



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Risikoevaluering af fem miljøfremmede stofgrupper i spildevandsslam udbragt på landbrugsjord

Miljøprojekt nr. 1405 2012

Titel:

Risikoevaluering af fem miljøfremmede stofgrupper i spildevandsslam udbragt på landbrugsjord

Redaktion:

John Jensen
Aarhus Universitet
Institut for Bioscience

Simon Toft Ingvertsen, Jakob Magid
Københavns Universitet
Det Biovidenskabelige Fakultet

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

Foto:**Illustration:****År:**

2012

Kort:**ISBN nr.**

978-87-92779-68-7

Ansvarsfraskrivelse:

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.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	9
1 INDLEDNING	9
1.1 RISIKOEVALUERING	12
2 BROMEREDE FLAMMEHÆMMERE	15
2.1 INDHOLDET AF BROMEREDE FLAMMEHÆMMERE I SPILDEVANDSSLAM	15
2.2 SKÆBNEN AF BROMEREDE FLAMMEHÆMMERE I JORDMILJØET	16
2.3 BIOAKKUMULERING OG ØKOTOKSIKOLOGISKE EFFEKTER AF BROMEREDE FLAMMEHÆMMERE	16
2.4 RISIKOEVALUERING AF BROMEREDE FLAMMEHÆMMERE I DANSK SPILDEVANDSSLAM	17
2.5 KONKLUSIONER	18
3 LÆGEMIDLER	19
3.1 INDHOLDET AF LÆGEMIDLER I SPILDEVANDSSLAM	21
3.2 SKÆBNEN AF LÆGEMIDLER I JORDMILJØET	21
3.3 BIOAKKUMULERING OG ØKOTOKSIKOLOGISKE EFFEKTER AF LÆGEMIDLER	22
3.4 RISIKOEVALUERING AF LÆGEMIDLER I DANSK SPILDEVANDSSLAM	22
3.5 KONKLUSIONER	24
4 MUSK STOFFER	25
4.1 INDHOLDET AF MUSKSTOFFER I SPILDEVANDSSLAM	25
4.2 SKÆBNEN AF MUSKSTOFFER I JORDMILJØET	25
4.3 BIOAKKUMULERING OG ØKOTOKSIKOLOGISKE EFFEKTER AF MUSKSTOFFER	26
4.4 RISIKOEVALUERING AF MUSKSTOFFER I DANSK SPILDEVANDSSLAM	26
4.5 KONKLUSIONER	27
5 POLYKLOREDE BIPHENYLER (PCB)	29
5.1 INDHOLDET AF PCB I SLAM	29
5.2 PCBS SKÆBNE I JORDMILJØET	31
5.3 BIOAKKUMULERING OG ØKOTOKSIKOLOGISKE EFFEKTER AF PCB	32
5.4 RISIKOEVALUERING AF PCB I DANSK SPILDEVANDSSLAM	33
5.5 KONKLUSIONER	33
6 POLYFLUOREREDE STOFFER	35
6.1 INDHOLDET AF PFOS OG PFOA I SPILDEVANDSSLAM	35
6.2 SKÆBNEN AF PFOS/PFOA I JORDMILJØET	35

6.3	BIOAKKUMULERING OG ØKOTOKSIKOLOGISKE EFFEKTER AF PFOS/PFOA	36
6.4	RISIKOEVALUERING AF PFOS/PFOA I DANSK SPILDEVANDSSLAM	36
6.5	KONKLUSIONER	37
7	KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER	39

Forord

Denne rapport er en del af en samlet indsats fra Miljøstyrelsen for at skabe grundlag for en fremtidig overordnet strategi for den miljømæssigt optimale anvendelse af organisk affald, herunder fastsættelse af behandlingskrav for denne fraktion. En gruppe af projekter omkring basistilstanden i dansk landbrugsjord set i relation til anvendelsen af organisk affald er en del af denne strategi, som er tænkt at forløbe fra 2010-2012, og som samlet set har til formål at skabe et solidt vidensgrundlag for det videre strategiudviklende og lovforberedende arbejde.

Landbrugsjord tilføres kemiske stoffer fra en række kilder. Det kan gælde spildevandsslam med indhold af metaller og miljøfremmede organiske stoffer, herunder lægemidler, og stoffer fra kosmetik og plejeprodukter, men også biologisk behandlet organisk dagrenovation, handelsgødning, pesticider og atmosfærisk nedfald fra forskellige kilder. Ligeledes anvendes lægemidler og vækstfremmere (herunder metaller) og desinfektionsmidler i husdyrproduktionen, som kan genfindes i husdyrgødningen.

I henhold til bekendtgørelse nr. 1650 af 23. december 2006 om anvendelse af affald til jordbrugsformål skal affald, der anvendes til jordbrugsformål, overholde krav til maksimalt indhold af tungmetallerne - cadmium, kviksølv, bly, nikkel, chrom, zink og kobber samt de miljøfremmede stoffer, LAS, PAH, NPE og DEHP. Desuden er der i bekendtgørelsen opstillet grænseværdier i jord for de syv nævnte tungmetaller, som forbyder udbringning af affald på jorder, der ikke opfylder disse grænseværdier. De nævnte grænseværdier i slam har, foruden et konkret mål om at udfase eller nedsætte forbruget af de pågældende stoffer, formodentlig haft en mere overordnet virkning, ved at de mest generelt forurenede affaldsprodukter har været forhindret i at blive bragt ud på danske landbrugsjorder. I takt med at den stofspekifikke kildeopsporing og udfasning er blevet bedre, kan det ikke udelukkes, at der i dag bringes affaldsprodukter ud på landbrugsjorder, som indeholder mængder af andre miljøfremmede stoffer, der kan udgøre et problem i forhold til den generelle jordkvalitet. Der eksisterer i dag en del ny national og international viden om, hvilke stofgrupper man kan finde eller forventede at finde i organiske affaldsprodukter, ligesom der i det seneste årti er fremkommet megen ny viden om de økotoxikologiske effekter af disse stoffer. Det har dog hidtil ikke systematisk været forsøgt at sammenholde denne viden i en analyse af, hvilke stoffer eller stofgrupper, der udgør et realistisk og reelt problem for jordmiljøet og derfor med fordel kunne reguleres f.eks. i form af afskæringsværdier og/eller målrettet kildeopsporing, udfasning, erstatning eller anden risikonefsættende aktivitet. Indeværende rapport vil kunne udgøre et væsentligt bidrag til den problematik.

Sammenfatning og konklusioner

Der eksisterer i dag en del ny national og international viden om, hvilke stofgrupper man kan finde eller forvente at finde i organiske affaldsprodukter, ligesom der i det seneste årti er fremkommet megen ny viden om de økotoxikologiske effekter af kendte såvel som nye stoffer. Denne rapport er et forsøg på at sammenholde denne viden i en analyse af, hvilke stoffer eller stofgrupper udgør et realistisk problem for jordmiljøet. Rapporten giver en overordnet kortlægning af den relevante viden for fem stofgrupper: bromerede flammehæmmere, polyklorede biphenyler (PCB), polyflourede stoffer, lægemidler og muskstoffer. Alle fem stofgrupper er fundet i dansk slam, men typisk i koncentrationer, der ligger under de fleste europæiske og amerikanske målinger. Fire af disse: PCB, lægemidler, muskstoffer og bromerede flammehæmmere udgør med stor sandsynlig ikke et miljøproblem for jordbundsorganismer, afgrøder og andre planter i relation til spildevandsslam. Den fundne sikkerhedsmargin for de polyflourede stoffer ligger derimod på grænsen af, hvad EU anbefaler i deres retningslinjer under REACH-programmet.

Det har ikke været muligt i indeværende projekt at belyse den potentielle risiko af andre relevante stofgrupper i spildevandsslam. De mest oplagte kandidater for en yderligere undersøgelse vil være de klorerede parrafiner, parabener samt biociderne triclosan og trichlocarban.

Summary and conclusions

Application of sewage sludge to farmland is favoured internationally as a sustainable management tool of waste from waste water treatment plants, as it contributes positively to the recycling of nutrients, improvement of soil properties and fertility. It is, therefore, the policy in many countries, and e.g. in the European Commission, that sewage sludge should be recycled to farmland to the extent it does not pose a risk to the environment and health. Sewage sludge, however, contains a large cocktail of many substances, making it impossible to assess whether all of them create a risk or not. This report is an attempt to prioritise and select five groups of chemicals commonly found in Danish sludge and to assess the potential risk to soil organisms. The following groups of chemicals have been evaluated: Brominated Flame Retardants, Musk substances, Pharmaceuticals, Polychlorinated Biphenyls and Perfluorinated compounds. Furthermore, a subset of potential candidates has been identified as relevant for future evaluation. These are polychlorinated alkanes and naphthalenes, trichloban, trichlosan and parabens.

In order to evaluate the potential risk of the various chemicals, the distance between the predicted soil concentration and the lowest no observed effect level is defined as the margin of safety. Based on the estimated margin of safety, it has been concluded whether it is likely that the studied contaminants will pose any risk to soil dwelling species, taking into consideration the recommended use of uncertainty factors within the REACH programme in the European Union and described in the Technical Guidance Document for risk assessment of new and existing chemicals.

For the brominated flame retardants, the musk substances, the pharmaceuticals and the polychlorinated biphenyls, it was concluded that it was very unlikely that the levels found in Danish sludge should pose a significant risk to the soil dwelling organisms and the soil quality in general, if the current application guidelines of sewage sludge are followed. For the perfluorinated substances, it could not be excluded that the PFOS levels observed in Danish sludge may pose a long term risk to soil ecosystems. Thus, more information on the fate and effects of PFC is needed. In 2009, PFOS and related derivatives were listed under the Stockholm Convention due to their demonstrated toxicity, bioaccumulation, persistence in the environment and ability to travel long distances from the point of release or application. This has already led to restrictions in the use of PFOS e.g. in Denmark and the EU, which is likely to result in lower environmental load, including the concentration in sewage sludge, in the future.

1 Indledning

I henhold til bekendtgørelse nr. 1650 af 23. december 2006 om anvendelse af affald til jordbrugsformål skal affald, der anvendes til jordbrugsformål, overholde krav til maksimalt indhold af tungmetallerne - cadmium, kviksølv, bly, nikkel, chrom, zink og kobber samt de miljøfremmede stoffer, LAS, PAH, NPE og DEHP. Senest er der i 2010 indført en vejledende grænseværdi for PCB i slam. Desuden er der i bekendtgørelsen opstillet grænseværdier for de syv nævnte tungmetaller, som forbyder udbringning af affald på jorder, der ikke opfylder disse jordkvalitetskriterier.

Disse afskæringsværdier har, foruden et konkret mål om at udfase eller ned-sætte forbruget af de pågældende stoffer, formodentlig haft en mere overordnet virkning, ved at de mest forurenede affaldsprodukter har været forhindret i at blive bragt ud på danske landbrugsjorder. Trods det at den stofspecifikke kildeopsporing og udfasning er blevet bedre, kan det ikke udelukkes, at der i dag bringes affaldsprodukter ud på landbrugsjorder, som indeholder mængder af andre miljøfremmede stoffer, der kan udgøre et problem i forhold til den generelle jordkvalitet. Der eksisterer i dag en del ny national og international viden om, hvilke stofgrupper man kan finde eller forvente at finde i organiske affaldsprodukter, ligesom der i det seneste årti er fremkommet megen ny viden om de økotoxikologiske effekter af kendte såvel som nye stoffer. Det har dog hidtil ikke i dansk regi været forsøgt at sammenholde denne viden i en analyse af, hvilke stoffer eller stofgrupper, som udgør et realistisk problem for jordmiljøet, og derfor formålstjenligt kunne reguleres f.eks. i form af afskæringsværdier og/eller målrettet kildeopsporing, udfasning, substituering eller anden risikonedsettende aktivitet.

Denne rapport er en kort opsummerende udgave af den engelske baggrundsrapport, som er udgivet af Miljøstyrelsen (Jensen m.fl. 2012), og som kortlægger relevant viden for fem stofgrupper, der alle er påvist i dansk og udenlandsk spildevandsslam. Der henvises til denne rapport, hvor der er behov for at kunne identificere specifikke data samt de tilknyttede referencer, da der af hensyn til læsevenligheden er inkluderet et minimum af referencer og tekniske detaljer i denne opsummerende danske rapport.

De undersøgte stoffer inkluderer brommerede flammehæmmere, lægemidler, musk stoffer, polyflourerede stoffer samt PCB. Udvælgelsen af disse blandt en lang række relevante stofgrupper er sket dels med baggrund i større internationale undersøgelser (f.eks. Smith 2009¹, Clark og Smith 2011²) dels ud fra en dansk vinkel baseret på hvilke stoffer, der gennem en akademisk og mediemæssig debat, har været rejst spørgsmålstegn ved.

I de følgende kapitler er den eksisterende viden kort gennemgået med hovedfokus på den information, som har relevans i forhold til at kunne vurdere

¹ Smith, S. R. (2009). "Organic contaminants in sewage sludge (biosolids) and their significance for agricultural recycling." *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 367(1904): 4005-4041.

² Clarke, B. O. and S. R. Smith (2011). "Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids." *Environment International* 37(1): 226-247.

eventuelle risici af de enkelte stoffer for jordbundsmiljøet. Som tidligere skrevet er de enkelte studier nærmere beskrevet i den engelske baggrundsrapport. Fælles for alle stofgrupper har været et forsøg på at skabe et overordnet overblik over de områder, som er listet nedenfor. Det drejer sig om:

- Hvor og til hvad bliver stofferne brugt
- Stoffernes fysiske-kemiske egenskaber
- Stoffernes forekomst i spildevandsslam og slambehandlet landbrugsjord
- Stoffernes skæbne i jordbundsmiljøet med hovedvægt på nedbrydningshastigheder
- Stoffernes akkumulering i afgrøder og jordbundsdyr
- Stoffernes dokumenterede giftvirkning på jordbundsorganismer

Disse informationer har været brugt til at skabe et overblik over de mulige negative konsekvenser af disse stofgrupper i forbindelse med en landbrugsmæssig udnyttelse af spildevandsslam. Hvor muligt er evalueringen forsøgt gjort relevant for danske forhold.

1.1 Risikoevaluering

Ved hjælp af den anbefalede model i REACH under EU's program for risikovurdering af nye og eksisterende industrikemikalier er en forventet og langsigtet koncentration i landbrugsjord beregnet på baggrund af relative worst-case input. I engelske fagtermer kaldes denne beregnede jordkoncentration ofte PEC_{soil} (Predicted Environmental Concentration for the soil). På samme vis kan man ud fra de tilgængelige økotoksikologiske studier fastsætte en jordkoncentration, der vurderes til ikke umiddelbart at være forbundet med effekter på jordbundsdyr og processer. I engelske fagtermer kaldes denne jordkoncentration ofte for NOEC eller NOEL (No Observed Effect Level / Concentration). Forholdet mellem NOEL og PEC_{soil} fortæller noget om den margin af sikkerhed, der er i brugen af spildevandsslam, vurderet enkeltvis for konkrete stofgrupper, f.eks. PCB. På engelsk kaldes dette Margin of Safety (MoS). Da man ikke i laboratorieforsøg kan tage forbehold for alle scenarier, og ikke kan teste giftigheden af alle de mange organismer man finder i en normal landbrugsjord, er det påkrævet, at der er en margin af sikkerhed. Hvis MoS er lille, er der en større og måske uacceptabel risiko for, at uventede og uforudsete effekter på miljøet kan opstå ved brugen af spildevandsslam. Afhængig af datamaterialet anviser risikovurderingsproceduren i REACH en minimum margin mellem PEC og NOEL på 10-1000 for at udelukke en risiko. Hvis datamaterialet er snævert og ufuldstændigt, er usikkerheden større, og derfor påkræves en MoS på minimum 1000, mens MoS for et fuldt datasæt (økotoksikologiske langtidsstudier fra tre trofiske niveauer) nedsættes til 10. Generelt kan det siges, at jo større en sikkerhedsmargin, jo mindre er sandsynligheden for, at en normal landbrugsmæssig anvendelse af spildevandsslam udgør en miljørisiko. Det skal understreges, at dette projekt udelukkende har haft til formål at belyse evt. risici for jordbundsorganismer, og altså derfor ikke forholder sig til, om der skulle foreligge en risiko for grundvandsforurening eller andre sundhedsbaserede risici for befolkningen.

Som supplement til en risikovurdering baseret på data fra laboratorieforsøg kan skæbnen og effekterne af stoffer i spildevandsslam undersøges i feltstudier med jorder, som har fået tilført slam igennem lang tid. Der findes flere kontrollerede forsøg i Europa, herunder i Danmark, beregnet på dette formål. Det vil kunne bidrage til at reducere usikkerhed og dermed den usikkerhed, som er

forbundet med risikovurderingen af spildevandsslam. Disse langtidsstudier fra feltet er dog ikke inddraget i indeværende rapport.

2 Bromerede flammehæmmere

Bromerede flammehæmmere (BF) er kemikalier, der forhindrer brand i f.eks. TV, computere, køkkenmaskiner og lignende. Der findes omkring 40 kommercielt tilgængelige grupper af bromerede flammehæmmere. Mindst 13 af stofgrupperne anvendes i Danmark. De hyppigst anvendte er TBBPA (Tetrabromobisphenol A), HBCD (hexabrom cyklododecan), PBDE (polybromerede diphenylethere) samt PBB (polybromerede biphenyler). Gruppen af PBDE er fysisk-kemisk sammenlignelige med gruppen af polyklorerede biphenyler (PCB). Der findes således 209 kongener med varierende antal af bromatomer.

Stofferne produceres ikke i Danmark, men importeres mest som bestanddele af plastråvarer og laminater til videre produktion i Danmark, samt i færdigvarer.

Indholdet af bromerede flammehæmmere i produkter udgør årligt mellem 300-600 ton på det danske marked. På europæisk plan udgør bromerede flammehæmmere ca. 15 % af markedet for flammehæmmere. I 2004 indførte EU et forbud, som forbyder brugen af penta-BDE og octa-BDE, to af de mest sundhedsskadelige bromerede flammehæmmere.

2.1 Indholdet af bromerede flammehæmmere i spildevandsslam

De fleste undersøgelser af BF i spildevandsslam har fokuseret på gruppen af polybromerede dephenylethere (PBDE) og til en hvis grad Tetrabromobisphenol A (TBBPA). Disse er til gengæld relativt velundersøgte, og der findes en del data fra såvel EU, USA og fjernøsten. Danske undersøgelser er derimod fåtallige. Der blev i 2003 publiceret analyseresultater fra et renseanlæg ved Roskilde³, hvor der samlet set blev målt en samlet koncentration af tolv PBDE på 486 µg/kg tørstof. BDE₂₀₉ udgjorde alene 53 % af det total indhold af PBDE. Denne koncentration svarer meget godt til, hvad der ellers er fundet i Skandinavien og andre Europæiske lande. Århus Amt gennemførte i 2000 en undersøgelse af, hvad der skete med BF i landbrugsjorden efter slamudbringning. I den forbindelse blev koncentrationen af BF i det tilførte slam målt. Her fandt man BF koncentrationer som angivet i tabel 2.1. Desværre er der i dette analysesæt ingen data for BDE₂₀₉, den hyppigst forekomne PBDE, hvorfor de to danske undersøgelser ikke umiddelbart kan sammenlignes.

³ Christensen, J.H., Groth, B., Vorkamp, K. 2003: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Sewage Sludge and Wastewater. Method Development and Validation. National Environmental Research Institute. - NERI Technical Report 481

Tabel 2.1. Gennemsnits- samt minimum-maksimum [] koncentrationen ($\mu\text{g}/\text{kg}$ ts) af fire bromerede flammehæmmere (PBDE) i slam fra to danske renseanlæg. Data fra Århus Amt 2000⁴.

Renseanlæg	BDE ₄₇	BDE ₉₉	BDE ₁₀₀	BDE ₁₅₃
Egå	22,2 [20-27]	28,2 [24,5-35]	5,5 [4,9-6,2]	3,3 [2,0-5,4]
Søholt	29 [27-33]	45,2 [41,6-49]	6,6 [5,7-7,2]	4,4 [2,6-7,6]

Der findes så vidt vides ingen danske målinger af andre typer af BF. En stor svensk undersøgelse af TBBPA i svensk slam fandt en gennemsnitskoncentration på $2 \mu\text{g}/\text{kg}$ vådvægt, mens den højeste koncentration blev målt til $220 \mu\text{g}/\text{kg}$ vådvægt.

2.2 Skæbnen af bromerede flammehæmmere i jordmiljøet

Mange af de bromerede flammehæmmere er på lige linje med f.eks. PCB svært nedbrydelige i miljøet. De stærkt bromerede PBDE, som f.eks. BDE₂₀₉ med 10 bromatomer, har således dokumenterede halveringstider, som langt overstiger 1 år i jord. Der er faktisk flere eksempler på, at der stort set ingen nedbrydning er observeret under forsøgsperioden. TBBPA nedbrydes derimod væsentligt hurtigere i jordmiljøet med halveringstider omkring 100 dage. Som et konservativt skøn i denne rapport formodes et stof som BDE₂₀₉ derfor at have en halveringstid på 10 år.

På grund af den stærke binding til jorden forventes de fleste BF ikke i nævneværdig grad at have potentialet til at sive ned til grundvandet.

Århus Amt gennemførte i 2000 en undersøgelse af, hvad der skete med BF i landbrugsjorden efter slamudbringning⁹. Her var de efter en slamudbringning på $17 \text{ t}/\text{ha}$ i stand til at måle lave koncentrationer af BF i landbrugsjorden. Fem måneder efter en enkelt tilførsel af slam fandt man således en koncentration af BF på $0,063 \mu\text{g}/\text{kg}$ ts.

Vikelsø m.fl. (2002) fandt i en anden dansk undersøgelse en forhøjet koncentration af BF i en landbrugsjord, som i 25 år op gennem 60'erne, 70'erne og 80'erne vides at have fået tilført meget høje mængder spildevandsslam ($17 \text{ t}/\text{ha}/\text{år}$). Den højest målte koncentration af fire PBDE var samlet $31,2 \mu\text{g}/\text{kg}$. I en tilsvarende landbrugsjord, som dog havde fået tilført spildevandsslam i mere normale mængder ($0,7 \text{ t}/\text{ha}/\text{år}$), fandt de langt lavere koncentrationer af PBDE ($0,15 \mu\text{g}/\text{kg}$ ts), hvilket dog stadig var højere end i et nærliggende naturområde ($0,01 \mu\text{g}/\text{kg}$ ts). Internationalt er der eksempler på langt højere koncentrationer, f.eks. op til $1.000 \mu\text{g}/\text{kg}$ ts, i landbrugsjorder, som har modtaget store mængder stærkt forurenede industrislam i en lang årrække.

2.3 Bioakkumulering og økotoxikologiske effekter af bromerede flammehæmmere

Generelt findes der ikke mange publicerede forskningsundersøgelser af de økotoxikologiske effekter af BF. Men som en del af EUs risikovurderingsprogram for nye og eksisterende kemikalier har EU evalueret, summeret og offentliggjort relevant upubliceret data fra industrien på stofferne BDE₂₀₉ og TBBPA. Denne viden er også inddraget i dette afsnit.

⁴ Aarhus Amt 2005. Undersøgelse af slamgødsket markjord. Report from Aarhus Amt. ISBN: 87-7906-349-7.

En undersøgelse med to af de mest almindelige BF, BDE₂₀₉ og TBBPA viste klart, at den sidstnævnte var umiddelbart mest giftig for en række jordbundsorganismer⁵. Således var der ingen effekter at observere for BDE₂₀₉ op til den højeste testkoncentration på 1000 mg/kg. Effekter af TBBPA kunne derimod observeres ned til 10 mg/kg. For TBBPA var regnorme den mest følsomme organisme med en NOEL på 0.29 mg/kg, mens der hverken kunne ses effekter af BDE₂₀₉ op til testkoncentrationer højere end 1000 mg/kg på planter eller regnorme.

Bromerede flammehæmmere kan til en hvis grad ophobes i jordbundsorganismer. Opkoncentreringen ser ud til at være større i regnorme end i afgrøder og andre planter. Således er der i et enkelt studie fundet koncentrationer af BF i regnorme, som var 50 gange højere end i den jord, hvor dyrene var eksponeret. For planter er den målte koncentration generelt målt til at være lavere end den jord, hvori de vokser.

2.4 Risikoevaluering af bromerede flammehæmmere i dansk spildevandsslam

På baggrund af de eksisterende data er det kun forsøgt at foretage en risikoevaluering af de to flammehæmmende stoffer BDE₂₀₉ og TBBPA. Disse er typisk de BF, hvor der foreligger flest analyser fra spildevandsslam samt økotoxikologiske data, som muliggør en sammenligning af forventet eksponering i felten med observerede effektniveauer. I beregningerne er halveringstiden af BDE₂₀₉ konservativt sat til 10 år, mens at den for TBBPA er sat til 110 dage. I det sidste tilfælde forventes der ingen ophobning i jorden over tid. Koncentrationen i slam er som et konservativt estimat baseret på internationale data fastsat til henholdsvis 0,75 og 0,22 mg/kg. Dette er væsentligt over det niveau, som hidtil er rapporteret for dansk slam. Der foreligger dog kun få danske undersøgelser. Med baggrund i disse data er den langsigtede koncentration i jorden efter gentagne slamtilførsler estimeret til at være 0,011 mg/kg for BDE₂₀₉ og 0,001 mg/kg for TBBPA.

Ud fra de tilgængelige økotoxikologiske studier kan der fastsættes en jordkoncentration, der vurderes til ikke umiddelbart at være forbundet med effekter på jordbundsdyr og processer (NOEL - No Observed Effect Level). For stofferne BDE₂₀₉ og TBBPA er NOEL vurderet til at være henholdsvis større end 1000 mg/kg og 0.26 mg/kg.

Forholdet mellem NOEL og PEC_{soil} fortæller noget om den margin af sikkerhed, der er i brugen af spildevandsslam vurderet enkeltvis for konkrete stofgrupper (Margin of Safety - MoS). For bromerede flammehæmmere leder det frem til følgende sikkerhedsmarginer (MoS):

$$\begin{aligned} \text{BDE}_{209} &= >9091 \\ \text{TBBPA} &= 260 \end{aligned}$$

I begge tilfælde er der fundet brugbare økotoxikologiske data for såvel planter, regnorme og mikroorganismer. Ifølge de gængse metoder for risikovurderingen af kemikalier i REACH programmet betyder dette, at der som minimum bør være en sikkerhedsfaktor eller sikkerhedsmargin på 10 mellem den forventede koncentration i jorden efter slamudbringning (PEC) og den laveste

⁵ Sverdrup L. E., Hartnik T. et al. (2006). Toxicity of three halogenated flame retardants to nitrifying bacteria, red clover (*Trifolium pratense*), and a soil invertebrate (*Enchytraeus crypticus*). *Chemosphere* 64(1): 96-103.

testkoncentration, hvor der ingen effekter blev observeret (NOEL), hvilket til fulde er opfyldt for begge stoffer.

2.5 Konklusioner

Bromerede flammehæmmere er i forhold til mange andre nyere miljøfremmede stoffer relativt godt undersøgt, idet der findes en del analysedata fra spildevandsslam fra en lang række lande i Skandinavien, EU, Nordamerika og Østen. I Danmark findes der dog ikke mange undersøgelser.

En række af de bromerede flammehæmmere, f.eks. det meget anvendte stof BDE₂₀₉ med 10 bromatomer, er svært nedbrydelige i jordmiljøet, hvorfor de har potentialet til at ophobes i jorden ved gentagne slamudbringninger. Eksperimentelle data tyder dog ikke på en stærk opkoncentrering i jordbundsdyr og i endnu mindre grad i planter. Enkelte undersøgelser har dog påvist en svag opkoncentrering i terrestriske fødekæder. Dog slet ikke i det niveau som kendes fra marine fødekæder.

En sammenligning mellem den forventede koncentration i landbrugsjorden efter normal slamudbringning og den jordkoncentration, der vurderes til ikke umiddelbart at være forbundet med effekter på jordbundsdyr og processer, viser, at der for de to bedst og hyppigt forekommende stoffer BDE₂₀₉ og TBBPA er en tilstrækkelig sikkerhedsmargin til, at man med stor sandsynlighed kan udelukke, at stofferne udgør en uacceptabel risikofaktor for jordbundsorganismer. Der er derfor ingen indikationer på at indholdet af bromerede flammehæmmere i dansk spildevandsslam udgør et miljøproblem selv på langt sigt.

3 Lægemedler

Gruppen af lægemidler er yderst divergeret og dækker foruden en række sygdomstyper også flere forskellige aktive stoffer indenfor hver sygdomskategori.

Lægemedler består af et eller flere lægemiddelstoffer, der også kaldes virksomme stoffer. I 2008 var der på det danske marked 1.129 forskellige lægemiddelstoffer. Det er en stigning på 5 procent i perioden fra 2004 til 2008. I samme periode er antallet af lægemiddelproduktnavne steget fra 2.250 til 2.543, en stigning på 13 procent⁵.

De mest solgte lægemidler i 2005 er listet i tabel 3.1. Her ses, at de tre suverænt mest solgte aktive stoffer alle er smertestillende midler, som kan købes i håndkøb, dvs. acetylsalicylsyre, paracetamol og ibuprofen. Det hyppigst udleverede lægemiddel fra apotekerne er det kolesterolsænkende præparat simvastatin. I 2009 udleverede apotekerne 6,7 procent flere dagsdoser i forhold til 2008, som igen lå langt højere end tidligere år. Således var omtrent 442.000 mennesker i 2008 i behandling med simvastatin, mens der i 2002 var cirka 71.000⁶ mennesker i behandling. Dette er ikke et enestående eksempel, idet salget af lægemidler samlet set har været jævnt stigende i Danmark. Således blev der f.eks. samlet set brugt omkring to procent mere medicin målt i definerede døgndoser i 2009 end i 2008⁵.

Udskillelsen af indtaget lægemiddel afhænger af stoffets egenskaber samt af individuelle forhold som f.eks. nedbrydnings- og udskilleskinetikken hos den enkelte patient. For nogle lægemidler, f.eks. acetylsalicylsyre, ibuprofen og paracetamol sker der en kraftig nedbrydning i kroppen, hvorfor kun en mindre del udskilles som moderstoffet, mens andre som f.eks. ciprofloxacin og tetracycliner primært udskilles som moderstof. Efter udskillelsen vil stofferne i renseanlægget kunne nedbrydes eller forlade anlægget via slam og/eller spildevand alt afhængigt af stoffernes fysisk-kemiske egenskaber. Lipofile stoffer vil således oftere kunne findes i slammet end vandopløselige stoffer.

⁶ Lægemedler i Danmark 2010. Apotekerforeningen.

Tabel 3.1. Det totale forbrug af de meste solgte lægemidler i hele Danmark i 2005, samt opdelt på primærsektoren og på hospitaler omregnet til kg lægemiddelstof fra daglige doser ved hjælp af WHO's omregningsfaktor. Data fra Pedersen m.fl. 2007⁷.

Aktiv stof	Lægemiddelforbrug (kg)		
	Total	Primær Sektor	Hospitaler
Acetylsalicylsyre	366.186	362.316	3.870
Paracetamol	339.870	329.148	10.722
Ibuprofen	46.844	45.738	1.108
Metformin	31.018	30.812	206
Phenoxymethylpenicillin	21.600	20.754	846
Etodolac	13.067	12.971	96
Cimetidin	5.177	5.168	9
Metoprolol	5.021	4.965	57
Valproinsyre	4.662	4.479	183
Tramadol	4.460	4.313	147
Gabapentin	4.273	4.099	175
Furosemid	4.050	3.890	160
Oxcarbamazepin	3.552	3.484	69
Dipyridamol	3.293	3.223	70
Allopurinol	2.571	2.476	95
Amoxicillin	2.496	2.372	124
Simvastatin	2.145	2.122	23
Verapamil	2.080	2.053	26
Erythromycin	1.819	1.782	37
Naproxen	1.666	1.599	68
Losartan	1.469	1.461	10
Ranitidin	1.453	1.447	6
Theofyllin	1.446	1.426	19
Irbesartan	1.372	1.366	6
Lamotrigin	1.368	1.338	30
Diclofenac	1.357	1.297	65
Kodein	1.306	1.256	50
Venlafaxin	1.264	1.233	31
Carbamazepin	1.193	1.171	22
Diltiazem	1.146	1.135	12
Enalapril	1.090	1.080	10
Disulfiram	1.011	899	112
Atenolol	936	932	4
Citalopram	916	899	17
Noretisterone	37	37	0
Østradiol	31	31	0
Østriol	7	7	0
Etinyløstradiol	0,041	0,041	0,000

⁷ Pedersen B. M., Nielsen U., Halling-Sørensen B. 2007. Begrænsning af humane lægemiddelrester og antibiotikaresistens i spildevand med fokus på reduktion ved kilden. Miljøprojekt Nr. 1189. Miljøstyrelsen.

Det er umuligt, at belyse den potentielle miljörisiko af størstedelen af de mange lægemidler på markedet. I denne rapport er der fokuseret på de lægemidler, som opfylder en eller flere af følgende kriterier: 1) der er dokumenteret høje koncentrationer af stoffet i spildevandsslam; 2) der forefindes information om stoffets giftighed overfor jordbundsorganismer og planter; 3) stoffet kan forventes at forblive i jordmiljøet efter udbringning af spildevandsslam, idet det vides at have en lang nedbrydningstid og/eller en stærk binding til jord og organisk materiale.

3.1 Indholdet af lægemidler i spildevandsslam

Der findes ikke nogen større dansk undersøgelse af forekomsten af lægemidler i spildevandsslam. Indenfor NOVANA overvågningsprogrammet blev der dog i 2007 foretaget en screeningsundersøgelse af lægemidler i slam fra danske rensesanlæg⁸. I screeningsundersøgelsen indgik op til 30 lægemidler til human og veterinær anvendelse. Lægemidlerne var udvalgt blandt de mest almindeligt anvendte lægemidler. I spildevandsslam blev påvist otte ud af i alt 25 lægemiddelstoffer. Den målte minimum og maksimum koncentration er angivet som µg/kg tørstof efter hvert aktivstof i parentes. Stofferne sulfamethizol (31-110), furosemid (32-180) og cimetidin (110-1.200) blev således fundet i alle ti slamprøver taget fra otte rensesanlæg. Erythromycin (15-69), salicylsyre (59-2.800) og amlodipin (43-310) blev påvist i henholdsvis seks, syv og otte af de ti slamprøver, mens at paracetamol (690-2000) og trimethoprim (11-76) blev påvist i henholdsvis to og tre slamprøver ud af de ti.

Som en opfølgning på NOVANAs screeningsundersøgelse blev et endnu mindre antal slamprøver analyseret for deres indhold af udvalgte lægemidler før og efter en kompostering på 12 måneder. Den målte minimum og maksimum koncentration i de tre slamprøver (angivet som µg/kg tørstof) var som følger: Tetracyclin (362-547), doxycyclin (<63), oxycyclin (<57), chlortetracyclin (<58), ibuprofen (5,8-13), naproxen (3,9-6,6), ketoprofen (<2-5,9) og diclofenac (7,1-14). I øvrigt viste komposteringsforsøget, at stofferne blev kraftigt reduceret efter tolv måneders kompostering. Således forsvandt 34,5 % af ibuprofen, 52,4 % af diclofenac og 86 % af tetracyclin ved kompostering.

Internationalt set er der publiceret en stor mængde undersøgelser om indholdet af lægemidler i spildevandsslam. Indholdet varierer meget fra region til region og fra rensesanlæg til rensesanlæg. Følgende lægemidler er dog alle fundet i koncentrationer over 1.000 µg/kg: cimetidin, ciprofloxacin, diphenhydramin, doxycyclin, fluoxetin, ibuprofen, minocyclin, ofloxacin, paracetamol, roxithromycin, salicylsyre og tetracyclin.

3.2 Skæbnen af lægemidler i jordmiljøet

Visse lægemidler, f.eks. antibiotika som fluorquinoloner og tetracycliner og psykofarmaka som fluoxetine og citalopram, bindes meget kraftigt til jorden. Nedbrydningstiden for lægemidler i jordmiljøet er stærkt varieret og strækker sig fra timer til måneder. Der foreligger dog ingen data, som entydigt viser, at stofferne har så lange nedbrydningstider, at det kan forventes, at der ved næste års slamudbringning vil være markante rester tilbage af lægemidler fra sidste års slamtilførsel. En større ophobning af lægemidler i jordmiljøet som følge af normal slamudbringning er derfor ikke særlig sandsynlig. Der har dog i nationale og internationale undersøgelser været påvist lave koncentra-

⁸ Mogensen m.fl. 2008. Lægemidler og triclosan i punktkilder og vandmiljøet. NOVANA-Screeningsundersøgelse af det akvatiske miljø. Faglig rapport fra DMU nr. 638.

tioner, dvs. under 1 mg/kg, af f.eks. carbamazepine, fluoxine samt diverse antibiotika i markjorder efter slamtilførsler.

3.3 Bioakkumulering og økotoxikologiske effekter af lægemidler

Sammenholdt med det store antal lægemidler i handlen findes ikke et overvældende antal publicerede undersøgelser, som omhandler de økotoxikologiske effekter af lægemidler eller deres potentiale for at bioakkumulere i de terrestriske fødekæder. En håndfuld studier har alle vist effekter af antibiotika på mikroorganismer og/eller de jordbundsprocesser, de udfører. Dette er ikke overraskende, idet antibiotika er designet til at skade bakterier. Omvendt har studier klart vist, at antibiotika ingen markante effekter har på jordbundsdyr og planter ved realistiske eksponeringskoncentrationer. Foruden antibiotika har effekterne af enkelte andre lægemidler været undersøgt. Mens ibuprofen, propranolol og fluoxetin stort set ingen effekter har på jordbundsdyr selv ved meget høje eksponeringskoncentrationer, så er giftigheden af carbamazepin og dichlofenac større, idet nul-effekt niveauerne ligger på omtrent 12,5 og 65,7 mg/kg⁹. Carbamazepin og ibuprofen havde desuden ingen effekter på væksten af planter.

En række studier, primært med antibiotika, har alle vist, at lægemidler ikke har et stort potentiale for at bioakkumulere i planter, og at koncentrationen i planten typisk vil være langt under koncentration i den jord, den vokser i.

3.4 Risikoevaluering af lægemidler i dansk spildevandsslam

I risikoevalueringen af lægemidler er der taget udgangspunkt i de stoffer, hvor der både findes data for indholdet i spildevandsslam og deres økotoxikologiske effekt på jordbundsdyr og planter. Der er ikke for nogen af de undersøgte lægemidler indikationer for at de skulle være svært nedbrydelige med halveringstider, som er længere end 12 måneder. Den forventede og beregnede koncentration i jorden efter slamudbringning er derfor baseret på en enkelt udbringning og nedpløjning af slam. De benyttede slamkoncentrationer og den beregnede jordkoncentration (PEC – Predicted Environmental Concentration) er listet i Tabel 3.2.

⁹ John Jensen, personlig kommunikation idet data endnu ikke er publiceret

Tabel 3.2. Fundne (internationale) maksimumværdier for lægemidler i spildevandsslam samt den heraf afledet beregnet koncentration i landbrugsjorden efter en normal slamtilførsel i Danmark.

Lægemiddel	Slamkoncentration (mg/kg)	PECmg/kg
Carbamazepine	6	0,005
Dichlofenac	0,087	0,00008
Fluoxetine	3,1	0,003
Ibuprofen	5,1	0,005
Oxytetracycline	0,11	0,0001
Propranolol	0,025	0,00002
Sulfamethoxazole	0,068	0,00006
Sulfapyridine	0,028	0,00003
Trimethoprim	0,076	0,00007

Ud fra de tilgængelige økotoxikologiske studier kan der fastsættes en jordkoncentration, der vurderes til ikke umiddelbart at være forbundet med effekter på jordbundsdyr og processer (NOEL -No Observed Effect Level). Forholdet mellem NOEL og PEC_{soil} fortæller noget om den margin af sikkerhed, der er i brugen af spildevandsslam vurderet enkeltvis for konkrete stofgrupper (Margin of Safety - MoS). NOEL og MoS værdierne for de stoffer, hvor der er fundet brugbare data om indholdet i spildevandsslam, er gengivet i Tabel 3.3.

Tabel 3.3. Fundne NOEL værdier for lægemidler samt den beregnede sikkerhedsmargin (MoS) i forhold til en normal slamtilførsel i Danmark.

Lægemiddel	NOEL (mg/kg)	MoS (NOEL:PEC)
Carbamazepine	12,5	2.500
Dichlofenac	65,7	821.250
Fluoxetine	>200	>67.000
Ibuprofen	169	33.800
Oxytetracycline	0,81	8.100
Propranolol	832	>1.000.000
Sulfamethoxazole	1,0	16.667
Sulfapyridine	0,05	1.667
Trimethoprim	1,0	14.286

Afhængig af datamaterialet anviser risikovurderingsproceduren i REACH en minimum margin mellem PEC og NOEL på 10-1000 for at udelukke en risiko. Da datamaterialet for de fleste lægemidler er snævert og ufuldstændigt, kan der oftest påkræves en sikkerhedsmargin på op til 1000. Som det fremgår af tabel 5.2 er den beregnede sikkerhedsmargin i alle tilfælde større end 1.000.

3.5 Konklusioner

I et udviklet land som Danmark er lægemiddelforbruget stort og generelt stigende. Der anvendes således i dag mere end 1000 forskellige aktive stoffer på det danske marked for lægemidler. Der er kun analyseret for indholdet af en brøkdel af disse i dansk slam. Internationalt kan der findes data for en lidt større andel af disse. På samme vis er kun et fåtal af disse lægemidler undersøgt for deres potentielle effekter på jordbundsdyr og planter. Lidt flere er testet på vandlevende organismer.

En sammenligning mellem den forventede koncentration i landbrugsjorden efter normal slamudbringning og den jordkoncentration, der vurderes til ikke umiddelbart at være forbundet med effekter på jordbundsdyr og processer, viser, at der for alle de stoffer, hvor der er fundet data, er en tilstrækkelig sikkerhedsmargin til, at man med stor sandsynlig kan udelukke, at lægemiddelsestofferne udgør en uacceptabel langsigtet risikofaktor for jordbundsorganismer. Der er derfor ingen indikationer på, at indholdet af lægemidler i dansk spildevandsslam udgør et miljøproblem selv på langt sigt.

4 Musk stoffer

Syntetiske muskforbindelser er duftstoffer, der har en bred global anvendelse, bl.a. i vaske- og rengøringsmidler, blødgøringsmidler til tekstiler, luftfriskere, shampoo, parfumer og andre kosmetiske produkter samt i cigaretter. De to vigtigste grupper er nitromusk og polycykliske muskstoffer. Hvor produktion og anvendelse af den første gruppe er faldende, stiger produktionen af polycykliske muskstoffer. Til den sidste gruppe hører de to stoffer, som hyppigst er fundet i miljøet, AHTN¹⁰ og HHCB¹¹. Stofferne er også kendt som galaxolide og tonalide og udgør tilsammen 95 % af markedet af polycykliske muskstoffer. Begge stoffer har en relativ høj binding til organisk materiale, idet deres såkaldte log K_{ow} værdi ligger mellem 5.7 og 5.9. Stofferne vil af samme årsag have stor affinitet til slampartiklerne i renseanlæggene, hvorfor niveauet i spildevandsslam kan være relativt højt.

4.1 Indholdet af muskstoffer i spildevandsslam

Et nordisk screeningsprojekt af syntetiske muskstoffer fra 2002 viste, at de gennemsnitlige koncentrationer af AHTN og HHCB i spildevandsslam fra fem danske renseanlæg var henholdsvis 2,16 (1,13-3,61) og 16,06 (11,4-26,5) mg/kg med yderpunkterne angivet i parentes (Mogensen m.fl. 2004¹²). Som en del af et screeningsprogram for potentielle nye stoffer til NOVANAs punktkildeprogram blev der også analyseret for muskstoffer (Bossi m.fl. 2009¹³). På to af renseanlæggene var der problemer med analyserne, mens der på de tre resterende blev fundet koncentrationer af AHTN mellem 0,11 og 5,7 mg/kg. HHCB niveauet var derimod kun over detektionsgrænsen på et af renseanlæggene, hvor der blev fundet en koncentration på 1,2 mg/kg. I et større svensk monitoringsprogram (SWECO 2008¹⁴) blev der i 2007 fundet muskstoffer i et niveau som de danske. Koncentrationerne af AHTN og HHCB i slam fra 14 renseanlæg lå således mellem henholdsvis 0,88-2,6 og 1,43-29,4 mg/kg. Generelt ligger disse fund på niveau med rapporteringer fra andre Europæiske lande, hvorimod der er rapporteret langt højere koncentrationer i f.eks. spildevandsslam fra USA.

4.2 Skæbnen af muskstoffer i jordmiljøet

En række af muskstoffene er fundet at være endog meget langsomt nedbrydelige i jordbundsmiljøet. Dette skyldes deres høje affinitet overfor organisk materiale, hvilket nedsætter deres tilgængelighed for mikroorganismer. En række undersøgelser peger således på, at halveringstiderne af HHCB og især AHTN i slambehandlet jord kan variere fra et par måneder til mere end ét år,

¹⁰ (7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene)

¹¹ (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta- g-2-benzopyran)

¹² Mogensen BB, Pritzl G, Rastogi S, Glesne O, Hedlund B, Hirvi JP, Lundgren A, Sigurdson A. 2004. Musk compounds in the Nordic environment. TEMA Nord report no. 503, 69pp, Nordisk Ministerråd..

¹³ Bossi R, Mogensen BB, Johansen E. 2009. Muskstoffer I punktkilder og I det akvatiske miljø. Novana screeningsundersøgelse. Arbejdsrapport fra DMU no. 255. Danmarks miljøundersøgelser, Aarhus Universitet.

¹⁴ SWECO Environment (2008) Screening of musk substances. SWECO Environment

og at nedbrydningen kan være jordtype bestemt. Andre muskstoffer, som f.eks. musk ketone, har også en dokumenteret lang nedbrydningsstid.

Grundet den stærke binding til slam og jordens anden organiske materiale forventes det ikke, at muskstoffer som AHTN og HHCB i nævneværdig grad siver ned til grundvandet. Stoffer bundet til mindre slampartikler kan dog formodentlig sive ned i jorden via sprækker og revner.

Desværre eksisterer der stort set ingen feltbaserede analyser af muskstoffer i jord behandlet med spildevandsslam, hvorfor det er meget svært på baggrund af den eksisterende viden fra laboratorieforsøg at forudsige, hvorvidt man vil kunne måle forhøjet koncentrationer af muskstoffer i landbrugsjorder gødet med spildevandsslam.

4.3 Bioakkumulering og økotoxikologiske effekter af muskstoffer

Der foreligger næsten ingen viden om potentialet for bioakkumulering af muskstoffer i jordbundsorganismer. En enkelt undersøgelse har dog vist, at der i planter, som havde vokset i slambehandlet jord, blev fundet væsentlig lavere koncentrationer end i den jord, hvori de var eksponeret. En naturlig konsekvens af den stærke binding til jorden hos disse stoffer. En opkoncentrering i terrestriske fødekæder virker derfor ikke sandsynlig.

På samme vis foreligger der ikke mange økotoxikologiske forsøg med jordbundsdyr og planter. Forsøg med musk ketone viste, at der var effekter på regnorme og springhaler ved en eksponering ned til 100 og 316 mg/kg, hvorimod der ingen effekter sås ved en eksponering til henholdsvis 32 og 100 mg/kg. For musk xylen sås ingen effekter ved en eksponering til 50 mg/kg. Musk ketone er derimod vist at påvirke hvede planten negativt ved en eksponering til 10 mg/kg.

For stofferne AHTN og HHCB er der observeret skadelige effekter på regnorme og springhaler ved henholdsvis 250 og 105 mg/kg (LOEC). Ved en eksponering til 105 og 45 mg/kg sås derimod ingen markante effekter på regnorme af de to stoffer (NOEL). For springhaler lå effekt og nul-effekt niveauerne på henholdsvis 105 og 45 mg/kg for begge muskstoffer. Planter påvirkes også af AHTN og HHCB. Således var klorofylindholdet i hvede lavere hos planter, der var eksponeret til AHTN i en koncentration på 1 mg/kg.

Klorofylindholdet og andre biomarkører i planter anvendes normalt ikke som effektmål i en risikovurderingssammenhæng, idet dets betydning for populationsudviklingen er usikker. Der er ikke fundet studier, hvor planter er eksponeret til HHCB i jord, men data med hvedeplanten eksponeret via en vandig opløsning tyder ikke på, at planter skulle være specielt følsomme overfor HHCB i forhold til andre organismegrupper.

En gennemgang af de relevante studier indikerer således, at et AHTN eller HHCB niveau på 45 mg/kg ts vil være et konservativt skøn for en jordkoncentration, der ikke er forbundet med umiddelbar risiko for jordbundsdyr, planter og mikrobielle processer.

4.4 Risikoevaluering af muskstoffer i dansk spildevandsslam

I tilfældet AHTN er der fundet brugbare økotoxikologiske data for planter og regnorme og altså ikke for mikroorganismer, mens at der for HHCB kun er fundet data for jordbundsdyr, hvorfor man ifølge de gængse metoder for risi-

kovurderingen af kemikalier i REACH programmet som minimum bør have en sikkerhedsfaktor eller sikkerhedsmargin på 50 for AHTN og 100 for HHCB mellem den forventede koncentration i jorden efter slamudbringning og den laveste testkoncentration, hvor der ingen effekter blev observeret.

En konkret beregning af sikkerhedsmargin (MoS) for AHTN ser således ud:

$$\begin{aligned} \text{PEC}_{\text{soil}} &= 0.009 \text{ mg/kg} \\ \text{NOEL} &= 45 \text{ mg/kg} \\ \text{MoS}_{(\text{NOEL}/\text{PECs})} &= 5000 \end{aligned}$$

En konkret beregning af sikkerhedsmargin (MoS) for HHCB ser således ud:

$$\begin{aligned} \text{PEC}_{\text{soil}} &= 0.047 \text{ mg/kg} \\ \text{NOEL} &= 45 \text{ mg/kg} \\ \text{MoS}_{(\text{NOEL}/\text{PECs})} &= 957 \end{aligned}$$

4.5 Konklusioner

Der foreligger ikke en stor viden om indholdet af muskstoffer i dansk slam, ligesom vidensniveauet for stoffernes skæbne og forekomst i landbrugsjord er stærkt begrænset. De to hyppigst forekomne muskstoffer, AHTN og HHCB, er dog begge svært nedbrydelige i jordmiljøet, hvorfor de har potentialet til at ophobes i jorden ved gentagne slamudbringninger. Data tyder dog ikke på et stort potentiale for opkoncentrering i planter og jordbundsdyr. Hverken AHTN eller HHCB virker stærkt giftigt på planter og jordbundsdyr med de laveste effekter på vækst eller reproduktion observeret ved en koncentration på omkring 100 mg/kg.

For både AHTN og HHCB opfyldes EUs anbefaling under REACH programmet om en sikkerhedsfaktor på henholdsvis 50 og 100 mellem den forventede koncentration i jorden efter slamudbringning og den laveste testkoncentration, hvor der ingen effekter blev observeret. Omend datagrundlaget er yderst begrænset, er der intet som tyder på, at risikoen for andre muskstoffer skulle være større end for AHTN og HHCB, blandt andet fordi indholds niveauet i spildevandsslam generelt er væsentligt lavere. Der er derfor ingen indikationer på, at indholdet af muskstoffer i dansk spildevandsslam udgør et miljøproblem selv på langt sigt.

5 Polyklorede biphenyler (PCB)

PCB havde en bred industriel anvendelse i 1900-tallet som bl.a. isolerings-, køle- og smøremiddel i transformatorer og andet elektrisk udstyr samt som tilsætningsstof i fuger og maling. Kemisk omfatter PCB en gruppe af 209 såkaldte kongener (enkeltkomponenter) med forskellig kloreringsgrad, hvoraf dog kun få er brugt i de tekniske blandinger, som indgik i industrielle processer. Tolv af disse kongener anses for at være dioxin-lignende, idet de vurderes til at besidde nogle af de samme f.eks. kræftfremkaldende egenskaber.

Selv om anvendelse, salg og import af PCB-holdige produkter har været forbudt i Danmark siden 1986, findes PCB stadig i miljøet. Niveaulet er dog faldende. Da stofferne er meget hydrofobe (vandskyende), findes de højeste koncentrationer i medier med et højt indhold af organisk stof, dvs. bundet til organiske partikler i vand, sediment og slam samt i fedtvæv hos dyr og mennesker. PCB har en lav akut giftighed, men kan påvirke immunsystemet samt den neurologiske udvikling, ligesom det har kræftfremkaldende og hormonforstyrrende effekter.

5.1 Indholdet af PCB i slam

Nutidens kilder til PCB i spildevandsslam regnes for at være atmosfærisk nedfald samt fra husspildevand. PCB har været anerkendt som en sundheds- og miljøskadeligt stofgruppe gennem flere årtier og har som en konsekvens heraf været under overvågning i en række lande. Der eksisterer derfor i dag en række internationale grænseværdier for PCB i spildevandsslam. En række af disse er gengivet i tabel 5.1.

Tabel 5.1. grænseværdier for PCB in spildevandsslam i en række lande. Modificeret fra Smith (2009)¹⁵.

Land	Grænseværdi (µg/kg ts)	Congener
Sverige	400	PCB ₇ *
Østrig	200	PCB ₆ **
Tyskland	200	PCB ₆ **
Frankrig	800 500	PCB ₇ * Pløjejord PCB ₇ * Græsningsområder
Australien	500	Not specified
Danmark	80 [†]	PCB ₇ *

* **Vejledende værdi. Sum of syv kongener: PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180**

** **Hver af de seks kongener: PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180**

¹⁵ Smith, S. R. (2009). "Organic contaminants in sewage sludge (biosolids) and their significance for agricultural recycling." Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences 367(1904): 4005-4041.

Den første store undersøgelse af PCB i dansk spildevandsslam skete i forbindelse med et større udredningsarbejde, som senere førte til fastsættelsen af fire nye grænseværdier for miljøfremmede stoffer (Kristensen m.fl. 1996)¹⁶. Det blev dengang vurderet, at de fundne koncentrationer af PCB var så lave, at det ikke var nødvendigt at indføre grænseværdier for PCB i dansk slam. De fundne værdier er gengivet i tabel 5.2.

Tabel 5.2. Målte koncentrationer af PCB i slam fra 20 renselanlæg i Danmark. Alle data er i µg/kg ts. Data fra Kristensen m.fl. 1996⁴

PCB kongener	Middel	Median*	Maksimum	% af prøver > LOD
28	4,40	4	12	10 %
52	9,01	5	39	50 %
101	7,68	5	31	50 %
118	5,75	3	28	20 %
138	7,08	5	29	30 %
153	8,64	5	34	35 %
180	5,77	5	13	20 %
Sum af PCB ₇	42,6	27	140	65 %

* Median af de enkelte kongener svarer til detektionsgrænsen (LOD) eller lavere

PCB har desuden indtil 2007 været med i overvågningen af spildevandsslam under NOVANAs punktkildeprogram. Her blev slam analyseret for bl.a. PCB, og resultaterne fra 2003 og 2004 er rapporteret (Miljøstyrelsen 2005ab)¹⁷. Følgende 10 kongener blev undersøgt: 28, 31, 52, 101, 105, 118, 138, 153, 156, og 180. PCB blev i 2003 jævnlige detekteret i slam fra de godt 35 renselanlæg, hvor der var samlet prøver. Mange kongener var dog kun til stede i hver tiende prøve, og ingen kunne detekteres i mere end halvdelen af prøverne. Koncentrationerne var relativt lave med middelværdier under 5 µg/kg TS og de højeste koncentrationer (95 % fraktil) under 20 µg/kg TS. Et mindre datasæt fra året efter – 2004 – viser, at der her stort set ikke kunne måles PCB i slam fra de 7 anlæg som denne gang deltog i måleprogrammet (Miljøstyrelsen 2005b)¹⁷.

Et upubliceret datasæt fra 2010 fra slam, der var analyseret i forbindelse med afbrænding af dansk slam på tyske forbrændingsanlæg, viste, at der var målt PCB i otte ud af 27 prøver. Den højst målte koncentration var på 150 µg/kg, og i én yderligere slamprøve blev der målt koncentrationer af PCB enkeltkomponenter over 50 µg/kg.

Endnu et upubliceret dansk datasæt er fremskaffet fra brancheforenings BJORJ medlemmer. Dette dækker over 62 slamanalyser samlet i perioden 2007-2011 fra mere end 50 danske renselanlæg jævnt fordelt i hele landet.

¹⁶ Kristensen P, Tørselv J, Samsøe-Petersen L, Rasmussen, JO. 1996. Anvendelsen af affaldsprodukter til jordbrugsformål. Miljøprojekt nr. 328, med tilhørende bilagsdel (Arbejdsrapport nr. 47, 1996). Miljøstyrelsen.

¹⁷ Miljøstyrelsen 2005a. Punktkilder 2003 – revideret udgave. Det nationale program for overvågning af vandmiljøet; Orientering fra Miljøstyrelsen Nr. 1 2005. Miljøstyrelsen 2005b. Punktkilder 2004. Det nationale program for overvågning af vandmiljøet; Fagdata-centerrapport. Orientering fra Miljøstyrelsen Nr. 9, 2005.

Data er præsenteret i tabel 5.3. Derudover foreligger et par mindre undersøgelser fra et par enkelte renseanlæg (Lynettefællesskabet 2003, Fakse Forsyning 2010, Aarhus Amt 2005¹⁸), som i store træk er i overensstemmelse med de andre nævnte undersøgelser. Den højeste koncentration (145 µg/kg TS) i disse tre undersøgelser blev målt i en slamprøve fra Søholt renseanlæg i Silkeborg, mens der i de to resterende undersøgelser intet PCB blev fundet.

Tabel 5.3. Koncentrationen af PCB i 62 slamprøver fra omtrent 50 renseanlæg i Danmark. Alle data er i µg/kg TS og dækker perioden fra 2007-2011 med hovedvægten i 2010 og 2011.

	28	52	101	118	138	153	180	Total
Middelværdi	6,0	5,5	6,2	2,8	7,6	7,9	5,5	41,6
Median	5,0	5,0	5,0	2,8	5,0	6,0	5,0	35,0
5 % fraktil	1,1	2,0	1,1	0,0	2,0	2,1	1,0	9,3
95 % fraktil	10,0	11,0	12,9	10,0	19,7	18,8	10,0	71,0
Maksimum	56,0	16,0	32,0	10,0	56,0	56,0	42,0	196,0

De danske målinger af PCB i spildevandsslam viser, at niveauet ligger på linje med andre målinger i Skandinavien, mens der i udlandet i enkelte tilfælde er konstateret højere niveauer af PCB. Generelt ligger den samlede koncentration af de syv-otte mest almindelige PCB dog under 200 µg/kg TS og er som oftest langt lavere. Til sammenligning er den laveste internationale grænseværdi for summen af PCB₇ på 400 µg/kg TS (Sverige).

5.2 PCBs skæbne i jordmiljøet

En række af de mest klorerede PCB er meget svært nedbrydelige i miljøet. Dette gælder også jordbundsmiljøet, hvor der i laboratoriet og i felten er målt halveringstider, der kan strække sig over næsten et årti. En væsentlig årsag til den lave rate af nedbrydning skyldes, at stofferne grundet deres fysiske-kemiske egenskaber bindes meget kraftigt til jorden og derved forhindrer, at mikroorganismer kan nedbryde dem. Samme egenskab gør dog også, at stofferne kun i ringe omfang siver ned til grundvandet eller overfladevand eller optages i afgrøder. PCB stofferne, der tilføres med spildevandsslam, vil derfor gennem deres levetid primært kunne findes i pløjelaget, det vil sige de øverste 20-30 cm.

PCB findes overalt i miljøet, og en væsentlig del af den PCB, man finder i landbrugsjord i dag, stammer dels fra tidligere tiders tilførsel med spildevandsslam, der var langt mere forurenede end det, vi ser i dag, dels fra nuværende og tidligere tiders atmosfærisk nedfald. Aarhus Amt gennemførte i 2000 en undersøgelse af, hvad der skete med blandt andet PCB indholdet på en slamgødsket mark (Aarhus Amt 2005⁶). Efter en meget kraftig tilførsel af spildevandsslam (17t/ha), der langt overstiger det typiske tilførsel i dag, kunne man ikke måle PCB i jorden. Indholdet af PCB i det tilførte slam var 140 µg/kg ts, hvilket er i den høje ende af, hvad man ser i dansk spildevandsslam i

¹⁸ Aarhus Amt 2005. Undersøgelse af slamgødsket markjord. Report from Aarhus Amt. ISBN: 87-7906-349-7.

Lynettefællesskabet 2003. Måleprogram for Renseanlæg Lynetten – Husholdningskemikalier og hormonforstyrende stoffer. Report February 2003. Fakse spildevand A/S. Intern analyserapport nr. 1041722 udført af Højvang Miljølaboratorium A/S.

dag. Vikelsø m.fl. (2002)¹⁹ fandt en markant forhøjet PCB koncentration (558 µg/kg ts) i en landbrugsjord, som i 25 år op gennem 60'erne, 70'erne og 80'erne vides at have fået tilført meget høje mængder spildevandsslam (17 t/ha/år). I en tilsvarende landbrugsjord, som i samme periode havde fået tilført spildevandsslam i mere normale mængder (0,7 t/ha/år), fandt de langt lavere koncentrationer af PCB (0,37 µg/kg ts), hvilket dog stadig var højere end i et nærliggende naturområde (0,1 µg/kg ts).

En lang række internationale studier viser samme tendens som de danske. I de tilfælde, hvor der er forekommet massive tilførsler af især spildevandsslam fra 60-80'erne, kan der ofte observeres et markant forhøjet PCB indhold i jorden. Flere større nationale monitoringsprogrammer i f.eks. Europa viser dog samtidig, at jordindholdet af PCB i landbrugsområder som oftest ikke er højere end i skov- og byområder, snarere tværtimod. Dette peger blandt andet på, at det atmosfæriske nedfald er en væsentlig kilde til PCB i jordmiljøet generelt.

Til brug i en nutidig risikoevaluering af PCB i spildevandsslam bruges et estimat på en fremtidig koncentration af PCB i landbrugsjorder, som fremover gennem en lang årrække vil modtage spildevandsslam. Til dette formål kan man vælge at fastsætte en sådan på baggrund af målte koncentrationer i felten eller på baggrund af modelberegninger. Ulempen ved at benytte målte koncentrationer kan være, at man til dels ikke ved, hvor PCB stammer fra, idet det f.eks. kan være svært at adskille tilførslen fra luften med tilførslen fra slam, dels vil den historiske tilførsel af slam ofte ikke være i overensstemmelse med den fremtidige tilførsel. Det være sig i mængden af tilført slam og PCB indholdet i dette, da der i dag eksisterer mere restriktive miljøregler og en forbedret slamkvalitet sammenlignet med for 20-30 år siden. I stedet kan simple modelberegninger med fordel anvendes. I dette projekt er koncentration af PCB i landbrugsjord beregnet ud fra de anbefalinger, som er fastsat i EUs REACH program for nye og eksisterende kemiske stoffer. Det forudsætter en årlig tilførsel af 3 tons slam per hektar, hvilket er i overkanten af den gennemsnitlige tilførsel i Danmark. Derudover er anvendt en konservativ halveringstid på 10 år og en slamkoncentration på 71 µg/kg, hvilket svarer til 95 % fraktilen af den seneste større danske dataindsamling fra 50 renseanlæg (tabel 5.3).

5.3 Bioakkumulering og økotoxikologiske effekter af PCB

PCB optages stort set ikke i afgrøder og andre planter. Dette er gammelkendt viden og har været demonstreret gennem en lang række laboratorie- og feltstudier. Hvis man lader afgrøder vokse i PCB forurenede jord, kan man genfinde stoffet i meget lave koncentrationer i skrællen på rodfrugter som f.eks. gulrod. Omend der findes enkelte undtagelser, så viser forsøg med afgrøder, at koncentrationen i rødderne typisk er mellem en tiendedel og en hundrededel af koncentrationen i jorden. Optag i regnorme er generelt større end i planter, formodentlig fordi de indtager store mængder jord i deres fødesøgning. Derfor kan koncentrationen af PCB i regnorme overstige den koncentration, som kan findes i jorden, og man kan med en vis ret sige, at regnorme - modsat planter - opkoncentrerer PCB i forhold til deres omgivelser. PCB er kendt for at kunne opkoncentreres kraftigt i f.eks. marine fødekæder. Der er ikke mange data for de terrestriske fødekæder, men de data, der findes, tyder ikke på, at opkoncentrationen i jordrelaterede fødekæder, som f.eks. regnorme-pindsvin

¹⁹ Vikelsøe J., Thomsen M., Carlsen L., Johansen E. (2002). Persistent Organic Pollutants in Soil, Sludge and Sediment. A multianalytical Field Study of Selected Organic Chlorinated and Brominated Compounds. NERI Technical Report No. 402

eller regnorme-småfugle/gnavere-rovefugle, nærmer sig det niveau, som kendes fra de akvatiske fødekæder. Dette må antageligvis skyldes, at PCB bindes så kraftigt til jorden, at det er utilgængeligt for højere organismer.

Der findes ikke mange undersøgelser af PCB's giftvirkning på planter og jordbundsdyr, og de fleste af dem, der findes, er af ældre dato. Desuden er forsøgene ofte designet med andre formål end økotoksikologi, f.eks. akkumuleringsstudier. De få deciderede økotoksikologiske studier, som findes, viser, at f.eks. regnorme ikke er specielt følsomme, idet den koncentration, som slår halvdelen af individerne ihjel (LC50), er estimeret til at være 240 mg/kg. En gennemgang af de relevante studier indikerer, at et PCB niveau på 10 mg/kg vil være et forsigtigt skøn for en jordkoncentration, der ikke er forbundet med umiddelbar risiko for jordbundsdyr, planter og mikrobielle processer.

5.4 Risikoevaluering af PCB i dansk spildevandsslam

Forholdet mellem NOEL og PEC_{soil} fortæller noget om den margin af sikkerhed, der er i brugen af spildevandsslam vurderet enkeltvis for konkrete stofgrupper (Margin of Safety - MoS). Da man ikke kan teste alle de mange organismer man finder i en normal landbrugsjord, er det påkrævet, at der er en margin af sikkerhed. Hvis MoS er lille, er der en større og måske uacceptabel risiko for, at uventede og uforudsete effekter på miljøet kan opstå ved brugen af spildevandsslam.

I tilfældet PCB er der fundet brugbare økotoksikologiske data for mikroorganismer, planter, regnorme og andre jordbundsdyr, hvorfor man ifølge de gængse metoder for risikovurderingen af kemikalier i REACH programmet som minimum bør have en sikkerhedsfaktor eller sikkerhedsmargin på 10 mellem den forventede koncentration i jorden efter slamudbringning og den laveste testkoncentration, hvor der ingen effekter blev observeret.

En konkret beregning af sikkerhedsmargin (MoS) for PCB ser således ud:

$$\begin{array}{ll} PEC_{soil} & = 6.8 \mu\text{g/kg} \\ NOEL & 10,000 \mu\text{g/kg} \\ MoS_{(NOEL/PECs)} & 1470 \end{array}$$

5.5 Konklusioner

Indholdet af PCB i dansk spildevandsslam er generelt lavt eller under detektionsgrænsen, om end der i visse målinger er fundet niveauer omkring 150 $\mu\text{g/kg}$. Forhøjet PCB i landbrugsjorder har været observeret i tilfælde, hvor der gennem meget lang tid årligt har været tilført forurenede spildevandsslam i mængder, som, i forhold til nutidige danske forhold, langt overgår den normale tilførsel i form af kvantitet og kvalitet. Blandt andet på grund af sin stærke binding til jordpartikler akkumuleres PCB stort set ikke i afgrøder og kun i mindre omfang i regnorme. PCB er desuden ikke stærkt giftigt for planter og jordbundsdyr. Samlet set betyder dette, at der foreligger en stor sikkerhedsmargin mellem den forventede koncentration i slambehandlet jord og de niveauer, der er vurderet sikker for jordbundsorganismer. Der er derfor ingen indikationer på, at PCB indholdet i dansk spildevandsslam i dag udgør et miljøproblem selv på langt sigt.

6 Polyfluorerede stoffer

Polyfluorerede stoffer er en gruppe af organiske forbindelser, som alle indeholder en fluorholdig kulstofkæde. De hyppigst brugte grupper er perfluoralkyl- carboxylater og sulfonater, som er karakteriseret ved en perfluorineret alkylkæde afsluttet med enten en carboxyl eller en sulfonatgruppe. De klart mest dominerende stoffer i de to nævnte grupper er henholdsvis perfluoroktansyre (PFOA) og perfluoroktansulfonat (PFOS). PFOS bruges typisk til imprægnering og andre specielle anvendelser, hvor der ønskes en vand- og/eller fedtafvisende effekt. Der er i Danmark et generelt forbud, hvortil der dog foreligger enkelte undtagelser, mod at importere eller sælge PFOS eller kemiske produkter, der indeholder PFOS i koncentrationer på 0,005 % eller herover. Herudover er det forbudt at importere eller sælge halvfabrikata, varer, eller dele heraf, hvis de indeholder PFOS i en koncentration på 0,1 % eller herover. Både PFOA og PFOS kan dog dannes som nedbrydningsprodukter af en lang række andre fluorerede stoffer.

6.1 Indholdet af PFOS og PFOA i spildevandsslam

Der foreligger enkelte undersøgelser af dansk spildevandsslam. Bossi m.fl.²⁰ målte således PFOA og PFOS i slam fra seks danske renselanlæg. Koncentrationen lå mellem 4,8 og 74,1 µg/kg TS for PFOS og 3,4 og 19,7 µg/kg TS for PFOA. Også i et større nordisk monitoringsprogram blev der fundet PFOS/PFOA i dansk spildevandsslam²¹. Her var koncentrationer dog lavere, idet alle målinger lå under 1 µg/kg TS. Langt højere slamkoncentrationer er målt i f.eks. USA og Tyskland, hvor niveauer over 1000 mg/kg er observeret i områder, hvor stofferne anvendes i den lokale industri.

6.2 Skæbnen af PFOS/PFOA i jordmiljøet

Kulstof-fluor bindingen er en af de sværest nedbrydelige, der findes. PFOS og PFOA har derfor meget langvarige nedbrydningstider i miljøet, og PFOS er optaget på listen af persistente organiske stoffer, hvis udledning til miljøet bør begrænses ifølge Stockholm Konventionen. Halveringstider i jordmiljøet skal ofte tælles i år, idet stofferne bindes hårdt til jorden. Af samme grund er udsivningen til grundvand og overfladevand formodentlig meget lav, om end der ikke foreligger mange undersøgelser til at bekræfte dette. Når der på trods af dette alligevel er målt meget lave koncentrationer af PFOS og PFOA i drænvand, kan det eventuelt skyldes partikelbåren udsivning.

Der er konstateret lettere forhøjet koncentrationer af PFOS/PFOA i amerikanske og tyske marker efter mange års behandling med stærkt forurenede industri-slamm. Koncentrationerne i markjorden var dog i stort set alle tilfælde under 1 mg/kg. Der er ikke fundet relevante danske data.

²⁰ Bossi, R.; Strand, J.; Sortkjaer, O.; Larsen, M. M., Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments. *Environ. Int.* 2008, **34**, 443-450.

²¹ Kallenborn R, Berger U, Järnberg U. Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the Nordic environment. Tema Nord. Copenhagen, Denmark: Nordic Council of Ministers; 2004. p. 552

6.3 Bioakkumulering og økotoxikologiske effekter af PFOS/PFOA

Opkoncentrering af PFOS/PFOA i marine fødekæder er veldokumenteret, mens der foreligger klart mindre dokumentation for det terrestriske miljø. PFOA/PFOS kan optages i afgrøder og andre planter. PFOA optages tilsyneladende i lidt større omfang end PFOS. For begge stoffer er koncentrationen i planterne dog typisk målt i laboratoriet til at være maksimalt 2-4 gange højere end i den jord, hvor de vokser, og desuden var koncentration som oftest klart lavest i den spiselige del af afgrøden. I et større tysk monitoringsprogram fra forureneede slambehandlede marker fandt man, at PFOS niveauet målt i en række afgrøder generelt var under detektionsgrænsen. Undtagelsen var hvede og majs, hvor der i 15-30 % af tilfældene kunne detekteres PFOS i de høstede afgrøder. Laboratorieforsøg med jord fra de pågældende marker viste dog alle, at optaget af PFOS reelt var stærkt begrænset, idet koncentrationen i de fire afgrøder var mellem 4 og 1000 gange lavere end i jorden. PFOS optag i regnorme er desuden demonstreret i et Norsk feltforsøg med opkoncentrationsfaktorer på under fem.

Der findes ikke mange økotoxikologiske studier med polyfluorerede stoffer og slet ikke med jordbundsdyr. Et norsk studie fandt dog NOEL værdier for væksten af regnorme 10 mg/kg for både PFOS og PFOA. NOEL værdier for væksten af planter er fundet mellem 3,9 og 62,5 mg/kg med løg som den mest og sojabønne som den mindst følsomme.

En gennemgang af de relevante studier indikerer, at et PFOS tilsyneladende er mere giftig end PFOA, og at et PFOS niveau på 1 mg/kg ts vil være et konservativt skøn for en jordkoncentration, der ikke er forbundet med umiddelbar risiko af PFC for jordbundsdyr, planter og mikrobielle processer.

6.4 Risikoevaluering af PFOS/PFOA i dansk spildevandsslam

På baggrund af de eksisterende data er der kun forsøgt at foretage en risikoevaluering af stoffet PFOS. PFOS er typisk det polyfluorede stof, hvor der foreligger flest analyser fra spildevandsslam samt økotoxikologiske data, som muliggør en sammenligning af forventet eksponering i felten med observerede effektniveauer. Akvatiske data tyder desuden på, at PFOS er mere giftigt end f.eks. PFOA. I beregningerne er halveringstiden af PFOS konservativt sat til 1,2 år. Koncentrationen i slam er som et konservativt estimat baseret på den højeste rapporterede koncentration i dansk spildevandsslam. Det vil sige 74 µg/kg TS. Med baggrund i disse data er den langsigtede koncentration i jorden efter gentagne slamtilførsler estimeret til at være 30,2 µg/kg tørstof.

Ud fra de tilgængelige økotoxikologiske studier kan der fastsættes en jordkoncentration, der vurderes til ikke umiddelbart at være forbundet med effekter på jordbundsdyr og processer (NOEL - No Observed Effect Level). Baseret på et forsigtigt skøn er NOEL for PFOS estimeret til 1.0 mg/kg.

Forholdet mellem NOEL og PEC_{soil} fortæller noget om den margin af sikkerhed, der er i brugen af spildevandsslam vurderet enkeltvis for konkrete stofgrupper (Margin of Safety - MoS). For PFOS leder det frem til følgende sikkerhedsmarginer (MoS):

$$\begin{aligned} PEC_{soil} &= 30,2 \text{ } \mu\text{g/kg} \\ NOEL &= 1.000 \text{ } \mu\text{g/kg} \\ MoS_{(NOEL/PECs)} &= 33 \end{aligned}$$

I tilfældet PFOS er der fundet brugbare økotoxikologiske data for planter og regnorme og altså ikke for mikroorganismer, hvorfor man ifølge de gængse metoder for risikovurderingen af kemikalier i REACH programmet som minimum bør have en sikkerhedsfaktor eller sikkerhedsmargin på mindst 50 mellem den forventede koncentration i jorden efter slamudbringning og den laveste testkoncentration, hvor der ingen effekter blev observeret.

6.5 Konklusioner

Indholdet af polyfluorerede stoffer i dansk spildevandsslam er generelt lavt, om end der ikke foreligger mange målinger. Den højeste koncentration af det hyppigst forekomne stof, PFOS, er således målt til omtrent 74 µg/kg TS. PFOS og andre polyfluorerede stoffer er dog meget svært nedbrydelige i jordmiljøet, og den beregnede koncentration i markjorden efter gentagne slambehandlinger ligger derfor en faktor 33 under den koncentration, der på baggrund af den eksisterende viden kan anses for at være sikker for planter og jordbundsdyr. Denne sikkerhedsmargin er marginalt lavere end den faktor på 50, som EU anbefaler i risikovurderingen af kemikalier under REACH programmet. På baggrund af den eksisterende viden kan det derfor ikke udelukkes, at PFOS og andre polyfluorerede stoffer i dansk spildevandsslam på langt sigt kan være skadelige for jordmiljøet. Det anbefales derfor at skaffe yderligere viden om skæbnen og effekterne af denne stofgruppe.

7 Konklusioner og anbefalinger

Der eksisterer i dag en del ny national og international viden om, hvilke stofgrupper man kan finde eller forvente at finde i organiske affaldsprodukter, ligesom der i det seneste årti er fremkommet megen ny viden om de økotoxikologiske effekter af kendte såvel som nye stoffer. Denne rapport er et forsøg på at sammenholde denne viden i en analyse af, hvilke stoffer eller stofgrupper udgør et realistisk problem for jordmiljøet. Rapporten er en kort opsummerende udgave af den engelske baggrundsrapport, som er udgivet af Miljøstyrelsen (Jensen m.fl. 2012)²² og som mere detaljeret kortlægger relevant viden for fem stofgrupper: Bromerede flammehæmmere, Polyklorerede biphenyler (PCB), polyflouerede stoffer, lægemidler og muskstoffer.

Fem stoffer/stofgrupper er som nævnt undersøgt i detaljer. Alle stofgrupper er fundet i dansk slam, men typisk i koncentrationer, som ligger under de fleste europæiske og amerikanske målinger. Fire af disse: PCB, lægemidler, muskstoffer og bromerede flammehæmmere udgør med stor sandsynlighed ikke et miljøproblem for jordbundsorganismer, afgrøder og andre planter i relation til spildevandsslam. Sikkerhedsmargin for de polyflouerede stoffer ligger derimod på grænsen af den anbefalede i forhold til EUs retningslinjer under REACH programmet.

Det har ikke været muligt i indeværende projekt at belyse den potentielle risiko af andre relevante stofgrupper i spildevandsslam. De mest oplagte kandidater for en yderligere undersøgelse vil være de klorerede parrafiner, parabener samt biociderne triclosan og trichlocarban.

²² Jensen J., Magid J., Ingvertsen S.T. 2012. Ecotoxicological risk evaluation of five groups of persistent organic contaminants in sewage sludge. Miljøstyrelsen.

Resumé

Rapporten analyser hvilke organiske stoffer eller stofgrupper i spildevandsslam, som udgør et realistisk problem for jordmiljøet. Rapporten giver en overordnet kortlægning af den relevante viden for fem stofgrupper: Bromerede flammehæmmere, Polyklorede biphenyler (PCB), polyflourede stoffer, lægemidler og muskstoffer. Fire af disse: PCB, lægemidler, muskstoffer og bromerede flammehæmmere udgør med stor sandsynlig ikke et miljøproblem for jordbundsorganismer, afgrøder og andre planter i relation til spildevandsslam. Den fundne sikkerhedsmargin for de polyflourede stoffer ligger derimod på grænsen af hvad EU anbefaler i deres retningslinjer.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
DK - 1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

www.mst.dk