



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

Aromatiske kulbrinter i produceret vand fra offshore olie- og gasindustrien

Test af prøvetagningsstrategi

Faglig rapport fra DMU, nr. 536



(Tom side)



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

Aromatiske kulbrinter i produceret vand fra offshore olie- og gasindustrien

Test af prøvetagningsstrategi

*Faglig rapport fra DMU, nr. 536
2005*

Asger B. Hansen

Datablad

Titel:	Aromatiske kulbrinter i produceret vand fra offshore olie- og gas industrien
Undertitel:	Test af prøvetagningsstrategi
Forfatter:	Asger B. Hansen
Afdeling:	Afdeling for Miljøkemi & Mikrobiologi
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 536
Udgiver:	Danmarks Miljøundersøgelser© Miljøministeriet
URL:	http://www.dmu.dk
Udgivelsestidspunkt:	Maj 2005
Faglig kommentering:	Jan H. Christensen, Niels Kroer
Finansiell støtte:	Miljøministeriet
Bedes citeret:	Hansen, Asger B. 2005: Aromatiske kulbrinter i produceret vand fra offshore olie- og gasindustrien. Test af prøvetagningsstrategi. Danmarks Miljøundersøgelser. 41 s. - Faglig rapport fra DMU nr. 536. http://faglige-rapporter.dmu.dk
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.
Sammenfatning:	DMU har i et projekt for Miljøstyrelsen analyseret 12 prøver af produceret vand fra Dan FF olieproduktionsplatformen i Nordsøen for indhold af aromatiske kulbrinter i forbindelse med test af prøvetagningsstrategi. Prøverne er udtaget over fire dage i løbet af en otte-dages periode og med tre parallelprøver hver dag. Undersøgelserne viser, at indholdet af BTEX er reduceret, mens det for NPD er på samme niveau og for PAH let forhøjet sammenlignet med tidligere undersøgelser. Variansanalyse af resultaterne viser endvidere, at gennemsnittet af de tre parallelprøver er et godt estimat for indholdet på det pågældende tidspunkt, og at der med den valgte prøvetagningsstrategi kan påvises signifikante forskelle mellem de enkelte prøvetagningsdage.
Emneord:	Aromater, produceret vand, offshore, olie- og gas anlæg, prøvetagningsstrategi, head-space/GC-MS, GC-MS/SIM, BTEX, NPD, naphthalener, phenanthrener, dibenzothiophener, PAH, variansanalyse
Layout:	Asger B. Hansen
Forsidefoto:	Tyra produktionsplatform i Nordsøen. Kilde: Mærsk Olie & Gas. http://www.maersk.com/gallery/Oil_and_Gas/highres/oil_35_big.jpg
ISBN:	87-7772-865-3
ISSN (elektronisk):	1600-0048
Sideantal:	41
Internet-version:	Rapporten findes kun som PDF-fil på DMU's hjemmeside http://www2.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrapporter/rapporter/FR536.pdf
Kan købes hos:	Miljøministeriet Frontlinien Rentemestervej 8 2400 København NV Tlf.: 7012 0211 frontlinien@frontlinien.dk www.frontlinien.dk

Indhold

Forord 5

Resumé 7

Summary 9

1 Indledning 11

1.1 Formål 11

1.2 Baggrund 11

1.3 Miljøstyrelsens undersøgelser 12

2 Eksperimentelt 15

2.1 Prøvetagning 15

2.2 BTEX analyser 15

2.3 NPD og PAH analyser 17

3 Resultater 19

3.1 Analyserede prøver 19

3.2 BTEX 20

3.3 NPDer 20

3.4 PAHer 21

3.5 NPD og PAH niveauer 22

4 Diskussion

4.1 Prøveopbevaring 25

4.2 Prøveudtagning og analyse - statistik 25

4.3 Middelværdier og RSD 27

4.4 Sammenligninger med tidligere målinger 29

5 Konklusion 31

6 Referencer 33

7 Taksigelser 35

Bilag 1: Komponentliste 37

Bilag 2: GC-MS/SIM ioner 39

Bilag 3: Anbefalinger til prøvetagning 41

(Tom side)

Forord

Danmarks Miljøundersøgelser (DMU), Afdeling for Miljøkemi & Mikrobiologi, indgik i november 2004 en aftale med Miljøstyrelsen, Vandenheden, om udførelsen af projektet: Test af prøvetagningsstrategi for aromatiske kulbrinter i produceret vand fra offshore olie- og gasindustrien. Baggrunden er et ønske fra Miljøstyrelsen om at indføre rutinemæssige analyser for aromatiske kulbrinter i produceret vand fra den danske offshore olie- og gasproduktion i Nordsøen. Projektet var aftalt at skulle afvikles i perioden 18. november - 15. december 2004 med det formål at teste en prøvetagningsstrategi udviklet af hollandske TNO (Nederlandse Organisatie voor toegepast-natuurwetenschappelijk onderzoek) i 2003 til brug for udtagning af prøver af produceret vand fra offshore olie- og gasproducerende anlæg.

DMU har tidligere (i 2002) for Miljøstyrelsen deltaget i et forprojekt vedrørende analyse af aromater i produceret vand fra den danske offshore olie- og gasproduktion i Nordsøen.

Resumé

Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) har i et projekt for Miljøstyrelsen (MST) gennemført målinger af aromater i produceret vand fra offshore olie- og gas produktionsplatforme i den danske del af Nordsøen i forbindelse med projektet "Test af prøvetagningsstrategi for aromatiske kulbrinter i produceret vand fra offshore olie- og gas industrien". Formålet med undersøgelserne har været at teste prøvetagningsstrategien, og målingerne har omfattet såvel flygtige aromatiske forbindelser (BTEX: Benzen, Toluen, Ethylbenzen og Xylener) som semi-flygtige aromater: NPDer (Naphthalener, Phenanthrener og Dibenzothiophener) og udvalgte PAHer (polycykliske aromatiske kulbrinter).

Prøverne, i alt 12 vandprøver, er udtaget på Dan FF olieproduktionsplatformen i Nordsøen af operatøren Mærsk Olie & Gas som tre parallelprøver af rensset produktionsvand på fire forskellige datoer inden for en periode på otte dage fra 24. nov. - 02. dec. 2004. Efter udtagningen af de sidste prøver er de sendt til DMU for analyse for ovennævnte aromater.

Prøverne er udtaget i 1 L glasflasker, som er fyldt helt op og derefter lukket med tætsiddende låg. Efter udtagningen er prøverne desuden konserveret med syre og holdt nedkølet indtil forsendelse til analyse ved DMU. Analyserne er udført som dobbeltbestemmelser efter anbefalede standarder. Resultaterne viser, at BTEX niveauerne er reducerede sammenlignet med tilsvarende undersøgelser foretaget af DMU i 2002 af produceret vand fra en række olieproduktionsplatforme i Nordsøen samt tilsvarende udenlandske undersøgelser. I nærværende undersøgelse finder man BTEX-værdier omkring 5 mg/L, mens tilsvarende undersøgelser varierer mellem 0,5 - 35 mg/L. For NPD er indholdet på omtrent samme niveau (0,5 - 1,4 mg/L), mens det for PAH synes at være forhøjet; 0,1 - 0,4 mg/L nu mod tilsvarende 0,001 - 0,3 mg/L i tilsvarende undersøgelser.

Prøvetagningsstrategien er blevet testet ved hjælp af variansanalyse på de målte prøver. Analysen viste, at gennemsnittet af de tre parallelprøver udtaget samtidigt giver et godt estimat for aromatindholdet i det producerede vand på det pågældende tidspunkt; variationen indenfor parallelprøverne er ikke signifikant (*i.e.* 95% signifikansniveau) forskellig fra den analytiske variation (fra dobbeltbestemmelser). Tilsvarende finder man, at variationen mellem prøver udtaget på de fire forskellige tidspunkter er signifikant forskellig fra variationen indenfor parallelprøverne, men ikke alle middelværdier for de enkelte prøvetagningsdage er dog signifikant forskellige for alle målte stoffer. Den relative standardafvigelse mellem de fire forskellige tidspunkter varierer mellem 6 og 47 %, mindst for BTEXer og størst for Phenanthrener. Med den valgte prøvetagningsstrategi synes det således muligt at følge ændringer i aromatindholdet til forskellige tider.

Summary

In co-operation with the Danish EPA, the National Environmental Research Institute (NERI) has carried out a series of measurements of aromatic hydrocarbons in produced water from an offshore oil and gas production platform in the Danish sector of the North Sea as part of the project "Testing of sampling strategy for aromatic hydrocarbons in produced water from the offshore oil and gas industry". The measurements included both volatile (BTEX: benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) and semi-volatile aromatic hydrocarbons: NPD (naphthalenes, phenanthrenes and dibenzothiophenes) and selected PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons).

In total, 12 samples of produced water were sampled at the Dan FF production platform located in the North Sea by the operator, Mærsk Oil & Gas, as four sets of three parallel samples from November 24 - December 02, 2004. After collection of the last set, the samples were shipped to NERI for analysis.

The water samples were collected in 1 L glass bottles that were filled completely (without overfilling) and tightly closed. After sampling, the samples were preserved with hydrochloric acid and cooled below ambient until being shipped off to NERI. Here all samples were analysed in duplicates, and the results show that for BTEX, levels were reduced compared to similar measurements carried out by NERI in 2002 and others. In this work, BTEX levels were approximately 5 mg/L, while similar studies showed levels in the range 0,5 - 35 mg/L. For NPD levels were similar, 0,5 - 1,4 mg/L, while for PAH they seemed elevated; 0,1 - 0,4 mg/L in this work compared to 0,001 - 0,3 mg/L in similar studies.

The applied sampling strategy has been tested by performing analysis of variance on the analytical data. The test of the analytical data has shown that the mean values of the three parallel samples collected in series constituted a good estimate of the levels at the time of sampling; thus, the variance between the parallel samples was not significantly (95%) different from the analytical variance (from replicate samples). However, the variance between samples collected at different days was significantly different from that within parallel samples, but not all average values for each day were significantly different for all measured components. The relative standard deviation between the four different sampling times varies between 6 and 47%, lowest for BTEX and highest for phenanthrenes. In conclusion, it seems possible to track variations in the content of aromatic hydrocarbons in produced water over time by applying the tested sampling strategy.

1 Indledning

1.1 Formål

Nærværende projekt har haft til formål at afprøve en strategi for udtagning af prøver til bestemmelse af aromatiske kulbrinter i produceret vand fra offshore olie- og gasindustrien. Målingerne omfatter flygtige og semi-flygtige aromatiske kulbrinter.

1.2 Baggrund

1.2.1 Produceret vand fra offshore olie-/gasanlæg

Produceret vand eller produktionsvand er betegnelsen for det vand, der følger med som et biprodukt ved produktionen af olie og naturgas fra reservoirer i undergrunden. Vandet er naturligt tilstede i disse formationer, og ved produktionen af olie og gas sker der således også en produktion af vand, som indeholder større eller mindre mængder opløst og dispergeret olie og gas. Efter produktionen sker der en fraskillelse og rensning af produktionsvandet (Meijer, 2003), hvorpå det udledes til havet eller reinjiceres i reservoiret. Som nævnt indeholder det producerede vand såvel opløst som dispergeret olie og gas. Komponenter med størst opløselighed i vand forekommer i størst mængde, hvilket typisk inkluderer lavmolekylære alifatiske og især aromatiske forbindelser.

1.2.2 OSPAR Kommissionens anbefalinger

I OSPAR Kommissionen har der siden 1978 været vedtaget standarder vedrørende udledning af produceret vand fra offshore installationer, og de nationale myndigheder er blevet anbefalet at fastsætte grænser for den totale udledning af produceret vand. Siden har OSPAR Kommissionen regelmæssigt behandlet spørgsmål vedrørende produceret vand, herunder prøvetagning, analyser, behandling og indhold af kulbrinter. Dette har især drejet sig om indholdet af den dispergerede oliephase, men der har de senere år også været en stigende fokus på den opløste oliephase, herunder især de aromatiske kulbrinter.

I 2001 afsluttede OSPAR Kommissionen et omfattende udredningsarbejde angående BAT (Best Available Techniques) for behandling af produceret vand, og man tiltrådte Recommendation 2000/1 om "Produced Water Management from Offshore Installations". Disse anbefalinger omfatter en 15% reduktion af den totale oliemængde og maksimalt 30 mg dispergeret olie pr. liter produceret vand. Vedrørende opløste aromatiske kulbrinter besluttede deltagerlandene at udveksle koncentrationsdata for udvalgte grupper af aromater, prøvetagnings- og analysemetoder samt BAT/BEP (Best Environmental Practice) teknikker for reduktion af aromater i produceret vand. På den baggrund blev Offshore Industry Committee (OIC) bedt om for OSPAR Kom-

missionen at udarbejde relevante analysestandarder for bestemmelse af dispergeret og opløst olie og aromater i produceret vand. Dette arbejde resulterede i et forslag fra dansk side angående en strategi for dataindsamling ved OIC mødet i Dublin 2004 (OIC, 2004). Forslaget er baseret på en rapport udarbejdet af TNO (Smit et al., 2003) efter dansk initiativ.

1.2.3 Aromatiske kulbrinter

Begrebet aromatiske kulbrinter omfatter umættede cykliske kulbrinter (forbindelser opbygget af kulstof og brint). Aromater omfatter mange forskellige kemiske forbindelser med varierende kemisk-fysiske egenskaber. I denne rapport inddeles de aromatiske kulbrinter i tre forskellige grupper:

- **BTEXer:** benzen, toluen, ethylbenzen og xylener (m-/p-/o-isomerer); BTEXer er monocykliske aromatiske forbindelser;
- **NPDer:** naphthalener, phenanthrener og dibenzothiophener, inklusiv deres C1-C3 alkylerede homologer; NPDer er 2- til 3-ringsaromatiske forbindelser;
- **PAHer:** polycykliske aromatiske kulbrinter repræsenteret ved de 16 EPA PAH¹ (eksklusiv naphthalen og phenanthren, som indgår i NPDer); PAHer er 3- til 6-ringsaromatiske forbindelser.

1.3 Miljøstyrelsens undersøgelser

På baggrund af det danske forslag til dataindsamlingsstrategi har Miljøstyrelsen (MST) valgt at gennemføre en undersøgelsesrunde til test af de foreskrevne prøvetagningsteknikker i form af nærværende projekt "Test af prøvetagningsstrategier for aromatiske kulbrinter i produceret vand fra offshore olie- og gas industrien". Der er indgået aftale med DMU om at forestå analyserne af de udtagne prøver af produktionsvand fra offshore olie- og gasanlæg i Nordsøen.

Da undersøgelsen primært har til formål at se på prøvetagningsmetodikken har MST stillet krav til operatøren (Mærsk Olie & Gas) om en bestemt prøvetagningsteknik og -sekvens. Disse krav følger anbefalingerne i TNO-rapporten fra 2003 (Smit et al., 2003). Det er således aftalt at udtage i alt 12 prøver bestående af 4 x 3 tre parallelprøver (prøver udtaget umiddelbart i forlængelse af hinanden) fordelt over fire dage i løbet af otte dage. Efter prøvetagningen er prøverne kølet ned og sendt til analyse på DMU. DMU har yderligere anbefalet, at prøverne udtages i 1 L flasker, som fyldes helt op uden overløb for at minimere dannelse af headspace. I laboratoriet er først udtaget delprøver til headspace analyser, mens resten af prøven er analyseret for indhold af semi-flygtige aromater. DMUs bemærkninger og anbefalinger til prøvetagningen er gengivet i Bilag 3.

¹ De 16 EPA PAH er: naphthalen, phenanthren, acenaphthylen, acenaphthen, fluoren, anthracen, fluoranthen, pyren, benzo(a)anthracen, chrysen, benzo(b+k)fluoranthen, benzo(a)pyren, indeno(123cd)pyren, benzo(ghi)perylene og dibenzo(ah)anthracen; i nærværende undersøgelse er desuden medtaget følgende PAHer: benzo(a)fluoren, benzo(e)pyren og perylen.

I projektet er anvendt analysemetoder, som i al væsentlighed er tilpasset de metoder, der blev anbefalet i forbindelse med en nylig afholdt workshop i København (nov. 2002), om aromater i produceret vand (Hansen, 2002). Disse metoder omfatter bestemmelse af BTEX ved headspace/GC-FID eller headspace/GC-MS metoder i henhold til ISO 11423-1 (ISO 1997a) og bestemmelse af aromater i vand ved væske-væske ekstraktion (LLE) efterfulgt af GC-MS analyse i henhold til ISO/CD 18287 (ISO 1997b, ISO 2001). De i dette projekt anvendte metoder er nærmere beskrevet i næste Kapitel 2, Eksperimentelt.

2 Eksperimentelt

2.1 Prøvetagning

Prøver af produceret vand, som er sendt til analyse hos DMU, er udtaget på Dan FF platformen (DFFA-V-5010) i Nordsøen af operatøren, Mærsk olie & Gas, i perioden 26. nov. – 02. dec. 2004. Prøverne er aftappet på det sædvanlige sted for daglig udtagning af prøver til bestemmelse af indhold af dispergeret olie. Mærsk olie & Gas har endvidere oplyst, at produktionen har været stabil i prøvetagningsperioden med 12.000 m³ olie/dag og 17.250 m³ produceret vand/dag. Prøverne er udtaget på fire forskellige tidspunkter i sæt á tre (parallelprøver) i 1 L Duranflasker med tætsluttende låg (red caps med teflonbelagt silikoneindlæg). Forud for prøvetagningen er flaskerne påfyldt 5 mL 3 M saltsyre til konservering, hvorefter flaskerne er fyldt næsten helt op (ca. 1 cm fra kant) for at minimere volumen af headspace. Efter påfyldning er låget skruet stramt på, og under den efterfølgende afkøling er kontrolleret, at låget til stadighed er stramt; dette er vigtigt for at minimere tabet af flygtige forbindelser. Efter udtagningen af det sidste sæt prøver, er samtlige prøver er fremsendt til analyse hos DMU.

Efter ankomst til laboratoriet (DMU) er låget igen kontrolleret, hvorpå prøverne er registreret og anbragt i kølerum (+ 5°C) indtil tidspunktet for analyse. Tabel 1 herunder giver en oversigt over prøver modtaget til analyse hos DMU.

Tabel 1. Prøver af produktionsvand fra offshore olie-/gasanlæg modtaget til analyse hos DMU.

DMU reg. nr.	Operatør prøvenr.	Prøvetagning (dato)	Tid (tt:mm)	Volumen (mL)	Modtaget (dato)	Analyse (dato)	Beskrivelse af prøven
4-0908	1	26-nov	14:00	1143,03	08-dec	22-dec	lidt olie på halsen
4-0909	2	26-nov	14:00	831,71	08-dec	22-dec	lidt olie på halsen
4-0910	3	26-nov	14:00	1165,05	08-dec	22-dec	lidt olie på halsen
4-0911	1	28-nov	??	1091,13	08-dec	22-dec	meget lidt olie på halsen
4-0912	2	28-nov	??	1112,16	08-dec	22-dec	meget lidt olie på halsen
4-0913	3	28-nov	??	1119,91	08-dec	22-dec	meget lidt olie på halsen
4-0914	1	30-nov	15:30	1147,32	08-dec	22-dec	meget lidt olie på halsen
4-0915	2	30-nov	15:30	1140,95	08-dec	22-dec	meget lidt olie på halsen
4-0916	3	30-nov	15:30	1151,92	08-dec	22-dec	meget lidt olie på halsen
4-0917	1	02-dec	10:30	1153,10	08-dec	22-dec	lidt olie på halsen
4-0918	2	02-dec	10:30	1168,34	08-dec	22-dec	meget lidt olie på halsen
4-0919	3	02-dec	10:30	1136,25	08-dec	22-dec	meget lidt olie på halsen

2.2 BTEX analyser

2.2.1 Headspace/GC-MS analyse

Denne metode er baseret på ISO 11423-1, Water quality – Determination of benzene and some derivatives. Part 1: Headspace gas chromatographic method (ISO, 1997). I følge anbefalinger fra Norwegian Oil Industry Association (OLF) vedrørende prøvetagning og analyse skal bestemmelsesgrænsen for BTEXer i produktionsvand være minimum 1,0 µg/L (OLF, 2003).

Kort beskrivelse

BTEX i produktionsvand fra offshore anlæg bestemmes kvantitativt ved headspace/GC-MS analyse under anvendelse af intern standard og isotopmærkede genfindingsstandarder. Metoden skal kunne måle individuelle BTEXer i koncentrationsområdet fra 0.1 µg/L – 10 mg/L.

Prøveforberedelse

1 L Duranflasker med produktionsvand tages ud af kølerum og omrystes i 15 min. på rystebord. Herefter skrues låget af, og med fuld pipette udtages midt i flasken 15 ml, som hurtigt overføres til 20 mL membranflaske. Prøven spikes hurtigt med 250 µL opløsning af intern standard og genfindingsstandarder og 2 g KCl, hvorefter flasken lukkes med membranlæg og anbringes i headspace autosampleren. Fra hver 1 L prøve udtages to prøver til headspace analyse.

GC-MS

Analyserne er udført på et Perkin Elmer GC-MS system bestående af en AutoSystem XL gaskromatograf, en TurboMass quadrapol massespektrometer og en HS 40XL headspace sampler.

Head-space

Temperatur: 70°C, ekvibrering: 30 min, pressurisation time: 12 sec; venting/loop fill time: 10 sec, loop volume: 1,5 mL, loop temp.: 110°C, transfer line temp.: 120°C.

GC-MS

Kolonne: 50 m CP Sil-5, 0.32 mm ID x 1.2 µm film, inlet temperatur.: 250°C, oven: 35°C i 2 min., 35-120 min @ 5°C/min., 120-250°C @ 40°C/min., 250°C i 2 min. Source temperatur.: 150°C, SIM grupper: 1-15.5 min. (10 ioner, m/z 77-110), 16.5-25 min (4 ioner, m/z 91-116). Dwell time: 100 msec. Ioner: se Bilag 2.

Kalibrering

Der udføres kalibrering på seks niveauer af benzen (Fluka 12552), toluen (89677), ethylbenzen (03080), o-/ m-/p-xylen (o-xylen, Fluka 95662). Der fremstilles fortyndinger i methanol i koncentrationsområdet 0,1 – 10.000 µg/L. Da der anvendes 15 mL vand som spikes med 0,25 mL svarer det til, at der skal fremstilles kalibreringsopløsninger i koncentrationsområdet: 6 ng – 600 µg/mL. Der analyseres 1 á 2 kalibreringssæt inkl. blank og kontrol før og én efter prøver af produceret vand.

Genfinding

Til genfinding anvendes standarder af deuteriummærkede forbindelser (se Bilag 2) opløst i methanol ved en koncentration på ca. 30 µg/mL; der spikes med 250 µL.

Intern standard

Som intern standard (IS) anvendes 2-Fluortoluen (Aldrich F1,532-3) opløst i methanol ved en koncentration på ca. 60 µg/mL; der spikes med 250 µL.

Kvalitetskontrol

Som kvalitetskontrol anvendes blindprøver fremstillet af laboratoriets postevand (skal løbe min. 10 min. før aftapning); 15 mL spikes med IS og isotopmærkede genfindingsstandarder (se Bilag 2). Detektionsgrænsen (MGD) bestemmes ved analyse af en kontrolprøve på et niveau på ca. 1 µg/L n antal gange og anvendelse af flg. udtryk:

$$MDG = t_{0,99}(df) * SD(n),$$

hvor $t_{0,99}(df)$ er den kritiske Student's t -værdi for $(n-1)$ frihedsgrader (df) på 99% signifikansniveau, og $SD(n)$ er standardafvigelsen for de n gentagelser. I dette tilfælde med syv gentagelser finder man $t_{0,99}(7) = 3,14$, hvilket svarer godt til at detektionsgrænsen ofte bestemmes som $3 * S/N$ (signal/støj forholdet) i blind- eller meget svage prøver.

2.3 NPD og PAH analyser

Disse analyser er udført i henhold til DMUs procedure for analyser af PAH i vand. Denne procedure følger på nær ekstraktionen i mange henseender en tilsvarende ISO/CD 18287 standard for bestemmelse af PAHer i jord (ISO, 2001). I følge anbefalinger fra Norwegian Oil Industry Association (OLF) vedrørende prøvetagning og analyse skal bestemmelsesgrænsen for NPDer og PAHer i produktionsvand være minimum 0,1 µg/L (OLF, 2003).

Kort beskrivelse

NPDer (C0-C3 Naphthalener, C0-C3 Phenanthrener og C0-C3 Dibenzothiophener, se Bilag 1) og PAHer (3-6 rings PAHer, se Bilag 1) i produceret vand fra offshore anlæg bestemmes kvantitativt ved LLE-GC-MS analyse under anvendelse af interne standarder og isotopmærkede genfindingsstandarder (se Bilag 2). Metoden skal kunne måle individuelle komponenter/grupper i koncentrationsområdet fra 0,01 µg/L - 1.000 µg/L vand, svarende til 0,01 - 1.000 µg/mL ekstrakt.

Prøveforberedelse

1 L Duranflasker med produktionsvand tages ud af kølerum og ekvilibrerer ved stuetemperatur i 1 time, hvorefter evt. vanddråber tørres af inden flasken vejes (bruttovægt). Herefter skrues låget af, og prøven spikes med 500 µL genfindingsstandard (i toluen).

Væske-væske ekstraktion (LLE)

Prøven ekstraheres med dichlormethan (DCM) i 3 x 30 min. (3 x 50 mL) ved omrøring (fuld hastighed) på magnetomrører. Efter hver omrøring ventes 5 min. til fuld faseadskillelse, hvorefter DCM-fasen (+ lidt vand) suges op fra bunden med pipette og overføres til 200 mL skilletragt. Efter endt ekstraktion skylles flasken grundigt med 50 mL DCM, som efterfølgende stikkes sammen med de øvrige DCM ekstrakter. Der udrystes kort, og efter faseadskillelse tørres de samlede DCM faser over natriumsulfat og inddampes til 1 mL. Fra dette ekstrakt overføres 100 µL til brun GC vial sammen med 100 µL intern standard (i toluen). To delprøver udtages fra hvert ekstrakt til dobbeltbestemmelse.

GC-MS analyse

Analyserne er udført på et Thermo GC-MS system bestående af en TraceGC gaskromatograf, en TraceDSQ quadrupol massespektrometer og en CTC GCPal autosampler.

GC:

Kolonne: 30 m DB-17, 0.25 mm ID x 0.25 µm film, inlet temperatur: 250°C, oven: 40°C i 3 min., 35-60 min @ 5°C/min., 60°C i 1 min., 60-200°C @ 20 C/min., 200°C i 5 min.

MS (SIM mode):

Source temperatur: 250°C, transferline: 250°C. Ioner: se Bilag 2

Kalibrering

Der udføres kalibrering på syv niveauer af NPDer og PAHer. Der anvendes de normale koncentrationsniveauer til PAH analyser. Der analyseres fire kalibreringssæt inkl. blank og kontrol før, mellem og efter de rigtige prøver af produceret vand.

Genfinding

Der anvendes en opløsning af isotopmærkede genfindingsstandarder til PAH analyser (se Bilag 2).

Interne standarder (volumen spike)

Der anvendes en opløsning isotopmærkede interne standarder til PAH analyser (se Bilag 2).

Kvalitetskontrol

Som kvalitetskontrol anvendes blindprøver (ren solvent) og laboratoriekontroller fremstillet af laboratoriets postevand (skal løbe 10 min. før aftapning). Der udtages ca. 1 L postevand i Duranflaske; prøven tilsættes 1 mL koncentreret saltsyre og 30 mg NaCl, hvorefter der spikes med 500 µL genfindingsstandard. Der udrystes med DCM og opkoncentreres som ved normale prøver.

3 Resultater

3.1 Analyserede prøver

På grund af forsinkelse af levering af isotopmærkede standarder og reservedel til GC-MS apparatur blev prøverne analyseret ca. 14 dage efter modtagelsen. Normalt vil prøver blive analyseret inden for samme uge som de modtages.

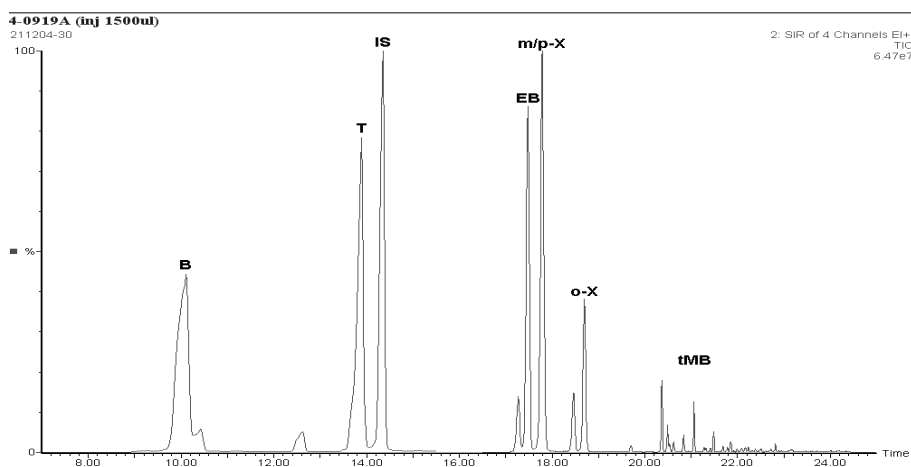
Prøverne er analyseret i henhold til de foran givne analyseforskrifter, og resultaterne er angivet i Tabel 2 herunder. Samtlige anførte resultater er gennemsnitsværdier af to bestemmelser.

Tabel 2. Koncentration ($\mu\text{g/L}$) af BTEXer, NPDer og PAHer i offshore produktionsvand.

Prøvenr.	4-0908	4-0909	4-0910	4-0911	4-0912	4-0913	4-0914	4-0915	4-0916	4-0917	4-0918	4-0919
Dato for prøvetagning	26. nov. 2004			28. nov. 2004			30. nov. 2004			02. dec. 2004		
Komponenter:	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)
benzen	1236,6	1194,9	1182,3	1216,4	1393,8	1349,8	1415,4	1420,9	1359,8	1592,2	1423,7	1475,5
toluen	1013,7	967,6	954,6	991,3	1132,7	1054,7	1127,9	1110,3	1056,9	1262,8	1152,7	1184,3
ethylbenzen	957,2	935,6	922,1	977,2	1101,1	1010,9	1059,5	1058,3	1008,2	1155,8	1084,1	1114,0
sum m-/o-/p-xylen	1705	1694	1626	1691	1971	1778	1872	1858	1760	2003	1938	1982
Sum BTEXer	4913	4792	4685	4876	5599	5193	5475	5448	5185	6014	5598	5756
naphthalen	152,0	229,9	190,0	164,8	176,0	158,9	177,2	186,0	205,6	161,5	177,2	169,9
C1-naphthalener	218	312	247	188	191	173	219	235	279	198	209	192
C2-naphthalener	260	375	293	140	135	124	193	209	281	172	177	155
C3-naphthalener	76	127	85	50	46	44	88	97	128	75	73	63
Sum naphthalener	706	1044	815	543	548	500	677	727	894	606	636	580
phenanthren	9,28	14,45	10,35	6,78	6,47	6,33	9,73	10,79	13,74	8,36	8,43	7,39
C1-phenanthrener	20,2	31,9	22,6	12,3	11,1	10,5	21,7	23,7	32,8	18,7	17,8	14,7
C2-phenanthrener	26,4	42,7	30,7	15,2	13,7	12,2	29,2	32,9	44,5	25,3	22,9	18,6
C3-phenanthrener	3,3	5,8	4,0	1,8	1,6	1,4	3,9	4,2	4,7	3,3	2,9	2,3
Sum phenanthrener	59,2	94,8	67,6	36,1	32,8	30,4	64,6	71,6	95,7	55,6	52,0	43,0
dibenzothiophen	1,53	2,33	1,69	1,06	1,02	0,98	1,49	1,64	2,18	1,31	1,31	1,13
C1-dibenzothiophener	4,1	6,7	4,7	2,5	2,3	2,1	4,3	4,7	6,5	3,7	3,5	2,9
C2-dibenzothiophener	3,3	5,4	3,9	2,0	1,8	1,6	3,7	4,1	5,7	3,0	2,9	2,3
C3-dibenzothiophener	3,0	4,3	3,6	2,1	2,0	1,9	3,3	3,5	4,7	2,8	2,9	2,2
Sum dibenzothiophener	12,0	18,7	13,8	7,6	7,1	6,6	12,7	13,9	19,1	10,8	10,6	8,6
Sum NPDer	773	1157	897	586	587	537	754	812	1008	673	698	631
acenaphthylen	3,18	4,76	3,55	2,02	1,88	1,76	3,26	3,57	4,96	2,72	2,75	2,28
acenaphthen	4,52	6,53	5,19	3,22	3,09	2,97	4,72	5,19	7,08	4,09	4,23	3,71
fluoren	7,58	11,63	8,63	6,21	6,01	5,83	7,79	8,48	10,56	6,99	7,28	6,38
anthracen	1,09	1,74	1,21	0,62	0,55	0,50	1,08	1,34	1,98	1,00	1,13	0,74
fluoranthren	0,51	0,63	0,44	0,20	0,18	0,18	0,45	0,55	0,70	0,38	0,33	0,24
pyren	0,76	1,25	0,86	0,42	0,37	0,34	0,95	0,89	1,08	0,65	0,60	0,56
benzo(a)fluoren	1,17	2,03	1,40	0,65	0,56	0,50	1,30	1,49	1,96	1,09	0,95	0,74
benzo(a)anthracen	0,23	0,43	0,69	0,19	0,14	0,09	0,21	0,26	0,91	0,31	0,22	0,16
chrysen/triphenylen	0,62	1,19	0,86	0,40	0,34	0,28	0,76	0,89	1,24	0,68	0,59	0,44
benzo(b+k)fluoranthener	0,16	0,24	1,13	0,19	0,09	0,10	0,12	0,17	1,24	0,21	0,11	0,08
benzo(e)pyren	0,13	0,18	1,00	0,21	0,09	0,05	0,11	0,12	1,32	0,28	0,13	0,08
benzo(a)pyren	0,15	0,15	1,43	0,28	0,11	0,07	0,09	0,09	1,85	0,32	0,14	0,08
perylene	0,34	0,50	1,04	0,28	0,19	0,14	0,30	0,31	1,28	0,35	0,26	0,19
indeno(123cd)pyren	0,23	0,21	1,74	0,61	0,30	0,20	0,15	0,13	2,18	0,68	0,35	0,23
benzo(ghi)perylene	0,20	0,18	1,59	0,57	0,27	0,15	0,12	0,10	1,92	0,62	0,32	0,20
dibenzo(ah)anthracen	0,14	0,11	1,53	0,47	0,18	0,10	0,07	0,06	1,96	0,55	0,22	0,12
Sum PAHer	21,0	31,8	32,3	16,5	14,3	13,2	21,5	23,6	42,2	20,9	19,6	16,2

3.2 BTEX

Indholdet af BTEXer i de analyserede prøver fremgår af Tabel 2. BTEXer er analyseret som enkeltkomponenter; dog er m- og p-xylen kvantificeret som én komponent, idet de ikke kromatografisk har kunnet adskilles under de valgte betingelser. Niveauerne ligger mellem 4790 µg/L til 6015 µg/L. Man ser at niveauerne for de enkelte forbindelser er nogenlunde ens, men dog svagt faldende: benzen > toluen > ethylbenzen > xylen, når det tages i betragtning, at xylener består af tre isomerer. Ser man på det relative indhold af de fire forbindelser, er det meget konstant for alle prøver, nemlig benzen (26%), toluen (20%), ethylbenzen (19%) og xylener (34%). Et typisk TIC kromatogram (total ion chromatogram) er vist på Figur 1 herunder.



Figur 1 Typisk Headspace-GC-MS (SIM) total ion kromatogram (TIC) af produktionsvand fra offshore olie- og gas anlæg. Forkortelser se Bilag 1.

3.2.1 Detektionsgrænse

Detektionsgrænsen bestemmes ud fra de syv kontrolprøver (laboratorieblind) som angivet i formelen på side 7 ($MDG = t_{0,99}(df) * SD(n)$). Man finder, at detektionsgrænsen (MGD) for enkeltkomponenter varierer mellem 0,5 og 1,2 µg/L, mens den er lidt højere for sumværdierne.

3.2.2 Genfinding

Ud fra de tilsatte isotopmærkede genfindingsstandarder er genfindingerne beregnet. Den varierer mellem 75% for ethylbenzen til 125% for benzen. Den gennemsnitlige genfinding for BTEX er 98%, og der er ikke foretaget nogen korrektion.

3.3 NPDer

Indholdet af naphthalener (N), phenanthrener (P) og dibenzothiophener (D) i de målte prøver fremgår af Tabel 2.

3.3.1 Naphthalener (N)

For naphthalenerne gælder, at naphthalen og C1-naphthalener er bestemt som enkeltkomponenter, mens C2- og C3-naphthalener er bestemt som en gruppesum.

Som for BTEXer ser man, at niveauerne for naphthalenerne er nogenlunde konstant gennem alle prøverne, og at summen af naphthalener ligger mellem 579 µg/L og 1043 µg/L. For forholdet mellem indholdet af naphthalen og de alkylerede derivater gælder: C1-N ≈ C2-N > N > C3-N.

3.3.2 Phenanthrener (P)

For phenanthrener gælder, at alle C1-, C2- og C3-isomerer er bestemt som gruppesummer.

Niveauerne for summen af phenanthrener varierer i samtlige prøver mellem 30,4 µg/L og 95,7 µg/L. Det er faktor 10-20 lavere end for naphthalener og dækker samtidig over en større variation. For forholdet mellem indholdet af phenanthren og de alkylerede derivater ses: C2-P > C1-P > P > C3-P.

3.3.3 Dibenzothiophener (D)

Som for phenanthrener gælder, at alle C1-, C2- og C3-isomerer er bestemt som gruppesummer.

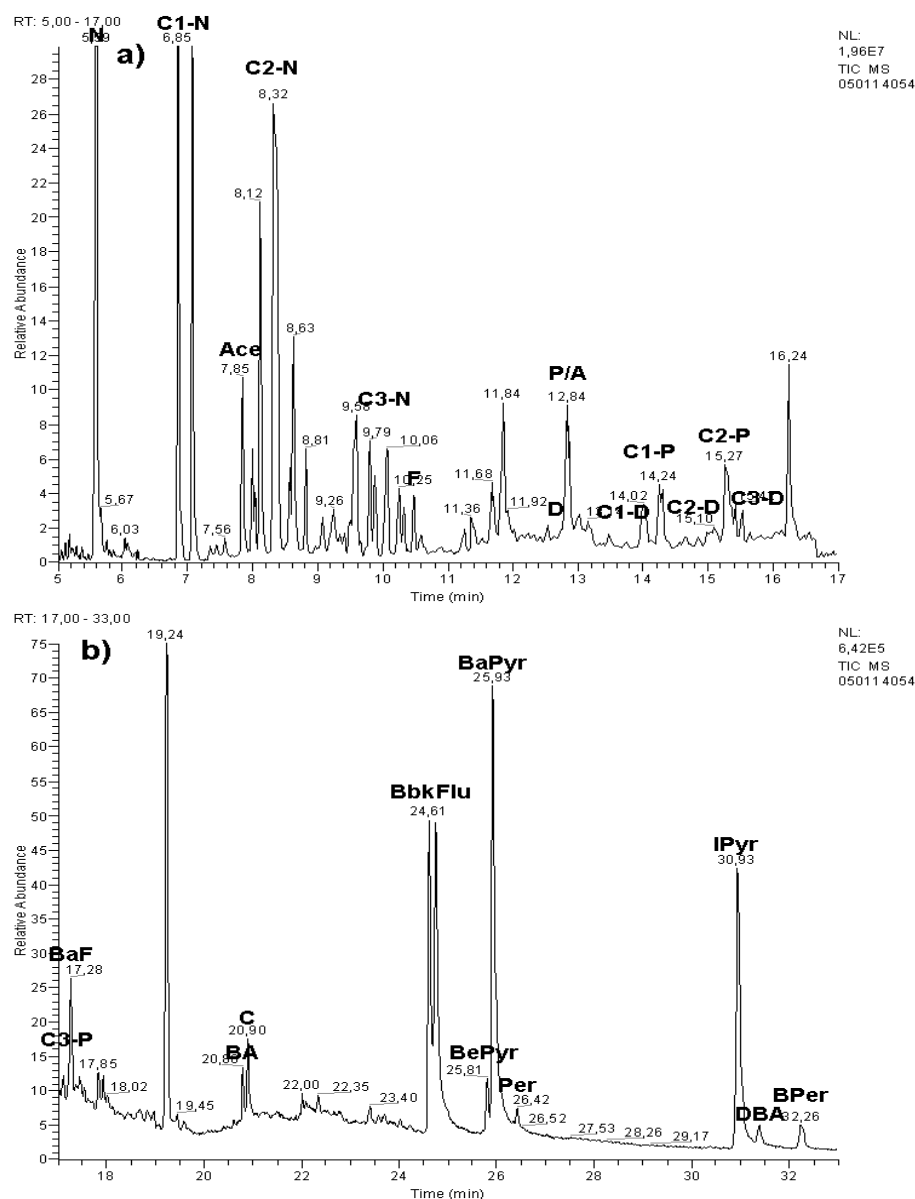
Summen af dibenzothiophener i samtlige prøver varierer mellem følgende niveauer: 6,6 µg/L til 18,7 µg/L. Sammenlignet med phenanthrener er det ca. en faktor 5 lavere og dækker over en vis variation. Forholdet mellem dibenzothiophen og de alkylerede derivater udviser følgende tendens: C1-D > C2-D ≈ C3-D > D. Som for naphthalener og phenanthrener giver dette en klokkeformet fordeling mellem de forskellige isomergrupper, hvilket er typisk for kulbrinter af petrogen oprindelse.

3.4 PAHer

PAHer er generelt bestemt som enkeltkomponenter. Dog har det ikke været muligt kromatografisk at adskille de isomere benzo(b)- og benzo(k)fluoranthren, og her er således opgivet summen. Ligeledes er der også typisk co-eluering af chrysen og den isomere triphenylen, og her er også opgivet summen. For sum af PAHer skal i øvrigt bemærkes, at der i denne undersøgelse som tidligere nævnt er medtaget yderligere tre PAHer i forhold til EPA's liste med 16 PAHer. Det drejer sig om: benzo(a)fluoren, benzo(e)pyren og perylen.

Indholdet af PAHer i de målte prøver fremgår af Tabel 2. Som for NPDer er der en vis variation mellem prøverne; summen af de målte PAHer (inkl. de tre ekstra komponenter) varierer mellem 13,2 µg/L og 42,2 µg/L. Størst er indholdet af fluoren, som udgør 20-30% af summen. Sammen med en række øvrige lette (3-rings-) PAHer (acenaphthylen, acenaphthen og anthracen) udgør de omkring 65-75% af

summen. Mindst er indholdet af de tungere PAHer (i.e. 5- til 6-rings-). De tre ekstra PAHer (i.e. benzo(a)fluoren, benzo(e)pyren og perylen), som er medtaget i denne undersøgelse, udgør højst 10% af det samlede indhold; det forykker således ikke niveauet for PAHer væsentligt.



Figur 2. Typisk GC-MS (SIM) kromatogram af aromater i ekstrakt af produceret vand fra offshore olie- gasanlæg. a) 5-17 min. med overvejende NPDer, b) 17-33 min. med overvejende PAHer. Se Bilag 1 for liste over forkortelser af komponentnavne.

3.5 NPD og PAH niveauer

Naphthalenerne har det højeste niveau fra omkring 200 til 750 ng/L, mens phenanthrenerne ligger ca. en faktor 10 lavere med omkring 20 til 80 ng/L. Endelig ligger dibenzothiophenerne endnu en faktor 5-10 lavere med omkring 3 til 9 ng/L. Også PAHerne ligger generelt lavt med omkring 5 til 20 ng/L. Bortset fra første prøvetagningsrunde den 26. nov., hvor der observeres højere niveauer og større variation, ligger de tre næste runder forholdsvist jævnt. I Figur 2 herover er vist et typisk GC-MS total ion chromatogram.

3.5.1 Detektionsgrænser

Detektionsgrænserne er beregnet ud fra det signal/støj forhold som GC-MS apparatet selv genererer. Herfra dette finder man en gennemsnitlig detektionsgrænse for enkelt PAHer på min. 0,1 µg/L og for gruppesummer på min. 1 µg/L. For naphthalener er detektionsgrænsen sat højere, da indholdet i flere tilfælde overskrider kalibreringsområdet.

3.5.2 Genfindinger

Som for BTEXer er genfindingerne bestemt ud fra de tilsatte isotopmærkede standarder. For en række PAHer, som er tilstede i prøverne i relativt høje mængder, er der konstateret en meget høj genfinding (>> 100%); dette kan formodentlig kun forklares ved en afsmitning (*i.e.* sammenfald af ioner) fra de ikke-mærkede standarder på de isotopmærkede. For de øvrige PAHer ligger genfindingerne fra omkring 70-125% og med et gennemsnit på ca. 95%; der er ikke foretaget korrektion for genfinding.

4 Diskussion

4.1 Prøveopbevaring

Uhensigtsmæssig prøveopbevaring, f.eks. dårligt lukkede prøveflasker, manglende nedkøling og lang opbevaringstid, ville uden tvivl have påvirket forholdet mellem de enkelte BTEX'er. Således kunne det forventes, at de mere flygtige komponenter (f.eks. benzen) ville være reduceret i forhold til de mindre flygtige (xylener), og at en sådan effekt ville være mest tydelig for de først udtagne prøver. Imidlertid finder man, at også dette forhold er meget konstant for samtlige prøver med værdier mellem 0,7 og 0,8; der er således intet der tyder på, at prøverne har undergået en tydelig forvitring under opbevaringen.

4.2 Prøveudtagning og analyse - statistik

4.2.1 Baggrund

I den valgte prøvetagningsstrategi er der udtaget tre parallelle prøver af gangen på fire på hinanden følgende tidspunkter inden for en 8-dages periode. I den efterfølgende vurdering af, hvor repræsentativ en sådan prøvetagning er, er det nødvendigt at skelne mellem variationen fra den kemiske analyse og variation mellem prøver udtaget på forskellige tidspunkter. For de tre parallelle prøver udtaget umiddelbart efter hinanden kan man antage, at aromatindholdet må være konstant, da produktionsforholdene ikke forventes at have ændret sig væsentligt i det korte tidsrum. Den observerede variation må derfor tilskrives analysevariation. For prøver udtaget på forskellige tidspunkter (forskellige dage) kan der imidlertid forventes såvel en variation som følge af analyseusikkerhed samt en reel variation som følge af ændrede driftsforhold. For at kunne vurdere den valgte prøvetagningsstrategi objektivt, er det derfor vigtigt at kunne foretage denne skelnen og vurdere variationen fra såvel de kemiske analyser som prøvetagningen. Et redskab hertil finder man i den énsidige variansanalyse.

4.2.2 Variansanalyse af BTEX data

Variansanalysen er gennemført i to trin. I første trin er testet om variationen på prøvetagningen (bestemt ud fra de tre parallelprøver) er signifikant forskellig fra den analytiske variation (bestemt ud fra dobbeltbestemmelser). Nul-hypotesen² (H_0) er, at variationen fra prøvetagningen ikke er større end analysevariationen, og at et gennemsnit af de tre parallelprøver derfor kan betragtes som et acceptabelt estimat for indholdet på det pågældende prøvetagningstidspunkt.

² Nul-hypotesen, H_0 , er den situation eller tilstand (hypotese) som testes statistisk, her f.eks. at variationen fra prøvetagningen \leq analysevariationen.

Analysen viser således, at variationen mellem de tre parallelle prøver udtaget på samme tidspunkt (dvs. variation på prøvetagningen) er signifikant lavere end den analytiske variationen (fra dobbeltbestemmelser). Da variationen fra prøvetagningen således er relativ lav, vurderes det, at gennemsnittet af de tre parallelprøver må være et godt estimat for indholdet af BTEXer i det producerede vand på det pågældende prøvetagningstidspunkt.

Næste trin i variansanalyse er at teste om variationen mellem prøver udtaget på forskellige dage er større end variationen inden for dagen (*i.e.* mellem parallelprøver). Nul-hypotesen er igen, at forskellen ikke er signifikant, ud fra en antagelse om i at produktionen har været stabil over den relativt korte testperiode (8 dage). Resultatet er vist i Tabel 3 herunder.

Resultatet af testen viser, at nul-hypotesen er forkastet (på 95% signifikansniveau). Det betyder, at variationen mellem de enkelte prøvetagningsdage er større end mellem de tre parallelprøver udtaget på samme tid (variation på prøvetagning). Der er med andre ord fundet signifikant forskel i det gennemsnitlige indhold af BTEXer i produktionsvandet på de enkelte prøvetagningsdage.

Tabel 3. Variansanalyse af BTEX, NPD og PAH indhold i produceret vand fra offshore olie- og gas anlæg i Nordsøen.

Komponenter	Variansanalyse		F-test F(3,8)	Test af H ₀ F(crit) = 4,066
	Sum af varianser (s ²) mellem dage	mellem prøver		
Sum BTEXer	503419	53431	9,422	forkastet
Sum Naphthalener	65404	10977	5,958	forkastet
Sum Phenanthrener	1304,4	165,73	7,870	forkastet
Sum Dibenzothiophener	46,689	6,4044	7,290	forkastet
Sum PAHer	151,18	44,803	3,374	godtaget

4.2.3 Variansanalyse af NPD og PAH data

Som for BTEXer er der gennemført en variansanalyse i to trin med test af nul-hypoteser for summen af naphthalener (N), phenanthrener (P) og dibenzothiophener (D). Også her er samtlige test er udført på 95% signifikansniveau.

Sum af naphthalener (N)

I modsætning til BTEXer viser den første del af variansanalysen (*i.e.* prøvetagningsvariation vs. analysevariation) for naphthalenerne, at nul-hypotesen i tre ud af fire tilfælde forkastes (ikke den 28. nov.), da variationen mellem de tre parallelprøver er større end analysevariationen. Der er ikke umiddelbart nogen oplagt forklaring på dette resultat, da det som tidligere nævnt ikke virker sandsynligt, at produktionsforholdene ændrer sig væsentligt indenfor det korte tidsrum i hvilket de tre parallelprøver er udtaget. Imidlertid indeholder variationen på parallelprøver også bidrag fra analysevariationen, men da variationen på dobbeltbestemmelserne samtidig er relativ lav, påvirker det udfaldet af testen. På trods af testens udfald vurderes det alligevel acceptabelt, at anvende gennemsnittet af de tre parallelprøver som et estimat for indholdet af naphthalener på det aktuelle prøvetagningstidspunkt.

I den efterfølgende test mellem forskellige dage og parallelprøver bliver nul-hypotesen igen forkastet, som det var tilfældet for BTEXer (c.f. Tabel 3). Det betyder, at også for sum af naphthalenerne er variationen mellem de forskellige prøvetagningsdage signifikant større end variationen mellem parallelprøverne.

Sum af phenanthrener (P)

For phenanthrenerne finder man, at nul-hypotesen forkastes i den første test (prøvetagning vs. gentagelser) for alle fire prøvetagningsdage. Variationen mellem de tre parallelprøver er med andre ord større end analysevariationen, men som diskuteret for naphthalenerne vurderes gennemsnittet af de tre parallelprøver alligevel at udgøre et godt estimat for indholdet på prøvetagningstidspunktet.

I den efterfølgende test (dage vs. prøvetagning) finder man også for phenanthrenerne, at nul-hypotesen forkastes, da variationen mellem prøvetagningsdagene er signifikant større end variationen mellem parallelprøverne (c.f. Tabel 3).

Sum af dibenzothiophener (D)

Som for naphthalener finder man for sum af dibenzothiophenerne, at nul-hypotesen i den første test forkastes i tre ud af fire tilfælde (ikke den 28. nov.). Også for dibenzothiophenerne vurderes som tidligere, at gennemsnittet af de tre parallelprøver er et acceptabelt estimat for indholdet på prøvetagningstidspunktet.

I den anden del af testen (c.f. Tabel 3) bliver nul-hypotesen igen forkastet, da variationen mellem de enkelte dage er signifikant større end mellem parallelprøverne.

Sum af PAHer

Helt som for NDer finder man ved variansanalysen af summen af PAHer, at variationen mellem de tre parallelprøver i tre ud af fire tilfælde er større end analysevariationen (ikke 26. nov.). For sum af PAHer vurderes gennemsnittet af de tre parallelprøver som for NPD at være et acceptabelt estimat for indholdet af PAHer på prøvetagningstidspunktet. Hvad angår variationen mellem prøvetagningsdagene er den signifikant mindre end mellem parallelprøverne (c.f. Tabel 3). Nul-hypotesen forkastes derfor ikke, og indholdet af PAHer må derfor siges at være konstant over den aktuelle perioden.

4.3 Middelværdier og RSD

Ud fra den omtalte variansanalyse er det konstateret, at gennemsnittet af de tre parallelprøver udtaget lige efter hinanden er et acceptabelt estimat af indholdet af de forskellige komponenter på prøvetagningstidspunktet. I Tabel 4 herunder er gengivet middelværdier for de målte komponenter på de fire prøvetagningsdage. Desuden er angivet variationen mellem de enkelte dage udtrykt som den relative standardafvigelse (RSD).

Det fremgår af tabellen, at for BTEXer er variation mellem de fire dage beskeden (knap 10%). For NPDer og PAHer er variationen større, omkring 20-45%. En del af denne variation udlignes dog noget, idet

variationen på sum NPD og sum PAH er en del lavere end på enkeltkomponenterne. Generelt synes produktionen i den pågældende periode at have været relativt stabil, idet variationen mellem dagene højst er 20%.

Tabel 4. Middelværdi ($\mu\text{g/L}$) af parallelprøver for hver prøvetagningsdato og samlet relativ standardafvigelse (RSD) mellem de fire prøvetagningsdatoer.

Dato for prøvetagning	26 nov.	28. nov.	30. nov.	02. dec.	
Komponenter:	avg ($\mu\text{g/L}$)	avg ($\mu\text{g/L}$)	avg ($\mu\text{g/L}$)	avg ($\mu\text{g/L}$)	RSD(%)
Benzen	1204,6	1320,0	1398,7	1497,2	9
toluen	978,7	1059,6	1098,3	1199,9	8
ethylbenzen	938,3	1029,7	1042,0	1118,0	7
sum m-/o-/p-xylener	1675	1813	1830	1974	7
Sum BTEXer	4797	5223	5369	5789	8
Naphthalen	190,61	176,91	189,60	169,51	6
C1-naphthalener	259,1	208,5	244,3	199,5	12
C2-naphthalener	309,3	189,3	227,6	167,6	28
C3-naphthalener	95,9	60,2	104,1	70,4	25
Sum naphthalener	854,9	635,0	765,6	607,0	16
Phenanthren	11,36	7,87	11,42	8,06	20
C1-phenanthrener	24,9	15,3	26,1	17,1	26
C2-phenanthrener	33,3	19,9	35,5	22,3	28
C3-phenanthrener	4,4	2,4	4,3	2,8	28
Sum phenanthrener	73,9	45,5	77,3	50,2	26
Dibenzothiophen	1,85	1,26	1,77	1,25	21
C1-dibenzothiophener	5,2	3,2	5,2	3,4	26
C2-dibenzothiophener	4,2	2,5	4,5	2,7	28
C3-dibenzothiophener	3,6	2,6	3,8	2,6	21
Sum dibenzothiophener	14,8	9,5	15,3	10,0	25
Sum NPDer	944	690	858	667	17
Acenaphthylen	3,83	2,48	3,93	2,58	24
acenaphthen	5,41	3,83	5,67	4,01	20
fluoren	9,28	6,95	8,95	6,88	16
anthracen	1,35	0,80	1,47	0,96	28
fluoranthen	0,53	0,27	0,57	0,32	35
pyren	0,96	0,55	0,97	0,60	29
benzo(a)fluoren	1,53	0,87	1,58	0,93	31
benzo(a)anthracen	0,45	0,34	0,46	0,23	30
chrysen/triphenylen	0,89	0,53	0,96	0,57	30
benzo(b+k)fluoranthener	0,51	0,47	0,51	0,13	45
benzo(e)pyren	0,43	0,43	0,52	0,16	45
benzo(a)pyren	0,58	0,61	0,68	0,18	40
perylen	0,63	0,50	0,63	0,27	34
indeno(123cd)pyren	0,73	0,88	0,82	0,42	29
benzo(ghi)perylen	0,66	0,81	0,71	0,38	29
dibenzo(ah)anthracen	0,59	0,73	0,69	0,30	34
Sum PAHer	28,4	21,1	29,1	18,9	21

4.3.1 Signifikante forskelle mellem middelværdier

Variansanalysen har vist, at der er signifikante forskelle mellem middelværdier af målingerne på de enkelte dage for BTEX, NPD, men derimod ikke for PAH. Hvorvidt forskellen mellem alle middelværdier eller kun mellem nogle er signifikant kan testets statistisk ved den såkaldte "least significant difference" (LSD) test:

$$LSD = s * \sqrt{(2/n)} * t_{h(n-1)},$$

hvor s er standardafvigelsen (estimat af σ_0) mellem parallelprøver, t er Student's t værdien ved $h(n-1)$ frihedsgrader på f.eks. 95 % signifikansniveau; n er antal parallelprøver (gentagelser) og h er antal prøvetagningsdage, i nærværende tilfælde altså t_g .

Ved testen arrangeres middelværdierne i stigende orden, og forskellen mellem to på hinanden følgende værdier testes. Resultatet af testen er vist i Tabel 5 herunder.

Tabel 5. Test af mindste signifikante forskel (LSD) mellem middelværdier.

Komponenter (sum)	Ranking af middelværdier*	LSD - test af forskel mellem middelværdier ($t_{\beta} = 1,86$)		
BTEX,	A < B < C < D	B - A: signifik.	C - B: ikke-signif.	D-C: signifik.
Napthalener	B < D < C < A	D - B: ikke-signif.	C - D: signifik.	A - C: ikke-signif.
Phenanthrener	B < D < A < C	D - B: ikke-signif.	A - D: signifik.	C - A: ikke-signif.
Dibenzothiophener	B < D < A < C	D - B: ikke-signif.	A - D: signifik.	C - A: ikke-signif.
PAH	B < D < A < C	D - B: ikke signif.	A - D: ikke signif.	C - A: ikke signif.

*A, B, C og D repræsenterer middelværdier af parallelprøverne på de forskellige prøvetagningsdatoer: A - 26. nov., B - 28. nov., C - 30. nov. og D - 02. dec.

Ovenstående test viser, at ikke alle middelværdier er signifikant forskellige. For BTEX er der således ikke signifikant forskel mellem middelværdier for den 28. og 30. nov.; for NPD er der ikke signifikant forskel mellem middelværdier for den 28. nov. og den 02. dec. og heller ikke mellem den 26. og 28. nov. For øvrige middelværdier er der signifikant forskel. For PAH er der ikke signifikant forskel mellem de viste middelværdier, mens forskelle mellem øvrige middelværdier er signifikante.

4.4 Sammenligninger med tidligere målinger

Sammenholdt med tidligere målinger ligger indholdet af aromater i produceret vand i denne måleserie lavere. En undersøgelse fra 2002 (OGP, 2002) omfatter både olie- og gas producerende felter fra fire sektorer i Nordsøen som angivet i Tabel 6. Tilsvarende har danske undersøgelser fra 2002, udført af DMU (DMU, 2002) vedr. syv offshore anlæg i Nordsøen, vist et andet indhold end i nærværende undersøgelse; således fandtes i 2002: BTEXer: 6.000 – 34.600 µg/L, NPDer: 500 – 1.391 µg/L og PAHer: 4 – 63 µg/L. Ud fra disse sammenligninger kan det konstateres, at der på det valgte anlæg i nærværende undersøgelse synes at være sket et vist fald i indholdet af BTEXer i det producerede vand, mens indholdet af NPDer synes at være på nogenlunde samme niveau og PAHer let forøget.

Tabel 6. Koncentrationsniveauer (mg/L) for aromater i produktionsvand fra olie-/gasanlæg i Nordsøen, 1999-2001 (OGP, 2002).

Sektor Produktion	N Olie	N Gas	UK Olie	UK Gas	NL Olie	NL Gas	DK Olie	DK (2002) ⁴ Olie	DK (2004) ⁵ Olie
BTEX ¹	0,7-24,1	1,9-36	< 0,5-34	0,5-2244	0,042-4,8	0,01-1164	8,7-14	6,0-34,6	4,685-6,014
NPD ²	0,8-10,4	0,24-0,8	0,007-0,74	0,001-0,74	N/A	N/A	0,22-0,436	0,50-1,39	0,537-1,157
PAH ³	0,001-0,13	0,003-0,05	0,002-0,12	0,0004-0,23	0,003-0,155	0,002-4,125	0,12-0,285	0,004-0,063	0,132-0,422

¹BTEX: benzen, toluen, ethylbenzen og xylener (o-/m-/p-isomerer). ²NPD: C0-C3-napthalener, C0-C3-phenanthrener og C0-C3-dibenzothiophener. ³PAH: polycykliske aromatiske kulbrinter repræsenteret ved 16 EPA PAH, ekskl. naphthalen og phenanthren. ⁴DMU undersøgelser for MST, 2002. ⁵Nærværende undersøgelse (DMU, 2004), hvor værdierne for PAH er inklusiv benzo(a)fluoren, benzo(e)pyren og perylen.

5 Konklusion

Variansanalyse af indholdet af aromater vist, at gennemsnittet af de tre parallelprøver udtaget samtidigt er et acceptabelt estimat for indholdet på det pågældende tidspunkt. For BTEX analyserne var variationen mellem parallelprøverne mindre end mellem dobbeltbestemmelser (analysevariation), mens det kun i nogle tilfælde forholdt sig sådan med NPD og PAH. Her vurderes det imidlertid, at en meget lav analysevariation påvirker variansanalysen, og at gennemsnittet af parallelprøverne stadig er et godt estimat for indholdet. Opbevaringen af prøverne på platformen i hele prøvetagningsperioden, og den forlængede opbevaring på laboratoriet som følge af driftsforstyrrelser synes ikke at have forvitret indholdet, hvor især de flygtige BTEXer kunne være blevet påvirket.

Den videre variansanalyse viste til gengæld éntydigt, at variationen i indholdet af såvel BTEX, NPD og PAH var større mellem de forskellige prøvetagningsdage end variationen indenfor dagen (parallelprøverne), selvom forskellen i middelværdi ikke var signifikant forskellig for alle dage og for alle målte stoffer. Generelt synes det dog muligt med den valgte prøvetagningsstrategi at monitorere de ændringer i aromatindholdet, der måtte indtræffe over tid.

Undersøgelsens primære formål har som nævnt været at teste en prøvetagningsstrategi og ikke at undersøge niveauet af aromatindholdet. Ser man imidlertid på indholdet af de forskellige grupper af aromater (*i.e.* BTEX, NPD og PAH), viser resultaterne ved sammenligninger med andre og tidligere undersøgelser, at BTEX indholdet generelt synes lavere, mens indholdet af NPD er på nogenlunde samme niveau som tidligere. PAH indholdet synes derimod at være lidt højere.

6 Referencer

DMU (2001). Måling af dispergeret olie, BTEX og PAH i offshore produceret vand. Upublicerede resultater udarbejdet for Miljøstyrelsen.

ISO (1997a). Water quality - Determination of benzene and some derivatives - Part 1: Head-space gas chromatographic method. ISO 11423-1, 17 pp.

ISO (1997b). Water quality - Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) - Part 1: Determination of 16 PAH in water by gas chromatography with mass spectrometric detection. ISO WD 14653-2.

ISO (2001). Soil quality – determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Gas chromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS). ISO TC 190/SC 3/WG 6 N 109, ISO/CD 18287, 15 pp.

Karman, C.C., Scholten, M.C.T. (2001). Workshop report: Aromatic hydrocarbons and method of analysis for dispersed oil in produced water. TNO-MEP-R 2001, 22 pp.

Meijer, D.T. (2003). Field-proven removal of dissolved and dispersed hydrocarbons at commercial scale from offshore produced water by the macro porous polymer-extraction (MPPE) technology. Paper presented at the Produced Water Workshop, 26th-27th March, Aberdeen, Scotland.

OGP (2002). Aromatics in produced waters: occurrence, fate & effects, and treatment. Report No. 1.20/324, International Association of Oil & Gas Producers, 24 pp.

OIC (2003). Definition of a data collection strategy for aromatic hydrocarbons by OSPAR Contracting Parties in 2004. Offshore Industry Committee, OIC 04/3/2-Add.1-E.

OLF (2003). The sampling and analysis of produced water. Recommended Guidelines No.: 085, Norwegian Oil Industry Association (OLF), 14 pp.

OSPAR (2001). Recommendation 2000/1 for the Management of Produced Water from Offshore Installations. OSPAR 01/18/05, Annex 5, 7 pp.

Smit, M.G.D., van der Waal, J.T., Karman, C.C., Geenen, R.F., Peters, R.J.B., Koops, W, Holthaus, K.I.E. (2003). Definition of data collection strategy for aromatic hydrocarbons by OSPAR Contracting Parties in 2004. TNO-report R2003/379, 59 pp.

Utvik, T.I.R. (1999). Chemical characterisation of produced water from four offshore oil production platforms in the North Sea. *Chemosphere* 39(15), 2593-2606.

7 Taksigelser

Følgende personer takkes for deres bidrag til gennemførelsen af projektet.

Lars H. Hansen, Mærsk Olie og Gas, Esbjerg, har forestået udtagningen af prøverne på Dan FF og for fremsendelsen af disse til DMU.

Følgende laboranter ved DMU, Afd. Miljøkemi & Mikrobiologi, har deltaget i prøvehåndteringen, prøveforberedelsen og de kemiske analyser: Ellen Christiansen, Gitte H. Jensen, Claus Jacobsen og Jørgen Avnskjold.

Pia Lassen og Jan H. Christensen, DMU, Afd. Miljøkemi & Mikrobiologi, har henholdsvis kontrolleret og ydet gode råd og vejledning i forbindelse med den statistiske behandling af analysedata.

Miljøstyrelsen har finansieret projektet, og Henning P. Karup, Vandenheden, har ydet konstruktive bidrag til diskussion af resultaterne.

Bilag 1: Komponentliste

BTEXer

benzen (B)
toluen (T)
ethylbenzen (E)
xylener (X, o-/m-/p-isomerer)

NPDer

naphthalen (N)
C1-C3 alkyl-naphthalener (C1N-C3N)
phenanthren (P)
C1-C3 alkylphenanthrener (C1P-C3P)
dibenzothiophen (D)
C1-C3 alkyl-dibenzothiophener (C1D-C3D)

PAHer

acenaphthylen (Acy)
acenaphthen (Ace)
fluoren (F)
anthracen (A)
fluoranthren (Flu)
pyren (Pyr)
benzo(a)fluoren (BaF)*
benzo(a)anthracen (BaA)
chrysen/triphenylen (C/TP)
benzo(b+k)fluoranthren (BbkFlu)
benzo(e)pyren (BePyr)*
benzo(a)pyren (BaPyr)
perylen (Per)*
indeno(123cd)pyren (IPyr)
dibenzo(ah)anthracen (DBA)
benzo(ghi)perylen (BPer)

*disse komponenter er ikke inkluderet i TNOs liste (Smit et al., 2003).

Bilag 2: GC-MS/SIM ioner

BTEX

Standarder:	<u>Target ion</u>	<u>Confirm. ion</u>	<u>Molvægt</u>
2-Fluortoluen (IS)	109	110	110,1
Benzen-D6	84	83(82)	84,1
Toluen-D8	99(98)	100	100,1
Ethylbenzen-D10	101(98)	116	116,1
o-Xylen-D10	101(98)	116	116,1

Analyserede stoffer:

Benzen	78	77	78
Toluen	91	92	92
Ethylbenzen	91	106	106
Xylener	91	106	106

NPD og PAH

Genfindingsstandarder:	<u>Target ion</u>	<u>Confirm. ion</u>	<u>Molvægt</u>
naphthalen- ¹³ C ₆	134		134,1
2-Me-naphthalen- ¹³ C ₆	148		148,1
phenanthren- ¹³ C ₆	184		184,1
dibenzothiophen-D8	192		192,1
acenaphthylen- ¹³ C ₆	158		158,1
acenaphthen- ¹³ C ₆	160		160,1
fluoren- ¹³ C ₆	172		172,1
anthracen- ¹³ C ₆	184		184,1
fluoranthren-D10	212		212,1
pyren- ¹³ C ₃	205		205,1
benz(a)anthracen- ¹³ C ₆	234		234,1
chrysen- ¹³ C ₆	234		234,1
benz(b+k)fluoranthren- ¹³ C ₆	258		258,1
benzo(a)pyren- ¹³ C ₄	256		256,1
benz(e)pyren-D12	264		264,2
perylene-D12	264		264,2
indeno(1,2,3-c,d)pyren- ¹³ C ₆	282		282,1
benzo(g,h,i)perylene- ¹³ C ₁₂	288		288,1
dibenz(a,h)anthracen- ¹³ C ₆	284		284,1

Interne standarder:

naphthalen-D8	136		136,1
phenanthren-D10	188		188,1
benz(b+k)fluoranthren-D12	264		264,2
benz(a)pyren-D12	264		264,2
indeno(123-cd)pyren-D12	288		288,2

Analyserede stoffer:

naphthalen	128	128,1
C1-naphthalener	142	142,1
C2-naphthalener	156	156,1
C3-naphthalener	170	170,1
phenanthren	178	178,1
C1-phenanthrener	192	192,1
C2-phenanthrener	206	206,1
C3-phenanthrener	220	220,1
dibenzothiophen	184	184,0
C1-methyldibenzothiophener	198	198,1
C2-dibenzothiophener	212	212,1
C3-dibenzothiophener	226	226,1
acenaphthylen	152	152,1
acenaphthen	154	154,1
fluoren	166	166,1
anthracen	178	178,1
benz(a)fluoren	216	216,1
fluoranthen	202	202,1
pyren	202	202,1
benz(a)anthracen	228	228,1
chrysen/triphenylen	228	228,1
benz(b+k)fluoranthener	252	252,1
benz(e+a)pyren	252	252,1
indeno(1,2,3-c,d)pyren	276	276,1
dibenz(a,h)anthracen	278	278,1
benzo(ghi)perylen	276	276,1

Bilag 3. Anbefalinger til prøvetagning

I forbindelse med projektets opstart er DMU kommet med nedenstående anbefalinger vedrørende udtagningen, håndtering og analyse af prøver af produceret vand fra offshore til olie- og gasanlæg. Disse anbefalinger er godkendt af Miljøstyrelsen og oplyst til operatøren. Specielt vedrørende påfyldning af prøveflasker afviger DMUs anbefalinger fra retningslinierne givet i TNO's rapport (Smit et al., 2003), hvor det bl.a. anbefales, at prøveflaskerne kun fyldes ca. 3/4 op.

- DMU fremsender efter aftale med Mærsk Olie&Gas 16 stk. 1-L Duran flasker til prøveopsamling. Flasker er rengjorte og udglødede ved 450°C og lukket med skruelåg med teflonindlæg (red caps).
- Forud for prøvetagningen tilsættes hver flaske 5 mL 3 N HCl (saltsyre) som konservering; dette giver pH < 2 i prøven. Operatøren på platformen står for fremstilling og tilsætning af konserveringsopløsning.
- Prøvetagningen følger anbefalingerne i TNO rapporten på nær flg. ændring: flaskerne fyldes op til ca. 0,5-1 cm under kant (minimering af headspace), men **MÅ ALDRIG FYLDES TIL OVERLØB**; efter endt prøvetagning påskrues låg forsvarligt, og flasken forsynes med mærkat med alle relevante oplysninger (se TNO rapport). Der medtages en tom flaske med 5 mL HCl som kontrol (field blank).
- Efter prøvetagning nedkøles flaskerne snarest til (5-10°C) og anbringes mørkt; under og efter nedkøling kontrolleres at lågene er strammet forsvarligt, så tab af flygtige stoffer minimeres.
- Flaskerne bringes til analyselaboratorium (DMU) ved først givne lejlighed, og under transporten sikres at temperaturen holdes lav (10-15°C el. lavere). Evt. opbevaring af prøver ved el. over stuetemperatur noteres og meddeles DMU tillige med andre relevante oplysninger om prøvetagning/-opbevaring/-transport.
- Straks efter modtagelse på DMU registreres prøverne, hvorefter de anbringes i kølerum (~ 5°C) indtil tidspunkt for analyse.
- Forud for prøveoparbejdning (snarest efter modtagelsen) homogeniseres prøven, og mens prøven stadig er kold, udtages delprøver (min. 2) til BTEX analyse (headspace GC-MS); resten af prøven ekstraheres til NPD/PAH analyse (GC-MS).
- Såvel headspace som ekstraktion af hhv. BTEX og NPD/PAH vil følge de i TNO rapporten anbefalede ISO-standarder, dvs. GC-MS analyse under anvendelse af mærkede standarder.

(Tom side)

Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser - DMU - er en forskningsinstitution i Miljøministeriet. DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning indenfor natur og miljø.

Henvendelser kan rettes til:

URL: <http://www.dmu.dk>

Danmarks Miljøundersøgelser
Frederiksborgvej 399
Postboks 358
4000 Roskilde
Tlf.: 46 30 12 00
Fax: 46 30 11 14

*Direktion
Personale- og Økonomisekretariat
Forsknings, Overvågnings- og Rådgivningssekretariat
Afd. for Systemanalyse
Afd. for Atmosfærisk Miljø
Afd. for Marin Økologi
Afd. for Miljøkemi og Mikrobiologi
Afd. for Arktisk Miljø*

Danmarks Miljøundersøgelser
Vejløsøvej 25
Postboks 314
8600 Silkeborg
Tlf.: 89 20 14 00
Fax: 89 20 14 14

*Forsknings, Overvågnings- og Rådgivningssekretariat
Afd. for Marin Økologi
Afd. for Terrestrisk Økologi
Afd. for Ferskvandsøkologi*

Danmarks Miljøundersøgelser
Grenåvej 12-14, Kalø
8410 Rønde
Tlf.: 89 20 17 00
Fax: 89 20 15 15

Afd. for Vildtbiologi og Biodiversitet

Publikationer:

DMU udgiver populærfaglige bøger ("MiljøBiblioteket"), faglige rapporter, tekniske anvisninger, samt års-rapporter. Et katalog over DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter er tilgængeligt via World Wide Web. I årsrapporten findes en oversigt over det pågældende års publikationer.

Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

2003

- Nr. 473: Korrektion for manglende indberetninger til vildtudbyttestatistikken. Af Asferg, T. & Lindhard, B.J. 28 s. (elektronisk)
- Nr. 474: Miljøundersøgelser ved Mestervig 2001. Af Aastrup, P., Tamsfort, M. & Asmund, G. 47 s. (elektronisk)
- Nr. 475: Vandrammedirektivet og danske søer. Del 1: Søtyper, referencetilstand og økologiske kvalitetsklasser. Af Søndergaard, M. (red.) et al. 140 s. (elektronisk)
- Nr. 476: Vandrammedirektivet og danske søer. Del 2: Palæoøkologiske undersøgelser. Af Amsinck, S.L. et al. 118 s. (elektronisk)
- Nr. 477: Emissions of Greenhouse Gasses and Long-Range Transboundary Air Pollution in the Faroe Islands 1990-2001. By Lastein, L. & Winther, M. 59 pp. (electronic)
- Nr. 478: Evaluering af Københavns Amts prioriteringssystem. Stofspecifik prioritering af punktkilder. Af Jensen, T.S. & Sørensen, P.B. 79 s. (elektronisk)
- Nr. 479: Order Theory in Environmental Sciences. Integrative approaches. The 5th workshop - held at the National Environmental Research Institute (NERI), Roskilde, Denmark, November 2002. By Sørensen, P.B. et al. 159 pp. (electronic)
- Nr. 480: Danske søer - fosfortilførsel og opfyldelse af målsætninger. VMP III, Fase II. Af Søndergaard, M. et al. 37 s. (elektronisk)
- Nr. 481: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Sewage Sludge and Wastewater. Method Development and validation. By Christensen, J.H. et al. 28 pp. (electronic)

2004

- Nr. 482: Background Studies in Nuussuaq and Disko, West Greenland. By Boertmann, D. (ed.) 57 pp. (electronic)
- Nr. 483: A Model Set-Up for an Oxygen and Nutrient Flux Model for Århus Bay (Denmark). By Fossing, H. et al. 65 pp., 100,00 DDK.
- Nr. 484: Satellitsporing af marsvin i danske og tilstødende farvande. Af Teilmann, J. et al. 86 s. (elektronisk)
- Nr. 485: Odense Fjord. Scenarier for reduktion af næringsstoffer. Af Nielsen, K. et al. 274 s. (elektronisk)
- Nr. 486: Dioxin in Danish Soil. A Field Study of Selected Urban and Rural Locations. The Danish Dioxin Monitoring Programme I. By Vikelsøe, J. (electronic)
- Nr. 487: Effekt på akvatiske miljøer af randzoner langs målsatte vandløb. Pesticidhandlingsplan II. Af Ravn, H.W. & Friberg, N. 43 s. (elektronisk)
- Nr. 488: Tools to assess the conservation status of marine habitats in special areas of conservation. Phase 1: Identification of potential indicators and available data. By Dahl, K. et al. 94 pp., 100,00 DKK
- Nr. 489: Overvågning af bæver Castor fiber i Flynder å, 1999-2003. Af Elmeros, M., Berthelsen, J.P. & Madsen, A.B. 92 s. (elektronisk)
- Nr. 490: Reservatnetværk for trækkende vandfugle. En gennemgang af udvalgte arters antal og fordeling i Danmark 1994-2001. Af Clausen, P. et al. 142 s., 150,00 kr.
- Nr. 491: Vildtudbyttet i Danmark i jagtsæsonen 2002/2003. Af Asferg, T. 24 s. (elektronisk)
- Nr. 492: Contaminants in the traditional Greenland diet. By Johansen, P. et al. 72 pp. (electronic)
- Nr. 493: Environmental Oil Spill Sensitivity Atlas for the South Greenland Coast Zone. By Mosbech, A. et al. 611 pp. (electronic)
- Nr. 494: Environmental Oil Spill Sensitivity Atlas for the West Greenland (68°-72° N) Coast Zone. By Mosbech, A. et al. 798 pp. (electronic)
- Nr. 495: NOVANA. Det nationale program for overvågning af vandmiljøet og naturen. Programbeskrivelse - del 1. Danmarks Miljøundersøgelser. 45 s., 60,00 kr.
- Nr. 496: Velfærdsøkonomiske forvridningsomkostninger ved finansiering af offentlige projekter. Af Møller, F. & Jensen, D.B. 136 s. (elektronisk)
- Nr. 497: Air Quality Monitoring Programme. Annual Summary for 2003. By Kemp, K. & Palmgren, F. 36 pp. (electronic)
- Nr. 498: Analyse af højt NO₂ niveau i København og prognose for 2010. Af Berkowicz, R. et al. 30 s. (elektronisk)
- Nr. 499: Anvendelse af Vandrammedirektivet i danske vandløb. Af Baattrup-Pedersen, A. et al. 145 s. (elektronisk)
- Nr. 500: Aquatic Environment 2003. State and Trends - technical summary. By Andersen, J.M. et al. 50 pp., 100,00 DDK
- Nr. 501: EUDANA - EUtrofiering af Dansk Natur. Videnbehov, modeller og perspektiver. Af Bak, J.L. & Ejrnæs, R. 49 s. (elektronisk)
- Nr. 502: Samfundsøkonomiske analyser af ammoniakbufferzoner. Udredning for Skov- og Naturstyrelsen. Af Schou, J.S., Gyldenkerne, S. & Bak, J.L. 36 s. (elektronisk)
- Nr. 503: Luftforurening fra trafik, industri og landbrug i Frederiksborg Amt. Af Hertel, O. et al. 88 s. (elektronisk)
- Nr. 504: Vingeindsamling fra jagtsæsonen 2003/04 i Danmark. Af Clausager, I. 70 s. (elektronisk)
- Nr. 505: Effekt af virkemidler på kvælstofudvaskning fra landbrugsarealer. Eksempel fra oplandet til Mariager Fjord. Thorsen, M. 56 s. (elektronisk)
- Nr. 506: Genindvandring af bundfauna efter iltsvindet 2002 i de indre danske farvande. Af Hansen, J.L.S., Josejson, A.B. & Petersen, T.M. 61 s. (elektronisk)

(Tom side)

DMU har i et projekt for Miljøstyrelsen analyseret 12 prøver af produceret vand fra Dan FF olieproduktionsplatformen i Nordsøen for indhold af aromatiske kulbrinter i forbindelse med test af prøvetagningsstrategi. Prøverne er udtaget over fire dage i løbet af en otte dages periode og med tre parallelprøver hver dag. Undersøgelserne viser, at indholdet af BTEX er reduceret, mens det for NPD er på samme niveau og for PAH let forhøjet sammenlignet med tidligere undersøgelser. Variansanalyse af resultaterne viser endvidere, at gennemsnittet af de tre parallelprøver er et godt estimat for indholdet på det pågældende tidspunkt, og at der med den valgte prøvetagningsstrategi kan påvises signifikante forskelle mellem de enkelte prøvetagningsdage.

Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

ISBN 87-7772-865-3
ISSN 1600-0048