

Miljøfremmede stoffer

– en mission impossible?

Den omfattende brug af kemikalier i samfundet udfordrer miljø og sundhed i stigende grad. Indgreb over for miljøfremmede stoffer halter hele tiden bag efter og koster dyrt. I artiklen ridses udviklingen op, og der gives nogle bud på løsninger og fremtidige udfordringer.

ERIK ARVIN

Kemikalier i samfundet

Der bruges i tusindvis af kemikalier i samfundet til en lang række formål, jf. figur 1. Kemikalierester fra byer, landbrug og affaldsdepoter ender i naturen. De resulterende koncentrationer i vandmiljøet er ofte lave, i mikrogram til nanogram pr. liter skala. Derfor kaldes stofferne også mikroforureninger. Individuelt kan det synes som om, at disse mikroforureninger er harmløse, med det er uvist, hvorvidt alle disse mikroforureninger samlet set udgør en risiko /1/.

De miljøfremmede stoffer defineres som enten a. menneskeskabte stoffer, der ikke findes i naturen, eller b. naturstoffer, som findes i unaturlig stor koncentration i naturen på grund af menneskelig aktiviteter. Der er mest tale om organiske stoffer, men der er også uorganiske stoffer, f.eks. nitrat, kobber og zink, der tilhører gruppe b.

Der er især fokus på de "miljøfarlige stoffer", der er tungt nedbrydelige (persistente), bioakkumulerende og toksiske. Men der er også stigende fokus på de persistente og toksiske stoffer, der er mobile i jordmiljøet, og på materialer, såsom mikro- og nanoplastik, som af sundhedsmæssige og æstetiske årsager er uønskede i vores fødevarer og miljø.

Stoffernes kilder og transport i miljøet

Kilder til stofferne og deres transport og fordeling mellem medierne overfladevand, grundvand, jord og luft er vist på Figur 2. Figuren viser, at de miljøfremmede stoffer tilføres fra byerne med industrier, landbrug og gartneri, affaldsdepoter, inkl. industri-

grunde, og søges fjernet teknologisk gennem spildevands- og drikkevandsrensning og ved rensning af perkolat fra affaldsdepoter og industrigrunde. Figurens mange pile illustrerer kompleksiteten i transportvejene.

I vand-, jord- og luftmiljøet sker der som regel en stofomsætning afhængigt af kemikalienes kemiske og fysiske egenskaber. For mange organiske stoffer sker der total mineralisering, dvs. oxidation til CO₂ og vand. Men for nogle organiske stoffer sker der kun delvis nedbrydning gennem biologiske-, kemiske- og/eller fysiske processer til relativt stabile og mere mobile nedbrydningsprodukter (metabolitter). Det har føjet en stor kompliceret dimension til bl.a. vurderingen af moderstofferne toksicitet og transport i miljøet og dermed deres regulering.

Hvilke stoffer taler vi om?

Tabel 1 viser eksempler på væsentlige miljøfremmede stoffer samt deres kilder. De klassiske miljøfremmede stoffer fra 1970'erne er de olierelaterede stoffer, detergenter samt



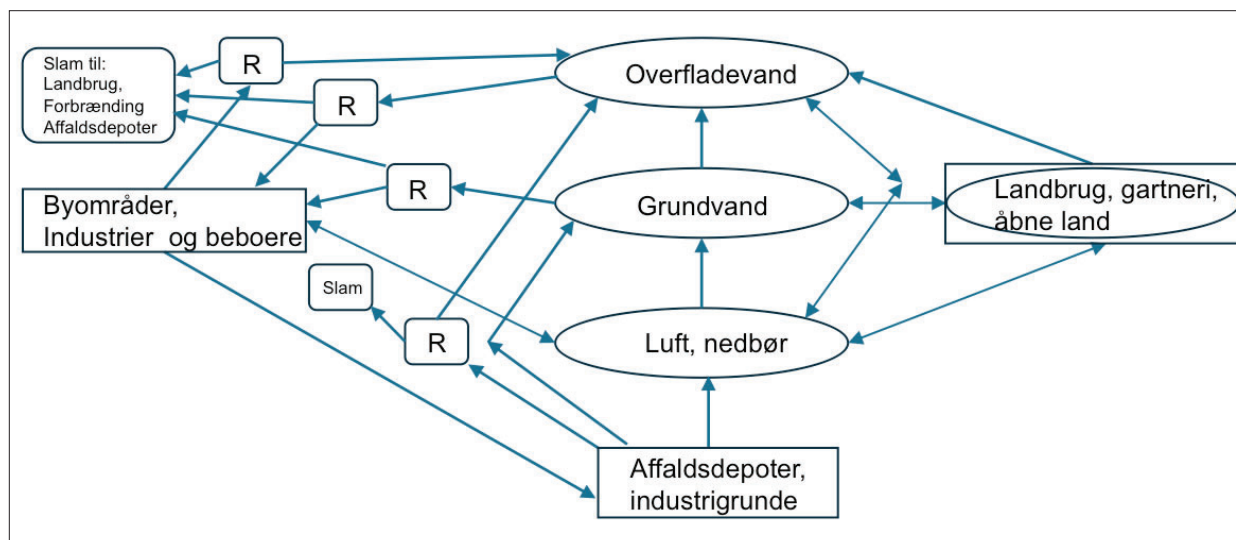
Figur 1. Reklame i Matas forretning. Op med humøret! (Foto Erik Arvin, 2024).

næringsstofferne N og P. I 1980'erne tilkom de klorholdige opløsningsmidler. I dag er stofspektret suppleret med bl.a. PFAS (per- og polyfluoralkylstoffer), pesticider og lægemidler, der hver især dækker over et meget stort antal stoffer.

Spildevandsrensningen omfatter også miljøfremmede stoffer

Spildevandsteknikken har traditionelt koncentreret sig om fjernelse af iltforbrugende organisk stof samt næringsstofferne kvælstof og fosfor. Miljøfremmede stoffer fjernes imidlertid også i udstrækning i de konventionelle spildevandsanlæg via de mekaniske-, biologiske- og kemiske processer /2/. Men persistente lægemidler, PFAS mv. gør det nødvendigt i fremtiden at tilføje et "fjerde rensetrin". Det sker især vha. oxidation med ozon, evt. kombineret med UV-lys, og rensning med aktivt kul. Tabel 2 viser et eksempel på lægemidler ind og ud af et rensningsanlæg. Ifølge EU's nye direktiv for byspildevand skal alle rensningsanlæg med en belastning på mere end 150.000 PE (personækvivalenter) indføre udvidet rensning for miljøfremmede stoffer (kvaternær rensning) senest i 2045, og alle anlæg med belastning på mindst 10.000 PE skal inden 2045 indføre rensning i "følsomme områder". Kemikalierne i slammet fra rensningsanlæggene er allerede i dag et problem, da deres tilstedeværelse kan forhindre, at slammet kan udbringes på marker med henblik på udnyttelse af næringsstofferne N og P. I fremtiden må der forventes øget anvendelse af slamforbrænding til destruktion af kemikalierne.

Alle kommuner er i gang med at udføre klimatilpasning til håndtering af de store regnmængder og for at forhindre overløb af urensset spildevand til naturen. Det sker ved



Figur 2. Kilder og transportveje for miljøfremmede stoffer. R: rensningsanlæg. Firkantet boks: kilde. Oval boks: medie (recipient). Boksen "landbrug, gartneri, åbne land": både kilde og medie.

separatkloakering og/eller bygning af regnvandsbassiner til en samlet pris på ca. 10 mia. pr. år de næste 30 år! Den manglende opblanding af regnvand i spildevandet ved separatkloakering vil gavne effektiviteten af spildevandsrensningen, men det afstrømmede og opsamlede regnvand bliver et nyt problem. Man vil fjerne partikler i regnvandsbassiner ved bundfældning, men opløste miljøfremmede stoffer bliver udledt urensset i naturen, om end i lave koncentrationer. Det bliver givetvis en fremtidig kostbar udfordring!

Miljøfremmede stoffer i drikkevand

Grænseværdierne af pesticider, klorerede

opløsningsmidler og PFAS i grundvand til drikkevand er allerede nu overskredet adskillige steder i Danmark, og udviklingen synes at fortsætte til det værre. Derfor vil drikkevandsrensning for disse stoffer blive nødvendigt mange steder i en lang overgangsperiode, indtil en effektiv grundvandsbeskyttelse er etableret.

Traditionelt er der anvendt aktivt kul til fjernelse af f.eks. BAM og trichlorethylen. Men denne proces fjerner ikke polære stoffer, f.eks. DMS (N,N-dimethylsulfamid). En del stoffer vil kunne fjernes med stærke oxidationsmidler som ozon og UV-lys, men der findes ikke realistiske rensemetoder til alle påviste

stoffer. Ydermere opstår det nye problem, at der under rensningen kan dannes nye sundhedsskadelige stoffer. Vi ved så meget, at bromid og klorid i vandet oxideres i et vist omfang og kan danne toksiske iltholdige forbindelser.

Miljøfremmede stoffer tilføres drikkevandet ikke alene fra grundvandet, men også ved "afsmitning" (migration) fra materialer i vandværker, bl.a. filtermaterialer, gummimaterialer, og rørledninger af polyethylen (PE), som er dominerende i dag. Der blev i 2023 påvist mere end hundrede miljøfremmede organiske stoffer i lave koncentrationer /3/.

Tabel 1. Væsentlige miljøfremmede stoffer og deres kilder.

Stoftyper	Kilder	Eksempler på stoffer
Olierelaterede stoffer	Husholdninger, industri, urban afstrømning, affaldsdepoter	Benzen, toluen, naphthalen, PAH'er, MTBE, fenoler, heterocykliske forbindelser
Detergenter og deres nedbrydningsprodukter, desinfektionsmidler	Husholdninger, industri, hospitaler, svømmebassiner	Lineære alkylsulfonater, nonylphenoethoxylater (NPE), nonylphenoler, kvaternære ammoniumforbindelser, trihalomethaner (THM)
Opløsningsmidler	Husholdninger, industri, affaldsdepoter	Hydrocarboner, klorerede alifatiske hydrocarboner (TCE, DCE, VC, TCA)
Blødgørere og antioxidant i plastprodukter mv.	Husholdninger, industri	Phthalater (DEHP, etc.), PCB, alkylphenoler, mikroplast
Pesticider, biocider, vækstfremmere, og nedbrydningsprodukter	Landbrug, gartneri, affaldsdepoter, byer	N,N-dimethylsulfamid (DMS), glyfosat & AMPA, desphenyl chloridazon, 2,6-dichlorbenzamid (BAM), 1,2,4-triazol, atrazin, fluororganiske stoffer, nitrifikationshæmmere
Lægemidler	Husholdninger, hospitaler, landbrug	Ibuprofen, paracetamol, dichlofenac, kunstige hormoner, antibiotica
Personlige plejeprodukter	Husholdninger, institutioner	Duftstoffer, konserveringsmidler (parabener, triclosan), UV-absorbere
Overfladebehandling	Husholdninger, industri, skibsfart	Organiske fluorforbindelser, silicone-forbindelser, tributyltin
Metaller	Industri, bygninger	Kobber, zink, kviksølv, cadmium
Næringsstoffer, klimagasser	Landbrug, byer, affaldsdepoter	Nitrat, ammonium, lattergas, metan

Tabel 2. Eksempel på koncentrationer af lægemidler ind og ud af et rensningsanlæg (Gns.: gennemsnit). Der er stor analyseusikkerhed! De mange metabolitter er ikke vist.

	Indløb (ng/l)			Udløb (ng/l)		
	Gns.	Min.	Max.	Gns.	Min.	Max.
Allopurinol	257	10	1.600	114	10	360
Amidotrizoic Acid	62	20	110	42	10	71
Amisulprid	70	10	100	66	10	96
Amoxicillin	112	10	730	164	10	1.200
Atenolol	172	50	310	83	48	190
Atorvastatin	2.019	260	3.200	226	18	470
Azithromycin	321	47	510	199	30	300
Bezafibrat	32	10	59	24	10	50
Bicalutamid	180	13	760	93	20	170
Candesartan	307	82	440	269	71	380
Capecitabin	30	10	51	10	10	10
Carbamazepine	154	73	260	212	110	340
Carvedilol	22	10	90	22	10	90
Cefalexin	74	30	90	74	30	90
Ceftazidim	3.461	50	9.000	1.772	50	9.000
Cefuroxim	10.602	20	35.000	822	20	2.600
Ciprofloxacin	145	14	480	41	12	77
Citalopram	65	10	98	73	10	110
Clarithromycin	263	98	370	54	20	130
Cyproteron	232	50	900	232	50	900
Diclofenac	771	260	1.300	659	270	1.100
Digoxin	280	20	900	230	20	900
Erythromycin	54	10	170	29	10	50
Estrone	42	20	70	0.9	0.5	2
Fulvestrant	304	10	2.000	304	10	2.000
Gemfibrozil	5.538	140	16.000	1.668	31	3.900
Glucosamin	5.519	90	37.000	5.186	90	30.000
Ibuprofen	12.489	6.400	16.000	10	10	10
Ifosfamid	169	10	430	91	10	400
Iohexol	14.667	6.900	44.000	1.728	630	3.600
Iomeprol	271.111	150.000	410.000	35.222	13.000	76.000
Iopamidol	6.590	20	59.000	679	20	5.800
Iopromid	249	20	1.200	116	20	350
Mefenamic acid	13	10	30	14	10	30
Metformin	20.576	90	41.000	367	90	1.000
Methotrexat	506	10	1.400	121	10	990
Metoprolol	1.280	780	2.200	1.232	700	2.000
Mycophenol acid	2.067	10	4.100	46	10	90
N4-Acetyl-Sulfadiazine	14	10	30	16	10	30
N4-Acetyl-sulfamethoxazol	457	150	740	17	9	50
Naproxen	2.472	150	3.900	240	11	690
Ofloxacin	74	10	200	16	10	27
Paracetamol	149.111	10.000	250.000	247	10	1.700
Penicillin G	123	10	260	122	10	250
Phenazon	16	10	38	14	10	30
Prednisolon	62	10	90	62	10	90
Propranolol	48	10	74	40	10	53
Roxithromycin	54	20	93	37	20	50
Sertralin	18	10	50	19	10	50
Sotalol	22	10	39	25	10	38
Spironolacton	130	50	200	130	50	200
Sulfadiazin	16	10	51	12	10	20
Sulfamethizol	959	85	1.500	325	29	750
Sulfamethoxazol	427	110	750	88	33	160
Sulfasalazin	57	10	220	20	10	44
Tramadol	474	50	700	654	49	810
Trimethoprim	93	10	150	58	10	86
Venlafaxin	323	27	490	326	32	480
Zopiclon	25	10	100	22	10	66
17 α -Ethinylestradiol	29	0.02	97	1.3	0.4	3
17 β -Estradiol	19	9	34	2.3	0.4	16

Miljøfremmede stoffer i affaldsdepoter og på industrigrunde

Danske Regioner og de tidligere amter har gennem de sidste fire årtier forestået håndtering, risikovurdering og oprensning af miljøfremmede stoffer fra en lang række affaldsdepoter og industrigrunde. De største problemer har været de klorerede opløsningsmidler, f.eks. PCE og TCE, fordi de er tungere end vand, og derfor trænger dybt ned i grundvandsmagasinerne. Stofferne har også en vis vandopløselighed. Der er udviklet både rensningsprocesser på jorden (on-site) og fjernelsesprocesser i jorden (in-situ). Den nye udfordring er fjernelse af PFAS fra perkolater, grundvandet og den forurenede jord. Det bliver en opgave til en pris i milliardklassen, da det bliver svært at rense vand og jord således, at man kommer under gældende grænseværdier i EU og USA.

Videnskabelige succeser

Figur 2 illustrerer, at det er en kompliceret analyse af kortlægge de enkelte kemikaliers "skæbne" i miljøet på grund af de mange kilder og transportveje, og mange mulige omsætningsprocesser. Der er imidlertid i de sidste fire årtier sket store fremskridt med hensyn til en videnskabelig forståelse af og modellering af disse forhold.

For jord og grundvandet kan især peges på forståelsen af betydningen af redox-miljøet for bionedbrydningen af en lang række kemikalier. Det har længe været kendt, at tilstedeværelsen af ilt giver gode muligheder for biologisk nedbrydning af bl.a. oliestoffer. Men en hel række væsentlige miljøfremmede stoffer, ikke mindst de klorerede opløsningsmidler, kan også nedbrydes under iltfattige (anaerobe) forhold /4/.

Der er også sket store fremskridt i forståelsen af stoftransporten i jord/grundvandssystemet. Ét eksempel er betydningen af sprække- og poretransport og matrixdiffusion i jord, især i morænejord /5/. Effekten af sprække- og poretransport er, at stoffer, f.eks. pesticider, relativt let kan transporteres forbi overjordens biologisk aktive zone og dybt ned i grundvandsmagasinet til iltfrie zoner, hvor stofferne er stabile. Matrixtransport ved diffusion ind i jordaggregater betyder, at pesticider kan "gemme" sig her i årtier, og langsomt "bløde" ud til transportvejene i sprækker og makroporer. Dette kalder på et skærpet forsigtighedsprincip ved godkendelsen af kemikalier, det tilføres jordsystemet.

Regulering af de miljøfremmede stoffer

Der findes EU direktiver med grænseværdier for kemikalier i overfladevand og biota, spildevand, spildevandsslam, drikkevand, mv. Godkendelsen af stoffer og fastsættelsen af grænseværdier bygger dels på videnskab, dvs. eksperimentelle forsøg og modelberegnete effekter på planter, dyr og mennesker, samt på politisk bestemte sikkerhedsfaktorer og overvejelser om forsigtighed.

Det har været en historisk præmis, at man kun regulerer ét kemikalie ad gangen. Dette er sket vel vidende, at dette er en simplifikation, fordi flere kemikalier, der optræder samtidigt, kan udøve en cocktaileffekt, hvor den samlede toksiske virkning bliver større end summen af de enkelte kemikaliers virkning. Der er også en lang række kemikalier, for hvilke der ikke er fastsat grænseværdier, da dette er en omfattende og langsommelig proces. Derudover gør de mange nye kemikalier, der løbende søges markedsført, eller metabolitter der påvises med de nye analysemetoder, det meget vanskeligt følge med og samtidigt opdatere tidligere godkendelser. Det er nærmest en "mission impossible".

I denne situation kan det blive nødvendigt at indføre skærpede beskyttelsesstrategier, også af hensyn til samfundsøkonomien og ønskerne om et bæredygtigt samfund. Der er tidligere indført forbud mod brug af freonstoffer, der nedbryder stratosfærens ozonlag. Vi ser i dag, at disse stoffers nedbrydningsprodukt, trifluoreddikesyre, findes overalt i vandmiljøet, herunder grundvandet. Et andet eksempel er PCB, der kun må bruges til helt specielle formål.

PFAS skal nu, desværre alt for sent, gennem den samme proces, dvs. stofferne må på sigt kun anvendes til begrænsede vigtige formål. Imens vil oprensningssomkostningerne kunne blive formidable. Problemstillingen for PFAS i drikkevand er beskrevet i /6/.

For pesticiderne har det været gældende, at godkendte stoffer kan bruges vidtspredt, fordi godkendelsesprocessen er "verdens bedste". Godkendelsen er imidlertid "grovmasket" som dokumenteret i /7/, hvilket understøttes af målinger af godkendte pesticider i de øverste 20 meter af grundvandet iflg. det nationale grundvandsmonitoringssystem, GRUMO.

Dette er baggrunden for, at vandbranchen og store grønne organisationer foreslår etablering af Grundvandspark, der er vandværkernes grundvandsdannende oplande, hvor der ikke må bruges kemikalier, herunder pesticider, og hvor kemikalieholdige punktkilder skal fjernes eller inddæmnes. Samtidigt kan der i disse områder udvikles ny natur og biodiversitet, skove, økologi, friluftsliv og klimaløsninger.

Hvordan undgås nye kemikalieskandaler

Samfundsskade fra kemikalier er ikke nyt, jf. Det Europæiske Miljøagentur rapport "Late lessons from early warnings" /8/. I dag er reguleringen fra EU gennem direktiver afgørende. Det er ikke de danske politikere, der driver udviklingen. Tværtimod! I en vejledning fra Erhvervsministeriet fra 2015 og senere opdateret i 2019 /9/ skal danske embedsmænd ved implementering af EU-direktiver på natur- og miljøområdet gennem bekendtgørelser og vejledninger sørge for, kort fortalt: a. gør så lidt som muligt, og b. så sent som muligt. Vejledningen blev foreslået afskaffet ved beslutningsforslag af 1.3. 2024 /10/, men Folketingets flertal besluttede d. 4.6.2024 at fastholde vejledningen. Så hensynet til erhvervslivet vejer tungt. Fremtidige skader med kemikalier kan måske reduceres, hvis forskerne i langt højere grad bliver uafhængige af midler fra myndigheder og erhvervsvirksomheder og deres ytringsfrihed bliver styrket.

Konklusioner

Det store antal kemikalier, der anvendes i samfundet, vil før eller senere blive påvist i miljøet. Koncentrationerne er ofte lave, i mikro- til nanogram pr. liter skala, men moderne analysemetoder kan i stor udstrækning identificere og kvantificere stofferne. Dannelsen af nedbrydningsprodukter ved kemikalernes omsætning i naturen og rensningsanlæg har udvidet spektret af stoffer voldsomt og øget kompleksiteten af kemiske analyser og reguleringen af kemikalierne brug. Foruden regulering via EU-grænseværdier bliver direkte forbud mod produktion af kemikalier, skærpede krav til godkendelse af kemikalier, herunder deres brug, og skærpede krav til

rensning nødvendigt i fremtiden. Det er EU, der driver udviklingen. Ikke danske politikere, der nøler med indgreb, trods læren fra "Late lessons from early warnings".

Referencer

- /1/ Chemicals in the European environment: Low doses, High stakes? European Environmental Agency. The EEA and UNEP Annual Message 2 on the state of Europe's environment.
- /2/ Jansen, Jes la Cour, Arvin, E., Henze, M., Harremoës, P. 2021: Wastewater treatment – Biological and chemical processes. Polyteknisk Forlag.
- /3/ Diera, T. et al. 2023. A non-target screening study of high-density polyethylene pipes revealed rubber compounds as main contaminant in a drinking water distribution system. Water Research. Vol. 229. 119480.
- /4/ Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Jensen, D.J., Christensen, J.B. Baun, A., Albrechtsen, H.-J., Heron, G. 2001. Biochemistry of landfill leachate plumes. a Review. Applied Geochemistry. 16. 659-718.
- /5/ Frederiksen et al., Albers, C.N., Mosthaf, K., Janniche, G.A.S., Tuxen, N., Kern-Jespersen, H., Bollmann, U.E., Christophersen, M., Bjerg, P.L. 2023. Long-term leaching through clayey till of N,N-dimethylsulfamide, a persistent and mobile organic compound (PMOC). J. Contaminant Hydrology. 257. 104218.
- /6/ Johansson, S. og Hermann, C. 2023. Policy briefing: Toxic tide rising: time to tackle PFAS. National approaches to address PFAS in drinking water across Europe. European Environmental Bureau. EEB.
- /7/ Rosenbom, A.E. og Ullum, M. 2023: Trods regelret brug udvasker pesticidstofferne. Vand&Jord. Nr. 3. 30. årgang. 99-101.
- /8/ Late lessons from early warnings: the precautionary principle 1896-2000. European Environment Agency. Environmental issue report. No. 22. 2001.
- /9/ Principper for implementering af erhvervsrettet EU-regulering. Erhvervsstyrelsen. Version 1.0., 27. november 2019.
- /10/ Beslutningsforslag nr. B 178. 1. marts 2024. Forslag til folketingsbeslutning om at ophæve principperne om minimumsimplementering af EU-lovgivning på natur- og miljøområdet.

ERIK ARVIN er professor emeritus ved DTU Sustain. Hans forskning og undervisning har især fokuseret på vandrensning og vandkvalitet i forhold til næringsstoffer og miljøfremmede stoffer i spildevand, grundvand og drikkevand. Han er formand for bestyrelsen i Birkerød Vandforsyning og er aktiv i Danmarks Naturfredningsforening (DN).