



Titel: Miljøfarlige stoffer i sediment			
Dokumenttype: Teknisk anvisning	TA nr.: M24	Version: 2	Oprettet: 01.11.2013
Forfatter: Martin M. Larsen	Gyldig fra: 01.11.2013		
	Sider: 13		
	Sidst ændret: 06.10.2017		
TA-henvisninger	M03		

Indhold

1 Indledning	1
2 Metode	2
2.1 Tid, sted og periode	2
2.2 Udstyr	3
2.3 Procedure	3
2.4 Tjekliste	6
2.5 Vedligehold af instrumenter	6
2.6 Særlige forholdsregler - faldgruber	6
3 Databehandling	7
4 Kvalitetssikring	8
4.1 Kvalitetssikring af metode	8
4.2 Kvalitetssikring af data og dataaflevering	8
5 Referencer	9
5.1 Anbefalet litteratur	9
6 Bilag	10
6.1 Oversigt over egnede prøvebeholdere til opbevaring af sedimentprøver	10
6.2 Skema til beskrivelse af sedimentoverfladen	11
6.3 Relaterede TA'er	12
7 Oversigt over versionsændringer	13

1 Indledning

Denne tekniske anvisning (TA) er udarbejdet for at sikre sammenlignelighed af målinger udført for at undersøge forekomsten af miljøfarlige stoffer i det marine miljø. Den beskriver prøveindsamling til analyse af miljøfarlige stoffer i marine sedimenter.

2 Metode

Én sedimentprøve (også benævnt blandingsprøve) skal udtages som en sammenblanding af mindst 5 individuelle nedstik til en dybde af 1 cm i overfladesedimentet (se afsnit 2.3 nedenfor), hvor lige store mængder fra hvert nedstik blandes. **Analyselaboratoriet skal oplyse den nødvendige prøvemængde i gram til prøvetageren.**

Sedimentprøverne skal opbevares og transporteres på køl (ca. 4 °C) og nedfryses inden for 24 timer efter prøvetagning, hvis de ikke afleveres direkte til analyselaboratoriet. Bemærk at en delprøve til støtteparameteren sigteanalyser skal tages fra før nedfrysning. De øvrige støtteparametre (Al, Li, TOC, glødetab og tørstof) kan uden problemer analyseres i prøver, der har været nedfrosset.

Der udtages 2 blandingsprøver på hver station, der anvendes til tidstrend (fremgår af den årlige MFS programoversigt), ellers udtages én blandingsprøve på hver af to adskilte stationer inden for hvert vandområde (i alt 2 blandingsprøver) for at give bedre geografisk dækning. Dette gøres for at sikre en reel vurdering af vandområdet (typisk en fjord eller inderfjord), hvis der er forskel på sedimenttypen eller lokale forureningskilder, der påvirker en enkelt station.

2.1 Tid, sted og periode

Prøverne skal indsamles i perioden 1. september - 31. december. Prøver fra de åbne farvande i Skagerrak og Nordsøen kan også indsamles i perioden 1. januar - 1. marts. Prøvetagningen foretages derfor uden for de tidsperioder, hvor der kan forekomme algeopblomstring, som kan give et betydeligt sedimentationsbidrag til den øverste cm af sedimentet.

Der skal indsamles finkornet sediment, og stationerne skal derfor placeres i sedimentationsområder (OSPAR 2015), da analyse af de allerfleste parametre i sandede prøver med stor sandsynlighed fører til resultater under detektionsgrænsen.

2.2 Udstyr

Der anvendes:

- D-GPS til positionering
- Boxcorer, Van Veen grab, HAPS (min. 80 mm Ø) eller kajakrør
- stempler til HAPS- og kajakrør
- ske eller spatel af rustfrit stål eller glas
- rør + stempler til eventuel subsampling (kajakrør eller lign.)
- CTD-sonde til måling af saltholdighed eller flasker til indsamling af saltprøver
- Rilsanposer eller glasvarer
- Plastikprøvebeholder til sigteanalyse (anvist af analyselaboratorium)
- Køletaske med frosne kølelementer

Udstyr, der bruges til prøvetagning eller til opbevaring af prøver, skal være rensset som foreskrevet af det laboratorium, som skal udføre analysen (se også 6.1 Oversigt over egnede prøvebeholdere til opbevaring af sedimentprøver).

Anvendes der rustfrit stålværktøj, må dette ikke syreskylles, da det vil gøre overfladen ru og give større afsmitning.

2.3 Procedure

- Positionen på stationen skal fastlægges med et D-GPS eller et system med en tilsvarende nøjagtighed.
- Saltholdighed i bundvandet skal bestemmes ved brug af CTD-sonde (se *TA M03 CTD måling*) eller i en bundvandsprøve evt. indsamlet med vandhenter. På vadeflader indsamles vandprøven umiddelbart uden for vadeflader. Salinitet kan bestemmes med refraktometer på lille prøve (en dråbe) med en præcision på ca. 1 psu eller ved brug af salinometer med en præcision bedre end 0,05 psu (prøvestørrelse 200-500 ml havvand). Det er tilstrækkeligt med refraktometer i kystnære områder.
- Inden prøvetagningen skylles udstyret grundigt med vand fra prøvetagningsstedet, så der ikke er synlige rester af sediment på overfladen af udstyret. Rens evt. med en ren børste eller papir og skyl grundigt efter. Undgå sæbe og lignende.
- Sedimentet indsamles enten med
 - Box-corer, Van Veen grab eller HAPS fra skib: Indsaml sedimentet så uforstyrret som muligt, så overfladen ikke hvirvles op ved prøvetagningen. Prøvehenteren skal ramme bunden vinkelret på overfladen og efterfølgende hejses jævnt op. Vær opmærksom på, at der skal være klart (bund)vand over det indsamlede sediment, hvilket viser, at sedimentoverfladen

ikke er forstyrret, og at det indsamlede sediment ikke har overfyldt det benyttede prøvetagningsudstyr, hvorved overfladesedimentet er gået tabt. Bemærk her, at en Van Veen grab oftere end det øvrige prøvetagningsudstyr kan resulterer i en forstyrret sedimentoverfalde og/eller tab af overfladesediment.

- Kajak- eller HAPS-rør af dykker:
Indsaml sedimentet i kajak- eller HAPS-rør så uforstyrret som muligt, så overfladen ikke hvirvles op ved prøvetagningen. Sæt proppen forsigtig i toppen af prøverøret og træk langsomt lige op. Sæt en prop i bunden af røret (løsne topproppen mens bundproppen sættes i) eller hold en hånd under prøverøret, når sedimentprøven bringes op til skibet.
- Ske eller spatel på vadeflader:
I lavvandede tidevandsområder, hvor sedimentprøven kan udtages til fods, kan den krævede sedimentmængde indsamles fra de øverste 2-3 mm af sedimentoverfladen med en ske eller spatel. Sedimentet kan også indsamles med kajakrør.
- Inspicer sedimentkernen for at se, om den er intakt/uforstyrret, og at der står lidt vand over sedimentet i prøvehenteren. Hvis dette ikke er tilfældet, kasseres prøven, og en ny indsamles (gælder ikke sedimentprøver indsamlet på vadeflader). Prøven kasseres også, hvis sedimentkernen indeholder større dyr, sten, skaller eller lignende.
- Kig, lugt og beskriv sedimentoverfladen ved brug Bilag 6.2: *Skema til beskrivelse af sedimentoverfladen*.
- Prøven indsamles fra
 - Box-corer
 - ved at indsamle den øverste 1 cm med brug af ske eller spatel – undgå at indsamle sediment, der har været i kontakt med siderne af prøvetageren.
 - ved at subsample sediment i kajakrør eller lign. og fortsætte som beskrevet nedenfor.
 - Van Veen grab
 - med en eller flere inspektionsluger (låg): Låget åbnes og sediment indsamles fra den øverste 1 cm med brug af ske eller spatel i den centrale uforstyrrede del af prøven, eller der tages en subsample med kajakrør eller lign. og fortsættes som beskrevet for kajakrør nedenfor.
 - uden inspektionsluger (låg): Sedimentet tømmes ud i en rengjort balje eller lign. på en sådan måde, at sedimentoverfladen bevares intakt og uforstyrret. Sediment indsamles fra den øverste 1 cm med brug af ske eller spatel i den centrale uforstyrrede del af prøven, eller der tages en subsample med kajakrør eller lign. og fortsættes som beskrevet for kajakrør nedenfor.

- HAPS
 - ved at indsamle den øverste 1 cm med brug af ske eller spatel – undgå at indsamle sediment, der har været i kontakt med siderne af prøvetageren.
 - ved forsigtigt at presse sedimentkernen 1 cm op over kanten af prøvetagningsrøret med stempel uden, at det øverste oftest meget bløde fritlagte lag forsvinder med vandet. Den yderste ½ cm af det fritlagte sediment fjernes, hvorefter resten af det fritlagte sediment overføres til prøvebeholder.
 - ved at subsample sediment i kajakrør eller lign. og fortsætte som for kajakrør beskrevet nedenfor.
- Kajakrør
 - ved forsigtigt at presse sedimentkernen 1 cm op over kanten af kajakrøret med stempel uden, at det øverste oftest meget bløde fritlagte lag ikke forsvinder med vandet. Den yderste ½ cm af det fritlagte sediment fjernes, hvorefter resten af det fritlagte sediment overføres til prøvebeholder.
- Der udtages én eller to blandingsprøver på hver station, som beskrevet i årets MFS-oversigt. Der skal udtages to blandingsprøver på hver station til tidstrendanalyser. For stationer, der udtages for geografisk dækning, udtages inden for hvert vandområde én blandingsprøver på hver af to adskilte stationer (i alt 2 blandingsprøver). Én blandingsprøve skal, hvis sedimentet indsamles med HAPS, Box-corer eller i kajakrør, bestå af en sammenblanding af mindst 5 delprøver fra den øverste cm af overfladesedimentet fra hver sin individuelle prøvetagning. Med to blandingsprøver på hver station skal der altså indsamles mindst 10 HAPS, Box-corer eller kajakrør fra hver station. Bemærk at det endelige antal delprøver pr. blandingsprøve afhænger af sedimentets vandindhold. Et 1-cm segment fra en kerne med en diameter på 80 mm vejer ca. 50-70 g ved en vægtfylde på 1,0-1,4 g cm³. Specielt organiske sedimenter (Gytje) kan have et højt vandindhold (op til 90 % vand), som gør, at der skal udtages en større mængde sediment end for almindelige siltede/sandede sedimenter (normalt 30-70 % vand).
- Sedimentblandingsprøverne opbevares i prøvebeholder som anført i Bilag 6.1.
- Hvis prøven fryses, skal der udtages en delprøve til sigteanalyse inden frysning. Denne sigteprøve skal opbevares på køl. Delprøvens størrelse oplyses af det laboratorium, der skal udføre analysen. Frose sigteprøver kan give sammenkitning af korn, som ikke løsnes ved optøning og derfor resulterer i en mindre <63µ fraktion.

2.4 Tjekliste

Følgende stationsoplysninger skal noteres i en logbog:

- navn
- position fastlagt med D-GPS
- tidspunkt
- vejrforhold (vindstyrke, temperatur og skyforhold, vindretning og bølgehøjde)
- vanddybde
- saltholdighed i bundvand
- ansvarlig for prøvetagning

Desuden skal Bilag 6.2 *Skema til beskrivelse af sedimentoverfladen* udfyldes for hver station. Data fra skemaet skal overføres til relevante databaser (pt. MFS-basen via STANDAT-fil, alternativt kan skemaet skrives ind efter analysedata er lagt ind i MFSbasen).

2.5 Vedligehold af instrumenter

Prøvetagningsudstyr renses ved afskylning med saltvand imellem hver station og skylles grundigt med ferskvand ved hjemkomst fra togt. Rustent udstyr kasseres, da det vil give afsmitning af metaller.

2.6 Særlige forholdsregler - faldgruber

Det skal sikres, at prøven ikke bliver kontamineret ved håndteringen ombord på skibet, fx 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, fx PAH'er og metaller, der kan kontaminere prøven. Prøven kan også kontamineres, hvis den tages op gennem et lag af spildolie eller spildevand, der flyder på vandets overflade.

Kobber, messing og andre bløde metaller må ikke komme i berøring med prøver, der skal analyseres for metaller. Rustent udstyr må ikke anvendes ved prøvetagning, da det vil give afsmitning af metaller til prøverne.

3 Databehandling

For en udførlig beskrivelse af databehandlingen henvises til datateknisk anvistning DT04 - Biologisk effektmonitoring i fisk og muslinger, im- og intersex i snegle samt miljøfarlige stoffer i biota (fisk og muslinger) og i marint sediment ([se her](#)).

4 Kvalitetssikring

4.1 Kvalitetssikring af metode

Prøvetagning kvalitetssikres ved at udtage dobbeltprøver på tidstrendstationer.

For kvalitetssikring af analyserne anbefales det at deltage i interkalibreringer på internationalt niveau, mindst en gang om året. OSPAR anbefaler QUASIMEME (QUAISMEME 2017), der kører 2 gange om året med relevante sedimentprøver for danske farvande og er akkrediteret.

4.2 Kvalitetssikring af data og dataaflevering

For en udførlig beskrivelse af kvalitetssikringen henvises til Bilag til datateknisk anvisning DT04 - Biologisk effektmonitoring i fisk og muslinger, im- og intersex i snegle samt miljøfarlige stoffer i biota (fisk og muslinger) og i marint sediment ([se her](#)).

5 Referencer

Larsen MM, Pedersen B, Jacobsen J, Clemann M (2004) NOVANA - Teknisk anvisning for marin overvågning. Teknisk appendiks – miljøfarlige stoffer, 20 s.

OSPAR (2015) JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments. Update 2015. Agreement 2002-16.

<https://www.ospar.org/convention/agreements>

(direkte link: <https://www.ospar.org/documents?d=32743>)

5.1 Anbefalet litteratur

Loring DH, Rantala RTT (1992) Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Earth Science Reviews 32:235-283.

HELCOM COMBINE manual (2017)

<http://www.helcom.fi/action-areas/monitoring-and-assessment/manuals-and-guidelines/combine-manual>

Vadehavssamarbejdet (2013): <http://www.waddensea-secretariat.org/>

Quevauviller Ph, Roose P, Vereet G (Eds.) (2011) Chemical Marine Monitoring. Policy Framework and Analytical Trends. John Wiley & Sons, Ltd., 466 pp. Chicester/GB.

QUASIMEME (2017) Programme 2017 http://www.quasimeme.org/gfx_content/documents/Brochure%20quasimeme%202017.pdf

6 Bilag

6.1 Oversigt over egnede prøvebeholdere til opbevaring af sedimentprøver

Parameter	Beholder	Rensningsprocedure
Organotin, PAH, dioxin	Glas/aluminium	Beholderen skal vaskes med en detergent, udglødes og straks inden brug skylles med et organisk opløsningsmiddel (fx hexan/acetone). For yderligere detaljer henvises til Larsen et al. (2004).
Blødgørere/nonylphenoler	Glas/aluminium	Beholderen skal være glødet umiddelbar før prøvetagningen (<2 dage før brug) og opbevares lukket, indtil prøven kommer i.
Metaller og støtteparametre ¹⁾	Glas/polyethylen/ polypropylen Teflon	Beholderen skal vaskes i 10 % v/v HNO ₃ og derefter skylles tre gange med demineraliseret vand.
Alle ovenstående	Rilsan-poser	Kan anvendes direkte.

¹⁾Al, Li, TOC, glødetab, tørstof og sigteanalyser.

6.2 Skema til beskrivelse af sedimentoverfladen

Stations nr.: _____ Dato (for prøvetagning): _____					
BESKRIVELSE AF SEDIMENTOVERFLADEN					
<p style="text-align: center;">prøvetager (navn): _____</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 33%; vertical-align: top; padding: 5px;"> farve og lugt <input type="checkbox"/> sort <input type="checkbox"/> hvid <input type="checkbox"/> grå <input type="checkbox"/> lysebrun <input type="checkbox"/> mørkebrun <input type="checkbox"/> svovlbrintelugt </td> <td style="width: 33%; vertical-align: top; padding: 5px;"> struktur <input type="checkbox"/> jævn <input type="checkbox"/> ujævn <input type="checkbox"/> sprækket <input type="checkbox"/> flaget <input type="checkbox"/> tottet </td> <td style="width: 33%; vertical-align: top; padding: 5px;"> tekstur <input type="checkbox"/> grus <input type="checkbox"/> sand <input type="checkbox"/> silt & ler </td> </tr> </table> <p style="text-align: center;">største mineral partikel (mm): _____</p>			farve og lugt <input type="checkbox"/> sort <input type="checkbox"/> hvid <input type="checkbox"/> grå <input type="checkbox"/> lysebrun <input type="checkbox"/> mørkebrun <input type="checkbox"/> svovlbrintelugt	struktur <input type="checkbox"/> jævn <input type="checkbox"/> ujævn <input type="checkbox"/> sprækket <input type="checkbox"/> flaget <input type="checkbox"/> tottet	tekstur <input type="checkbox"/> grus <input type="checkbox"/> sand <input type="checkbox"/> silt & ler
farve og lugt <input type="checkbox"/> sort <input type="checkbox"/> hvid <input type="checkbox"/> grå <input type="checkbox"/> lysebrun <input type="checkbox"/> mørkebrun <input type="checkbox"/> svovlbrintelugt	struktur <input type="checkbox"/> jævn <input type="checkbox"/> ujævn <input type="checkbox"/> sprækket <input type="checkbox"/> flaget <input type="checkbox"/> tottet	tekstur <input type="checkbox"/> grus <input type="checkbox"/> sand <input type="checkbox"/> silt & ler			
<u>Sedimentbelægning</u>					
	belægning <input type="checkbox"/> diatoméer <input type="checkbox"/> blå-grønne alger <input type="checkbox"/> Beggiatoa	dækningsgrad _____ /8 _____ /8 _____ /8			
<u>Sedimentmakrofauna</u>					
	makrofauna <input type="checkbox"/> levende <input type="checkbox"/> døde <input type="checkbox"/> fækalier <input type="checkbox"/> faunarør <input type="checkbox"/> skaller	type _____ _____ _____ _____ _____			
		dækningsgrad _____ /8 _____ /8 _____ /8 _____ /8 _____ /8			

6.3 Relaterede TA'er

TA M22 Miljøfarlige stoffer i muslinger

TA M25 Miljøfarlige stoffer i fisk

7 Oversigt over versionsændringer

Version	Dato	Emne	Ændring
2	06.10.2017	2 Metode	Præcisering af anvisning til indsamling af 2 blandingsprøver
2	06.10.2017	2.1. Tid, sted og periode	Periode for indsamling udvidet
2	06.10.2017	2.2 Udstyr	Van Veen grab tilføjet udstyrslisten
2	06.10.2017	2.3 Procedure	<ul style="list-style-type: none"> • Præcisering af anvisning til indsamling af 2 blandingsprøver • Brug af Van Veen grab beskrevet
2	06.10.2017	3 Databehandling	Der henvises til datateknisk anvisning DT04
2	06.10.2017	4.2 Kvalitetssikring af data og dataaflevering	Der henvises til datateknisk anvisning DT04
2	06.10.2017	6.1 Oversigt over egnede prøvebeholdere til opbevaring af sedimentprøver	Tabel opdateret
2	06.10.2017	Tidl. 6.3 Kodelister	Slettet
2	06.10.2017	6.3 Relaterede TA'er	Tidl. benævnt "6.4"