



NOVANA

# Teknisk anvisning for marin overvågning

## 5.4 Miljøfarlige stoffer i sediment

Britta Pedersen <sup>†</sup>  
Martin M. Larsen  
*Afdeling for Marin Økologi*

**Miljøministeriet**  
**Danmarks Miljøundersøgelser**

## Indhold

<b>5.4</b>	<b>Overvågning af miljøskadelige stoffer i sediment</b>	<b>5.4-3</b>
5.4.1	Formål	5.4-4
5.4.2	Princip	5.4-4
5.4.3	Prøvetagningsstrategi og kriterier for stations-placering	5.4-5
5.4.3.1	Indledning	5.4-5
5.4.3.2	Område	5.4-5
5.4.3.3	Strategi for fastlæggelse af prøvetagningssted (lokalitet)	5.4-5
5.4.3.3.1	Generelt	5.4-5
5.4.3.4	Beskrivelse af lokalitet	5.4-6
5.4.3.5	Frekvens og prøvetagningstidspunkt	5.4-7
5.4.4	Prøvetagning og prøvehåndtering	5.4-8
5.4.4.1	Positionering	5.4-8
5.4.4.2	Prøvetagning og mærkning	5.4-8
5.4.4.2.1	Udtagning af prøver	5.4-8
5.4.4.2.2	Dokumentation af observationer	5.4-10
5.4.4.2.3	Mærkning af prøver	5.4-10
5.4.4.3	Opbevaring, transport og rensning af udstyr	5.4-11
5.4.4.3.1	Opbevaring og transport	5.4-11
5.4.4.3.2	Rensning af udstyr	5.4-11
5.4.5	Analyse	5.4-11
5.4.5.1	Organiske miljøskadelige stoffer	5.4-12
5.4.5.2	Metaller	5.4-12
5.4.5.2.1	Metoden	5.4-12
5.4.5.3	Normaliseringsfaktorer mm. (Al/Li, tørstofbestemmelse, TOC, ler-silt indhold, glødetab og saltkorrektion)	5.4-13
5.4.5.3.1	Al og Li (kun ved analyse for metaller)	5.4-13
5.4.5.3.2	Tørstof	5.4-13
5.4.5.3.3	Glødetabsindhold	5.4-13
5.4.5.3.4	TOC	5.4-14
5.4.5.3.5	Saltkorrektion	5.4-14
5.4.5.3.6	Kornstørrelsesfordeling	5.4-14
5.4.6	Kvalitetssikring	5.4-14
5.4.6.1	Kvalitetskrav til samt kvalitetskontrol og kvalitetssikring af den kemiske analyse	5.4-15
5.4.6.1.1	Kvalitetskrav	5.4-15
5.4.6.1.2	Detektionsgrænser	5.4-15
5.4.6.1.3	Præcision	5.4-15
5.4.6.1.4	Intern kvalitetskontrol	5.4-15
5.4.6.1.5	Nøjagtighed og ekstern kvalitetskontrol (præstationsprøvninger)	5.4-16
5.4.6.1.6	Kvalitetssikring	5.4-16
5.4.6.1.7	Uddannelse	5.4-16
5.4.7	Datarapportering	5.4-17
5.4.8	Referencer	5.4-18
5.4.9	Bilag 1 - Indholdsfortegnelse for Manual for måling af miljøskadelige organiske stoffer	5.4-19
5.4.10	Bilag 2 - Sedimentoplysninger	5.4-22

## 5.4 Overvågning af miljøskadelige stoffer i sediment

Denne tekniske anvisning (TA) er udarbejdet for at sikre sammenlignelighed af målinger udført for at undersøge forekomsten af miljøskadelige stoffer i det marine miljø. Den beskriver prøvetagningsstrategi, prøveindsamling, analyse og datarapportering af miljøskadelige stoffer i sediment og er velegnet for metaller, klorerede bifenylter (PCB'er) og enkelte andre klorerede organiske forbindelser, f.eks. DDT, DDE, HCH, og HCB, polyaromatiske hydrocarboner (PAH'er), organiske tinforbindelser, phtalater bomerede flammehæmmere, dioxiner/furaner og nonylphenoler. De specifikke stoffer fremgår af programbeskrivelsen for NOVANA.

For at forbedre mulighederne for at sammenligne data fra forskellige områder med forskellige typer sediment er bestemmelse af parametre som sedimentets tørvægt, glødetab og organiske kulstofindhold (TOC), ler-silt fraktion samt for metallerne Al og Li, der skal bruges til en "normalisering" af koncentrationer af de miljøskadelige stoffer, også beskrevet.

Den tekniske anvisning består af en generel del, der er fælles for de ovennævnte stofgrupper, samt et antal tekniske appendikser, der mere detaljeret beskriver de specifikke tekniske anvisninger der vedrører den enkelte stofgruppe. Disse indeholder ikke fuldstændige metodebeskrivelser, og kan derfor ikke bruges som en detaljeret beskrivelse af fremgangsmåden ved bestemmelse af de miljøskadelige stoffer, men skal bruges som en vejledning til de laboratorier, der ønsker at implementere eller optimere en analysemetode til bestemmelse af miljøskadelige stoffer i sediment, sådan at metoden kan opfylde de stillede krav. Flere metoder eller modificeringer heraf kan bruges til at bestemme koncentrationen af de miljøskadelige stoffer. Kun hvis metodevalg eller en speciel procedure i metoden, har en afgørende betydning for resultatet, er dette krævet og beskrevet. Valg af metode vil ofte være afhængig af det udstyr laboratoriet råder over. Der sker desuden en meget hurtig udvikling på området, der løbende forbedrer kvaliteten på analyserne. Dette bør udnyttes, for at sikre at overvågningsprogrammet bedst muligt kan opfylde dets formål.

Der er udarbejdet følgende tekniske appendikser:

1. Metaller
2. Organiske klorforbindelser
3. Organiske tinforbindelser

### 5.4.1 Formål

Formålet med en overvågning af miljøskadelige stoffer i sediment i det marine miljø er,

- at vurdere de nuværende niveauer (og evt. effekt) af forurening af udvalgte miljøskadelige stoffer inklusive metaller i danske farvande, fra åbent hav til fjord, fra Østersøen til Nordsøen (geografisk udbredelse),
- at vurdere virkningen af de indgreb der er foretaget for at reducere tilførslen af udvalgte miljøskadelige stoffer til det marine miljø (tidstrendovervågning),
- at kunne opfylde Danmarks internationale forpligtelser på området.

#### *Parametervalg*

Valget af stoffer er hovedsagelig baseret på de forpligtelser der foreligger i henhold til de internationale havkonventioner og EU. Enkelte stoffer er ikke omfattet af konventioner eller andre formelle krav, men er inkluderet på baggrund af en viden om disse stoffers effekter i det marine miljø (forsigtighedsprincippet). Såvel hvilke parametre som udvælgelseskriterier fremgår af stoflisten til Programbeskrivelsen for NOVANA.

Nye miljøskadelige stoffer tages løbende i brug i samfundet. F.eks. går udviklingen inden for brugen af pesticider i bundmaling stærkt. Det kan derfor senere i programmet blive et behov for justeringer med hensyn til stofvalg.

### 5.4.2 Princip

Mange miljøskadelige stoffer har en høj affinitet for partikler, hvortil de kan adsorberes/absorberes og derefter sedimentere ud af vandfasen. Det første sedimentationsområde er ofte ikke det endelige. Sedimentet kan resuspendere, og med strømmen gradvis transporteres til det endelige sedimentationsområde. Herved virker sedimentet som en reservoir for en stor del af de miljøskadelige stoffer, der udledes til det marine miljø og kan derfor bruges til overvågning af forurening (tidsmæssig og/eller geografisk).

I akkumulationsområder kan såvel de nuværende som tidligere forureningsproblemer undersøges, ved at udtage og analysere segmenter af en sedimentsøjle.

Målinger i sedimentet indgår desuden ved f.eks. massebalanceberegninger, risk assessment og lignende undersøgelser.

En sedimentprøve repræsenterer altid en tidsperiode, hvis længde er afhængig af naturlige forhold som sedimentations-hastighed og bioturbation, dvs. dyr der graver i sedimentet i området.

Sedimentprøver indsamles på faste stationer i de specielt udvalgte områder med f.eks. en haps-prøvetager eller en anden prøvetager, der kan udtage en søjle af sedimentet. Information om sedimentet som f.eks. farve, lagdeling, evt. gravegange, søjlens udseende, dvs. parametre, der er af betydning ved en senere bedømmelse af resultatet, noteres.

Prøven forbehandles (sigtes, homogeniseres) og opløses alt. ekstraheres og koncentrationen af de miljøskadelige stoffer bestemmes (kvantificeres) i opløsningen/ekstraktet i henhold til de specifikke retningslinier, der er udarbejdet for de pågældende stoffer. Vedr. detaljer henvises til de tekniske appendikser.

### **5.4.3 Prøvetagningsstrategi og kriterier for stationsplacering**

#### **5.4.3.1 Indledning**

Prøvetagningsstrategien skal sikre at man får en viden om variationen i koncentrationen af de enkelte stoffer og stofgrupper i et område samt årsagen hertil. Den skal desuden medvirke til at variationen i vores data på grund af den naturlige variation reduceres mest mulig, da dette vil forbedre vores muligheder at opdage evt. forandringer og forskelle i koncentrationen i tid og rum.

#### **5.4.3.2 Område**

Ved udvælgelse af områder, hvor de miljøskadelige stoffer skal måles, er der lagt vægt på følgende kriterier;

- områdevalg for det marine program koordineres med områdevalg for øvrige relevante programmer (kilder, vandløb)
- om der tidligere er udført undersøgelser i området
- området repræsenterer forskellige typer af påvirkning af miljøskadelige stoffer
- området repræsenterer forskellige danske kyst- og havtyper
- området er specielt udvalgt for intensive eutrofieringsmålinger (stor viden om området vil blive etableret)

#### **5.4.3.3 Strategi for fastlæggelse af prøvetagningssted (lokalitet)**

##### **5.4.3.3.1 Generelt**

Der skal kun udtages prøver på en station/lokalitet i hvert område. Prøverne skal så vidt muligt indsamles i sedimentationsområder. For at kunne følge en evt. tidlig udvikling i de områder som tidligere indgik i NOVA 2003, skal der her vælges en af de tidligere NOVA 2003 stationer. I nye områder, dvs., områder der ikke indgik i NOVA

2003, bør der ud fra evt. tidligere målinger eller anden kendskab til forureningsmønstret (kilder/hydrografi) udvælges en station, der er mest muligt repræsentativ for området. Det bør tilstræbes, at muslingeprøver fra tidstrendsstationen og sedimentprøver udtages i nærliggende områder, hvor der kan forventes at de samme kilder påvirker de to prøvetagningssteder. Sedimentprøverne må imidlertid ikke tages for tæt på en stor muslingebank. Sedimentet kan her for en stor del bestå af pseudofæces fra muslingerne og kan derfor være rensset for de stoffer der skal analyseres for, dvs. sedimentprøven er ikke repræsentativ for området.

Ved fastlæggelse af en (ny) lokalitet/station bør man være opmærksom på at andre forhold end kilder kan også have betydning for den stofkoncentration der måles på en lokalitet. Disse er f.eks.

- afstand til land, som bør være > 50 m for at undgå direkte påvirkning fra land
- evt. graveaktivitet i området (området skal undgås)
- om området er berørt af skibstrafik (omrøring fra skibsskrue, kilde)
- vanddybde (skal være den samme hvert år)
- strøm- og sedimentationsforhold

Derfor skal disse forhold på lokaliteten beskrives i prøvetagningsmanualen.

Prøver i de åbne farvande indsamles primært i sedimentationsområder.

Høje koncentrationer af TBT i sedimentet kan forekomme i og i nærheden af havneområder, værfter/værftshavne, udledning fra kølevandssystemer, der benytter TBT som antibegroningsmiddel, sejlruiter og ankerpladser for større skibe, dvs. andre typer af kilder end for de øvrige stoffer. Det kan derfor være relevant at vælge en anden lokalitet for prøvetagning af dette specifikke stof. Det skal tilstræbes, at stationerne for TBT-sediment- og effektmonitoringen (imposex) for TBT er de samme eller er beliggende så tæt på hinanden som muligt.

#### **5.4.3.4 Beskrivelse af lokalitet**

For hvert område skal der for hver stofgruppe udarbejdes en beskrivelse af lokaliteterne.

Den skal bestå af en kort beskrivelse af

- mulige kilder i området (hus- og industrispildevand, åer, havne, skibsruiter, depoter, etc.)

- kort beskrivelse af lokaliteterne, herunder dybde, strøm og sedimentationsforhold inklusive evt. tidlig variation i redox-forhold på bunden, da dette kan påvirke bioturbationen i området.
- information om der findes tidligere data fra området
- lokalitetens udbredelse skal defineres og positionen for prøvetagningen skal angives. Den rumlige variation af stofkoncentrationen på lokaliteten skal i princippet være kendt, for at sikre at de prøver, der udtages fra en station er repræsentative for hele lokaliteten. Dette vil imidlertid være alt for kostbart at fastlægge ud fra strikte statistiske principper, da det ville kræve et stort antal målinger inden programmets start. Lokalitetens udbredelse må derfor defineres ud fra et skøn om at variationen i koncentrationen i hele området sandsynligvis er lille, f.eks. ud fra et lokalkendskab til hydrografien, evt. fiskeri (trawl) i området, afstand til forventede kilder, tidligere data, sedimentationsforhold, herunder glødetab og topografien. Prøvetagning skal/bør ikke foregå i områder med graveaktivitet eller områder der er berørt af fiskeri eller skibstrafik (omrøring fra skibsskrue) (se dog afsnit prøvetagning for TBT)

Et sedimentationsområde kan være opdelt i adskilte, mindre sedimentationsområder, med forskellige akkumuleringsrater og tykkelser af fint sediment. Dette kan f.eks. undersøges med ekko-lodning, eller der kan evt. indhentes information fra Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse (GEUS).

- beskrivelse af hvordan prøverne skal udtages (f.eks. med dykker/manuelt, type af prøvetager)

da disse forhold kan have afgørende betydning for den stofkoncentration der måles.

Beskrivelsen skal ledsages af et kort, hvor de relevante oplysninger er angivet.

Beskrivelsen af lokaliteter skal indgå i amtets prøvetagningsmanual for måling af miljøskadelige organiske stoffer og metaller i sediment. For yderligere information om manualen se afsnit vedr. Kvalitetssikring og Bilag 1 "Indholdsfortegnelse for Prøvetagningsmanual".

#### **5.4.3.5 Frekvens og prøvetagningstidspunkt**

Prøver skal indsamles en gang i løbet af en seksårsperiode. Prøverne skal indsamles i perioden oktober-december. Prøver fra de åbne farvande i Skagerrak/Nordsøen kan også indsamles i januar-februar.

## 5.4.4 Prøvetagning og prøvehåndtering

### 5.4.4.1 Positionering

Positionen på stationen skal fastlægges med et D-GPS system eller med et system med en tilsvarende nøjagtighed.

### 5.4.4.2 Prøvetagning og mærkning

#### 5.4.4.2.1 Udtagning af prøver

Sedimentprøven (kernen) skal udtages med en "Haps"-prøvetager af rustfrit stål med en minimum diameter på 80 mm (diameter skal oplyses, da dette kan påvirke resultatet). En Kajak prøvetager med en indre diameter på 80 mm eller boxcorer, fra hvilken passende delprøver kan udtages med plexiglasrør (metalprøver) eller rustfrit stål/glasrør (specielt organiske forbindelser), kan også bruges.

En såkaldt "Grab"-prøvetager må ikke bruges, da man ikke med sikkerhed kan udtage en prøve kun bestående af overfladesedimentet med denne type prøvetager.

Rustfrit stål, glas- og plexiglasrør kan også bruges ved manuel prøvetagning med dykker eller til fods i tidevandsområder.

I Vadehavet, hvor de øverste sedimenter omlejres kraftigt i vinterperioden og hvor sedimentprøven kan udtages til fods, kan den nuværende indsamlingsteknik bibeholdes. En tilstrækkelig mængde af de øverste knap 2 mm af sedimentoverfladen skræbes af med en ske af et materiale, der ikke kontaminerer prøven. Prøvetagning med Kajak prøvetager som for andre områder kan også anvendes, i så fald udtages den øverste cm.

Der bør udtages et tilstrækkeligt stort antal sedimentkerner, så man kan fravælge prøver, der indeholder større dyr, sten og skaller eller lignende.

Det er meget vigtigt at sedimentet indsamles så uforstyrret som muligt. Det er særligt vigtigt, at overflade sedimentet ikke hvirvles op ved prøvetagningen. Dette kan specielt ske, hvis prøvehenteren rammer bunden med en skæv vinkel eller hvis der er problemer, når den hejses op fra bunden. En sedimentkerne skal altid inspiceres, når den tages om bord for at se om den er intakt og man skal bl.a. sikre sig at der står lidt vand over prøven i prøvehenteren.

Det skal sikres at prøven ikke bliver kontamineret ved håndteringen ombord, f.eks. at dækket er godt rengjort (skyllet med havvand) så prøven ikke kan komme i kontakt med olie og lignende stoffer. Røg fra skorstenen kan også indeholde stoffer, der kan kontaminere prøven, f.eks. PAH'er og metaller. Prøven kan også kontamineres, hvis den tages op gennem et lag af spildolie, der flyder på vandets overflade.



Rustfri stålrør, glaserør og plexiglasrør, der bruges til prøvetagning eller til at udtage delprøver til organiske respektive metal analyser, skal være rensede som beskrevet i Tabel 5.4.1, inklusive henvisninger heri. Ved tvivlsspørgsmål vedr. rensning af prøvetagningsudstyr, f.eks. hvis man ønsker at bestemme phtalater i prøven, bør man kontakte det laboratorium, som skal udføre analysen.

Prøvetagningsudstyret skal skylles godt med vand fra prøvetagningsstedet inden prøvetagning på et nyt sted, for at undgå evt. kontaminering fra prøve til prøve.

Sedimentationshastigheden i de danske farvande varierer fra 0,1 mm til ca. 1 cm pr. år, i enkelte områder helt op til 10 cm pr. år.

De miljøskadelige stoffer og metaller analyseres derfor kun i delprøver bestående af det øverste 0-1 cm af sedimentkernen (et segment), da dette repræsenterer den seneste tilførsel af forurenende stoffer.

Segmentet skal afskæres fra kernen og håndteres med et udstyr, der ikke kan kontaminere prøven med de stoffer man ønsker at analysere for. Rustfrit stål, titanium eller glas kan bruges. Plast må ikke komme i kontakt med prøver der skal analyseres for organiske stoffer. Udstyret kan skylles med vand fra stedet, hvis sedimentkernen opdeles i felten.

Der skal udtages og analyseres to prøver på hver station for hver parameter. En prøve skal bestå af det øverste segmentet (0-1 cm) fra mindst tre uafhængige sedimentkerner. Disse puljes i en velegnet beholder. Det kan være en fordel, at have vejret beholderen inden den fyldes, da man hermed har en mulighed for at evt. bestemme vandindholdet direkte i de originale beholdere efter at den er f.eks. frysetørret.

Prøver til organiske analyser og metaller kan puljes/opbevares i et specialrenset glas (se Tabel 5.4.1 og Teknisk Appendiks 2), tæt lukket med et skruelåg, der er forsynet med et indlæg af teflon. Prøverne kan også opbevares i "Rilsanposer" der kan købes fra PB Miljø A/S i Bjerringbro.

Prøver til metalanalyser kan også opbevares/puljes i en beholder af polyetylen eller polypropylen der er rengjort som beskrevet i Tabel 5.4.1, i en "Rilsanpose" eller i en almindelige plastikpose.

Enhver ny beholdertype skal altid undersøges for evt. stoffer, der kan kontaminere prøven.

Hvor stor mængde, der er brug for til en analyse, skal aftales med det laboratorium, der skal udføre analysen.

En 1 cm segment fra en kerne med en diameter på 80 mm vejer ca. 50-70 gram med en vægtfylde på 1-1,4.

Prøven skal sigtes gennem en 2 mm sigte inden den kvantitative analyse.

#### 5.4.4.2 Dokumentation af observationer

##### *Stationsoplysninger*

Følgende stationsoplysninger skal noteres i en logbog:

- navn
- position fastlagt med D-GPS
- tidspunkt
- vejrforhold (vindstyrke, temperatur og skyforhold, vindretning og bølgehøjde)
- vanddybde
- saltholdighed ved bundvand (måles med en CTD-sonde eller i en bundvandsprøve. I Vadehavet måles saliniteten i vand taget fra lavvandsmærket tæt på prøvetagningsstedet.)
- ansvarlig for prøvetagning

##### *Sedimentkernen*

Ved prøvetagningen skal sedimentkernen undersøges visuelt og som minimum følgende oplysninger noteres i en logbog/skema (se eksempel på et velegnet skema i Bilag2). Et (digitalt) billede af sedimentkernen kan fungere som yderligere dokumentation, gerne med et farvekort og lineal ved siden af til at vurdere farve og størrelse af evt. lagdeling/gravegange.

- struktur (= lagdeling og gravegange)
- estimat af kornstørrelse
- farve
- lugt
- makrofauna
- prøvetagningsudstyr
- udfyldt af (navn på person)

#### 5.4.4.3 Mærkning af prøver

Prøver skal mærkes med en pen/etiket der kan modstå fugt og på en måde så den entydigt kan identificeres senere. Både beholderen og låg skal mærkes, da man ellers kan risikere at bytte om på prøver/låg. Det er ofte praktisk at mærke beholderne inden prøvetagningen på en station.

Der skal som minimum registreres følgende oplysninger på prøven:

- stationsnummer (position)

- prøvenummer og type af prøve
- prøvetagningstidspunkt- og dato og navn på prøvetager

### 5.4.4.3 Opbevaring, transport og rensning af udstyr

#### 5.4.4.3.1 Opbevaring og transport

Prøverne kan opbevares og transporteres i op til 24 timer ved  $\sim 4^{\circ} \text{C}$ , enten i et køleskab eller i en køletaske med fryseelementer. Ved længere tids opbevaring skal prøverne opbevares frosne.

#### 5.4.4.3.2 Rensning af udstyr

Tabel 5.4.1 Oversigt over egnede prøvebeholdere til lagring af sedimentprøver.

Parameter	Beholder	Rensningsprocedure
Organotin	Glas/aluminium	Beholderen skal vaskes med en detergent, opvarmes og straks inden brug skylles med et organisk opløsningsmiddel (f.eks. hexan/acetone)  For yderligere detaljer se bilag til, teknisk appendiks for organiske klorforbindelser
Organiske stoffer (PCB, PAH m.fl.)	Glas/aluminium, Teflon	Som for organotin
Metaller	Glas/Polyetylen/Polypropylen Teflon	Beholderen skal vaskes i 10% v/v $\text{HNO}_3$ og derefter skylles tre gange med demineraliseret vand
Alle ovenstående	Rilsan poser	Kan anvendes direkte

## 5.4.5 Analyse

Forskellige analysemetoder kan bruges til at bestemme koncentrationen af miljøskadelige stoffer og metaller i sediment. Hvilken metode det enkelte laboratorium vælger kan være afhængig af det udstyr man har adgang til. F.eks. kan både atomabsorptionsspektrofotometri (AAS) og induktiv koblet plasma atomemission eller massepektrometri ICP-AES/ICP-MS med fordel bruges til den kvantitative bestemmelse af metaller i sediment. I disse tekniske retningslinier er der derfor kun beskrevet nogle vejledende retningslinier for hvordan den enkelte analyse skal udføres.

Kun i de tilfælde hvor erfaring har vist at metodikken kan have en afgørende betydning for analyseresultatet, vil der være beskrevet som et absolut krav at analysen skal udføres med en bestemt metodik. Detaljer vedr. de forskellige analysemetoder er beskrevet i de tekniske appendikser.

*Det er imidlertid vigtigt at bemærke, at for samtlige analysemetoder gælder det, at de til enhver tid skal kunne opfylde de kvalitetskrav, der er beskrevet i afsnittet "Kvalitetssikring".*

#### **5.4.5.1 Organiske miljøskadelige stoffer**

En bestemmelse af koncentrationen af de organiske miljøskadelige stoffer i sediment omfatter generelt følgende punkter;

- sigtning (2 mm sigte)
- homogenisering
- (evt. frysetørring)
- ekstraktion med et organisk opløsningsmiddel
- fjernelse eller destruktion af evt. stoffer der kan interferere på analysen, f.eks. svovlforbindelser og svovlbrinte
- oprensning
- separering med gas- eller væskekromatografi
- detektion, hvor detektortypen vil være afhængig af den stofgruppe man ønsker at analysere for. Afhængig af om detektoren er specifik eller ej, bruges en kolonne eller to kolonner med forskellig polaritet. F.eks. bestemmes PCB og andre chlorerede forbindelser enten på en kolonne med et massespektrofotometer (i SIM-mode) (GC-MS) som detektor eller på to kolonner med electron capture detektion (GC-ECD).

#### **5.4.5.2 Metaller**

##### **5.4.5.2.1 Metoden**

En bestemmelse af koncentrationen af metaller i sediment omfatter generelt følgende punkter;

- sigtning (2 mm sigte)
- homogenisering
- tørring, helst frysetørring
- oplukning
- fortynding
- (evt. en matrix separation)
- detektion med en elementspecifik detektor (f.eks. AAS, ICP-MS, ICP-AES,)

Flere metoder bruges til oplukning af en sedimentprøve, dels de metoder hvor metalindholdet i hele prøven inklusive silikatmatricen analyseres, her kaldt en total metode, og dels de metoder hvor kun en hvis fraktion af metalindholdet bestemmes, her kaldt en partial metode.

*Resultatet vil derfor være afhængig af oplukningsmetoden. Det er derfor af afgørende betydning for sammenligneligheden af data, at sedimentprøverne oplukkes med den samme metode.*

**Metalindholdet i hele prøven skal her bestemmes. Der skal derfor bruges en syreoplukningsmetode eller en ikke destruktiv metode, der sikrer dette. Ved syreoplukning skal der derfor bruges en syreblanding, der indholder flussyre.**

For en nærmere oplysninger om syreoplukningsmetoden henvises til Loring og Rantala (1992), der i detalje har beskrevet en velegnet metode, inklusive specielle problemer ved og interferenser på metoden.

Til en kviksølvbestemmelse er det imidlertid ikke nødvendigt at oplukke sedimentprøven med en flussyreblanding. Her kan f.eks. salpetersyre fortyndet i forholdet 1:1 med demineraliseret vand af en god kvalitet bruges. Erfaringerne har vist, at det kan være svært at få en borsyreopløsning, der skal bruges til at neutralisere HF, der ikke indeholder en for stor koncentration Hg.

For flere detaljer vedrørende analysen henvises til det tekniske appendiks om miljøfarlige stoffer.

#### **5.4.5.3 Normaliseringsfaktorer mm. (Al/Li, tørstofbestemmelse, TOC, ler-silt indhold, glødetab og saltkorrektion)**

##### **5.4.5.3.1 Al og Li (kun ved analyse for metaller)**

Aluminium (Al) og lithium (Li ) bestemmes som beskrevet for de øvrige metaller.

##### **5.4.5.3.2 Tørstof**

Tørstofindholdet bestemmes

- som væggtab efter tørring til konstant vægt ved 105°C af en delprøve af sedimentet, der skal analyseres, se Dansk Standard 204
- som væggtab ved frysetørring til konstant vægt af en delprøve af sedimentet, der skal analyseres

Tørstofindholdet angives i %.

##### **5.4.5.3.3 Glødetabsindhold**

Glødetabsindholdet bestemmes i henhold til Dansk Standard 204, dvs. som væggtab efter at en delprøve af det tørrede sediment er glødet ved 550°C.

Glødetabet angives ved mg glødetab/g tørvægt

#### 5.4.5.3.4 TOC

Princip:

Uorganisk kulstof i sedimentet fjernes med en syre (se f.eks. Hedgers and Stern, (1983)), og mængden af kulstof bestemmes med en CHN elementar analysator.

#### 5.4.5.3.5 Saltkorrektion

Bundvandet i de marine områder kan indeholde så store mængder salt, at dette kan påvirke tørstofbestemmelsen. Da koncentrationen af de miljøskadelige stoffer skal opgives pr. kg tørstof, skal der korrigeres for saltindholdet ved beregning af tørstofindholdet.

Saltkorrektionen beregnes ud fra tørstofindholdet og bundvandets salinitet, idet der antages at være ligeså mange mg salt pr. liter fordampet vand som saliniteten angiver målt som PSU.

#### 5.4.5.3.6 Kornstørrelsesfordeling

Det rekommanderes, at kornstørrelsesfordeling desuden bestemmes, som minimum den andelen, der er < 63 µm. Sigtningen skal udføres som vådsigtning da tørring kan ændre kornstørrelsesfordelingen. Hvis muligt kan kornkurven etableres mere præcist ved sigtning af fraktionen >63 µm og coulter-counter størrelsesfraktionering af <63µm fraktionen eller sedimenteringsmetoder (fx DS/ISO 11277:2001).

NB. Partikler større end 2 mm skal fjernes inden sigtningen.

### 5.4.6 Kvalitetssikring

En kvalitetssikring af en undersøgelse af miljøskadelige stoffer i sediment skal sikre, at de indsamlede data opfylder de krav, der er opstillet til undersøgelsen.

Kvalitetssikringen omfatter derfor ikke kun den analytisk kemiske del af undersøgelsen, dvs. det der i hovedsagen foregår i laboratoriet, men samtlige processer der indgår, dvs.

- planlægning
- prøvetagning
- prøvehåndtering
- transport og opbevaring
- prøveforberedelse og analysen
- datahåndtering
- rapportering

Hver delproces skal derfor kvalitetssikres. Dette *skal* foregå, ved at

- de kritiske processer identificeres og beskrives i en manual for målinger af miljøskadelige stoffer. Denne manual skal udgøre en del af det enkelte amts kvalitetsstyringssystem

(vedr. en mere detaljeret beskrivelse af indholdet i en sådan manual henvises til Bilag 1)

- der udarbejdes en kontrolprocedure for de kritiske processer der beskrives
- der udpeges en ansvarlig for hver kontrolprocedure
- at kontrollen er udført dokumenteres, f.eks. ved at udfylde et skema (på papir eller som en logfil)

Til at identificere og beskrive de kritiske delprocesser kan et flowdiagram bruges.

Manualen for målinger af miljøskadelige stoffer skal indsendes til Det Marine Fagdatacenter til arkivering sammen med de indsendte data.

#### **5.4.6.1 Kvalitetskrav til samt kvalitetskontrol og kvalitetssikring af den kemiske analyse**

##### **5.4.6.1.1 Kvalitetskrav**

##### **5.4.6.1.2 Detektionsgrænser**

Krav til detektionsgrænser for de forskellige stoffer, der indgår i overvågningsprogrammet opdelt efter matrice (sediment, vand, biota), fremgår af Programbeskrivelsen for NOVANA 2004-2009.

Detektionsgrænsen er her defineret som 3x standardafvigelsen (inde for dagen) af en naturlig prøve med et lavt indhold af det pågældende stof (analyten) eller af en blankprøve der har gennemgået hele analyseproceduren. For organiske stoffer **skal** blankprøven være tilsat analyten, "spiket", i et niveau på maks. 5 gange detektionsgrænsen.

##### **5.4.6.1.3 Præcision**

Præcisionen på metoden skal være af en sådan kvalitet, så at de stillede krav til detektionsgrænser og ekstern kvalitetskontrol (præstationsprøvninger) kan opfyldes.

##### **5.4.6.1.4 Intern kvalitetskontrol**

Analyserne skal udføres i serier på maks. 20 prøver.

Laboratoriet skal i samme analyseserie som prøven analysere følgende kontrolprøver:

- mindst en blankprøve
- et relevant internt kontrolmateriale (LRM) eller certificeret referencemateriale (CRM)
- et passende antal dobbeltbestemmelser af naturlige prøver, der dækker koncentrationsintervallet. Min. en dobbeltbestemmelse pr. analyseserie. eller en gentagelse af en analyse af en tidligere analyseret prøve.

Hvis laboratoriet anvender LRM, skal desuden regelmæssigt analyseres et certificeret referencemateriale (CRM), f.eks. når der fremstilles en ny stamopløsning til kalibrering, når et internt kontrolmateriale erstattes af et nyt, eller når der er problemer med metoden. For yderligere information om relevante CRM, henvises til de respektive tekniske appendikser.

Laboratoriet skal føre kontrolkort over kontrolanalyserne og have defineret grænser indenfor hvilke kontrolprøvens resultater skal ligge for at analyseserien kan godkendes.

#### **5.4.6.1.5 Nøjagtighed og ekstern kvalitetskontrol (præstationsprøvninger)**

De deltagende laboratorier skal 1-2 gange pr. år deltage i en relevant præstationsprøvning, dvs. en præstationsprøvning, hvor prøverne består af marine prøver med et koncentrationsniveau der svarer til dem der forekommer i naturlige prøver. Se også de tekniske appendikser. Det Marine Fagdatacenter kan give yderligere oplysninger om relevante præstationsprøvninger.

Laboratoriets resultat skal i princip ligge inden for de acceptable grænser, der er sat af udbyderen af præstationsprøvningen.

#### **5.4.6.1.6 Kvalitetssikring**

Resultatet af

- præstationsprøvninger
- det interne og certificerede kontrolmateriale
- dobbeltbestemmelser

skal løbende rapporteres sammen med analyseresultatet.

#### **5.4.6.1.7 Uddannelse**

Der vil ca. en gang årligt blive arrangeret temadage af Det Marine Fagdatacenter, hvor specifikke problemer i relation til prøvetagning, og måling af miljøskadelige stoffer, vurdering af resultat og andre relevante emner vil blive diskuteret.



## 5.4.7 Datarapportering

Følgende data skal rapporteres sammen med analyseresultatet:

### *Stationsbeskrivelse*

- stationsnavn
- position
- dato og tid (UTC) for prøvetagning
- oplysninger om vejr- og vindforhold

### *Prøvetagning og vejrforhold*

- oplysninger om vejr- og vindforhold, bølgehøjde
- prøvetagningsdybde
- salinitet ved bunden
- evt. ilt ved bunden
- prøvetagningsudstyr
- navn på institut/laboratorium der har udtaget prøven
- evt. bemærkninger f.eks. om der har været nogle afvigelser i forhold til manualen

### *Information om sedimentet*

- kernens længde
- top af sedimentdelprøve (segment) (cm)
- bund af sedimentdelprøven (segment) (cm)
- farve
- lugt
- struktur (lagdeling/gravegange)
- makrofauna
- registreret af

### *Analyse- og kvalitetskontrolparametre*

- LRM (type, referenceværdi, resultat)
- CRM (navn, certificeret værdi, resultat)

- præcisionen på metoden beregnet fra dobbeltbestemmelser af naturlige prøver
- Al og Li koncentrationen (ved metalanalyser)
- TOC indhold og metodeangivelse
- glødetab
- tørvægtsindhold
- detektionsgrænser for hver variabel
- metode (beskrivelse af ekstraktions-oprensning/opluknings og instrumentel metode med kodesystem)
- deltagelse i præstationsprøvning (resultat samt hvilken prøvning)

#### 5.4.8 Referencer

1. Oslo-and Paris Commission 1996: Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediment.
2. Quevauviller, Ph. (Ed.): Quality Assurance in Environmental Monitoring. Sampling and Sample pretreatment. VCH Publishers, INC., Weinham and New York.
3. Loring, D.H. & Rantala, R.T.T 1992: Earth Science Reviews, 32, 235.
4. Hedges, J. I. & Stern, J.H. 1984: Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids. – Limnol Oceanogr. 29(3): 657-663.

## 5.4.9 Bilag 1 - Indholdsfortegnelse for Manual for måling af miljøskadelige organiske stoffer

### Prøvetagning og analyser

#### Amt

#### Formål med prøvetagning

#### Undersøgellesprogram

- Stationer med stationsbeskrivelse (lokalitetsbeskrivelse som tidligere beskrevet i afsnit 5.4.3.2 skal indgå her
- Parameter og matrice

#### Tidsplan

- Plan over hvornår der er togt/prøvetagning

#### Ansvarsfordeling

Bemandningsplan inkl. ansvarlig for togt og prøvetagning. Desuden en liste (der løbende justeres) over de nødvendige funktioner, samt ansvarlige for disse.

#### Checkliste for prøvetagningsudstyr

- Udstyr der opbevares på skib
- Prøvetagningsudstyr, prøvebeholder, etiketter, pen, akvarier, mv., der skal medbringes ,herunder vask og klargøring af disse
- Beskrivelse af hvordan man dokumenterer at procedurer for "checklisten" er fulgt, f.eks. ved at den ansvarlige noterer det i et skema

#### Prøvetagnings fremgangsmåde

- Evt. stationsparametre der skal noteres på prøvetagningstidspunktet i en logfil/skema (vind, vejrforhold etc. )

- Detaljeret beskrivelse over hvordan prøven udtages, herunder en beskrivelse af evt. udstyr der er brugt
- Beskrivelse af evt. aftaler med 3. person for udtagelse af prøver
- Beskrivelse af hvordan man sikrer/dokumenterer, at procedurer for prøvetagning er fulgt

## Håndtering af prøver ved prøvetagning

- Mærkning
- Opbevaring
- Evt. anden behandling af prøver
- Beskrivelse af hvordan man sikrer/dokumenterer, at procedurer for "håndtering af prøver i felten " er fulgt

## Håndtering af prøver efter hjemkomst

- Hvem gør hvad, og hvor skal prøverne hen ved hjemkomsten
- Beskrivelse af hvordan man sikrer/dokumenterer at procedurer for håndtering af prøver efter hjemkomst er fulgt

## Kvalitetssikring og analysemetoder

NB: "Kvalitetssikring og analysemetoder" skal beskrives set fra klientens = amtets (ikke laboratoriets) side, dvs. hvad man gør som klient for at sikre, at laboratoriet eller andre, der udfører en analyse, gør, som de har sagt/lovet.

Kort beskrivelse over amtets inkl. laboratoriets kvalitetssikring og **analysemetoder for de målte parametre.**

**F.eks.:**

- Diagram/tabel over hvem, der analyserer for hvad, inkl. laboratoriets navn
- Analysemetoder, f.eks. beskrevet med et skema

Analysevariabel	Analysemetode			
	Ekstraktion/ oplukning	Separation (kolonnetype)	Detektion	Detektions- grænse
Metaller				
PAH				
Organotin				
PCB				

- Kvalitetskontrolprøver:

Beskrivelse af den interne kvalitetskontrol udført på laboratoriet herunder blankprøver, type kontrolprøver til den interne kvalitetskontrol, deltagelse i præstationsprøvninger.

Beskrivelse af hvordan, man som klient = amtet sikrer/dokumenterer, at procedurer for kvalitetssikring er fulgt i laboratoriet, f.eks at kvalitetssikringsdata fremsendes sammen med analysedata, at man i amtet selv evt. fører kontrolkort.

## Databehandling og rapportering

De målte data vil sandsynligvis indgå i forskellige typer rapporter. I alle tilfælde er det nødvendigt, at man har beskrevet en procedure for, hvordan man kontrollerer og dokumenterer, at data er korrekt beregnet, overført og behandlet. Det gælder alle registrerede data som f.eks. dato, tid, vanddybder og ikke kun analyseresultat.

## 5.4.10 Bilag 2 - Sedimentoplysninger

<b>Institution:</b> _____	
<b>Stationsnr.:</b> _____	<b>Dato</b> (for prøvetagning): _____

### BESKRIVELSE AF SEDIMENTOVERFLADEN

#### Overflade

**Obsansvarlig:** \_\_\_\_\_ **Institution:** \_\_\_\_\_

**Obs. tidspunkt:** \_\_\_\_\_  
GMT

farve	struktur	tekstur
<input type="checkbox"/> sort	<input type="checkbox"/> jævn	<input type="checkbox"/> grus
<input type="checkbox"/> hvid	<input type="checkbox"/> ujævn	<input type="checkbox"/> sand
<input type="checkbox"/> grå	<input type="checkbox"/> sprækket	<input type="checkbox"/> silt & ler
<input type="checkbox"/> lysebrun	<input type="checkbox"/> flaget	
<input type="checkbox"/> mørkebrun	<input type="checkbox"/> tottet	

største mineral partikel (mm): \_\_\_\_\_

#### Sedimentbelægning

belægning	dækningsgrad
<input type="checkbox"/> diatoméer	_____/8
<input type="checkbox"/> blågrøn alger	_____/8
<input type="checkbox"/> Beggiatoa	_____/8

#### Sedimentmakrofauna

makrofauna	type	dækningsgrad
<input type="checkbox"/> levende	_____	_____/8
<input type="checkbox"/> døde	_____	_____/8
<input type="checkbox"/> fækalier	_____	_____/8
<input type="checkbox"/> faunarør	_____	_____/8
<input type="checkbox"/> skaller	_____	_____/8