtgørelsen), som er en del af den danske implementering af EU's direktiv om deponering. Heri er der ikke specifikt taget stilling til evt. specielle forhold, som knytter sig til håndteringen af havnesediment eller lignende, og der er således heller ikke specifikt taget stilling til, hvorvidt Deponeringsbekendtgørelsens bestemmelser kan modificeres under hensyntagen hertil. Der er dog i Deponeringsbekendtgørelsen anført, at f.eks. for kystnære deponeringsanlæg kan bekendtgørelsens krav til membran og perkolatopsamlingsystemer reduceres, såfremt der foretages en miljørisikovurdering, der godtgør, at deponeringen ikke giver anledning til potentiel fare for jord, grundvand og evt. overfladevand.

Der er i forbindelse med udarbejdelsen af baggrundsmateriale som grundlag for en handlingsplan for forurenede sedimenter stillet forslag om, at der opstilles niveaukrav til sedimentets indhold af forureningskomponenter som grundlag for valg af disponeringsform. Det er bl.a. foreslået, at dette kunne ske i form af en angivelse af, hvor mange gange baggrundsniveauet for de pågældende stoffer må være overskredet, for at en given disponeringsform kan anvendes (se f.eks. Miljøstyrelsen, 2001c).

Der er desuden udført et projekt, som overslagsmæssigt vurderer, hvilken størrelsesorden af eksponering der kan forventes ved de forskellige deponeringsformer i relation til sedimentets indhold af forskellige forureningskomponenter (Miljøstyrelsen, 2002). Som grundlag for vurderingerne er bl.a. indsamlet tilsynsdata fra forskellige af de eksisterende deponeringsanlæg. De indsamlede data er anvendt i sammenhæng med modelresultater dels vedrørende forventelig spredning af stof via resuspension af partikler (primært relevant for traditionel klappning), dels vedrørende speciering og dermed opløselighed og fasefordeling mellem stof bundet i sedimentet og stof opløst i porevandet (og dermed tilgængeligt for transport med dette som udsivende vand eller opsamlet perkolat).

Konklusionerne fra dette projekt var blandt andet, at problemstofferne for eksponeringen fra deponerede havnesedimenter er de organiske stoffer PAH og TBT på grund af deres - sammenlignet med metallerne - relativt lave K_d -værdi og de relativt strenge krav til udledningen af disse stoffer. Det til rådighed værende datamateriale til bedømmelse af indvirkningen af redox-forhold på udvaskningen var dog for sparsomt til at komme med egentlige anbefalinger angående deponeringsform.

Med henblik på at kunne rådgive tilsynsmyndigheden i relation til overgangsplaner for deponeringsanlæg til havnesedimenter på et bedre grundlag blev nærværende projekt igangsat. Formålet med projektet er indsamling af data for totalindholdet i sedimentet af en række vurderingsparametre for tre forskellige typer havne: de organiske stoffer PAH¹ og TBT² og metallerne Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Hg og As samt data for fordelingen mellem fast og opløst fase af stofferne under henholdsvis reducerede og iltede forhold. Endvidere ønskes indsamlet data til vurdering af tidsudviklingen i redox-forholdene for sediment deponeret i et miljø, hvor ilt er tilgængeligt. Samtidig ønskes en vurdering af anvendeligheden af batch-tests, svarende til hvad der foreskrives for vurdering af udvaskning fra affald, til vurdering af udvaskningen fra sedimenter. De indsamlede data ønskes anvendt ved modellering af udvaskningen fra to typer deponeringsanlæg: deponering på et traditionelt deponeringsanlæg (i henhold til Deponeringsbekendtgørelsen), hvor der kan forventes en vis iltning af sedimentet, og deponering under vand i kystnært deponeringsanlæg, hvor sedimentet forventes at forblive på reduceret form.

Kapitel 2 i rapporten giver en beskrivelse af proceduren for prøveudtagningen, og kapitel 3 beskriver de tests, der er udført på udtagne prøver. Kapitel 4 gengiver resultaterne fra analyserne af prøverne for koncentrationen i sedimentet og i vandfasen og fordelingen imellem dem. I kapitel 5 estimeres udvaskningen fra et kystnært deponeringsanlæg, der opfyldes med sediment fra de respektive havne, og udvaskningen holdes op imod kvalitetskriterierne for udledning til havet. Endvidere sammenlignes eksponeringen ved deponering i kystnært deponeringsanlæg med eksponeringen ved klappning af sedimentet. Kapitel 6 beskriver udviklingen af iltprofilen gennem sedimentet fra en af de tre havne ved deponering over grundvandsspejlet og vurderer udvaskningen fra et sådant deponeringsanlæg.

¹PAH er betegnelsen for Polycykliske Aromatiske Hydrocarboner (kulbrinter), og omfatter gruppen af kulbrinter, der består af to eller flere aromatiske ringe. I dette projekt analyseres for det totale indhold af PAH og specifikt for koncentrationen af 16 enkelte PAH-forbindelser, som den amerikanske miljøstyrelse, EPA, på baggrund af farligheden af stofferne anbefaler udvalgt. I Bilag C kan de 16 enkelt-PAH'er ses.

²TBT er en forkortelse for Tri-Butyl-Tin; en organisk tin-forbindelse. I dette projekt analyseres for TBT og dens nedbrydningsprodukter di- og mono-butyl-tin.

2 Udtagning og behandling af sedimentprøver

2.1 Valg af prøvetagningshavne

Der er udtaget prøver fra tre forskellige typer havne:

- Gilleleje Havn – Fiskerihavn
- Københavns Havn (Frederiksholmsløbet)- Industrihavn
- Kalvehave Havn – Lystbådehavn

Havnene er valgt som repræsenterende typiske forureningsniveauer i danske havne samt varierende kornstørrelsesfordeling for bundmaterialet og varierende indhold af naturligt forekommende organisk stof og saltholdighed. Kalvehave Havn er specielt udpeget, da der i denne havn udføres et projekt "Ren Havn", som forventedes at kunne give supplerende oplysninger om sedimentet.

2.2 Udvælgelse af prøvetagningssteder i havnene

I hver af de tre havne er, i samarbejde med de lokale havnemyndigheder, udpeget prøvetagningssteder, hvor det kunne udelukkes, at man inden for en årrække havde foretaget uddybning eller anden form for udgravning i havnebassinerne. Prøvetagningsstederne fra de enkelte havne er gengivet i Figur 2.1-2.3.

2.3 Prøveudtagning

2.3.1 Bestemmelse af nødvendig prøvemængde

Til opnåelse af en dobbeltbestemmelse af porevandsindholdet af PAH, TBT og metaller krævedes ca. 2,7 l porevand. For at bestemme den nødvendige sedimentmængde til opnåelse af denne mængde porevand er gennemført en test med sediment udtaget fra Rungsted Havn. Fra dette sediment kunne frafiltreres ca. 100 ml vand per 300 g sediment (vådvægt). Fra et tidligere arbejde med frafiltrering af porevand fra sediment (Miljøstyrelsen, 1996b) er det fra DMU ligeledes oplyst, at der kan udvindes ca. 200-300 ml per kg sediment (vådvægt). Det er således vurderet, at der for at opnå tilstrækkelige mængder til dobbeltbestemmelse skal udtages ca. 15 kg (vådvægt) sediment fra hver havn.

2.3.2 Udførelse af prøvetagning

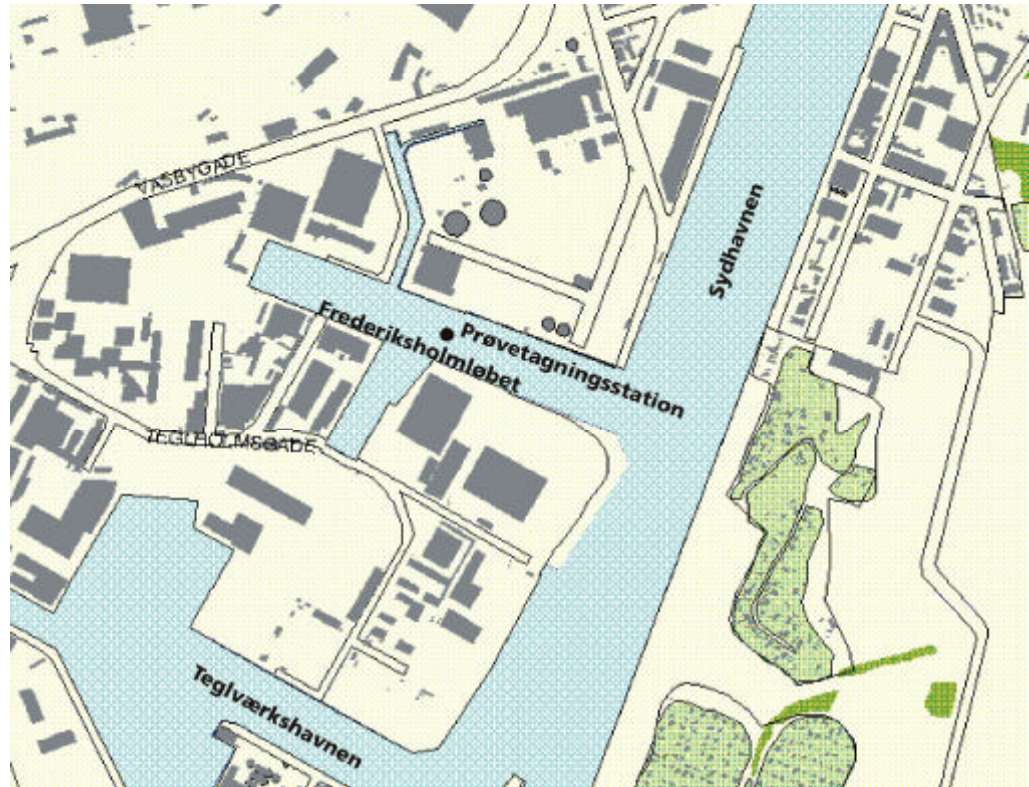
Sedimentprøvetagningen er udført i dagene den 16. og 17. juni 2002 vha. en dykker. Prøverne er udtaget i kajkrør med en indre diameter på 50 mm og en længde på ca. 700 mm. Rørene blev skubbet ned i sedimentet, indtil de stødte på betydelig modstand, således at kun det aflejrede sediment blev taget med i prøven, hvilket resulterede i en gennemsnitlig prøvetagningsdybde på ca. 20 cm. Rørene blev stukket i, indtil de var fyldt (3-4 gange). Efterfølgende er de fyldte

rør forseglet med gummipropper i hver ende, løftet ombord i båden og anbragt i kølekasser indtil ankomsten til laboratoriet. Ved hvert prøvetagningssted er position og dybde fastlagt ved hjælp af GPS og ekkolod. Udover prøverne til de kemiske analyser er der udtaget sediment til måling af redoxpotentiale, sedimentdybde og teksturbeskrivelse. Disse målinger og beskrivelser er gengivet i Bilag A.

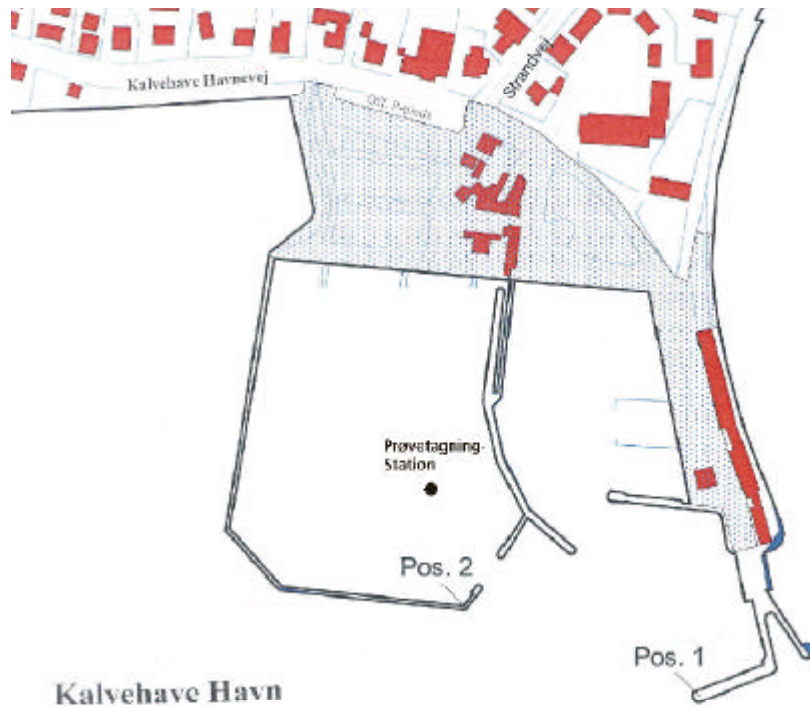
På laboratoriet blev de uforstyrrede sedimentprøver trykket ud af kajakrørene med et stempel og direkte over i én-liters glas med tætsluttende teflonbelagt låg. Udstyret til udtagning af sedimentet fra kajakrørene var designet således, at prøverne kunne overføres og emballeres i kvælstofatmosfære. Overførslen af sedimentprøverne fra kajakrørene til glassene foregik i klimarum justeret til 8° C. Herefter blev prøverne opbevaret i et 4° C's rum indtil og imellem de efterfølgende porevandsanalyser og udvaskningstest.



Figur 2.1 Prøvetagningsstation i Gilleleje Havn (Kilde: Græsted-Gilleleje Kommune).



Figur 2.2 Prøvetagningsstation i Frederiksholmsløbet (Kbh. Havn) (Kilde: Stadskonduktørembedet i København).



Figur 2.3 Prøvetagningsstation i Kalvehave Havn (Kilde: Langebæk Kommune).

3 Udførelse af forsøg og håndtering af prøver

Formålet med forsøgene er at opnå sammenhørende værdier af koncentrationen i den faste fase og i porevandet for henholdsvis reducerede forhold, som man vil finde det naturligt i havnesedimenterne og ved deponering under vand, og under oxiderede forhold, der teoretisk kan opnås, hvis sedimenterne deponeres, hvor ilt er tilgængeligt. Til sammenligning med resultaterne fra disse situationer er gennemført en batch-test for sedimenterne, svarende til hvad der foreskrives i deponeringsbekendtgørelsen (Bekendtgørelse nr. 650 af 29. juni 2001) for vurdering af udvaskning fra affald.

3.1 Porevandsudtagning under anaerobe forhold

Efter overførslen af prøverne fra kajak-rør til prøveglas er prøveglassene for hver lokalitet opdelt i to serier for at opnå en dobbeltbestemmelse for det anaerobe forsøg. Porevandet er filtreret fra ved vakuumfiltrering, opsamlet i kolber og efterfølgende overført til prøveflasker. Filtreringen foregik gennem porcelænstragt foret med et 0,35 μm metalfilter. Mellem hver delprøve er metalfilteret vasket, kolbe og tragt og slanger skyllet. Ved overgang til prøver fra ny havn er metalfilteret skiftet. Arbejdet med disse prøver er udført i anaerobt telt for at undgå iltning af prøverne under filtreringen. Der er kun udført enkeltbestemmelse af porevandsindholdet fra Københavns Havn, da det ikke var muligt at frafiltrere tilstrækkeligt porevand til en dobbeltbestemmelse.

Prøverne til totalanalyse er for sedimenterne fra Gilleleje og København først udtaget efter, at filtreringen var foretaget. Den forskel, der indtræder ved denne fremgangsmåde, er dog ubetydelig, idet den mindste K_d -værdi, der estimeres for de anaerobe analyser for disse to havne, er på 89 l/kg (for As fra Københavns Havn), hvilket modsvarer en forskel på totalanalysen på ca. 1 %, hvis der regnes med et tørstofindhold på 50 %. For de øvrige prøver er forskellen betydeligt mindre.

Efter udførelse af denne test er det afvandede prøvemateriale udlagt i fire separate bunker og manuelt homogeniseret.

3.2 Batch-tests

Prøvematerialet til batch-testene er udtaget fra den samlede prøvemængde for hver af de fire prøver et par dage efter udlægningen af sedimentet. Prøverne er udtaget som et stort antal delprøver tilfældige steder i bunkerne og opbevaret i glas ved 4°C, indtil de er anvendt i udvaskningstests eller analyseret. Prøverne til totalanalyse er udtaget som delprøver af de mængder, der er udtaget fra det samlede prøvemateriale til batch-testene.

3.2.1 Batch-test for metaller

Batch-testen for metaller er udført i henhold til standardmetoden CEN/TC 292/WG 2 EN 12457, part 3, 1. del, ved $L/S = 2$ l/kg, jf. deponeringsbekendtgø-

relsen. Testen er gennemført uden nedknusning af prøven, da kornstørrelsen er mindre end 4 mm.

3.2.2 Batch-test for PAH og TBT

Der findes ingen standard til undersøgelse af udvaskningen af organiske stoffer fra jord eller affald. Batch-testen for PAH og TBT er udført i henhold til metode beskrevet i Holm et al. (2001) med nogle ændringer. På grund af de relativt høje krav til prøvemængde for overholdelse af detektionsgrænser og på grund af det relativt høje initiale vandindhold i prøverne er batch-testene for PAH og TBT udført ved L/S = 10 l/kg.

3.3 Il tning af prøver

Efter udtagningen af prøver til batch-testene er det resterende materiale, efter en periode på ca. to uger, igen tilført vand indtil et vandindhold svarende til det, prøverne havde før udførelsen af den anaerobe test. Denne afmålte tilførsel af vand er udført for direkte at kunne sammenligne resultaterne fra de anaerobe og aerobe porevandsfiltreringer. Det tilførte vand var 'miliQ-vand', dvs. demineraliseret vand filtreret gennem 0,45 µm filter. Efter tilførselen af vand er der rørt regelmæssigt i sedimentet for at fremme opblandingen og ilttilførselen. Ved monitoring af redox-niveauet for prøverne kunne det konstateres, at hverken manuel eller senere automatisk omrøring af sedimentet var tilstrækkeligt til, inden for en overskuelig tidsperiode, at tilføre ilt nok til væsentligt at ændre på redox-forholdene. Der blev derfor iværksat en gennembobling af prøverne med ren ilt (og senere atmosfærisk luft). Hver af de fire prøver blev gennemboblet med ca. 2.500 l ren ilt, hvilket svarer til ca. 500-700 mg ilt per g tørstof.

Redox-målingerne for de forskellige stadier i forløbet er vist i Tabel 3.1. Som det kan ses, opnås ved iltindblæsningen et næsten stabilt redox-niveau målt over to dage. Grunden til at niveauerne falder lidt frem til udtagningen af prøverne til den aerobe test er, at iltgennemblæsningen blev afløst af gennemblæsning af atmosfærisk luft. På trods af de stabilt (høje) redox-tal ved iltningen viste målinger i sedimentet ved frafiltreringen af vandet, at iltindholdet var lig nul i alle prøver. Prøverne opbruger altså stadig den tilførte ilt, men har dog opnået et redox-niveau, hvor de mest reducerede elementer er blevet oxiderede. Endvidere ses af tabel 3.1, at det frafiltrerede vand ved den anaerobe test var stærkt reduceret, mens eluaterne fra batch-testene ikke viser tegn på at være reducerede.

Tabel 3.1 Redoxmålinger under analyseforløb

Behandling/tidspkt	Redox-tal (mV)					
	Gilleleje A	Gilleleje B	København A	København B	Kalvehave A	Kalvehave B
Ved udtagning ^(a)	-320		-394		-290	
Anaerobt porevand	-235	-135	-207		-245	-265
Batch-test metal	234		262	266	267	
Batch-test org.	230		250	230	210	
Il tning						
Manuel/dag 0 (og før)	-35		31	117	45	
Automatisk (dag 1-2)	-35		43	129	25	
Med iltindblæs (dag 3)	177		173	194	135	
Med atmosfærisk luft/v. udtagning. (dag 4-5)	146		163	173	115	

^(a) Målt i sediment

3.4 Porevandsudtagning fra iltede prøver

Porevandsudtagningen fra de iltede prøver er i princippet foretaget på samme måde som for de anaerobe prøver, blot ikke i et anaerobt telt, og følgelig er det muligt at benytte en større tragt til vakuumfiltreringen. Der er benyttet et 0,35 μm metalfilter ved filtreringen. Filteret og tragten er vasket i fosphatfri sæbe, syreskyllet og renskyllet grundigt med miliQ-vand (demineraliseret vand filtreret gennem 0,45 μm filter) mellem hver prøve. Prøven løb direkte fra tragten gennem teflonslange til prøveflasken.

3.5 Iltforbrug

For at undersøge udviklingen i iltningensgraden (og dermed redox-tilstanden) for et sediment, der deponeres i et miljø, hvor ilt er tilgængeligt, er gennemført en respirationstest. Prøverne til respirationstesten er udtaget samtidig med prøverne til batch-test, altså efter prøverne var udlagt til tørring. Testen er gennemført med én prøve fra hver havn samt en ekstra prøve fra Kalvehave Havn, hvor den biologiske nedbrydning er neutraliseret ved tilsætning af det bakterievæksthæmmende stof azid (NaN_3), således at den kemiske iltomsætning kan vurderes.

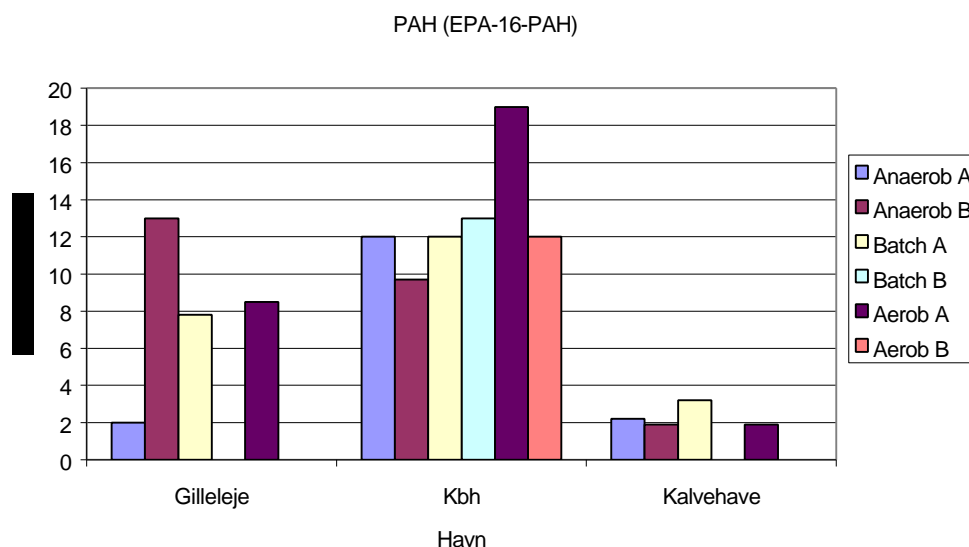
4 Resultater

Samtlige resultater for de kemiske parametre er listet i tabellen i Bilag C, både for totalindholdet i sedimentet og for porevands- og eluatanalyser. I nærværende kapitel præsenteres og kommenteres resultaterne.

4.1 Totalindhold i sedimentet

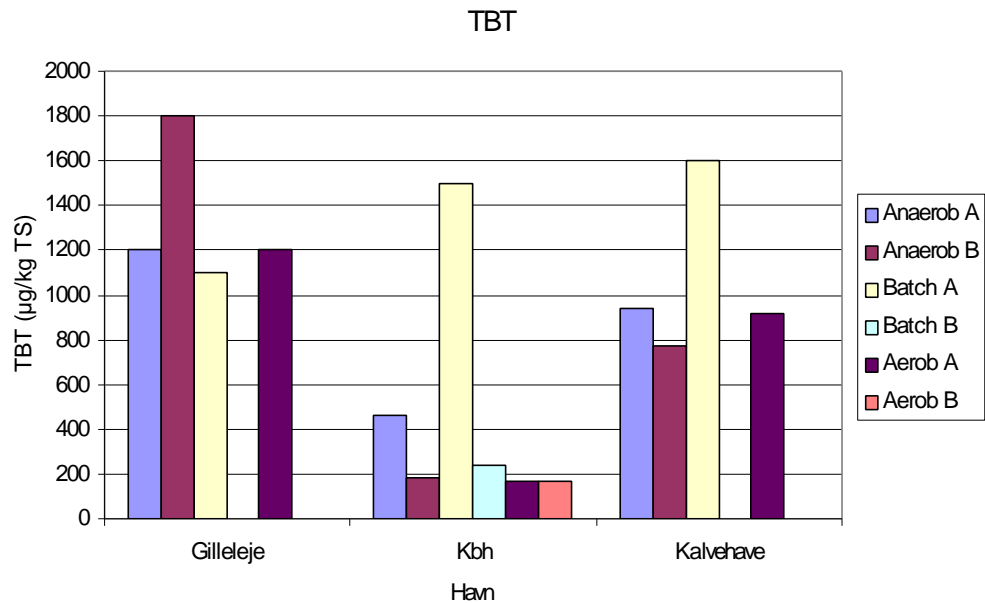
4.1.1 PAH og TBT

I Figur 4.1 vises totalindholdet af EPA-16-PAH for alle prøver fra de tre havne. Figuren belyser variationen i totalindholdet i sedimentet. Der er ingen sammenhæng mellem, hvornår prøven er udtaget til analyse og indholdet af PAH. Der er altså (tilsyneladende) ikke sket en nedbrydning eller fordampning af PAH under opbevaringen og håndteringen af prøverne. Det ses, at Kalvehave Havn har næsten konsekvent lavere værdier end de to øvrige havne.



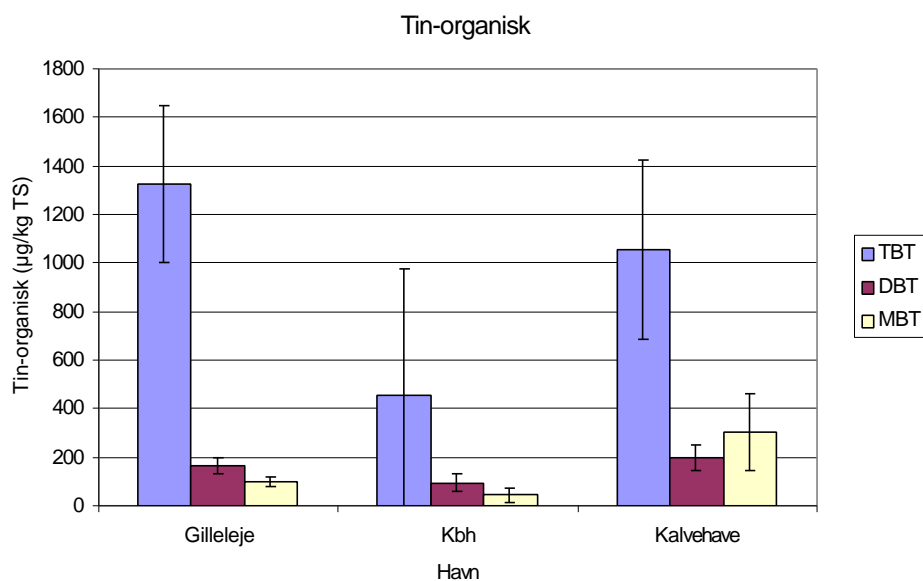
Figur 4.1 Totalindhold af 16-PAH i sedimenter fra de tre havne ved totalanalyser i de forskellige faser. For Kbh. er der 6 analyser, da der er taget dobbeltprøve ved alle forsøg, for de to øvrige havne 4 analyser. For hver havn angiver resultaterne fra venstre mod højre: anaerobe prøver, batch prøver og aerobe prøver.

I Figur 4.2 vises totalindholdet af tributyl-tin (TBT, angivet som organisk tin-kation) for alle prøver fra de tre havne. Der ses, som for PAH, ingen sammenhæng mellem, hvornår delprøven er udtaget til analyse og indholdet af TBT. Der er altså (tilsyneladende) ikke sket nogen væsentlig omdannelse af TBT under behandlingen af prøverne. På nær en enkelt af analyserne ligger værdierne for København under værdierne for de to andre havne.



Figur 4.2 Totalindhold af TBT i sedimenter fra de tre havne ved analyser i de forskellige faser af undersøgelsen. For Kbh. er der 6 analyser, da der er taget dobbeltprøve ved alle forsøg; for de to øvrige havne 4 analyser. For hver havn angiver resultaterne fra venstre mod højre: anaerobe prøver, batch prøver og aerobe prøver.

I Figur 4.3 er vist middelværdierne for TBT og de to nedbrydningsprodukter DBT og MBT for de tre havne. Som det ses, er der et væsentligt indhold af nedbrydningsprodukter fra TBT i sedimentet fra alle tre havne, hvilket indikerer, at der sker en omsætning af TBT under de givne forhold i sedimentet. Af enkeltresultaterne ses det (Bilag C), at andelen af nedbrydningsprodukter falder relativt ved høje indhold af TBT, hvilket kunne tyde på hæmning af nedbrydningen over et vist koncentrationsniveau. Det kunne også være udtryk for at der er tale om et

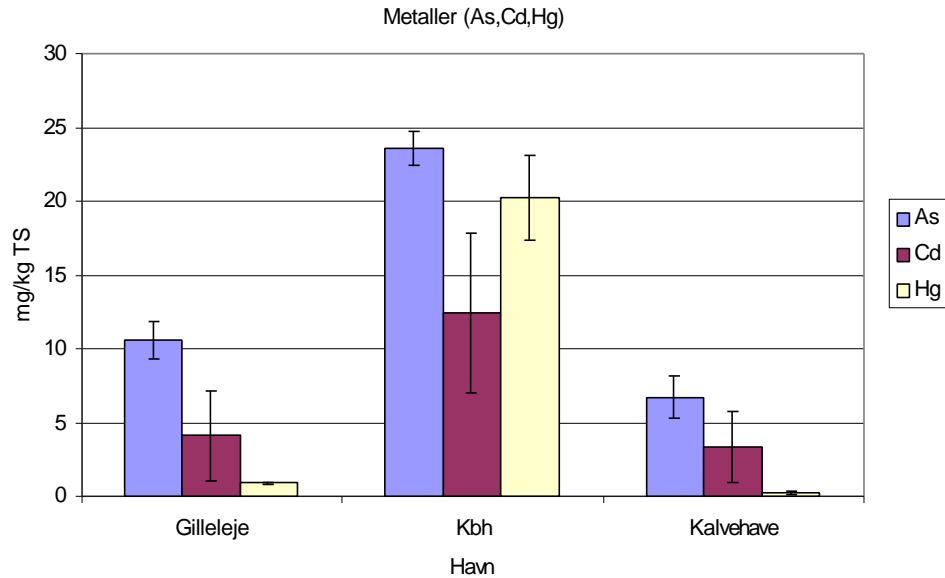


Figur 4.3 Middelværdier med spredninger for totalindhold af tin-organiske forbindelser i sedimentet fra de tre havne fundet ved analyser i de forskellige faser af undersøgelsen. For hver havn angiver resultaterne fra venstre mod højre: TBT, DBT og MBT.

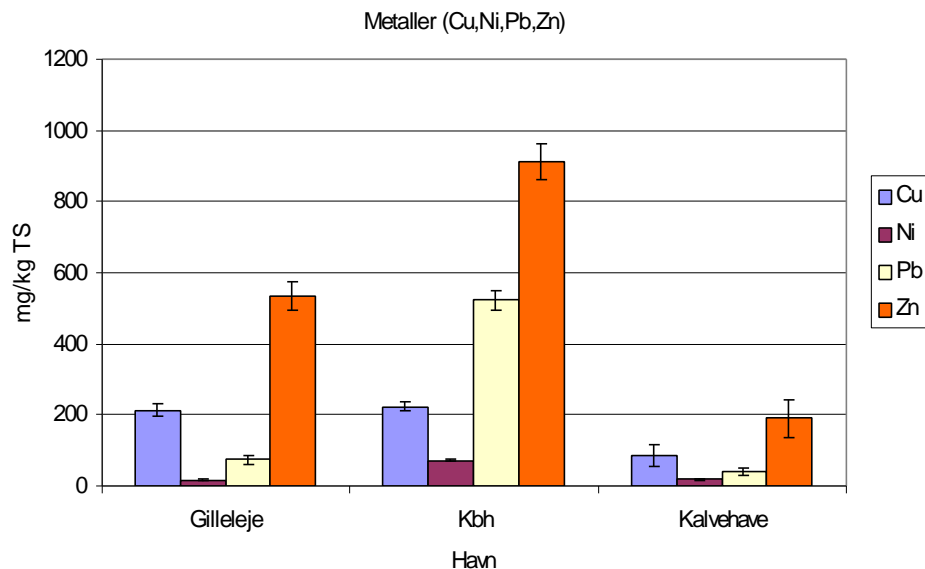
relativt nyt sediment, hvor nedbrydningen endnu ikke er så fremskreden.

4.1.2 Metaller

For metallerne var variationen i totalindholdet i sedimentet beskeden i de forskellige delprøver, og i Figur 4.4 og Figur 4.5 vises middelværdierne (med spredning) for metallerne As, Cd og Hg (Fig. 4.4) og Cu, Ni, Pb og Zn (Fig. 4.5) for de tre havne. Det ses, at metalindholdet generelt er størst i Københavns Havn.



Figur 4.4 Middelværdier med spredninger for totalindhold af metallerne: As, Cd og Hg i sedimentet fra de tre havne fundet ved analyser i de forskellige faser af undersøgelsen. For hver havn angiver resultaterne fra venstre mod højre: As, Cd og Hg.

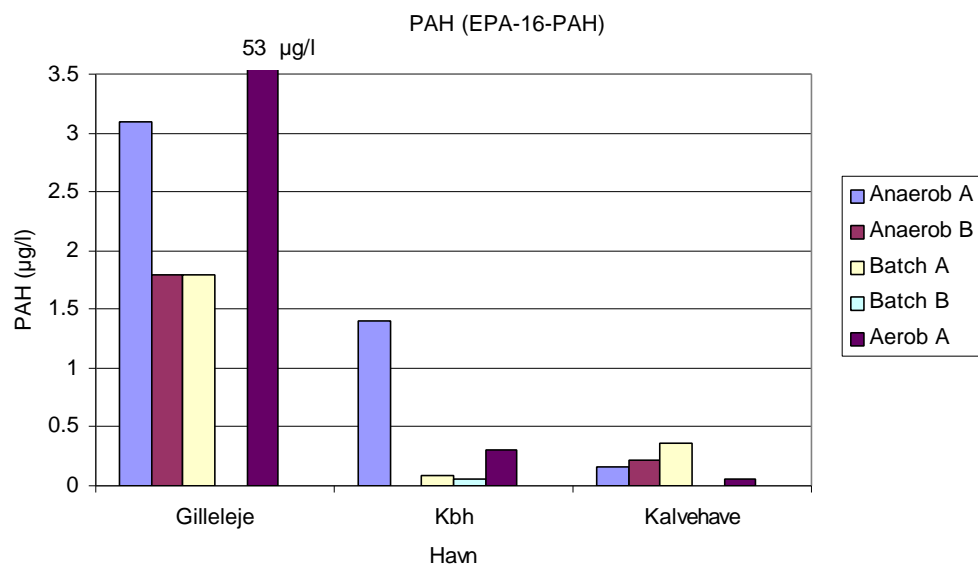


Figur 4.5 Middelværdier med spredninger for totalindhold af metallerne: Cu, Ni, Pb og Zn i sedimentet fra de tre havne fundet ved analyser i de forskellige faser af undersøgelsen. For hver havn angiver resultaterne fra venstre mod højre: Cu, Ni, Pb og Zn.

4.2 Indhold i porevand

4.2.1 PAH og TBT

I Figur 4.6 vises indholdet af EPA-16-PAH i porevandet (og eluatet for batch-tests) for prøverne fra de tre havne. Udvaskeligheden af PAH'erne er generelt højere for sediment fra Gilleleje Havn end fra Københavns Havn, på trods af at totalindholdet er mindre. Dette skyldes formentlig det større indhold af bl.a. naphthalen i sedimentet fra Gilleleje, idet naphthalens opløselighed er væsentligt højere end de tunge PAH'ers. For prøverne fra Gilleleje viste analysen et indhold af PAH i porevandet fra den aerobe prøve på 53 µg/l, hvilket er mere end en faktor 10 højere end den næsthøjeste værdi. Der er tale om et højt indhold af tunge PAH'er, hvilket kunne tyde på, at prøven har indeholdt partikler på trods af for-

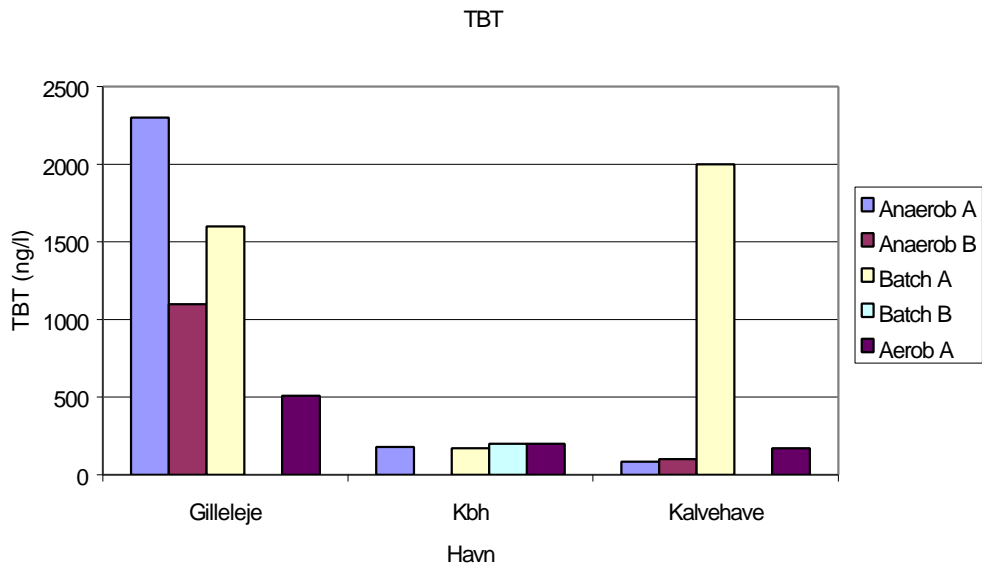


Figur 4.6 Indhold af EPA-16-PAH i porevand (og eluat) fra de tre havne ved analyse af porevandet fra filtreret i de forskellige faser. For hver havn angiver resultaterne fra venstre mod højre: anaerobe prøver, batch prøver og aerobe prøver. For Gilleleje er værdien for den aerobe porevandsprøve på 53 µg/l angivet på toppen af søjlen for at muliggøre sammenligning af øvrige værdier

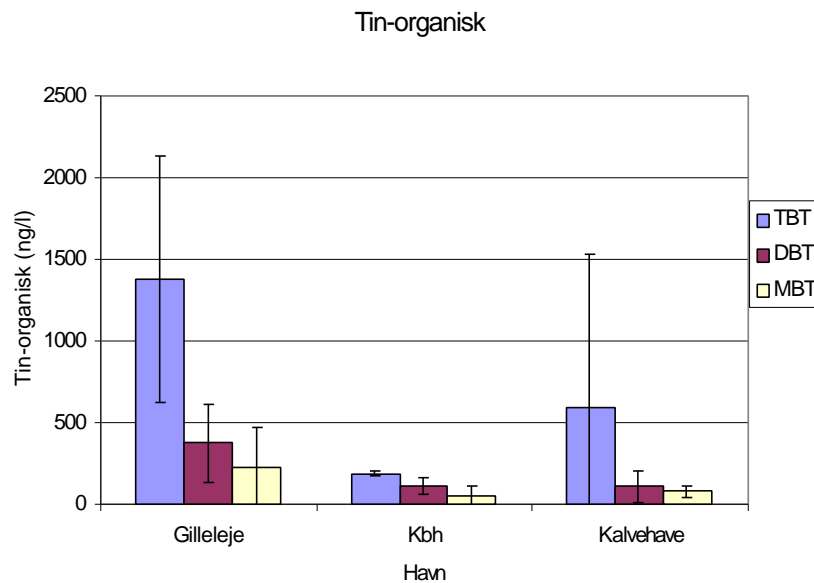
behandlingen.

Figur 4.7 viser indholdet af tributyl-tin (TBT, angivet som organisk tin-kation) i porevandet for alle prøver fra de tre havne. Som for sedimentprøverne ses ingen tydelig sammenhæng mellem den vandige koncentration og redox-tilstanden af prøven. For Kalvehave Havn bemærkes en meget høj værdi for batch-testen sammenlignet med de øvrige, hvilket stemmer overens med at totalindholdet i sedimentet for denne prøve var højt.

I Figur 4.8 er vist middelværdierne for TBT og de to nedbrydningsprodukter DBT og MBT for porevandet fra de tre havne. Som for totalindholdene i sedimentet er indholdet af nedbrydningsprodukterne i væskefasen væsentligt, hvilket igen indikerer, at en omsætning finder sted. Det ses, at den ene høje værdi for TBT i Kalvehave Havn slår kraftigt igennem på både middelværdi og spredning.



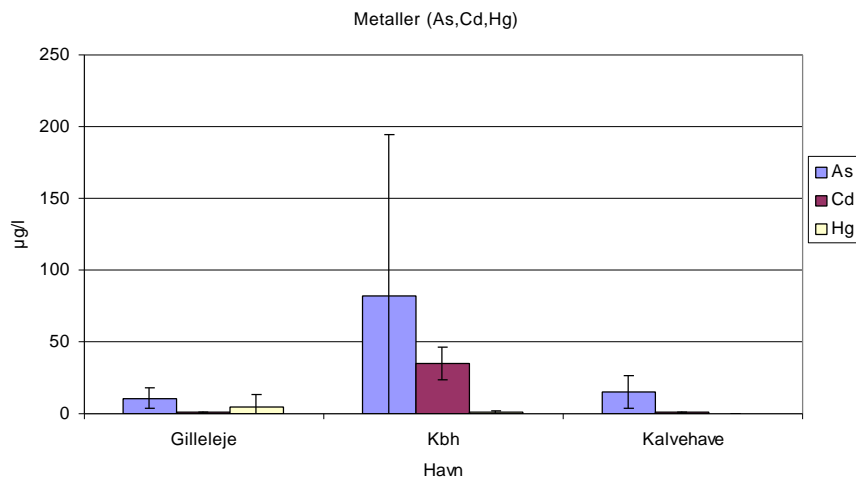
Figur 4.7 Indhold af TBT i porevandet fra de tre havne ved analyser i de forskellige faser af undersøgelsen. Der er fire analyser for hver havn. For hver havn angiver resultaterne fra venstre mod højre: anaerobe prøver, batch prøver og aerob prøve.



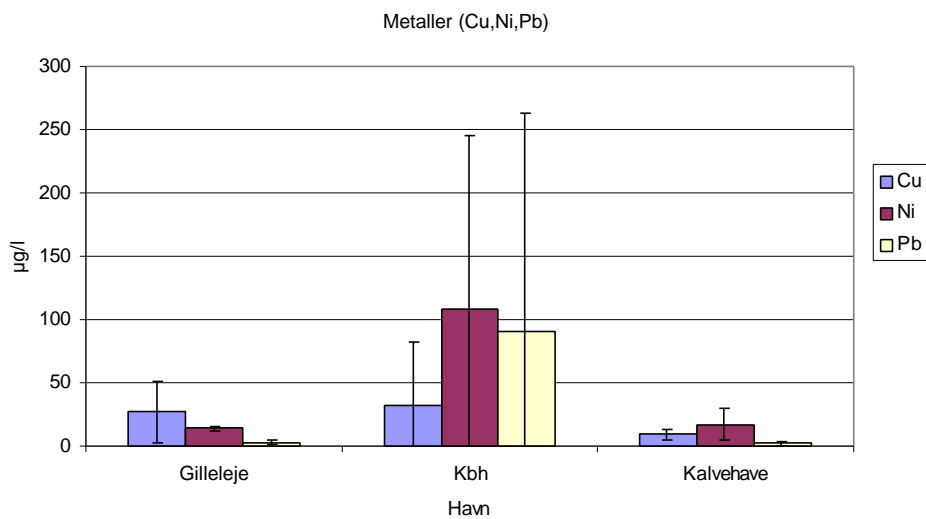
Figur 4.8 Middelværdier med spredninger for indholdet af tin-organiske forbindelser i porevandet fra de tre havne fundet ved analyser i de forskellige faser af undersøgelsen. For hver havn angiver resultaterne fra venstre mod højre: TBT, DBT og MBT.

4.2.2 Metaller

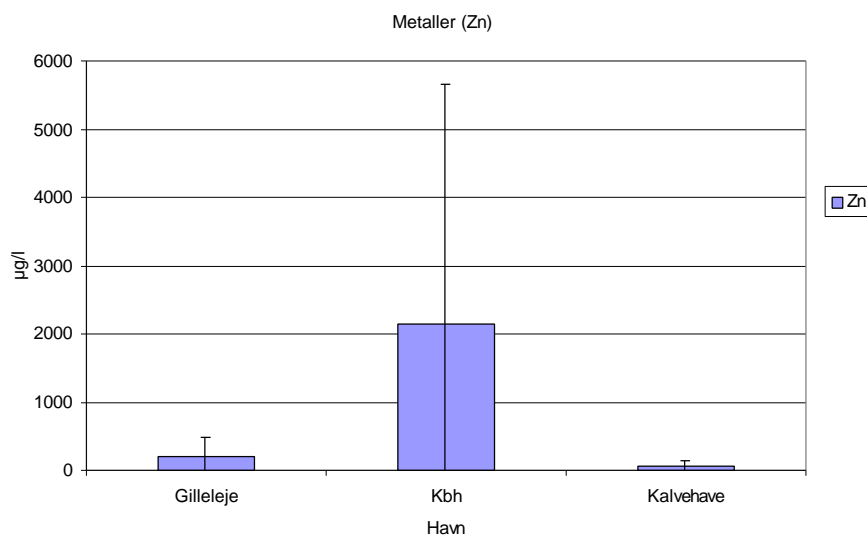
I Figur 4.9–4.11 er vist middelværdierne for koncentrationen af As, Cd og Hg (Fig. 4.9), Cu, Ni og Pb (Fig. 4.10) og Zn (Fig. 4.11) i alle porevands- og eluatanalyser. Det ses, at Københavns Havn har det højeste metal-indhold, også for væskefaserne, på nær for Hg. Sidstnævnte kan tyde på, at Hg i Københavns Havn i høj grad er sulfidbundet



Figur 4.9 Middelværdier med spredninger for indholdet af As, Cd og Hg i porevandet fra de tre havne fundet ved analyser i de forskellige faser af undersøgelsen. For hver havn angiver resultaterne fra venstre mod højre: As, Cd og Hg.



Figur 4.10 Middelværdier med spredninger for indholdet af Cu, Ni og Pb i porevandet fra de tre havne fundet ved analyser i de forskellige faser af undersøgelsen. For hver havn angiver resultaterne fra venstre mod højre: Cu, Ni og Pb.



Figur 4.11 Middelværdier med spredninger for indholdet af Zn i porevandet fra de tre havne fundet ved analyser i de forskellige faser af undersøgelsen.

eller findes som metallisk kviksølv. København har en enkelt meget høj værdi for As på 250 g/l, hvilket giver den meget store spredning og øger middelværdien betragteligt.

4.3 Fordeling mellem fast fase og porevand

For at beskrive udvaskeligheden af stofferne fra sedimentet beregnes fordelingskoefficienten K_d for sammenhørende værdi af sediment- og porevandskoncentration. Fordelingskoefficienten er givet ved forholdet mellem koncentrationen af stoffet sorberet til sedimentet (C_s) og koncentrationen i porevandet (C_w):

$$K_d (l/kg) = \frac{C_s (mg/kg)}{C_w (mg/l)} \quad (4.1)$$

Per definition bør koncentrationen i sedimentet kun udgøres af koncentrationen i en sedimentprøve med vandindhold lig nul. I dette tilfælde udregnes K_d -værdien på baggrund af den totale koncentration fundet i sedimentet; altså både sorberet til sedimentet og opløst i det porevand, der findes i sedimentprøven. Da den mindste K_d -værdi, der estimeres, er $K_d = 50$ l/kg, er den maksimale fejl på sedimentkoncentrationen ved denne fremgangsmåde (i dette studie) på 2 % og i langt de fleste tilfælde er fejlen størrelsesordener mindre.

4.3.1 Metaller

Fordelingen mellem totalkoncentrationen (med minimal afvigelse lig med sedimentkoncentrationen) og porevandskoncentrationen (og eluatkoncentrationen) og de resulterende fordelingskoefficienter (K_d) for de forskellige analyser er angivet for hver havn i Tabel 4.1-4.3.

Det ses af de tre tabeller, at der er meget stor forskel på, hvor hårdt de enkelte metaller bindes til sedimentet i adsorberet eller udfældet form. Det billede, der tegner sig, svarer fint til, hvad man skulle forvente ud fra hvilke forbindelser, de enkelte metaller normalt danner og disses opløselighed. Således kan metallerne rangordnes efter udvaskelighed (under de givne pH- og redox-forhold): As, Ni, Cd, Zn, hvor As udvaskes nemmest. For de 3 øvrige metaller (Pb, Cu og Hg) ses det, at rangordenen afhænger meget af redox-forholdene.

Endvidere ses det, at udvaskeligheden varierer meget fra havn til havn. F.eks. er både metalkoncentrationen i sedimentet og den udvaskelige andel størst i Københavns Havn (baseret på de anaerobe og aerobe porevands-tests).

Tabel 4.1 Sediment- og porevandskoncentrationer og afledte K_d -værdier for analyser fra Gil leleje Havn.

Gilleleje	Parameter	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Anaerob A	Sed (mg/kg)	9,27	1,39	193	0,86	13,8	90,1	476
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	10,4	0,12	8,45	0,013	14,9	3,4	27,5
	Kd (l/kg)	891	11583	22840	66154	926	26500	17309
Anaerob B	Sed (mg/kg)	9,95	1,55	207	0,9	17,7	65	558
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	8,6	0,14	13,2	0,01	11,5	5,4	37,4
	Kd (l/kg)	1157	11071	15682	90000	1539	12037	14920
Batch	Sed (mg/kg)	11,2	6,91	224	0,9	19,3	77,1	563
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	20,2	<0,5	62,5	18	16	2,36	103
	Kd (l/kg)	554	>13820	3584	50	1206	32669	5466
Aerob	Sed (mg/kg)	12,1	6,48	231	1	17,4	64,4	548
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	3,64	1,34	24,5	0,0088	13,1	0,29	629
	Kd (l/kg)	3324	4836	9429	113636	1328	222069	871

Tabel 4.2 Sediment- og porevandskoncentrationer og afledte K_d -værdier for analyser fra Københavns Havn.

København	Parameter	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Anaerob A	Sed (mg/kg)	22,2	4,4	208	16,4	72,6	524	873
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	250	42,8	8,97	1,84	312	350	7390
	Kd (l/kg)	89	103	23188	8913	233	1497	118
Batch A	Sed (mg/kg)	23,6	14,1	223	20	68,2	483	872
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	27,9	<0,6	6,41	0,04	22,4	3,27	66,1
	Kd (l/kg)	846	>23500	34789	500000	3045	147706	13192
Batch B	Sed (mg/kg)	25	15	239	21,2	74,4	532	977
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	25,7	<0,5	5,74	0,03	29,1	3,39	83,6
	Kd (l/kg)	973	>30000	41638	706667	2557	156932	11687
Aerob	Sed (mg/kg)	23,6	16,1	219,5	23,3	70,8	552,5	930
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	22,9	26,9	107	0,367	68	6,01	1000
	Kd (l/kg)	1031	599	2051	63488	1041	91930	930

Tabel 4.3 Sediment- og porevandskoncentrationer og afledte K_d -værdier for analyser fra Kalvehave Havn.

Kalvehave	Parameter	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Anaerob A	Sed (mg/kg)	5,22	1,13	52,5	0,142	15,7	31,7	136
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	31,2	0,462	3,97	0,017	35,1	3,58	33,6
	Kd (l/kg)	167	2446	13224	8353	447	8855	4048
Anaerob B	Sed (mg/kg)	5,78	1,26	64,1	0,132	17,9	36,2	157
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	11,9	0,053	<0,5	<0,002	7,63	1,88	11,7
	Kd (l/kg)	486	23774	>128200	>66000	2346	19255	13419
Batch B	Sed (mg/kg)	8,09	5,6	105	0,306	21,2	51,1	245
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	13,2	<0,6	11,2	0,0567	11,7	1,53	30
	Kd (l/kg)	613	>9333	9375	5397	1812	33399	8167
Aerob	Sed (mg/kg)	7,72	5,16	115	0,427	22,5	42,5	224
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	3,64	1,36	12,1	0,0313	12,9	0,265	185
	Kd (l/kg)	2121	3794	9504	13642	1744	160377	1211

I Tabel 4.4 er beskrevet, hvorledes K_d -værdierne for henholdsvis batchtest og aerob test forholder sig til K_d -værdien for de anaerobe tests. For hver havn er

udregnet koefficienten mellem K_d -værdierne for batch-testen(e) og den aerobe test og K_d -værdien for den/de anaerobe test. Hvor der er udført dobbelttests, er middelværdien af de udregnede K_d -værdier benyttet. Ved udregning af den relative K_d -værdi for analyser, hvor porevandskoncentrationen er under detektionsgrænsen, er anvendt en koncentration lig detektionsgrænsen, dvs. den mindst mulige K_d -værdi.

Tabel 4.4 viser, at for Cu er K_d -værdien lavere og den relative udvaskning dermed generelt højere for et iltet sediment end for et reduceret sediment. For As, Ni og Pb er udvaskeligheden tilsyneladende størst under stærkt anaerobe forhold (med enkelte undtagelser). I Københavns Havn synes udvaskeligheden generelt (bortset fra for Cu) større under stærkt anaerobe forhold, end når sedimentet iltes.

Tabel 4.4 De relative K_d -værdier for batch og aerobe tests i forhold til K_d -værdien for den anaerobe test. De relative værdier for hver havn er udregnet i forhold til den gennemsnitlige K_d -værdi for de anaerobe tests for den pågældende havn.

Analyse	Havn	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Anaerob	Alle	1	1	1	1	1	1	1
Batch	Gilleleje	0,54	1,22	0,19	0,001	0,98	1,70	0,34
	København	10,2	292	1,65	68	12	102	105
	Kalvehave	1,88	0,71	0,13	0,15	1,30	2,38	0,94
Aerob	Gilleleje	3,25	0,43	0,49	1,46	1,08	11,52	0,05
	København	11,61	5,82	0,09	7,12	4,47	61,40	7,87
	Kalvehave	6,50	0,29	0,13	0,37	1,25	11,41	0,14

Reduktionen i udvaskelighed efter iltning kan måske hænge sammen med reduktionen i kloridindhold i porevandet, da flere metaller gerne danner letopløselige kloridkomplekser. Dette er dog ikke entydigt, da udvaskeligheden af metallerne alt andet lige så skulle være størst for sedimentet fra Kalvehave Havn, da dette sediment havde det største kloridindhold, og det er ikke tilfældet. En anden mulig årsag kunne være, at metallerne i det anaerobe sediment til dels er bundet til letomsætteligt organisk stof, som også er relativt letopløseligt. Ved iltningen nedbrydes denne del af det organiske stof, og metallerne er nu i højere grad bundet til det svært nedbrydelige organiske stof, som også er mindre mobilt.

4.3.2 PAH og TBT

Fordelingen mellem PAH og TBT bundet i sediment og opløst i porevand og eluat samt de resulterende fordelingskoefficienter (K_d -værdier) er angivet for hver havn i Tabel 4.5-4.7.

Det ses igen, at der er stor variation fra havn til havn, og der synes ikke at være en sammenhæng mellem indhold i sedimentet og udvaskeligheden. For PAH kan dette som tidligere nævnt formentlig forklares via PAH-sammensætningen: Større andel af lettere PAH'er som naphthalen vil give større udvaskelighed. For TBT danner der sig ikke nogen entydig sammenhæng.

Tabel 4.5 Sediment- og porevandskoncentrationer af PAH og TBT og afledte K_d -værdier for analyser fra Gilleleje Havn.

Gilleleje	Parameter	PAH	TBT
Anaerob A	Sed (mg/kg)	2	1,2
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	3,1	2,3
	Kd (l/kg)	645	522
Anaerob B	Sed (mg/kg)	13	1,8
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	1,8	1,1
	Kd (l/kg)	7222	1636
Batch	Sed (mg/kg)	7,8	1,1
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	1,8	1,6
	Kd (l/kg)	4333	688
Aerob	Sed (mg/kg)	8,5	1,2
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	53	0,51
	Kd (l/kg)	160	2353

Tabel 4.6 Sediment- og porevandskoncentrationer af PAH og TBT og afledte K_d -værdier for analyser fra Københavns Havn.

København	Parameter	PAH	TBT
Anaerob	Sed (mg/kg)	10,9	0,32
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	1,4	0,18
	Kd (l/kg)	7786	1778
Batch A	Sed (mg/kg)	12	1,5
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	0,09	0,17
	Kd (l/kg)	133333	8824
Batch B	Sed (mg/kg)	13	0,24
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	0,06	0,2
	Kd (l/kg)	216667	1200
Aerob	Sed (mg/kg)	15,5	0,17
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	0,3	0,2
	Kd (l/kg)	51667	850

Tabel 4.7 Sediment- og porevandskoncentrationer af PAH og TBT og afledte K_d -værdier for analyser fra Kalvehave Havn.

Kalvehave	Parameter	PAH	TBT
Anaerob A	Sed (mg/kg)	2,2	0,94
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	0,16	0,084
	Kd (l/kg)	13750	11190
Anaerob B	Sed (mg/kg)	1,9	0,77
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	0,21	0,1
	Kd (l/kg)	9048	7700
Batch	Sed (mg/kg)	3,2	1,6
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	0,36	2
	Kd (l/kg)	8889	800
Aerob	Sed (mg/kg)	1,9	0,92
	Porevand ($\mu\text{g/l}$)	0,06	0,17
	Kd (l/kg)	31667	5412

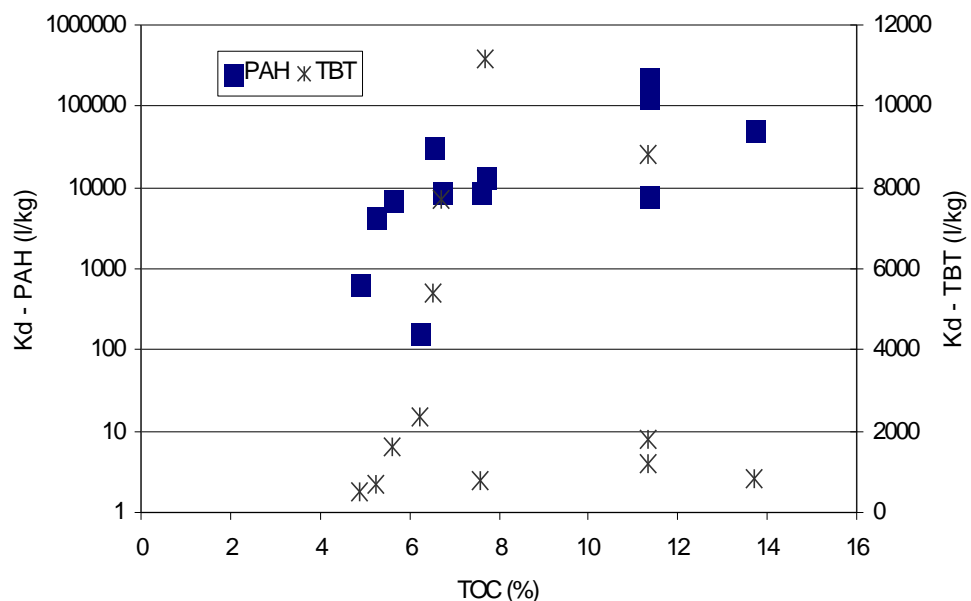
Tabel 4.8 viser (i lighed med Tabel 4.4 for metallerne), hvordan K_d -værdierne for henholdsvis batchtest og aerob test forholder sig til K_d -værdien for de anaerobe tests for PAH og TBT.

Tabel 4.8 De relative K_d -værdier for batch og aerobe tests i forhold til K_d -værdien for den anaerobe test. De relative værdier for hver havn er udregnet i forhold til den gennemsnitlige K_d -værdi for de anaerobe tests for den pågældende havn.

Analyse	Havn	PAH	TBT
Anaerob	Alle	1	1
Batch	Gilleleje	1,10	0,64
	København	22,5	2,82
	Kalvehave	0,78	0,08
Aerob	Gilleleje	0,04	2,18
	København	6,64	0,48
	Kalvehave	2,78	0,57

Det ses, at for PAH og TBT er der ikke nogen sammenhæng mellem redox-tilstand og K_d -værdi, hvilket heller ikke var ventet.

I Figur 4.12 er vist sammenhængen mellem TOC-værdien og K_d -værdien for PAH og TBT for alle prøver. Det ses af figuren, at der for PAH er en tendens til, at højere TOC-værdier giver højere K_d -værdier, mens der for TBT ikke umiddelbart ses en sammenhæng mellem TOC og K_d . Det skal dog bemærkes, at TOC-værdierne for alle prøver er relativt høje.



Figur 4.12 Sammenhæng mellem TOC og K_d -værdi for PAH og TBT for alle sedimentprøver. PAH er afbildet logaritmisk på den primære y-akse og TBT lineært på den sekundære y-akse. Det er antaget, at TOC-værdien for de tre batch-prøver, hvor TOC ikke er målt, er lig med middelværdien af TOC for de anaerobe prøver.

4.4 Sammenligning med målinger fra øvrige havne

For at sammenligne forureningsniveauerne fra de tre undersøgte havne med niveauerne fra øvrige havne er i Bilag F vist indsamlede data fra Ålborg Havn, fra slutdepot for Esbjerg Havn, fra Københavns Havn (Sydhavnen) og fra spulefeltet for Odense Havn. For Odense Havn omfatter tallene alene måledata for TBT og dets nedbrydningsprodukter.

Niveauerne for deponeret sediment fra Esbjerg Havn og Ålborg Havne ligger generelt omkring og lidt under niveauerne fra Kalvehave Havn og væsentligt under niveauerne fra Gilleleje Havn og Frederiksholmsløbet (med ca. en faktor 5-10). Indholdet af TBT i sediment fra disse 2 havne er af samme størrelsesorden som set i denne undersøgelse.

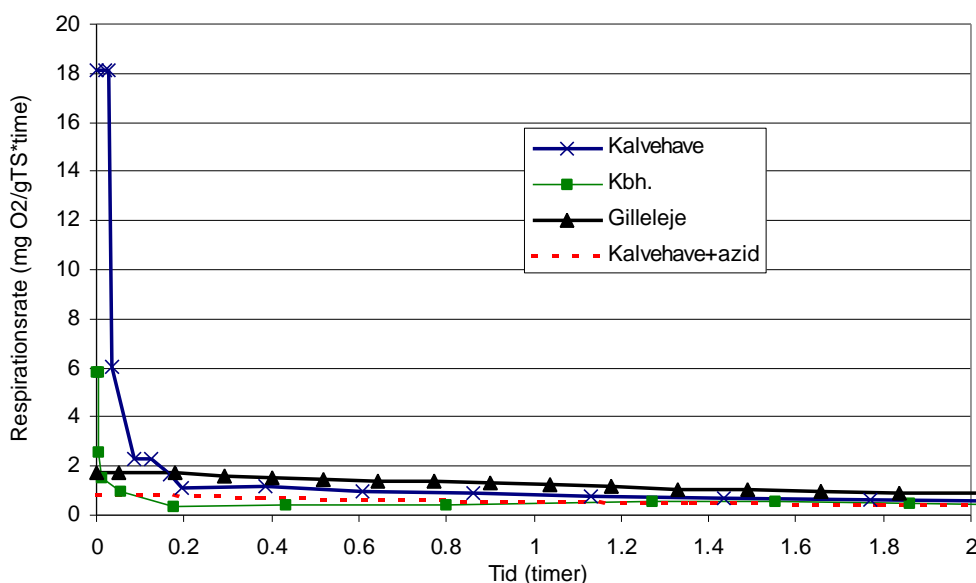
Der er udført batch-tests for sedimentet fra Esbjerg Havns slutdepot efter samme forskrift, som i dette studie (EN 12457-3, del 1), og udvaskeligheden (bedømt som K_d -værdier) ligger generelt inden for samme niveau som fundet i dette studie. TOC-værdien for sedimentet fra Esbjerg Havn ligger omkring 1 %, hvilket er lavere end, hvad der typisk er fundet i denne undersøgelse.

Totalindholdene for sediment fra Københavns Havn (Sydhavnen) ligger på samme niveau eller højere end niveauerne observeret fra Frederiksholmsløbet.

TBT-niveauet i spulefeltet ved Odense Havn udviser stor variation, bl.a. med dybden, men generelt er værdierne lavere end, hvad der er observeret i denne undersøgelse.

4.5 Opgørelse af iltforbrug

Resultaterne af respirationsmålingen er gengivet i tabelform i Bilag D og vist i grafisk form i Figur 4.13 for den første del af testen, der totalt varede i 12 timer. Det ses af figuren, at omsætningen for sedimentet fra Kalvehave Havn og Kø-



Figur 4.13 Resultat af respirationsmåling for sedimenter fra de tre havne plus sediment fra Kalvehave Havn tilsat azid for neutralisering af den biologiske omsætning (repræsenterer det kemiske iltforbrug).

benhavns Havn sker meget hurtigt i begyndelsen af testen, mens kurven for Gilleleje Havn har et mere jævnt forløb.

Sedimenterne fra Kalvehave Havn og Københavns Havn må altså indeholde en stor del meget hurtigt omsætteligt organisk stof, da testen med neutraliseret biologisk omsætning ikke viser den samme hurtige omsætning i begyndelsen af testen. Iltomsætningsraten aftager over varigheden af testen (12 timer) mod et niveau på 0,1-0,2 mg O₂/gTS/time, hvor den kemiske iltomsætning for Kalvehave Havn udgør ca. 50 % af denne omsætning.

Ved at forlænge den svagt aftagende sidste del af kurven for iltforbruget for de tre havne lineært, indtil der opnås en rate lig med nul, kan et tilnærmet udtryk for den totale omsætningskapacitet for sedimenterne opnås. Disse værdier er angivet i nedenstående Tabel 4.9. Denne beregning forudsætter, at der opnås en tilstand, hvor sedimentet ikke længere forbruger ilt, hverken biologisk eller kemisk.

Tabel 4.9 Estimerer på total omsætningskapacitet for ilt for sediment fra de tre havne

Havn	Total omsætningskapacitet (mg O ₂ /g TS)
Gilleleje	7,8
København	5,2
Kalvehave	5,4

De estimerede omsætningskapaciteter for sedimenterne udgør ca. 1 % af den mængde ilt, der blev anvendt ved iltningen af sedimentet forud for den aerobe prøvetagning (500-700 mg O₂/g TS). Den total omsætningskapacitet for sedimentet fra Kalvehave Havn svarer til, at dette sediment udlagt i en tykkelse på 0,5 m forbruger 4 kg O₂ per m² overflade. Dette modsvarer tilførslen af ilt med iltmættet regnvand over en periode på ca. 1.600 år med en nettonedbør på 300 mm/år.

5 Eksponering ved deponering under vandspejlet i et kystnært deponeringsanlæg

Dette scenarie er illustreret som et kystnært deponeringsanlæg, hvor vandstanden i havområdet uden for deponeringsanlægget tilnærmelsesvist er lig vandstanden i deponeringsanlægget. Hensigten her er så vidt muligt at opretholde reducerede forhold i deponeringsanlægget, således at den opløste fraktion af de miljøfremmede stoffer minimeres. Deponeringsanlægget tænkes opfyldt til omkring vandoverfladen og efterfølgende afdækket med jord. Regnvand søges afdrænet i væsentligt omfang, således at der ikke via gennemsivning med regnvand sker en oxidering af sedimentet. En vis oxidering af de øverste lag må dog forventes i praksis.

Figur 5.1 skitserer et eksisterende deponeringsanlæg ved Lynetten, Københavns Havn, som er anlagt efter de skitserede retningslinjer.

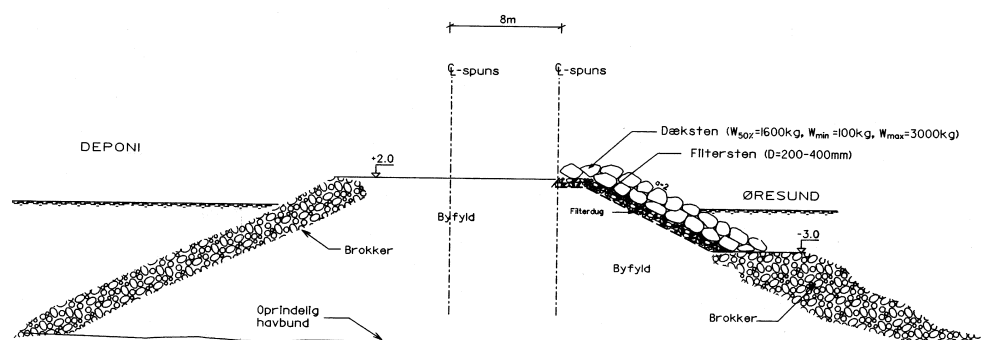


Fig. 5.1. Eksempel på et kystnært deponeringsanlæg, Lynettedepotet ved Københavns Havn. Den hydrauliske ledningsevne gennem dette dige er beregnet til 10^{-6} m/sekund).

5.1 Administrative forudsætninger for denne type deponeringsanlæg

I henhold til Miljøstyrelsens vejledning om overgangsplaner (Miljøstyrelsen, 2002b) vil et sådant deponeringsanlæg kun kunne accepteres, såfremt en konkret miljørisikovurdering kan godtgøre, at deponeringen af sediment under sådanne forhold ikke giver anledning til potentiel fare for den tilgrænsende overfladevandsrecipient. Det vil kræve, at den i vejledningen nævnte ændring af Deponeringsbekendtgørelsen bliver gennemført.

Såfremt der ikke stilles krav om etablering af membran og perkolatopsamling, skal der fastsættes krav om skærpet kontrol med det affald, der modtages til deponering på det pågældende anlæg. Deponeringsbekendtgørelsen indeholder tillige en række bestemmelser vedrørende egenkontrol og afrapportering af driftsforhold samt bestemmelser vedrørende nedlukning og efterkontrol. Der henvises i øvrigt til Miljøstyrelsens brev af 31. maj 2002 til amtsrådene vedrøren-

de overgangsplaner for bestående anlæg til deponering af havnesedimenter (Miljøstyrelsen, 2002a) samt Miljøstyrelsens vejledning om overgangsplaner (Miljøstyrelsen, 2002b).

I sidstnævnte er det bl.a. anført, at for deponeringsanlæg beliggende i umiddelbar nærhed af et vandområde kan kravene til membran- og perkolatopsamlingsssystem reduceres, hvis det kan dokumenteres, at følgende betingelse er opfyldt:

”At der for koncentrationen af forurenende stoffer kan redegøres for, at denne ikke overstiger kvalitetskravet for vandområdet for de enkelte stoffer eller kvalitetskravet for hvert enkelt stof multipliceret med en initial opblandingsfaktor for udsivningsområdet.”

Kravene til membran- og perkolatopsamlingsystem kan yderligere reduceres, eventuelt bortfalde, såfremt det for udsivningen af stoffer også kan dokumenteres: at der ikke vil ske udsivning af miljøfarlige stoffer, som er prioriterede i relation til beskyttelsen af vandmiljøet, og af stoffer på listen over stoffer, som vækker bekymring i relation til beskyttelse af havmiljøet, samt at udsivningen af andre forurenende stoffer fra anlægget sammen med tilførslen af stofferne fra andre kilder ikke giver anledning til en øget forurening i andre vandområder, og at der for de definerede forurenende stoffer kan redegøres for en progressiv reduktion i den samlede udledning over en længere årrække.

I Tabel 5.1 er angivet kravene for udledning til hav ifølge Bekendtgørelse nr. 921 (Miljøministeriet, 1996). I Tabel 5.1 er til sammenligning ligeledes anført de målte porevandskoncentrationer fra denne undersøgelse og fra Miljøstyrelsen (1996b), hvor sedimentkoncentrationerne i tre danske fjorde blev målt, dvs. disse tal skulle repræsentere koncentrationsniveauer for områder, der kun er diffust påvirkede. Det ses af Tabel 5.1, at porevandskoncentrationerne for sedimentet i fjordene generelt overholder kravene til udledningen, mens de målte porevandskoncentrationer fra denne undersøgelse ofte overskrider kravene.

Tabel 5.1. Krav til vand udledt fra deponeringsanlæg til overfladevand (Miljøministeriet, 1996) sammenlignet med målte porevandskoncentrationer fra dette studie og fra undersøgelse af porevandskoncentrationer i fjordsedimenter i Danmark (Miljøstyrelsen, 1996b).

µg/l	Målte porevandskoncentrationer (denne undersøgelse)	Målte porevandskoncentrationer, (Miljøstyrelsen, 1996b)	Krav til udledning, (Miljøministeriet, 1996)
As	8 – 250	i.a.	4
Cd	0,1 – 27	0,01 - 1,1	2,5
Cu	4 – 100	0,3 - 2,6	2,9
Hg	0 - 18	i.a.	0,3
Pb	0,3 – 6,0	0,5 - 1,0	8,3
Ni	8 – 68	0,5 – 26	5,6
Zn	10 – 1000	2 – 45	86
PAH	0,1 – 53	i.a.	0,001
TBT	0,17-2,3	i.a.	0,001

5.2 Metode for beregning af udsivning fra deponeringsanlægget

Der gennemføres en beregning af udsivningen fra et deponeringsanlæg placeret i et inddæmmede havområde, f.eks. som udvidelse af et havneareal. Formålet er at estimere hvor høje koncentrationer, der kan tillades i det deponerede materiale,

såfremt der ikke påregnes udført opsamling af perkolat fra deponeringen. Der er foretaget en række grundlæggende antagelser:

- Deponeringsanlægget anlægges på en i praksis impermeabel bund, dvs. der sker ingen ud- eller indsvivning gennem bunden.
- Transport ud af deponeringsanlægget sker udelukkende gennem dæmninger ud mod havet.
- Dæmningerne er udført af materiale, der opfylder krav til filtrering, således at partikulært materiale ikke kan passere dæmningerne.
- Tidevandssvingninger har ingen indflydelse på udvekslingen mellem deponeringsanlæg og omgivende hav.
- Ved afslutningen af et beregningskridt findes samme trykniveau på begge sider af dæmningen.
- Opfyldning af deponeringsanlægget sker til en kote, der er 1 meter under den initiale vandstand i det inddæmmede areal. Herover opfyldes med ren jord.
- Opfyldningen af deponeringsanlægget sker over en årrække på 10 år. Herefter foretages den endelige opfyldning med ren jord, og der udføres en delvis befæstelse af arealet.

Tabel 5.2. Data for deponeringsanlæg og opfyldning

Parameter	Symbol	Værdi	Enhed
Areal deponeringsanlæg	A_D	125000	m^2
Initiel vanddybde	H_{mi}	6	m
Total påfyldt volumen af sediment	M	625000	m^3
Sedimentvolumen påfyldt pr. år i 10 år	J	62500	$m^3/år$
Porøsitet af sediment	θ	0,35	
Vandmængde påfyldt med sediment pr. år	Q_{sed}	21875	$m^3/år$
Bulk densitet af sediment	ρ_B	1,5	kg/l
Nettonedbør	R_N	300	mm/år

Antagne værdier for deponeringsanlægget og opfyldningen er angivet i tabel 5.2.

Fremgangsmåde ved beregningen:

For perioden år 0-10 efter start:

1. Der indpumpes $J \text{ m}^3/\text{år}$ sediment med koncentration af stoffer, som angivet i tabel 5.3
2. Vandspejlshævningen udregnes som summen af vandspejlshævningen forårsaget af aflejringen af sedimentet, nettonedbøren og porevandet i det indpumpede sediment.
3. Det antages, at porevandet i det aflejlrede sediment står i ligevægt med koncentrationen af stoffer i sedimentet, og at den gennemsnitlige koncentration for vandet i deponeringsanlægget kan beskrives som forholdet mellem det indpumpede sedimentvolumen og det samlede initiale vandvolumen ganget med denne ligevægtskoncentration:

$$C_w^{mid} = \frac{VOL_{sed}}{VOL_{vand}^{ini}} \cdot \frac{C_s}{Kd}$$

hvor C_s er koncentrationen af stoffet i sedimentet

4. For at estimere koncentrationen af det udsivende vand opblandes dette vand med porevandet fra det indpumpede sediment:

$$C_w^{ud} = \frac{W \cdot C_w^{mid} + Q_{sed} \cdot C_w^{sed}}{W + Q_{sed}}$$

hvor W er mængden af vand i deponeringsanlægget (fraset det indpumpe-
de vand)

C_w^{sed} er porevandskoncentrationen i det indpumpede sediment

5. Udsivningen beregnes som trykforskellen mellem deponeringsanlægget og det omgivende hav ganget med overfladearealet af deponeringsanlægget ganget med koncentrationen i det udsivende vand.
6. Den tilbageværende mængde af hver komponent fordeles i sedimentet som en gennemsnitskoncentration.
7. Punkt 1-6 gentages årligt til og med det tiende år.

For år 11 opfyldes resten af deponeringsanlægget med ren jord, og i de efterfølgende år giver kun nettoinfiltrationen grund til udsivning. Det antages, at befæstningsgraden af arealet er 50 %, og dermed at 50 % af nettoinfiltrationen trænger gennem deponeringsanlægget og videre til havet.

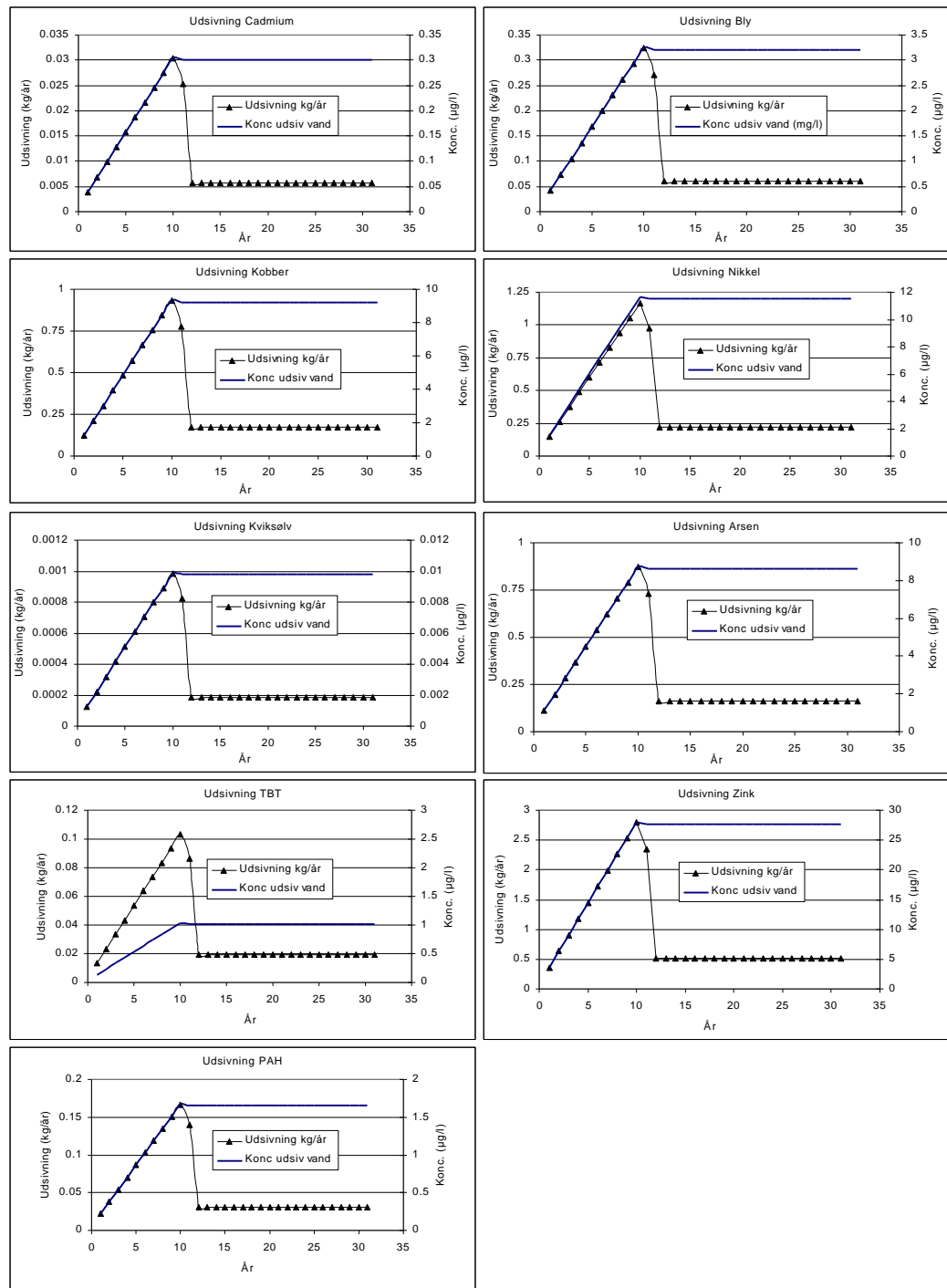
Det opstillede scenarie er idealiseret i forhold til de virkelige forhold omkring et deponeringsanlæg af denne art. Forudsætningen om impermeabel bund vil næppe være opfyldt i praksis; alt efter trykniveauet i det underliggende grundvandsmagasin vil der kunne ske en opadrettet eller nedadrettet transport gennem bunden. Trykniveauet i det underliggende grundvandsmagasin vil formodentlig (i gennemsnit) være højere end trykniveauet i det omkringliggende hav og dermed højere end i deponeringsanlægget, og transporten vil derfor formodentlig være opadrettet og altså føre til større udsivning fra deponeringsanlægget til havet. Deponeringsanlæg vil dog typisk udgraves til lerbund eller andet svært gennemtrængeligt materiale, og vandudvekslingen gennem bunden vil følgelig være beskeden.

Opfyldningstakten for deponeringsanlægget, som anvendes ved beregningseksemplet, kan afvige fra normal praksis ved sådanne opfyldninger. Dette vil ikke være afgørende for de koncentrationer eller mængder, der udvaskes fra deponeringsanlægget; kun for på hvilket tidspunkt i forløbet koncentrationerne opnås. Dette er dog under forudsætning af, at der ikke sker nedbrydning i væsentligt omfang i løbet af den reelle opfyldningsperiode, hvilket kan have betydning for f.eks. TBT-koncentrationerne.

Der er ikke i beregningerne taget hensyn til den vandmængde, som yderligere måtte tilføres sedimentet for at muliggøre indspuling af sedimentet.

I første omgang tages der heller ikke hensyn til tilbageholdelse (ved sorption) i dæmningerne, og der regnes som nævnt ikke med nedbrydning af de organiske komponenter. Denne antagelse gøres for at opnå et konservativt estimat på hvor høje koncentrationer, der vil opnås i udsivningen fra deponeringsanlægget på et tidspunkt i fremtiden. Ved senere at inddrage oplysninger om tilbageholdelsen af stoffer i dæmningerne kan opnås oplysninger om, hvornår disse koncentrationer kan forventes at opstå i det udsivende vand. Ved yderligere at inddrage nedbrydning af de organiske komponenter i beskrivelsen kan opnås estimater på, hvor meget koncentrationerne i udsivningen kan reduceres, hvis forholdene muliggør nedbrydning af komponenterne, og udsivningen foregår over tilstrækkeligt lang tid.

råder (Miljøstyrelsen, 1996). Ud fra forholdet mellem disse værdier og den initiale koncentration af hvert stof i sedimentet er ved lineær ekstrapolation estimeret, hvad den tilladelige koncentration af stofferne i sedimentet vil være for det givne scenarium, hvis der regnes med en fortynding på en faktor 10 ved udsivning til havet. I Tabel 5.4 er tillige angivet den udsivende mængde (kg/år) for hvert stof, i form af henholdsvis den maksimale værdi fundet under etableringsperioden og værdien for udsivningen efter etableringen af anlægget (se også Figur 5.2).



Figur 5.2 Koncentration i det udsivende vand fra deponeringsanlægget og udsivningen i kg/år for de ni stoffer for Gilleleje Havn.

Det ses af Tabel 5.4, at alle metallerne overholder kvalitetskriterierne efter en initialopblanding på en faktor 10, mens indholdet af PAH og TBT overstiger kvalitetskriterierne. Det ses endvidere, at generelt reduceres den udsivende mængde væsentligt, efter opfyldningen er afsluttet. Dette skyldes den store reduktion i udsivende vandmængde.

Tabel 5.4. Estimerede maksimum-koncentrationer i det udsivende vand fortyndet med en faktor 10 og deraf udledte tilfældige maksimum-koncentrationer i det deponerede sediment for overholdelse af kvalitetskravene. Estimerede værdier for maksimal udsivende mængde (under etableringen) og udsivende mængde efter etableringen af anlægget. Baseret på data for Gilleleje Havn i Tabel 5.3.

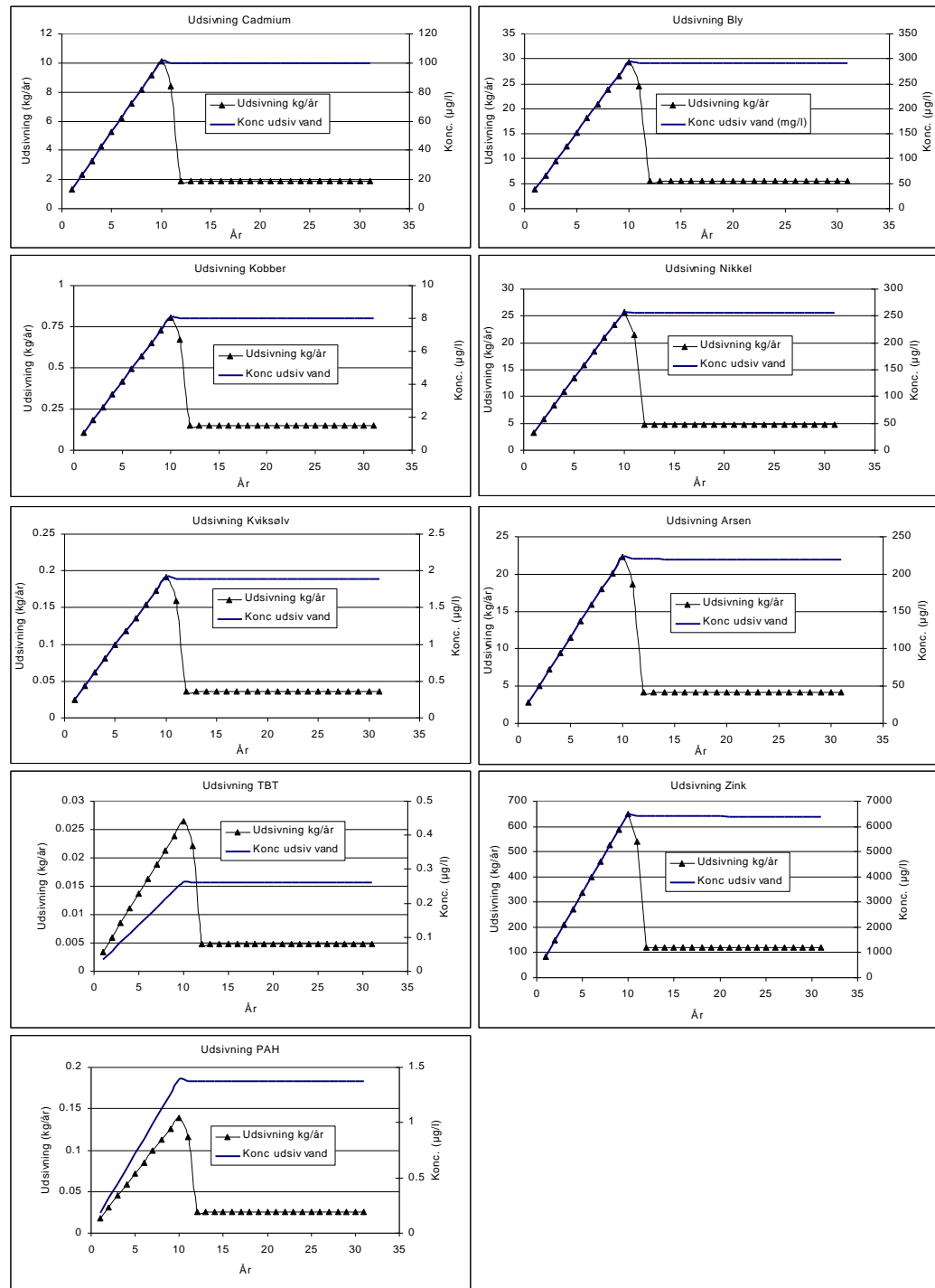
Stof	Maks.-konc. i udsivende vand med faktor 10 fortynding (µg/l)	Kvalitetskrit. for saltvand (µg/l) (Miljøministeriet, 1996)	Max. tilladelig konc. i sediment (mg/kg)	Maks. udsivende mængde under etablering (kg/år)	Udsivende mængde efter etablering (kg/år)
As	0,88	4	48	0,87	0,16
Cd	0,03	2,5	340	0,030	0,0056
Cu	0,92	2,9	674	0,93	0,17
Hg	0,001	0,3	275	0,00098	0,00018
Ni	1,17	8,3	121	1,2	0,22
Pb	0,33	5,6	1258	0,32	0,06
Zn	2,75	86	16770	2,8	0,52
PAH	0,165	0,001	0,047	0,17	0,031
TBT	0,1	0,001	0,013	0,10	0,019

5.5 Resultat af beregning for Københavns Havn

Resultaterne for beregningen af udsivningen fra deponeringsanlægget ved opfyldning med sediment fra Københavns Havn er præsenteret i Figur 5.3 og i Tabel 5.5. Det ses af Tabel 5.5, at PAH og TBT - som for Gilleleje - overskrider kvalitetskriteriet. Kvalitetskriteriet overskrides ligeledes for alle metallerne, bortset fra Cu og Hg.

Tabel 5.5. Estimerede maksimum-koncentrationer i det udsivende vand fortyndet med en faktor 10 og deraf udledte tilfældige maksimum-koncentrationer i det deponerede sediment for overholdelse af kvalitetskravene. Estimerede værdier for maksimal udsivende mængde (under etableringen) og udsivende mængde efter etableringen af anlægget. Baseret på data for Københavns Havn i Tabel 5.3.

Stof	Maks.-konc. i udsivende vand med faktor 10 fortynding (µg/l)	Kvalitetskrit. for saltvand (µg/l) (Miljøministeriet, 1996)	Max. tilladelig konc. i sediment (mg/kg)	Maks. udsivende mængde under etablering (kg/år)	Udsivende mængde efter etablering (kg/år)
As	22,3	4	2,3	22	4,1
Cd	10	2,5	0,14	10	1,9
Cu	0,81	2,9	84,5	0,80	0,15
Hg	0,19	0,3	19,6	0,19	0,035
Ni	25,8	8,3	72	26	4,8
Pb	29,4	5,6	3,9	29	5,5
Zn	648	86	9,5	650	120
PAH	0,139	0,001	0,092	0,14	0,026
TBT	0,026	0,001	0,021	0,026	0,0049



Figur 5.3 Koncentration i det udsivende vand fra deponeringsanlægget og udsivningen i kg/år for de ni stoffer for Københavns Havn.

5.6 Resultat af beregning for Kalvehave Havn

Resultaterne for beregningen af udsivningen fra deponeringsanlægget ved opfyldning med sediment fra Kalvehave Havn er præsenteret i Tabel 5.6 og Figur 5.4.

Som for de to øvrige havne overskrides kvalitetskriteriet for PAH og TBT, dog i mindre grad. For metallerne overholdes kvalitetskriteriet for alle metaller.

Tabel 5.6. Estimerede maksimum-koncentrationer i det udsivende vand fortyndet med en faktor 10 og deraf udledte tilladelige maksimum-koncentrationer i det deponerede sediment for overholdelse af kvalitetskravene. Estimerede værdier for maksimal udsivende mængde (under etableringen) og udsivende mængde efter etableringen af anlægget. Baseret på data for Kalvehave Havn i Tabel 5.3.

Stof	Maks.-konc. i udsivende vand med faktor 10 fortynding (µg/l)	Kvalitetskrit. for saltvand (µg/l) (Miljøministeriet, 1996)	Max. tilladelig konc. i sediment (mg/kg)	Maks. udsivende mængde under etablering (kg/år)	Udsivende mængde efter etablering (kg/år)
As	1,73	4	16	1,7	0,32
Cd	0,021	2,5	390	0,021	0,0039
Cu	0,1	2,9	2440	0,10	0,019
Hg	0,00057	0,3	133	0,00057	0,00011
Ni	1,16	8,3	138	1,2	0,22
Pb	0,242	5,6	934	0,24	0,045
Zn	1,84	86	8900	1,8	0,34
PAH	0,017	0,001	0,14	0,017	0,0032
TBT	0,0094	0,001	0,11	0,0094	0,0018

5.7 Tilbageholdelse i dæmninger

De ovenfor anførte beregninger forudsætter, at der ikke sker tilbageholdelse af de udsivende komponenter i dæmningerne, og viser således, at hvis de omtalte deponeringsanlæg etableres, vil der efter en periode ske en udsivning med den koncentration, der er anført, såfremt der ikke sker nedbrydning/omdannelse af komponenterne.

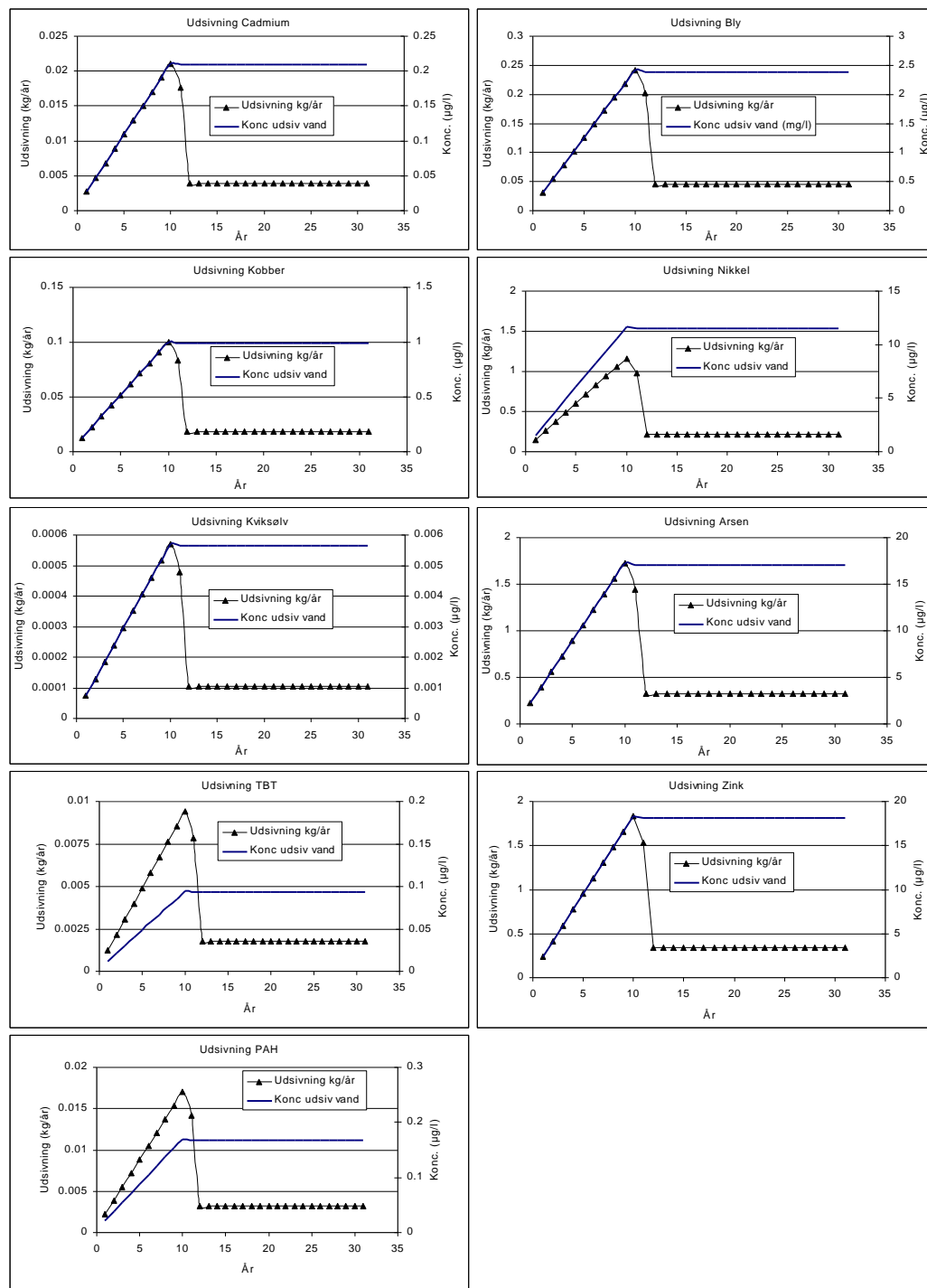
I realiteten vil der ske en vis tilbageholdelse af de opløste stoffer i dæmningerne. Dette vil medføre en forsinkelse af udsivningen af stofferne og i visse tilfælde helt forhindre udsivningen. En total tilbageholdelse af udsivningen kan kun opnås i tilfælde, hvor sorptionskapaciteten af dæmningerne er større end den totale mængde af stoffet i deponeringsanlægget. Dette vil dog næppe kunne opnås i praksis, da det vil kræve, at materialemængden i dæmningerne er betydeligt større end de deponerede sedimentmængder, og at sorptionsevnen (K_d -værdien) af dæmningsmaterialet er den samme eller større end sorptionsevnen i det deponerede sediment.

Ud fra K_d -værdien af materialet i dæmningerne kan estimeres en retardationskoefficient. Denne retardationskoefficient udtrykker, hvor meget transporten af et stof med en given K_d -værdi forsinkes i forhold til transporten af et stof, som ikke sorberes (konservativt stof). Retardationskoefficienten er defineret ved:

$$R = \frac{v_{\text{konservativ}}}{v_{\text{sorberet}}} = 1 + \frac{r_B}{q} \cdot K_d \quad (5.1)$$

hvor R er retardationskoefficienten (-).

v_{kons} er transporthastigheden for et konservativt (ikke sorberende) stof (L/T).
 v_{sorb} er transporthastigheden for stoffet med fordelingskoefficienten K_d (L/T).



Figur 5.4 Koncentration i det udsivende vand fra deponeringsanlægget og udsivningen i kg/år for de ni stoffer for Kalvehave Havn.

ρ_B er bulkdensiteten af matricen, hvorigennem transporten sker (M/L^3).
 ϕ er porøsiteten af matricen, hvorigennem transporten sker (L^3/L^3).

Hvis K_d -værdierne for dæmningsmaterialet antages at være de samme som anvendt ved de ovenstående beregninger, og der anvendes en bulkdensitet på $\rho_B = 1,5 \text{ kg/l}$ og en porøsitet på $\phi = 0,35$, fås retardationskoefficienter i intervallet fra 300 til 300.000 (de enkelte retardationskoefficienter er angivet i Bilag E). Eksempelvis er den gennemsnitlige retardationskoefficient for PAH for de tre havne på 33.000. Man kan dog rimeligvis formode, at dæmningerne omkring et de-

pot vil blive opført af materialer, der har et lavere organisk indhold end sedimenterne og dermed også lavere retardationskoefficienter.

Transporttiden gennem dæmningerne til havet vil afhænge af tykkelsen af dæmningen, den hydrauliske ledningsevne af dæmningsmaterialet og trykgradienten gennem dæmningen. For en hypotetisk dæmning af gennemsnitlig tykkelse (under vandlinien) på 15 m og med en gennemsnitlig hydraulisk ledningsevne på 10^{-4} m/s, hvilket modsvarer værdien for relativt groft sand, kan for perioden efter etableringsfasen udregnes et estimat på transporttiden gennem dæmningen. Efter etableringsfasen regnes der med en nettoinfiltration til deponeringsanlægget på 300 mm/år. Ved en befæstelsesgrad på 50 % og en porøsitet på 0,35 svarer dette til en forøgelse af trykhøjden i deponeringsanlægget på 0,4 m. Hvis der regnes med en gennemsnitlig trykoverhøjde på 0,2 m i deponeringsanlægget (i forhold til havet), estimeres en transporttid gennem dæmningen for et konservativt stof på ca. 1,5 måneder.

K_d -værdien for dæmningen kan for et givent stof estimeres ud fra formlen:

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc}$$

(5.2)

hvor K_{oc} er fordelingskoefficienten mellem vand og organisk kulstof
 f_{oc} er fraktionen af organisk kulstof i materialet

Denne gennemsnitlige K_{oc} -værdi for PAH for de tre havne i det anaerobe tilfælde er ca. 100.000. Hvis det antages, at den hypotetiske dæmning bygges af materiale med et indhold af naturligt organisk kulstof på 0,5 %, fås en estimeret K_d -værdi for dæmningen på 500 og følgelig en retardationskoefficient på 2150. Transporttiden for PAH gennem dæmningen vil således være i størrelsesordenen 260 år. For TBT estimeres ved samme fremgangsmåde en transporttid gennem dæmningen på 140 år.

5.8 Nedbrydning

PAH kan nedbrydes mikrobiologisk - fortrinsvis under aerobe forhold og fortrinsvis i vandfasen (Miljøstyrelsen, 1996a). De lavmolekylære (lette) PAH'er nedbrydes forholdsvis hurtigere (i jord), mens de højmolekylære (tungere) PAH'er har betydeligt længere nedbrydningstider. I feltforsøg er fundet halveringstider for PAH fra 2,1 år for naphthalen, der er en af de lettere og relativt højt opløselige PAH'er, til 16,5 år for coronen (tungt og lavtopløseligt). Anaerobt nedbrydes PAH'er kun meget langsomt, og der er kun bevist nedbrydning af få PAH-komponenter under anaerobe forhold. Der er ikke fundet data for nedbrydeligheden af PAH'er i havnesedimenter.

TBT er en kemisk set meget stabil forbindelse. Der sker derfor kun en meget langsom kemisk nedbrydning af stoffet. TBT kan nedbrydes af lys, men det er en langsom proces, der ikke kan forventes at have den store betydning i sedimenter (Miljøstyrelsen, 1998).

TBT kan nedbrydes mikrobielt igennem en række metabolitter til tin-ionen. Alle nedbrydningsprodukterne (metabolitterne) er mindre toksiske end TBT (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/>). Nedbrydningen bliver langsommere ved lavere temperaturer og ved højere koncentration af TBT. Hæmningen af nedbrydningen ved høje TBT-koncentrationer skyldes sandsynligvis, at visse mikrobielle arter bliver forgiftede og derfor ikke medvirker ved nedbrydningen (Miljøstyrelsen, 1998).

Rapporterede halveringstider for TBT under aerobe forhold i ferskvand er 6 til 25 dage og i havvand 1 til 34 uger (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/>). I marint miljø er fundet halveringstider på 3 til 20 dage under relativt høje temperaturer og op til omkring 60 dage ved 5° C (Stewart & de Mora, 1990). Halveringstider for fuldstændig mineralisering er blevet målt til mellem 50 og 75 dage (Batley, 1996).

Nedbrydning i sediment er betydeligt langsommere end nedbrydning i vand (Miljøstyrelsen, 1998). Der er rapporteret om halveringstider i sediment for TBT i laboratorieforsøg under aerobe forhold på 16-23 uger, mens halveringstiden estimeret ud fra dybdeprofiler i sedimentkerner ligger fra 2 til 15 år. Nedbrydningen er meget langsom ($T_{1/2} > 10$ år) under anaerobe forhold (Batley, 1996, Stewart & de Mora 1990).

Indholdet af nedbrydningsprodukter fra TBT i sedimentprøverne i dette studie viser, at der foregår nedbrydning af TBT under de stærkt reducerede forhold, som findes i sedimenterne. Ved at betragte forholdet mellem de estimerede transporttider for de organiske komponenter og halveringstiderne for de samme komponenter kan en vis omdannelse af komponenterne over en periode svarende til transporttiden gennem dæmningen estimeres.

Ved anvendelse af de estimerede transporttider gennem den hypotetiske dæmning for PAH og TBT og halveringstider på 20 år for hver komponent fås, at PAH vil være reduceret til ca. en faktor 10^{-4} af udgangskoncentrationen, mens TBT vil være reduceret til knap en faktor 10^{-2} af udgangskoncentrationen. Disse tal antyder altså, at nedbrydningen af de organiske komponenter i høj grad vil kunne fjerne faren ved udsivning af disse komponenter, hvis udsivningen sker som beskrevet i eksemplet. Mere præcise estimater af de udsivende koncentrationer fra et deponeringsanlæg som det ovenfor beskrevne kræver dog mere stedspecifikke oplysninger om dæmningsopbygning og nedbrydning af komponenterne.

Det er mundtligt fra Odense Havn og Fyns Amt oplyst, at der ikke er registreret TBT i dæmningerne omkring spulefeltet, hvilket i hvert fald bekræfter, at transporttiden igennem dæmningen er lang.

5.9 Partikulær transport

Specielt for stærkt sorberende komponenter kan binding til små partikler (kolloider), der transporteres med vandet, føre til en betragtelig stigning i massetransporten af disse komponenter, hvis dæmningerne ikke er udformet, så de tilbageholder partikler, eller hvis en del af vandet fra deponeringsanlægget transporteres til havet via overløb.

Som eksempel på potentialet for mobilisering af stærkt sorberende stoffer kan tages data for Hg fra batch-test A fra Københavns Havn (Tabel 4.2), hvor der er målt en total koncentration på 20 mg/kg og en tilhørende porevandskoncentration på 0,04 g/l. En mobilisering af 20 mg/l sedimentpartikler med den samme gennemsnitlige koncentration som hele sedimentet (20 mg/kg) svarer til en koncentration i den vandige fase på 0,4 g/l, hvilket er en faktor 10 højere end den opløste koncentration af Hg.

En partikkelkoncentration på 20 mg/l vil kunne observeres udvasket fra dræned landbrugsjorde. Der foreligger ingen oplysninger om mobiliseringen af kolloidpartikler fra havnesedimenter, men der vil næppe kunne foregå den samme mobilisering af partikler i deponeret sediment, da strømningerne gennem sedimentet må forventes at være mindre end gennem umættet zone på landbrugsjorde.

Såfremt dæmningerne er udført af relativt finkornet materiale uden særlige præferentielle strømningsveje eller med geotekstiler, vil en stor del af de mobiliserede partikler ligeledes blive filtreret fra i dæmningerne. Man bør dog i forbindelse med overløb fra deponeringsanlægget være opmærksom på, at dette bør foregå gennem sedimentationsbassin og evt. gennem et filter.

5.10 Sammenligning af fluxe fra klappning og deponering

For at perspektivere udsivningen fra kystnære deponeringsanlæg sammenlignes eksponeringen fra disse deponeringsanlæg med eksponeringen fra klappet sediment. For deponering af sediment i kystnært deponeringsanlæg omregnes de massetransporter ud af deponeringsanlæggene (angivet i kg/år), der er angivet i figurerne 5.2-5.4, til massefluxe ved at dividere med overfladearealet af deponeringsanlægget. Der anvendes to massetransporter; den maksimale massetransport, som opnås i det sidste år af anlægsfasen (maksimum på kurven for massetransporten), og den asymptotiske massetransport, som opnås efter befæstningen af deponeringsanlægget. Ved at omregne massetransporten til en flux (massetransport per areal) kan opnås en direkte sammenligning med fluxen fra klappet sediment. For det klappede sediment regnes på to tilfælde; et, hvor klappningen er foretaget på en sådan måde, at der ikke sker nogen resuspension af sedimentet, og diffusion således er den eneste masseudvekslingsproces, og et tilfælde, hvor der sker resuspension af sedimentet. Der regnes ikke på masseudvekslingen ved selve klappningsprocessen, som kan være ganske betragtelig.

Til kvantificering af masseudvekslingen ved resuspension vælges det at regne på en resuspension svarende til total resuspension af et 5 centimeter tykt sedimentlag pr. år. Denne størrelse ligger i midten af det interval for resuspension på 1-10 cm/år, som er angivet i (Miljøstyrelsen, 2002). Ved beregningerne anvendes samme sedimentkoncentrationen, som er anvendt ved beregningen af udsivningen fra det kystnære deponeringsanlæg (angivet i Tabel 5.3), og det antages, at det resuspenderede sediment har en koncentration lig med den gennemsnitlige (målte) koncentration i sedimentet. Resultaterne af beregningerne er gengivet i Tabel 5.7-5.9 nedenfor.

Tabel 5.7-5.9. Sammenligning af massefluxen ved deponering i kystnært deponeringsanlæg og klappning af sediment for de tre havne. For deponeringen er estimeret en max-flux ud fra toppunktet af massetransporten (i kg/år) fra Figur 5.2-5.4 og en asymptotisk flux ud fra massetransporten efter befæstning af deponeringsanlægget (tid over 11 år i Figur 5.2-5.4): Begge er divideret med overfladearealet af deponeringsanlægget (125.000 m²) for at opnå en massetransport pr. areal. For klappning er estimeret fluxe med og uden resuspension af sedimentet

Gilleleje	mg/m ² /år	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	PAH	TBT
Deponering	Asymptotisk flux	1,30	0,04	1,36	0,001	1,73	0,48	4,16	0,25	0,15
	Max-flux	6,99	0,24	7,47	0,008	9,31	2,59	22,4	1,34	0,83
Klappning	Fjernelse af 5 cm sediment	797	306	16031	69	1279	5561	40219	587	99,4
	Diffusiv flux	8,18	0,28	8,75	0,009	10,9	3,03	26,2	1,57	0,97

Kbh.	mg/m ² /år	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	PAH	TBT
------	-----------------------	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----

Depo- nering	Asymptotisk flux	32,9	14,9	1,20	0,28	38,3	43,6	958	0,21	0,04
	Max-flux	178	80,9	6,46	1,53	206,52	235	5185	1,11	0,21
Klap- ning	Fjernelse af 5 cm sediment	1770	930	16678	1517	5363	39216	68475	964	42
	Diffusiv flux	209	95,1	7,56	1,79	242	275	6093	1,30	0,25

Kalveh.	mg/m ² /år	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	PAH	TBT
Depo- nering	Asymptotisk flux	2,56	0,03	0,15	0,001	1,73	0,36	2,73	0,03	0,01
	Max-flux	13,80	0,17	0,80	0,005	9,31	1,93	14,7	0,14	0,08
Klap- ning	Fjernelse af 5 cm sediment	503	247	6311	19	1449	3028	14288	173	79
	Diffusiv flux	16,2	0,20	0,94	0,005	10,9	2,26	17,2	0,16	0,09

Det ses af tabellerne 5.7-5.9, at resuspension (fjernelsen af 5 cm sediment) fra klappet sediment giver en langt større eksponering end nogen af de andre mekanismer. Den maksimale flux fra det deponerede sediment (lige efter opfyldning) ses at være i samme størrelsesorden som den diffusive flux fra det klappede sediment, mens den asymptotiske flux, altså efter opfyldningen er tilendebragt (uden indregning af tilbageholdelse og nedbrydning af organiske komponenter), giver den mindste eksponering.

5.11 Beregninger for spulefelt

Til sammenligning med de udførte beregninger for deponering under vandspejl, jf. Lynette-anlægget i Figur 5.1, er der gennemført en beregning for et spulefelt, som før indspulingen af sedimentet antages at være tørt. Spulefeltet antages kvadratisk med et areal på 25 ha og en opfyldningshøjde på 3 m. Ud fra oplysninger omkring opfyldningsraten og forholdene omkring indspuling af sedimentet i spulefelter hørende til Odense Havn antages det, at:

- Der ved indspulingen tilføres vand til sedimentet svarende til det dobbelte volumen af sedimentet
- Halvdelen af det tilførte vand er genbrug fra spulefeltet (dvs. tilføres ikke udefra)
- Dæmningen er udført med anlæg 2:1 ind mod spulefeltet og anlæg 1:1 mod vandet, med en højde på 4 meter og en kronebredde på 3 meter.
- De periodevise tilførsler af sediment til spulefeltet ved oprensninger repræsenteres ved en årlig tilførsel på 75.000 m³ sediment.

Det antages endvidere at:

- Der i form af opslugning i dæmningerne tilbageholdes 1.500 m³ vand i dæmningerne (ændring af den vandfyldte porøsitet på 0,15 i 0,5 meters højde i hele dæmningens længde).
- Bruttonedbøren er 600 mm
- Fordampningen fra den frie vandoverflade er lig med den potentielle fordampning (550 mm). Fra den del af feltet, der er dækket af sediment, er fordampningen 15 % af dette.
- Porevandet i det indspulede sediment antages at have samme koncentration som for de tidligere beregninger, mens det vand, som tilføres ved indspulingen, antages at opnå en koncentration på 15 % af koncentrationen i porevandet (p.g.a. recirkulation).
- Der tages ikke hensyn til til- eller fraførsel af vand gennem bunden af feltet.

- Udstrømningen bestemmes ud fra en vandhøjde, som er gennemsnittet af vandhøjden før og efter fordampning af vandet, og der antages en hydraulisk ledningsevne på 10^{-5} m/s, svarende til fint sand.
- Der regnes ikke med tilbageholdelse (retardation) i dæmningerne eller med nedbrydning af komponenterne

Beregningerne startes med et tomt spulefelt og opfyldningen tilnærmes, således at det indspulede sediment antages at opfylde spulefeltet i tre meters højde fra den ene ende af feltet. Beregningerne gennemføres alene for data fra Københavns Havn (Frederiksholmsløbet) og alene for PAH og TBT. Ved det angivne opfyldningstempo vil spulefeltet være fyldt op i løbet af 10 år.

Efter det tiende år vil dette deponeringsanlæg i princippet være præcis det samme som det ovenfor viste deponeringsanlæg, og der gennemføres derfor kun beregninger for anlægsfasen.

Resultaterne af beregningerne er vist i Tabel 5.10.

Tabel 5.10 Estimerede maksimum-koncentrationer i det udsivende vand fra spulefelt fortyndet med en faktor 10 og deraf udledte tilladelige maksimum-koncentrationer i det indspulede sediment for overholdelse af kvalitetskravene. Baseret på data for Københavns Havn i Tabel 5.3.

Stof	Maks.-konc. i udsivende vand med faktor 10 fortynding ($\mu\text{g/l}$)	Kvalitetskrit. for saltvand ($\mu\text{g/l}$) (Miljøministeriet, 1996)	Max. tilladelig konc. i sediment (mg/kg)	Maks. udsivende mængde under etablering (kg/år)
PAH	0,056	0,001	0,23	0,10
TBT	0,01	0,001	0,056	0,019

Man bemærker ved sammenligning af resultaterne for Københavns Havn i Tabel 5.10 og Tabel 5.5, at maksimumkoncentrationerne under anlægsfasen for spulefeltet er ca. en faktor 2 lavere end for det tidligere beregnede eksempel. Dette skyldes den større fortynding ved indspulingen. De maksimale udsivende mængder er lidt lavere end for den tidligere viste type af deponering.

6 Eksponering ved deponering på en losseplads

Ved deponering over grundvandsspejlet på en losseplads vil der kunne ske en tilførsel af ilt til sedimentet via infiltrerende regnvand og via tilførsel af atmosfærisk ilt gennem poreluften. Som led i dette projekt blev der, som tidligere beskrevet, gennemført tests til bestemmelse af iltomsætningsraten for havnesedimenterne med det formål at kunne beskrive, hvorledes tilførslen af ilt vil påvirke redox-tilstanden af sedimentet.

6.1 Iltprofil i sediment

Ilttilførslen i form af ilt opløst i infiltrerende regnvand vil, som illustreret i Afsnit 4.4, ikke føre til en betydende iltning af sedimentet inden for en overskuelig år-række.

Teoretisk vil diffusionen af ilt fra poreluften til porevandet ikke være begrænsende for iltomsætningen på grund af det store overfladeareal for sedimenterne.

Den begrænsende faktor vil således være transporten af ilt fra atmosfæren til poreluften. Denne transport kan både ske via advektiv transport udløst af trykforandringer i atmosfæren og via diffusion fra atmosfæren til poreluften. I beregningen af iltprofiler medtages kun ilttransporten til poreluften via diffusion.

I forbindelse med forureningssager har DHI fundet indikationer af, at lerede jordtyper kan forhindre indtrængning af ilt over en tidsperiode på mindst 20 år på grund af deres lave gennemtrængelighed. Der er ikke udført analyse af partikelstørrelsesfordelingerne for sedimenterne i dette projekt, men det kunne rent visuelt konstateres, at der var tale om meget fine partikler. Det kunne ligeledes konstateres, at der ved vakuumfiltreringen af sedimentprøverne kun blev opnået et maksimalt tørstofindhold på ca. 50 %. Under den del af sedimentet, der er udsat for betydelig fordampning, må det derfor påregnes, at der er relativt højt vandindhold og et deraf følgende relativt lille indhold af poreluft. Reduktionen i diffusionskoefficienten for diffusion gennem poreluft sammenlignet med diffusion gennem en fri gasfase kan estimeres ved (Miljøstyrelsen, 1996a):

$$D_{pl} = \frac{q_a^{3.33}}{q_T^2} \cdot D_l$$

(6.1)

hvor D_{pl} er diffusionskoefficienten for et stof i fri gasfase (L^2/T)

D_l er diffusionskoefficienten for et stof i poreluft (L^2/T)

q_a er den luftfyldte porøsitet (-)

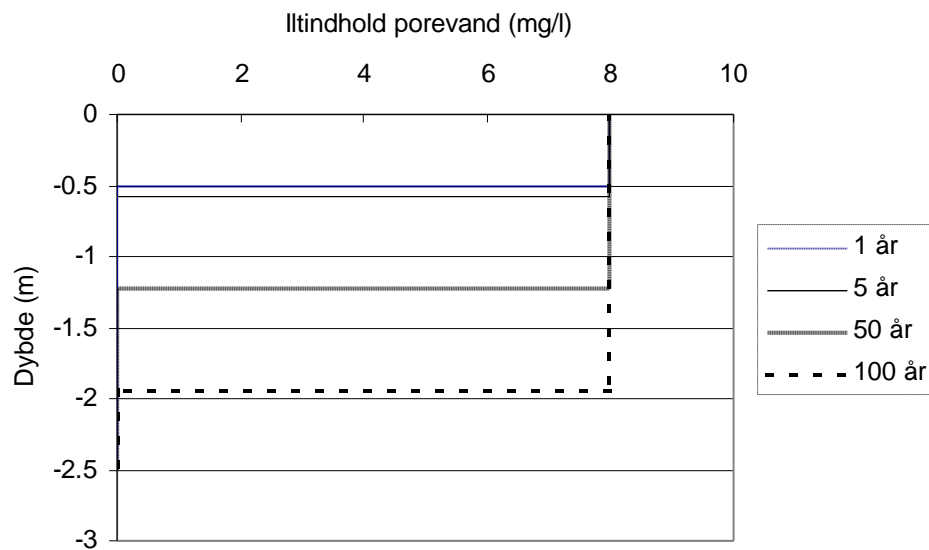
q_T er den totale porøsitet (-)

For et poreluftsindhold på 0,15 og en total porøsitet på 0,4 giver dette en reduktion i den effektive diffusionskoefficient på en faktor 100, mens det for et poreluftsindhold på 0,05 med den samme totalporøsitet giver en reduktion på en faktor 3.400. Ved beregningen af iltprofilet for sedimenterne antages det, at den

øverste halve meter af sedimentet vil være udsat for fordampning, og der regnes derfor med et poreluftindhold på 0,15. For sediment placeret dybere end 0,5 meter regnes med et poreluftindhold på 0,05.

Da de estimerede omsætningskapaciteter for sedimenter er sammenlignelige, regnes der alene på tallene for sedimentet fra Københavns Havn, som har den laveste estimerede omsætningskapacitet (se Tabel 4.9).

Ved beregning af diffusionstransporten fra atmosfæren og ned i sedimentlaget kombineret med omsætningskapaciteten for det anaerobe sediment fra Københavns Havn kan optegnes iltprofiler for sedimentet (se Figur 6.1). Det skal bemærkes, at beregningerne forudsætter, at der er tale om en jævnt fordelt porøsitet, hvilket under behandlingen af sedimentet viste sig næppe at være opfyldt for et sediment med et lavt vandindhold, da sedimentet efter fordampning i høj grad



Figur 6.1 Iltprofil for sediment fra Københavns Havn baseret på den estimerede omsætningskapacitet og diffusionstransport af ilt gennem poreluften.

dannede store aggregater. For sådanne sedimenttyper vil diffusionen yderligere formindskes og være mindre jævnt fordelt.

Som det ses af figur 6.1, sker der under de givne forudsætninger kun meget langsomt en nedtrængning af iltfronten gennem sedimentet. Plottet er stærkt forøget, da profilerne vil være mere glidende i overgangen, men dette er en konsekvens af brugen af den totale omsætningskapacitet som parameter til beskrivelse af iltomsætningsraten. Det skal endvidere bemærkes, at diffusionen af ilt er sat højt, idet den distance, som diffusionen skal foregå over efter det første år, er sat til 0,5 m, hvilket er højt sammenlignet med nedtrængningsdybden efter 100 år på 2 m. Mere præcise beregninger ville kunne opnås ved en numerisk beregning af diffusionstransporten.

6.2 Udvaskning fra sediment deponeret på losseplads

I projektet vedrørende eksponering fra forskellige deponeringsformer for sediment blev det ved hjælp af geokemiske beregninger vist, hvorledes man kunne forvente en kraftig forøgelse i udvaskningen af metaller ved deponering af havne-

sediment under oxiderede forhold sammenlignet med deponering under reducerede forhold (Miljøstyrelsen, 2002).

Dataene indsamlet i dette projekt viser, at udvaskningen ved oxiderede forhold ikke (entydigt) stiger, og at den ydermere for Københavns Havn falder betragteligt for alle metaller, undtagen Cu.

Endvidere var et af formålene med den geokemiske modellering at undersøge, hvorledes udvaskningen varierede med redox-forholdene. Dataene viser, at der for de udvalgte havne ikke entydigt er en betydelig stigning i udvaskningen ved tilnærmelsesvist aerobe forhold. Ydermere viser beregningerne af iltransporten til det deponerede sediment, at der kun vil ske begrænsede ændringer i redox-tilstanden for sediment deponeret over grundvandsspejlet, og at dette vil foregå over lang tid.

Koncentrationen af de betragtede metaller og organiske stoffer i perkolatet fra lossepladsen kan derfor med rimelighed direkte estimeres fra porevandskoncentrationerne fundet ved de anaerobe tests.

7 Referencer

- Batley (1996). The distribution and fate of tributyltin in the marine environment. In: S.J. de Mora (ed.): Tributyltin: case study of an environmental contaminant. Cambridge environmental chemistry series 8. Cambridge University Press.
- Fjordudvalget og I/S Nordjyllandsværket (2001): Data fra Rærup fra "Depoter for havnesediment og flyveaske ved Rærup. Kontrol med depoterne og omgivelserne 1992-2001". Fremsendt til Miljøstyrelsen i brev dateret 10. juli 2002.
- Holm et al. (2001). Holm, P.E., K. Broholm, O. Hjelmar, K.G. Villholt, O.W. Asmussen and P. Kjeldsen (2001) Udvikling af metode til testning af udvaskning af organiske stoffer fra jord og restprodukter. Miljøprojekt nr. 579, Miljøstyrelsen.
- Krüger og Carl Bro (2002): Data fra Københavns Havn fra "Københavns Havn – Forbedring af vandmiljøet, fase 2". Foreløbig rapport, juni 2002.
- Kystdirektoratet (2002): Data fra Esbjerg Havn, analyseresultater indsendt til Miljøstyrelsen i brev af 7. juni 2002.
- Køppen, B. og Hansen, N. (2001): Data fra Odense Havns spulefelt fra "Analyse af organotin i sedimenter". Rapport for Miljøstyrelsen, November 2001.
- Miljøministeriet (1996). Bekendtgørelse om kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer til vandløb, søer eller havet. BEK nr. 921 af 08/10/1996, LBK nr. 753 af 25/08/2001.
- Miljøministeriet (2001): Bekendtgørelse nr. 650 af 29. juni 2001 om deponering.
- Miljøstyrelsen (1996a). Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, nr. 20, 1996.
- Miljøstyrelsen (1996b). Fordelingen af udvalgte metaller i sediment og vand. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, nr. 70, 1996.
- Miljøstyrelsen (1998). Kortlægning og vurdering af antibegroningsmidler til lystbåde i Danmark. Miljøprojekt, nr. 384, 1998.
- Miljøstyrelsen (2001a): Bortskaffelse af havnesediment. Miljøprojekt nr. 663.
- Miljøstyrelsen (2001b): Havnesediments indhold af miljøfremmede organiske forbindelser. Miljøprojekt nr. 627.
- Miljøstyrelsen (2001c): Vurderingsstrategier i forbindelse med håndtering af forurenede sedimenter. Miljøprojekt nr. 631.
- Miljøstyrelsen (2002): Udkast til rapport for Miljøstyrelsen: "Vurdering af eksponeringsrisiko ved forskellige former for klappning/deponering af forurenede sedimenter.
- Stewart & de Mora (1990). Stewart, C. & S.J. de Mora. A Review of the Degradation of Tri(n-butyl)tin in the Marine Environment. Environ. Technol., 11:565-570, 1990.
- Aalborg Havn A/S (2001): Data fra Aalborg Havn fra rapport omkring oprensning 2000-2001. Fremsendt til Miljøstyrelsen i brev dateret 10. juli 2002.

B I L A G A

Beskrivelse af sediment prøver

Prøvetagningspositioner og sedimentbeskrivelse

Havn	Havneart	Prøve- betegnelse	Position N	Position Ø	Vand- dybde	Sediment- dybde (cm)	Sedimentbeskrivelse (tektur, farve, lugt mm.)	Redox (mV)
Gilleleje	Fiskeri	GL	56° 07 327	12° 18 354	2,4	0 – 5	Tyndt og meget løst, sort, mange fine partikler.	-320
						5 – 10	Mere fast, stumper af affald, sort med olie-film og lugt af svovlbrinte	-
						10 – 15	Fast og jævn, sort med olie-film og lugt af svovlbrinte, i nederste over- gang til sand.	-
København	Industri	FK	55° 39 232	12° 33 274	4,0	0 – 5	Løst, mørkebrunt, lavt søgræs enkelte steder og fedtemøg	-394
						5 – 15	Mere fast og jævn, mørkebrun/sort, lugt af svovlbrinte	-
						15 – 25	Fast og jævn, sort, lugt af svovlbrinte, i nederste del overgang til ler og silt.	-
Kalvehave	Lystbåd	KH	54° 59 643	12° 09 968	2,5	0 - 5	Lidt løst, mørkebrun/grønligt skær, spredt søsalat, kanaler.	-290
						5 – 15	Fast og jævn, mere mørkebrun/sort, kun lidt kanaler, lugt af svovlbrinte.	-
						15 – 30	Fast og jævn, sort, ingen kanaler, lugt af svovlbrinte, i nederste del overgang til ler og silt.	-

B I L A G B

Beskrivelse af batch-test for PAH og TBT

Udførelse af batch-test for organiske forbindelser (PAH og TBT)

Der findes ingen standard til undersøgelse af udvaskningen af organiske stoffer fra jord eller affald. I Holm et al. (2001) findes der imidlertid et forslag til en metode til udførelse af udvaskningstests med organiske stoffer på jord forurenet med ikke flygtige organiske stoffer. Den metode er blevet brugt her med nogle ændringer.

Metoden beskrives i det følgende:

Selve forsøget udføres i en glødet 2 l red cap Pyrex glasflaske med Teflon coated septum, hvortil der tilsættes 215 g jord TS og 2150 ml udvaskningsmedie. Dette medfører et L/S på 10 l/kg TS. Holm et al. (2001) anbefaler et LS på 2 l/kg TS, men det høje L/S var nødvendigt, da prøverne havde et betydeligt vandindhold. Som udvaskningsmedium benyttes demineraliseret vand med 0,001 M CaCl₂. Vandet afgasses 24 timer for at fjerne ilten i vandet. Efter at både sediment og vand er tilsat til flasken, tilsættes 200 mg Na₂SO₃/l vand for at holde systemet iltfrit under selve forsøget. Fjernelse af ilten er for at undgå aerob nedbrydning af de organiske stoffer under forsøget. Til sidst påskrues låget. Herefter omrystes flasken manuelt inden den sættes i en end-over-end roterkasse, hvor det kører rundt i 24 timer ved 8-10 rpm. Herefter står flasken roligt i en time for at de tunge partikler kan bundfælde. Derefter overføres eluatet til centrifugebeholdere af metal, som centrifugeres, til der opnås en partikelafskæring på 0,45 µm. Nedenfor er i en tabel angivet de præcise forhold, som testene er udført ved.

Tabel 1. Detaljer om de udførte batch udvaskningsforsøg.

Prøve	Gilleleje	Kbh. A	Kbh. B	Kalvehave
Tørstofindhold (g/kg) ^(a)	402	512	503	279
Anvendt våd prøvemængde (g)	535,2	419,7	428,0	771,1
Tilsat mængde udvaskningsmedie (g)	1830,0	1945,8	1936,72	1595,6
Anvendt prøvemængde (g TS)	215,1	215,0	215,1	215,2
Anvendt udvaskningsmedie (g)	2150,0	2150,5	2149,6	2151,2
Anvendt LS (l/kg TS)	9,99	10,00	9,99	9,99
Kontaktid (timer)	23,8	23,8	23,8	23,8
Centrifugetid (min)	20	20	20	20
Centrifugehastighed (rpm)	2500	2500	2500	2500
Tilsat mængde Na ₂ SO ₃ (mg)	433	439	457	472
pH i eluat (-)	8,11	8,16	8,16	7,85
Ledningsevne i eluat (mS/cm)	4,7	2,7	3,3	5,3
Redox potentiale (mV)	230	250	230	210

^(a) Gennemsnit af 2 analyser

B I L A G C

Analyseresultater for sediment og porevand

Analyse af porevand og eluat						90: Gilleleje							
						91: Kbh.							
						92: Kalvehave							
			anaerob					batch				aerob	
ELEMENT	Enhed	90 (1-9)	90 (10-19)	91 (1-21)	92 (1-9)	92 (10-19)	90	91 (1-9)	91 (10-19)	92	90	91 (1-21)	92
PAH													
*bens(a)antracen	µg/l	0,025	0,018	0,017	<0,010	<0,010	0,14	<0,010	<0,010	<0,03	3,3	0,019	0,038
*bens(a)pyren	µg/l	0,011	<0,010	0,023	<0,010	<0,010	0,057	<0,010	<0,010	<0,03	5,6	0,026	<0,010
*bens(b)fluoranten	µg/l	0,016	0,012	0,027	<0,010	<0,010	0,086	<0,010	<0,010	0,035	6,4	0,023	<0,010
*bens(k)fluoranten	µg/l	<0,010	<0,010	0,014	<0,010	<0,010	0,043	<0,010	<0,010	<0,03	2,8	0,014	<0,010
*dibens(ah)antracen	µg/l	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,03	1,2	<0,010	<0,010
*indeno(123cd)pyren	µg/l	<0,010	<0,010	0,025	<0,010	<0,010	0,023	<0,010	<0,010	0,041	4,9	0,019	<0,010
*krysen	µg/l	0,021	0,02	0,017	<0,010	<0,010	0,15	<0,010	<0,010	<0,03	3,4	0,023	<0,010
*PAH cancerogene	µg/l	0,073	0,05	0,12	<0,035	<0,035	0,5	<0,035	<0,035	0,076	28	0,12	0,038
acenaften	µg/l	0,052	0,05	0,015	<0,010	<0,010	0,17	<0,010	<0,010	<0,03	0,06	<0,010	<0,010
acenaftalen	µg/l	<0,010	<0,010	0,01	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,03	0,45	<0,010	<0,010
antracen	µg/l	0,019	0,015	<0,010	<0,010	<0,010	0,04	<0,010	<0,010	<0,03	0,58	<0,010	<0,010
benso(ghi)perylene	µg/l	<0,010	<0,010	0,025	<0,010	<0,010	0,012	<0,010	<0,010	0,079	10	0,011	<0,010
fenantren	µg/l	0,044	0,031	0,024	0,012	<0,010	0,049	0,013	<0,010	<0,03	0,83	0,018	<0,010
fluoranten	µg/l	0,15	0,12	0,051	0,012	0,012	0,51	0,03	0,022	0,07	4	0,065	<0,010
fluoren	µg/l	0,035	0,03	0,011	<0,010	<0,010	0,055	<0,010	<0,010	<0,03	0,069	0,023	<0,010
naftalen	µg/l	2,6	1,4	1,1	0,14	0,2	0,064	0,018	0,015	<0,03	0,02	<0,010	<0,010
PAH øvrige	µg/l	3	1,7	1,3	0,16	0,21	1,3	0,089	0,059	0,28	25	0,18	0,022
pyren	µg/l	0,12	0,093	0,052	<0,010	<0,010	0,41	0,028	0,022	0,13	9,1	0,064	0,022
sum 16 EPA-PAH	µg/l	3,1	1,8	1,4	0,16	0,21	1,8	0,089	0,059	0,36	53	0,3	0,06
Tin-organisk													
dibutyltin	ng/l	730	250	150	43	36	200	57	80	240	320	160	110
difenyyltin	ng/l	46	21	4,6	<1	4,3	33	3,6	3,6	28	12	4,7	<1
dioktyltilin	ng/l	10	<1	6,1	<1	3,2	4,6	<1,0	<1,0	<20	<1	<1	<1
monobutyltin	ng/l	510	340	140	88	110	27	8,8	11	<20	28	29	38
monofenyyltin	ng/l	78	43	10	5,5	16	51	4,8	5,8	65	20	13	7,3
monooktyltilin	ng/l	36	16	24	9,4	<1	<1,0	1,7	1,3	<20	<1	<1	13
tetrabutyltin	ng/l	13	6	<1	<1	<1	18	3,7	3,9	<20	<1	<1	<1
tributyltin	ng/l	2300	1100	180	84	100	1600	170	200	2000	510	200	170
tricyclohexyltin	ng/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1,0	<1,0	<1,0	<20	<1	<1	<1
trifenyyltin	ng/l	14	8	4,7	<1	<1	23	3,6	4,1	24	<1	<1	<1
Metaller													
As	µg/l	10,4	8,6	250	31,2	11,9	20,2	27,9	25,7	13,2	3,64	22,9	3,64
Cd	µg/l	0,124	0,14	42,8	0,462	0,053	<0,5	<0,6	<0,5	<0,6	1,34	26,9	1,36
Cu	µg/l	8,45	13,2	8,97	3,97	<0,5	62,5	6,41	5,74	11,2	24,5	107	12,1
Hg	µg/l	0,0135	0,0104	1,84	0,0166	<0,002	18	0,0405	0,0311	0,0567	0,0088	0,366	0,0313
Ni	µg/l	14,9	11,5	312	35,1	7,63	16	22,4	29,1	11,7	13,1	68	12,9
Pb	µg/l	3,4	5,4	350	3,58	1,88	2,36	3,27	3,39	1,53	0,289	6,01	0,265
Zn	µg/l	27,5	37,4	7390	33,6	11,7	103	66,1	83,6	30	629	1000	185

B I L A G D

Resultater fra respirationsmåling

Resultater fra respirationsmåling												
Gilleleje			Kbh.			Kalvehave			Kalvehave + azid			
Tid	Respiration	Akk. forbrug	Tid	Respiration	Akk. forbrug	Tid	Respiration	Akk. forbrug	Tid	Respiration	Akk. forbrug	
Timer	mgO2/gTS/h	mgO2/gTS	Timer	mgO2/gTS/h	mgO2/gTS	Timer	mgO2/gTS/h	mgO2/gTS	Timer	mgO2/gTS/h	mgO2/gTS	
0,000	1,753	0,000	0,000	5,829	0,000	0,000	18,103	0,000	0,000	0,855	0,000	
0,053	1,753	0,092	0,004	5,829	0,021	0,021	18,103	0,376	0,131	0,855	0,112	
0,178	1,728	0,310	0,005	2,541	0,026	0,028	18,103	0,501	0,374	0,697	0,300	
0,291	1,582	0,498	0,013	1,527	0,043	0,036	6,007	0,602	0,647	0,621	0,480	
0,402	1,554	0,672	0,056	0,950	0,096	0,088	2,303	0,816	0,968	0,522	0,664	
0,517	1,484	0,846	0,175	0,374	0,175	0,124	2,303	0,901	1,360	0,464	0,857	
0,645	1,390	1,030	0,433	0,406	0,275	0,167	1,670	0,985	1,793	0,386	1,041	
0,773	1,358	1,206	0,799	0,407	0,424	0,196	1,145	1,027	2,295	0,330	1,220	
0,901	1,294	1,376	1,273	0,527	0,645	0,384	1,215	1,248	2,960	0,318	1,436	
1,039	1,218	1,549	1,551	0,549	0,795	0,608	0,972	1,493	3,682	0,224	1,632	
1,177	1,153	1,712	1,862	0,495	0,957	0,860	0,873	1,726	4,536	0,173	1,802	
1,329	1,055	1,880	2,894	0,233	1,333	1,132	0,795	1,952	5,579	0,130	1,960	
1,489	1,012	2,046	3,342	0,356	1,465	1,435	0,704	2,180	7,193	0,098	2,144	
1,657	0,960	2,211	3,864	0,291	1,634	1,769	0,617	2,400	9,891	0,058	2,355	
1,835	0,912	2,378	4,582	0,218	1,816	2,145	0,559	2,621				
2,025	0,869	2,547	5,428	0,187	1,987	2,567	0,496	2,844				
2,228	0,790	2,716	7,147	0,138	2,267	3,038	0,443	3,065				
2,445	0,732	2,881	8,242	0,143	2,420	3,569	0,387	3,285				
2,680	0,666	3,045	9,416	0,148	2,591	4,173	0,349	3,507				
2,933	0,618	3,208	10,426	0,144	2,739	4,848	0,291	3,723				
3,207	0,569	3,370	11,515	0,148	2,898	5,752	0,261	3,973				
3,515	0,518	3,537	12,577	0,176	3,071	6,646	0,232	4,193				
3,849	0,468	3,702				7,652	0,206	4,413				
4,217	0,394	3,861				8,950	0,183	4,666				
4,655	0,357	4,025				10,249	0,162	4,890				
5,136	0,315	4,187				11,676	0,144	5,108				
5,681	0,280	4,349				12,750	0,124	5,252				
6,296	0,252	4,512										
7,063	0,231	4,698										
7,835	0,198	4,863										
8,662	0,189	5,023										
9,548	0,176	5,185										
10,451	0,171	5,342										
11,389	0,169	5,502										
12,324	0,170	5,660										

B I L A G E

Retardationsfaktorer for transport gennem dæmninger

Retardationsfaktorer for transport gennem dæmninger

Forudsætninger:

Bulk densitet: $\rho_b = 1,5 \text{ kg/l}$

Vandfyldt porøsitet: $\theta = 0,35$

$$R = v_{\text{konservativ}}/v_{\text{sorberet}} = 1 + \theta/\rho_b \sum K_d$$

Retardationskoefficienterne (R) er baseret på Kd-værdierne fundet for den anaerobe analyse.

Gill leleje Havn

	Enhed	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	PAH	TBT
Kd	l/kg	1024	11327	19261	78076	1232	19268	16114	3933	1079
R	(v/v _{stof})	4390	48547	82548	334616	5284	82580	69063	16860	4626

Københavns Havn

	Enhed	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	PAH	TBT
Kd	l/kg	88.8	102	23188	8913	232	1497	118	7785	1777
R	(v/v _{stof})	382	442	99380	38200	998	6417	507	33368	7620

Kalvehave Havn

	Enhed	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	PAH	TBT
Kd	l/kg	326	13109	70712	37177	1396	14055	8733	11398	9445
R	(v/v _{stof})	1400	56186	303052	159331	5987	60237	37429	48853	40481

B I L A G F

Data fra øvrige havne

Data fra øvrige havne									
		Esbjerg Havn - slutdepot				Aalborg Havn			
		1	2	3		Totalkonc. i deponeret sediment			
		sed (mg/kg)							
	Cr	27	32	24		Rørup		Vester Hassing	
	Ni	20	24	19		Sed (mg/kg)		Sed (mg/kg)	
	Zn	210	180	200	Zn	50-120		71	
	Cd	0,39	0,36	0,33	Cd	0,25-0,70		0,45	
	Hg	0,23	0,22	0,19	Hg	0-0,1		< 0,1	
	Cu	41	27	30	Cu	10-30		15	
	Pb	34	46	41	Pb	15-30		23	
	TBT (µg/kg)	39	1,9	9,8	Tin	0,3-1,1		0,6	
L/S = 2 - test			Eluat (µg/l)						
	Cr	<0.04	<0.04	<0.04					
	Ni	89	130	73		Udledt overskudsvand - Rørup			
	Zn	61	200	68					
	Cd	0,35	0,7	0,24	Mængde (m ³)	9200	29100	26000	0
	Hg	<0.2	0,7	<0.2	Zn (mg/l)	0,01	0,06	0,04	0,05
	Cu	150	160	130	Cd (µg/l)	0,3	<0.1	3,3	0,7
	Pb	0,33	12	0,13	Hg (µg/l)	<1	<1	<0.1	<1
	TBT (ng/l)	<1	1,25	<1	Cu (mg/l)	0,03	2	24	2
Kd-værdier (l/kg)					Pb (mg/l)	0,05	0,03	<1	<1
	Cr	675000	800000	600000	Tin (µg/l)	<2	<2	<3	9
	Ni	225	185	260					
	Zn	3443	900	2941					
	Cd	1114	514	1375					
	Hg	1150	314	950					
	Cu	273	169	231					
	Pb	103030	3833	315385					
	TBT	39000	1520	9800					

Københavns Havn (Sydhavnen)		Odense Havns spulefelt			
Totalconc. i sediment					
Prøver taget i havn		Prøve	Indhold af organotin-forbindelser (µg organotin kation/kg TS)		
	Sed (mg/kg)		TBT	DBT	MBT
As	2-40	Område 1, 0 - 20 cm	250	44	66
Cd	0,5-13,5	Område 1, 30 - 50 cm	230	45	42
Co	2,5-30	Område 2, 0 - 20 cm	340	60	38
Cr	10-180	Område 2, 30 - 50 cm	250	75	26
Cu	15-500	Område 3, 0 - 20 cm	680	130	59
Hg	0,2-42	Område 3, 30 - 50 cm	340	99	37
Mn	140-400	Område 4, 0 - 10 cm	1100	120	23
Ni	10-125	Område 4, 20 - 30 cm	690	210	32
Pb	15-800	Område 5, 0 - 10 cm	930	110	25
V	10-200	Område 5, 20 - 30 cm	960	110	22
Zn	50-1800	Stver 1, 0 - 40 cm	320	73	52
PAH	3-30	Stver 1, 40 - 120 cm	220	60	21
TBT	0-400	Stver 1, 120 - 180 cm	43	10	< 10
		Stver 1, 180 - 230 cm	39	11	< 10
		Stver 1, 230 - 300 cm	< 5	< 5	< 10
		Stver 2, 0 - 9 cm	1600	190	42
		Stver 2, 9 - 18 cm	1000	140	87
		Stver 2, 18 - 27 cm	390	95	24
		Stver 2, 27 - 36 cm	330	93	24
		Stver 2, 36 - 45 cm	320	86	45

