



NOVANA

Teknisk anvisning for marin overvågning

2.8 Miljøfarlige stoffer i havvand

Britta Pedersen [†]
Ingela Dahllöf
Martin M. Larsen
Afdeling for Marin Økologi

Miljøministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser

Indhold

2.8	Overvågning af miljøskadelige stoffer i havvand	2.8-3
2.8.1	Formål	2.8-3
2.8.2	Princip	2.8-4
2.8.2.1	Stoffer	2.8-4
2.8.3	Prøvetagningsstrategi og kriterier for stationsplacering	2.8-5
2.8.3.1	Indledning	2.8-5
2.8.3.2	Område	2.8-5
2.8.3.2.1	Strategi for fastlæggelse af prøvetagningssted (station)	2.8-5
2.8.3.2.2	Beskrivelse af stationsvalg	2.8-6
2.8.3.3	Frekvens og prøvetagningstidspunkt	2.8-7
2.8.3.3.1	Antibegroningsmiddel	2.8-7
2.8.4	Prøvetagning og prøvehåndtering	2.8-7
2.8.4.1	Positionering	2.8-7
2.8.4.2	Prøvetagning og mærkning	2.8-7
2.8.4.2.1	Udtagning af prøver	2.8-7
2.8.4.3	Andre parametre	2.8-8
2.8.4.3.1	Dokumentation af observationer ved prøvetagningen	2.8-8
2.8.4.3.2	Mærkning af prøver	2.8-9
2.8.4.4	Opbevaring og transport	2.8-9
2.8.5	Analyse	2.8-9
2.8.6	Kvalitetssikring	2.8-10
2.8.6.1	Kvalitetskrav, kvalitetskontrol og kvalitetssikring, til/af den kemiske analyse	2.8-11
2.8.6.1.1	Kvalitetskrav	2.8-11
2.8.6.1.2	Intern kvalitetskontrol	2.8-11
2.8.6.1.3	Nøjagtighed og ekstern kvalitetskontrol (præstationsprøvnings)	2.8-12
2.8.6.1.4	Kvalitetssikring	2.8-12
2.8.6.1.5	Uddannelse	2.8-12
2.8.7	Datarapportering	2.8-13
2.8.8	Referencer	2.8-14

2.8 Overvågning af miljøskadelige stoffer i havvand

Denne tekniske anvisning 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 rapportering af miljøskadelige stoffer i havvand og er velegnet for de stofgrupper der indgår NOVANA.

Denne tekniske anvisning indeholder ikke fuldstændige metodebeskrivelser, og kan derfor ikke bruges som en detaljeret beskrivelse af fremgangsmåden ved bestemmelse af de miljøskadelige stoffer. 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.

Det er imidlertid af afgørende betydning, at man ved en evt. modificering af metoden eller et metodeskift, sikrer at der opnås sammenlignelige resultater med den tidligere metode. Dette er nødvendigt, for at man skal kunne se en evt. tidlig udvikling af koncentrationen i havvand.

De råd og anvisninger, der gives vedrørende analysemetoden, skal derfor bruges som en vejledning til de laboratorier, der ønsker at implementere eller optimere en analysemetode til bestemmelse af miljøskadelige stoffer i havvand, så at metoden kan opfylde de krav der er stillet i disse tekniske anvisninger.

2.8.1 Formål

Formålet med en overvågning i havvand af miljøskadelige stoffer er:

- at vurdere virkningen af de indgreb der er foretaget for at reducere tilførslen af udvalgte miljøskadelige stoffer til det marine miljø,
- at vurdere de nuværende niveauer (og effekt) af forurening af udvalgte miljøskadelige stoffer i danske farvande , fra åbent hav til fjord, fra Østersøen til Nordsøen,
- 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 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.

Der sker løbende en udvikling på dette område, f.eks. nye antibegroningsmidler tages i brug. Der kan derfor senere i programmet blive behov for justeringer med hensyn til parametervalg.

2.8.2 Princip

2.8.2.1 Stoffer

Målinger i vandfasen giver kun et øjebliksbillede af koncentrationen af det pågældende stof. Hvor lang tidsperiode den repræsenterer vil f.eks. være afhængig af de hydrografiske forhold i området, stoffets fysisk-kemiske reaktioner og bakterielle nedbrydning. Mange miljøskadelige stoffer har f.eks. en høj affinitet for partikler, hvortil de kan bindes eller adsorberes og derefter sedimentere ud af vandfasen. Andre er letflygtige, og kan forsvinde fra vandfasen gennem fordampning.

Kun forekomsten af forskellige typer af antibegroningsmiddel (diuron, irgarol, sea-nine, zink/kobber pyrithion samt to pesticider (atrazin og simazin) skal undersøges i NOVANA 2004.

De mest sandsynlige kilder til antibegroningsmiddel er lystbådehavne, sejltreder, tidligere klappladser, skibsværfter og lignende. Simazin og atrazin forventes at have mere diffuse kilder, som landbrug og vandløb.

Fremgangsmåde

Stationsnettet fastlægges under hensyntagen til de potentielle kilder.

Vandprøven udtages i en specialrenset glasflaske. Prøver til diuron, simazin, atrazin og irgarol analyse kan udtages som en fælles prøve. Prøver til sea-nine og zink/kobber pyrithion skal udtages som to separate prøver. Vedr. prøvetagning af zink/kobber pyrithion henvises til Bilag 1 (under udarbejdelse), da denne prøvetagning kræver specielle forhold som mørke flasker, da stoffet er lysfølsomt. VOC prøver kræver at glassene bliver fyldt helt op uden luft, da luftbobler giver mulighed for tab af de flygtige stoffer.

Forskellige metoder kan derefter bruges til kvantificering af stoffet, afhængig af stoftype. Vandprøven kan f.eks. ekstraheres/opkoncentreres i et organisk opløsningsmiddel og kvantificeres med en GC eller HPLC metode.

2.8.3 Prøvetagningsstrategi og kriterier for stationsplacering

2.8.3.1 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.

I NOVANA 2004 indgår kun et meget begrænset program for målinger af miljøskadelige stoffer i havvand. Der skal kun udtages prøver en gang i løbet af perioden og kun i få områder. Det vil derfor ikke være muligt at give et heldækkende billede af niveauer i tid og rum, på grundlag af de indsamlede resultater, men kun et øjebliksbillede af forholdene i nogle enkelte typiske marine områder.

2.8.3.2 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)

2.8.3.2.1 Strategi for fastlæggelse af prøvetagningssted (station)

Den overordnede prøvetagningsstrategi for havvandsprøver er at indsamle langs en gradient fra kilden på 3 stationer, for at få en viden om variationen i koncentrationen af et stof i området.

Antibegroningsmiddel og pesticider

Prøveantal

I et område skal prøver udtages på *i alt tre* stationer. På hver station skal en prøve udtages og analyseres.

Stationsvalg

Høje koncentrationer af antibegroningsmiddel kan forekomme i og i nærheden af havneområder, specielt lystbådehavne, men også i nærheden af værfter/værftshavne og sejlruiter.

Zink/kobber pyrithion forventes forekomme ved lystbådehavne, og Sea-Nine ved kommercielle havner da det ikke bliver brugt til lystbåde.

Klappladser og udledninger fra tørrefelter for deponeret havnesediment kan også udgøre kilder til antibegroningsmidler.

De tre stationer skal placeres ud fra den største lystbådehavn i området (= kilden). Den første station placeres i en afstand af < 300 m. og den tredje (alt. anden) station i en afstand fra kilden (= lystbådehavnen), hvor der kun forventes en diffus påvirkning fra denne (typisk ca.1000-1500 m herfra). Denne afstand vil dog altid kunne variere, afhængig af de lokale forhold. Den anden station placeres derimellem. Hvis muligt skal den anden station placeres i nærheden af en evt. sejlrende/rute. Der skal sikres, at strømretningen på prøvetagningstidspunktet er udadgående fra kilden.

2.8.3.2.2 Beskrivelse af stationsvalg

For hvert område skal der for hver stofgruppe udarbejdes en beskrivelse af valg af position for station.

Den skal bestå af en kort beskrivelse af

- mulige kilder i området (hus- og industrispildevand, åer, havne, skibsruter, depoter, etc.)
- kort beskrivelse af området herunder hydrografien i området.
- information om hvorvidt der findes tidligere data fra området (+evt. litteraturreference til hvor disse data er beskrevet)
- beskrivelse af hvordan prøverne skal udtages

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.

For yderligere information om manualen se afsnit vedr. Kvalitetssikring og Bilag 1 "Indholdsfortegnelse for Prøvetagningsmanual" i teknisk anvisning for miljøskadelige stoffer i sediment.

2.8.3.3 Frekvens og prøvetagningstidspunkt

2.8.3.3.1 Antibegroningsmiddel

Prøver skal indsamles en gang i løbet af en seksårsperiode., Prøverne skal indsamles i perioden 15 maj til 15 juni, dvs. i perioden lige efter det at lystbådene er kommet i vand. Det er vigtigt, at alle prøvet indsamles på den samme tidspunkt på året for at få mest muligt sammenlignelige resultat, da det er vist i andre undersøgelser at der er en årstidsvariation med de højeste koncentrationer i sommerperioden.

2.8.4 Prøvetagning og prøvehåndtering

2.8.4.1 Positionering

Positionen på stationen skal fastlægges med et GPS system.

2.8.4.2 Prøvetagning og mærkning

2.8.4.2.1 Udtagning af prøver

Vandprøven udtages manuelt fra en gummibåd eller en anden båd der ikke er behandlet med antibegroningsmidler eller en anden maling, der kan kompromittere målingen. Motoren skal være slukket, så båden driver med strømmen. Prøverne udtages derefter fra læsiden, for at sikre at båden ikke har været i kontakt med de vandmassen, hvorfra der skal udtages en prøve.

Prøverne kan også udtages ca. 2 m sideværts fra et skib, der er i let fremdrift. I områder med stærk tidevandsstrøm, kan prøver også udtages fra et skib der er opankret. Prøverne skal tages ca. 2 m sideværts opstrøms, for at sikre at båden ikke har været i kontakt med de vandmassen, hvorfra der skal udtages en prøve.

Prøven udtages i en, eller om nødvendigt flere glasflasker (se også bilag 1 vedr. prøvetagning af zink/kobber-pyrithion), der er rekvireret fra analyselaboratoriet. Flaskerne skal kunne lukkes tæt med et låg, der ikke kontaminerer prøven, f.eks. et "red cap" låg forsynet med et teflonindlæg. Glasflasken og låget skal være renses som beskrevet i det tekniske appendiks "Organiske klorforbindelser" eller med en procedure, der giver en tilsvarende rensning. Laboratoriet skal altid kontrollere og dokumentere at deres rensningsprocedure er adækvat.

Flaskerne fyldes forsigtigt op ca. 0,3-1 m under vandoverfladen. For store hvirvelstrømme/omrøring i flasken skal undgås, for at forhindre at de mest letflygtige stoffer evt. fordamper. Det er vigtigt at flaskerne fyldes helt op, for at undgå en "head-space" effekt i flasken (fordampning fra vandfasen til det tomme rum mellem væskefasen og låget), hvorved de mest letflygtige forbindelser kan diffundere fra

prøven, f.eks. når den åbnes. Prøven skal lukkes med en tætsluttende prop/låg, der ikke kontaminerer prøven, se også forrige afsnit.

Vandprøven kan også udtages med en vandhenter, forsynet med en teflonslange.

Flaskerne, der skal bruges til prøvetagning, skal leveres rensede af det laboratorium, der skal udføre analysen, for at sikre at det er forsvarligt gjort. Laboratoriet skal også oplyse den nødvendige prøvevolumen. Dette kan variere fra laboratorium til laboratorium afhængig af deres analysemetode, men den skal som minimum være 2 liter. Laboratoriet skal desuden oplyse om det er nødvendigt at skylle flasken tre gange for prøvetagningen i vand fra prøvetagningsstedet. Brug ca. 10 - 20 % af flaskevolumen ved hver skylning, hvis det er nødvendigt. Også dette vil være afhængig af laboratoriets analysemetode.

Ved stille vejr, kan der dannes et tyndt mikrolag på overfladen, bestående af forskellige naturligt forekommende organiske forbindelser. Koncentrationen af visse miljøskadelige stoffer kan være betydeligt højere i dette mikrolag, end lige under overfladen. Prøveflasken skal derfor være lukket, når den føres gennem dette lag, for at sikre at prøven bliver repræsentativ.

2.8.4.3 Andre parametre

En salt- og temperaturprofil skal måles ved prøvetagningstidspunktet.

2.8.4.3.1 Dokumentation af observationer ved prøvetagningen

Følgende stations- og andre relevante oplysninger skal noteres i en logbog ved prøvetagningen:

Stationsnavn

Position fastlagt med GPS

Starttidspunkt for prøvetagning (i UTC)

Sluttidspunkt for prøvetagning (i UTC)

Vejrforhold (vindstyrke, vindretning og bølgehøjde)

Vanddybde

Parameter

Prøvetagningsmetode- og udstyr

Konserveringsmetode

Konserveringstidspunkt

Prøvetagningsudstyr til salt/temperaturmålinger

Ansvarlig

2.8.4.3.2 Mærkning af prøver

Prøver skal mærkes på en unik måde så at den nemt kan identificeres senere. Beholderen og låg skal mærkes, da man ellers kan risikere at bytte om på prøver. Det er ofte praktisk, at mærke beholderne inden prøvetagningen på en station.

Der skal som minimum registreres følgende oplysninger:

- Stationsnummer (position)
- Prøvenummer og type (parameter) af prøve
- Prøvetagningsdato og navn på prøvetager

Pen og evt. etiketter, der bruges ved mærkning skal testes for at sikre at de kan modstå fugt.

2.8.4.4 Opbevaring og transport

Koncentrationen i prøven kan forandres efter prøvetagningen pga. fordampning af letflygtige stoffer, kontaminering, adsorption af stof-fet til beholderen, kemisk og bakteriel nedbrydning.

Prøverne skal derfor opbevares og mørkt og køligt umiddelbart efter prøvetagningen, f.eks. i en køletaske, forsynet med køleelementer.

De skal så hurtigt som muligt stilles i et køleskab ved hjemkomst til laboratoriet. Prøverne skal helst ligge ned ved opbevaringen, for at forhindre at letflygtige stoffer diffunderer gennem låget.

Prøverne skal analyseres eller ekstraheres så hurtigt som muligt efter prøvetagningen og senest dagen efter. (Ekstrakt af opløsningsmiddel af atrazin, simazin, diuron og irgarol kan opbevares i op til en måned i frys ved - 20^o C) . Hvis prøven for skal analyseres med en væske-væske ekstraktion metode, kan prøven konserveres for en kortere tid (< 2 døgn), ved at en mindre mængde af opløsningsmidlet tilsættes prøven direkte. Stoffer man ønsker at analysere for kan herved "vandre" over i den organiske fasen, og herved undgå den mikrobielle nedbrydning. Prøverne skal stadigvæk opbevares i et køleskab.

Vedr. evt. opbevaring af prøver for **Sea-nine** henvises til speciel instruktioner fra laboratoriet. Se også Bilag 1 vedr. specielle forhold for **zink/kobber pyrithion**.

2.8.5 Analyse

Forskellige analysemetoder kan bruges til at bestemme koncentrationen af miljøskadelige stoffer og metaller i havvand. Hvilken metode

det enkelte laboratorium vælger kan bl.a. være afhængig af det udstyr man har adgang til.

I disse tekniske anvisninger 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 metode.

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

En bestemmelse af koncentrationen af disse miljøskadelige stoffer i havvand omfatter generelt følgende punkter;

- ekstraktion med et organisk opløsningsmiddel eller en fast-fase ekstraktion
- fraktionering og separering med gas- eller væskkromatografi
- detektion, hvor detektortypen vil være afhængig af den stofgruppe, man ønsker at analysere for, f.eks. MS, EC, HPLC. Afhængig af om detektoren er specifik eller ej, bruges en kolonne eller to kolonner med forskellig polaritet.

Det er væsentligt at sikre sig at man ved prøvetagningen tager hensyn til det enkelte laboratoriums metode, så at man f.eks. indsamler en tilstrækkelig prøvemængde, og at man indsamler separate prøver til forskellige analyser, hvis dette er nødvendigt. Prøvetagningen skal derfor diskuteres og aftales med det enkelte laboratorium.

2.8.6 Kvalitetssikring

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

Den omfatter derfor ikke kun den analytisk kemiske del af målingen, dvs. det der i hovedsagen foregår i laboratoriet, men samtlige processer der indgår i målingen, 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 og metaller. Denne manual vil udgøre en del af det enkelte amts kvalitetsstyringssystem

(vedr. en mere detaljeret beskrivelse af indholdet i en sådan manual henvises til Bilag 1, der indgår som bilag til de TA for miljøskadelige stoffer i sediment)

- 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 i en logbog eller som en logfil)

Til at identificere og beskrive de kritiske delprocesser kan et flow-diagram være en hjælp.

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

2.8.6.1 Kvalitetskrav, kvalitetskontrol og kvalitetssikring, til/af den kemiske analyse

2.8.6.1.1 Kvalitetskrav

Detektionsgrænser

Krav til detektionsgrænser for de forskellige stoffer der indgår i overvåningsprogrammet opdelt pr matrice (sediment, vand, biota) som fremgår af Programbeskrivelsen for NOVANA 2004

Detektionsgrænsen er her defineret som 3x standardafvigelsen (indenfor dagen) af en naturlig prøve med et lavt indhold af det pågældende stof (analyten) eller af en blankprøve der har gennemgået hele analyseproceduren. Blankprøven kan være tilsat analyten, "spiket", i et niveau på op til 5 gange detektionsgrænsen.

Præcision

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

2.8.6.1.2 Intern kvalitetskontrol

Analyserne skal udføres i serier på maks. 15 prøver.

Laboratoriet skal i samme analyseserie som prøven analysere følgende kontrolprøver:

- mindst en blankprøve
- et relevant internt kontrolmateriale (LRM) eller Certificeret Reference materiale (CRM)
- et passende antal dobbeltbestemmelser af naturlige prøver, der dækker koncentrationsintervallet. Min. en dobbeltbestemmelse pr. analyseserie.

Hvis laboratoriet anvender et LRM skal der desuden regelmæssigt analysere et CRM, f.eks. 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.

2.8.6.1.3 Nøjagtighed og ekstern kvalitetskontrol (præstationsprøvnings)

De deltagende laboratorier skal 1-2 gange pr år deltage i en relevant præstationsprøvnings, dvs. en præstationsprøvnings, 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 vil også kunne give yderligere oplysninger om relevante præstationsprøvnings.

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

2.8.6.1.4 Kvalitetssikring

Resultatet af

- præstationsprøvnings
- det interne og certificerede kontrolmateriale
- dobbeltbestemmelser

skal løbende rapporteres sammen med analyseresultatet.

2.8.6.1.5 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.

2.8.7 Datarapportering

Følgende data skal rapporteres sammen med analyseresultatet:

Stationsbeskrivelse

- stationsnavn
- position
- dato og tid (UNT) for prøvetagning (start og sluttidspunkt)

Prøvetagning og vejrforhold

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

Analyse- og kvalitetskontrolparametre

- LRM (type, referenceværdi, resultat)
- CRM (navn, certificeret værdi, resultat)
- præcisionen på metoden beregnet fra dobbeltbestemmelser af naturlige prøver
- detektionsgrænser for hver variabel
- metode, (Beskrivelse af ekstraktionsmetode og instrumentel metode med kodesystem)
- deltagelse i præstationsprøvning (resultat samt hvilken prøvning)

2.8.8 Referencer

Quevauviller, Ph. (Ed.): Quality assurance in environmental monitoring. Sampling and sample pretreatment. VCH Publishers, INC., Weinham and New York, 306 pp.