

# Analyse af organotin i sedimenter

Benny Køppen og Nis Hansen  
Miljø-Kemi og Dansk Miljø Center a/s

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

# Indhold

INDHOLD	3
FORORD	4
SAMMENFATNING OG KONKLUSION	5
1 ANALYSE AF OR GANOTIN I SEDIMENTER	7
1.1 INDLEDNING	7
2 UNDERSØGELSE AF SPULEFELT VED ODENSE HAVN	8
2.1 BESKRIVELSE AF LOKALITET	8
2.2 BESKRIVELSE AF PRØVETAGNING	8
2.3 UNDERSØGELSESPROGRAM OG ANALYSEMETODER	9
<b>2.3.1 Analyse af organotin-forbindelser</b>	<b>10</b>
<b>2.3.2 Tørstofanalyse</b>	<b>10</b>
<b>2.3.3 Glødetab</b>	<b>10</b>
<b>2.3.4 Sigteanalyse</b>	<b>10</b>
2.4 RESULTATER OG DISKUSSION	10
<b>2.4.1 Fordeling af organotinformbindelser i de fem delområder i spulefeltet</b>	<b>11</b>
<b>2.4.2 Den vertikale fordeling af organotinformbindelser i spulefeltet</b>	<b>15</b>
2.5 SAMMENFATNING OG KONKLUSION	17
3 SAMMENLIGNING AF DE TO LABORATORIER DMU OG MILJØ-KEMI	18
3.1 BESKRIVELSE AF PRØVER TIL SAMMENLIGNENDE ANALYSE	18
3.2 ANALYSEMETODER	19
<b>2.3.1 Miljø-Kemi's analysemetode</b>	<b>19</b>
<b>2.3.2 DMU's analysemetode</b>	<b>19</b>
3.3 RESULTATER OG DISKUSSION	19
3.4 KONKLUSION	23
3.5 OPFØLGNING PÅ SAMMENLIGNINGEN MELLEM LABORATORIERNE	24
<b>3.5.1 Uoverensstemmelsen mellem MBT resultaterne</b>	<b>25</b>
<b>3.5.2 Uoverensstemmelsen mellem DBT resultaterne</b>	<b>25</b>
<b>3.5.3 Sammenfatning</b>	<b>26</b>
4 LITTERATURLISTE	28
BILAG	
BILAG A. OVERSIGT OVER PRØVER UDTAGET FRA SPULEFELT VED ODENSE HAVN	29
BILAG B. SAMMENLIGNING MELLEM LABORATORIER. PROTOKOL	30

# Forord

Denne rapport er et resultat af et projekt omhandlende undersøgelse af indhold af organotin-forbindelser i marint sediment.

Projektet har omfattet både en undersøgelse af fordelingen af organotin-forbindelser i et depot af havnesediment ved Odense Havn og en sammenligning mellem resultater for analyse af sedimentprøver på de to danske laboratorier, der udfører de pågældende analyser.

Projektet er udført af Miljø-Kemi, Dansk Miljø Center a/s i dialog med Danmarks Miljøundersøgelser (DMU), Fyns Amt, Natur- og Vandmiljøafdelingen samt Odense Havn. Projektet er finansieret af Miljøstyrelsen.

Følgende personer fra de nævnte institutioner har været involveret i projektet:

Martin M. Larsen og Ingela Dahllöf, DMU, Afdeling for Havmiljø.

Lotte Knudsen, Fyns Amt, Natur- og Vandmiljøafdelingen.

Henrik Jenning, Odense Havn.

Miljø-Kemi, Dansk Miljø Center a/s

November 2001.

# Sammenfatning og konklusion

Sammenfattende kan det konkluderes, at det på baggrund af den udførte undersøgelse af spulefeltet ved Odense Havn er muligt at beskrive fordelingen af organotin-forbindelser i depotet. Gennem en omfattende prøvetagning har det været muligt at afsløre tydelige forskelle mellem niveauerne af organotin-forbindelser i forskellige områder af depotet, og det har været muligt at karakterisere depoter gennem opstillingen af koncentrationsgradienter.

Fordelingen af organotin-forbindelser i spulefeltet er karakteriseret ved

- niveauerne i den nordlige (tørre) ende af depotet ligger i intervallet 0 - ca. 300 µg/kg tørstof, mens niveauerne i den sydlige (våde) ende ligger i intervallet 20 - ca. 1600 µg/kg tørstof
- for TBT er niveauerne i den nordlige ende af depotet ca. 40 - 300 µg/kg tørstof, mens de i den sydlige ende af depotet er ca. 300 - 1600 µg/kg tørstof
- niveauerne er generelt højest i de øverste lag, og der ses jævnt faldende niveauer ned mod depotets bund
- organotin-forbindelserne er bundet til sedimentets organiske fraktion
- i den intakte bund er der ikke fundet indhold af organotinforbindelser
- fordelingen mellem niveauerne af organotin-forbindelserne er generelt TBT > DBT > MBT
- nedbrydningen af TBT er mest fremskreden i den nordlige (tørre) ende af depotet.

Med hensyn til sammenligningen mellem Miljø-Kemi's og DMU's resultater konkluderes, at der for hovedparten af de undersøgte prøver er en tilfredsstillende overensstemmelse mellem de opnåede resultater.

Det må dog konstateres, at der er på følgende punkter er konstateret betydende uoverensstemmelser:

- 1) Indholdet af MBT i samtlige prøver var højere i Miljø-Kemi's resultater end i DMU's resultater og der var sandsynligvis tale om en systematisk forskel relateret til metodernes kalibrering, idet der også blev konstateret forskel i det målte indhold af MBT i en standardopløsning. Det forventes, at laboratorierne ved en efterfølgende undersøgelse af deres kalibreringsmetoder kan afklare, hvorfra denne uoverensstemmelse stammer.
- 2) Der blev konstateret tre signifikante afvigelser fra de certificerede værdier af de to undersøgte referencesedimenter. Således var Miljø-Kemi's resultat for indhold af MBT i det ene af de to referencematerialer signifikant højere end den certificerede værdi. Tilsvarende var DMU's resultat for indhold af TBT i det ene referencesediment og resultat for indhold af MBT i det andet

referencesediment signifikant lavere end den certificerede værdi. Det har – bortset fra den konstaterede systematiske forskel på de målte indhold af MBT, som nævnt ovenfor - ikke været muligt at forklare disse afvigelser.

3) Der blev konstateret signifikante forskelle mellem de to laboratoriers resultater for DBT i de autentiske sedimentprøver, således lå resultaterne for DBT i de autentiske sedimentprøver ca. 2 – 2,5 gange højere hos Miljø-Kemi end hos DMU. Derimod var der for de øvrige prøvetyper ikke uoverensstemmelse mellem de to laboratoriers resultater for DBT. Det blev på denne baggrund vurderet, at forskellen formentlig skyldes forskelle i forbehandlingen af de våde sedimentprøver. Det blev derfor besluttet efterfølgende at gennemgå og sammenligne laboratoriernes forbehandling af våde sedimentprøver for at finde årsagen til den konstaterede uoverensstemmelse mellem resultaterne for DBT.

Det er i denne sammenhæng på sin plads at nævne et helt generelt forhold ved vurdering af resultater af sammenligninger mellem laboratorier som den her udførte. Det er nødvendigt, at sammenligningen foretages på baggrund af på forhånd aftalte mængder af delprøver og antal bestemmelser på hver prøve, fordi det er af afgørende betydning, at de resultater, der skal sammenlignes er opnået under ens vilkår. Dette betyder imidlertid, at der ikke er mulighed for at lave analyserne om, hvis ét eller andet undervejs i analysegangen ikke er forløbet normalt. Det kan – alt andet lige – være en årsag til, at der i en sådan sammenligning kan konstateres relativt større afvigelser mellem laboratorierne indbyrdes og mellem forventede indhold (i f.eks. prøver med kendt/certificeret) indhold og fundne indhold, end man almindeligvis vil opnå, fordi det normalt er muligt at gentage analysen, hvis det findes nødvendigt.

Sammenfattende må det konkluderes, at det ved opfølgningen på laboratoriesammenligningen er lykkedes at finde årsagerne til de fundne forskelle ved bestemmelsen af organotin-forbindelser i sedimentprøver. Miljø-Kemi har på denne baggrund foretaget de nødvendige ændringer af den tidligere benyttede procedure, og de systematiske fejl er elimineret.

Analyse af samtlige prøver i nærværende undersøgelse af organotin-forbindelser i spulefeltet ved Odense Havn, er derefter påny blevet analyseret på Miljø-Kemi i henhold til den korrigerede fremgangsmåde. Det er derfor muligt at vurdere den praktiske betydning af den foretagne ændring. Der er tale om signifikante ændringer: gennemsnitligt fandtes en stigning på ca. 40 % for TBT, et fald på ca. 25 % for DBT og et fald på ca. 30 % for MBT i forhold til den tidligere anvendte metode.

Resultaterne i rapportens afsnit 2 fra undersøgelsen af spulefeltet ved Odense Havn er fremkommet ved analyse med den reviderede metode.

# 1 Analyse af organotin i sedimenter

## 1.1 Indledning

Ved Odense Havn ligger et areal, som gennem en årrække har været anvendt som spulefelt til deponering af opgravet sediment fra bl.a. Odense Havn. Det deponerede sediments indhold af antibegrøningsmidlet tributyltin (TBT), samt dets to nedbrydningsprodukter dibutyltin (DBT) og monobutyltin (MBT), har gennem flere år været undersøgt ved analyser af stikprøver fra området med henblik på at kortlægge fordelingen og nedbrydningen af TBT i depotet. Det har imidlertid været vanskeligt at vurdere disse forhold på baggrund af de udførte analyser.

Der er to årsager til dette. For det første er det usikkert, om den benyttede prøvetagningsmetodik har været tilstrækkelig god til at sikre repræsentative prøver fra det relativt store areal; for det andet er det usikkert, om resultater fra de to anvendte analyselaboratorier kan sammenlignes. Der er ved analyserne anvendt de to laboratorier, DMU og Miljø-Kemi, og der er hidtil ikke foretaget nogen sammenligning mellem de to laboratoriers resultater. DMU og Miljø-Kemi er i dag de eneste danske laboratorier, som tilbyder kommercielle analyser af organotin-forbindelser i sedimenter.

På denne baggrund har det været ønskeligt at gennemføre et projekt, som skulle belyse:

- fordelingen af TBT og dets nedbrydningsprodukter i spulefeltet
- eventuelle forskelle på de to laboratoriers resultater

Nærværende rapport beskriver det udførte arbejde i forbindelse med projektet såvel som de opnåede resultater.

## 2 Undersøgelse af spulefelt ved Odense Havn

### 2.1 Beskrivelse af lokalitet

Odense Havns spulefelt er beliggende i Lumby inddæmmede strand. Hele spulefeltet er omkranset af dæmninger, som er bygget op til ca. kote +3. Spulefeltet er opdelt i et gammelt spulefelt og et nyere spulefelt. Det gamle spulefelt er afsluttet. Det nye spulefelt udgør et område på ca. 24 ha, hvoraf den nordøstligste del af området benyttes som et klaringsbassin for overskudsvand, før dette udskottes til Odense Fjord. Spulefeltet er vist i figur 1, hvor de udvalgte stationer for prøveudtagning er markeret.

I det nye spulefelt er der siden 1993 indspulet havbundsmaterialer fra hovedsageligt Odense kanal, Lindøterminalen, sejlrenden i Odense Fjord og svajebassinet ved Lindøværftet. Der er derudover indspulet havneslam fra et antal mindre havne.

Alle indspulinger er foregået i feltets nordligste del. Sedimentlaget ligger her næsten op til kanten af dæmningen, d.v.s. at det er ca. 3 m tykt. Under indspulingerne er materialerne skyllet fra indspulingsstedet ud i feltet mod syd. Den sydligste del af området står under vand. Vanddybden er ca. 1 m og sedimentlaget ligger op til kote - 0,5 m. Jordbunden under spulefeltet består af sand og grus.

### 2.2 Beskrivelse af prøvetagning

Med henblik på at kortlægge indholdet af organotin i spulefeltet er dette opdelt i fem områder (jvnf. figur 1). I hvert område er udtaget én blandingsprøve i horisonten 0 - 20 cm og én blandingsprøve i horisonten 20 - 40 cm. Blandingsprøverne er udtaget fra 10 stikprøver, som var jævnt fordelt i hvert område. Prøverne er udtaget vha. kajakrør af stål og er blandet i stålbeholder med en stål-ske.

Med henblik på en nærmere kortlægning af den vertikale fordeling af organotin i spulefeltet er der tillige valgt to stationer for udtagning af vertikale prøver ( $st_{ver}$ ). Den ene af disse stationer ( $st_{ver} 1$ ) er placeret i område 2, mens den anden ( $st_{ver} 2$ ) er placeret i område 4, d.v.s. i den del af spulefeltet, der står under vand. På  $st_{ver} 1$  er anvendt boreudstyr, således at der har kunnet udtages repræsentative prøver i 5 horisonter ned til bunden af depotet (ca. 300 cm). På  $st_{ver} 2$  er der udtaget prøver fra båd vha. kajakbundhenter, ligeledes i 5 horisonter, ned til ca. 50 cm. Prøverne er udtaget som blandingsprøver af 4 - 5 stikprøver i hver horisont.

Alle prøver er opbevaret i nye prøveglas eller vinylposer, som umiddelbart efter prøvetagningen er anbragt på køl. En oversigt over samtlige udtagne prøver er vist i bilag A.



Figur 1. Spulefeltet ved Odense Havn. Areal et er opdelt i fem områder med henblik på at karakterisere fordelingen af organotinforbindelser i spulefeltet. Stationerne for vertikale prøvetagninger er angivet som  $st_{ver}$ .



### 2.3 Undersøgel sesprogram og analysemetoder

De udtagne sedimentprøver er blevet analyseret for indhold af organotinforbindelserne TBT, DBT og MBT, og derudover er parametrene tørstof, glødetab samt partikelstørrelsesfraktion  $< 63 \mu\text{m}$  blevet bestemt med henblik på at relatere fordelingen af organotinforbindelser til sedimentets fysisk-kemiske sammensætning.

Analyse for indhold af organotin-forbindelser er blevet udført på Miljø-Kemi, mens analyse for tørstof, glødetab og partikelstørrelsesfraktion < 63 µm er blevet udført på Danmarks Miljøundersøgelser.

### **2.3.1 Analyse af organotin-forbindelser**

Analysemetoden, der anvendes til bestemmelse af organotin-forbindelser i sediment, er baseret på ekstraktion med iseddikesyre efter tørring og homogenisering af sedimentprøven. Ekstraktet overføres til vand og derivatiseres med tetraethylborat, hvorefter derivaterne ekstraheres med pentan. Ekstraktet opkoncentreres ved inddampning, hvorefter det analyseres ved gaskromatografi-massespektrometri (GC-MS) med selektiv ion monitoring (SIM). Prøver kvantiseres overfor kalibreringsstandarder analyseret i serie med prøverne. Der anvendes intern standard kvantificering ved hjælp af den interne standard tripropyltin, der tilsættes både prøver og kalibreringsstandarder.

### **2.3.2 Tørstofanalyse**

Udført efter DS 204, tørring ved 110 °C i 12 timer.

### **2.3.3 Glødetab**

Udført efter DS 204, glødning ved 550 °C i 2 timer.

### **2.3.4 Sigteanalyse**

Udført efter de tekniske anvisninger for NOVA-2003, vadsigtning gennem 2 mm og 63 µm sigte med ultralydsagitation.

## **2.4 Resultater og diskussion**

Resultaterne fra analyse for indhold af organotin-forbindelser i de 20 sedimentprøver fremgår af tabel 1. Indholdet er angivet som µg organotin kation/kg tørstof, f.eks. µg TBT/kg tørstof. Angivelse af indhold af organotin-forbindelser ses også jævnlige angivet som µg organotin (som Sn)/kg tørstof. Omregningsfaktorerne fra µg organotin kation/kg tørstof til µg organotin (som Sn)/kg tørstof er hhv. 0,41 (TBT), 0,51 (DBT) og 0,68 (MBT). D.v.s. at et indhold på f.eks. 100 µg TBT/kg tørstof svarer til et indhold på 41 µg TBT (som Sn)/kg tørstof.

Resultaterne fra bestemmelse af tørstof, glødetab og sigteanalyse er angivet i tabel 2.

Resultaterne fra analyse for indhold af organotin-forbindelser er afbildet i figurerne 2 – 4. Resultaterne er afbildet i forhold til sedimentets tørstof samt desuden i forhold til indholdet af organisk stof bestemt som glødetab.

Tabel 1. Oversigt over resultater fra analyse af organotinforbindelser i prøver fra spulefeltet ved Odense Havn.

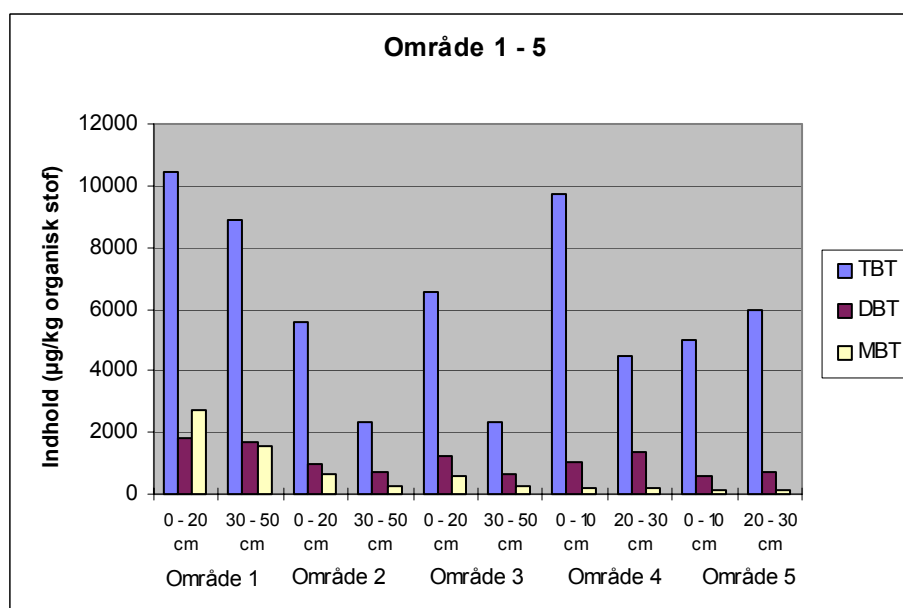
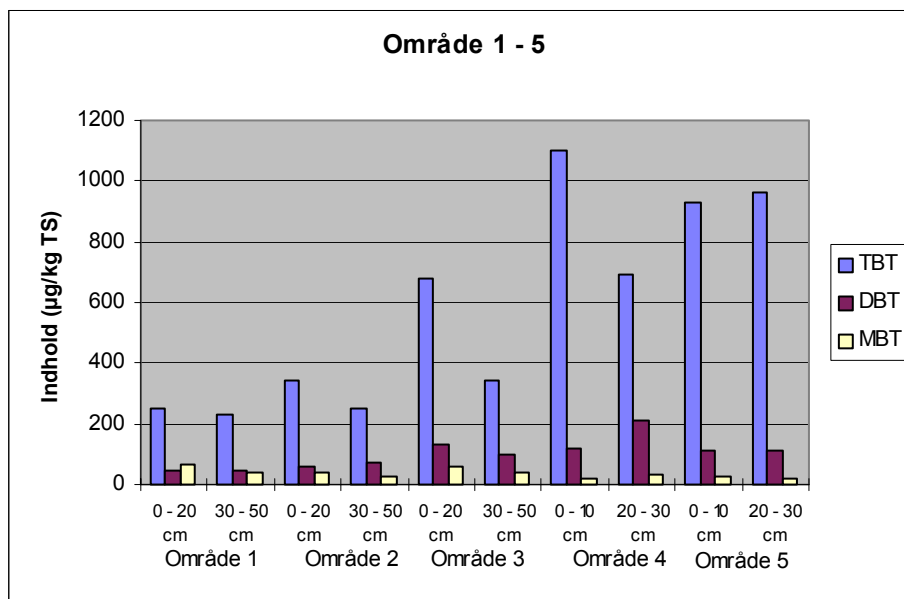
Prøve	Indhold af organotinforbindelser ( $\mu\text{g}$ organotin kation/kg TS)		
	TBT	DBT	MBT
Område 1, 0 – 20 cm	250	44	66
Område 1, 30 – 50 cm	230	45	42
Område 2, 0 – 20 cm	340	60	38
Område 2, 30 – 50 cm	250	75	26
Område 3, 0 – 20 cm	680	130	59
Område 3, 30 – 50 cm	340	99	37
Område 4, 0 – 10 cm	1100	120	23
Område 4, 20 – 30 cm	690	210	32
Område 5, 0 – 10 cm	930	110	25
Område 5, 20 – 30 cm	960	110	22
St <sub>ver</sub> 1, 0 – 40 cm	320	73	52
St <sub>ver</sub> 1, 40 – 120 cm	220	60	21
St <sub>ver</sub> 1, 120 – 180 cm	43	10	< 10
St <sub>ver</sub> 1, 180 – 230 cm	39	11	< 10
St <sub>ver</sub> 1, 230 – 300 cm	< 5	< 5	< 10
St <sub>ver</sub> 2, 0 – 9 cm	1600	190	42
St <sub>ver</sub> 2, 9 – 18 cm	1000	140	87
St <sub>ver</sub> 2, 18 – 27 cm	390	95	24
St <sub>ver</sub> 2, 27 – 36 cm	330	93	24
St <sub>ver</sub> 2, 36 – 45 cm	320	86	45

#### 2.4.1 Fordeling af organotinforbindelser i de fem delområder af spulefeltet.

Resultaterne fra analyse af prøver fra de øverste lag af de fem delområder er vist i figur 2. Som det fremgår af figuren er der en tendens til et stigende indhold af TBT og DBT gennem områderne 1 til 5, således at niveauet er højest i den sydlige ende af området, d.v.s. den del af spulefeltet, der står under vand. For DBT's vedkommende er niveauforskellene dog ikke så markante som for TBT. For MBT er tendensen den modsatte, idet MBT falder gennem områderne 1 til 5, således at niveauerne er højest i den nordlige ende af spulefeltet.

Da det er kendt, at nedbrydningen af TBT går via DBT til MBT, kan den meget tydelige tendens til et stigende relativt indhold af TBT i forhold til MBT gennem områderne 1 til 5 formentlig tolkes som en øget grad af nedbrydning af TBT i den nordlige ende af spulefeltet.

Figur 2. Fordeling af indhold af organotin-forbindelser i de fem delområder af spulefeltet ved Odense Havn. Angivet på basis af hhv. tørstof indhold (øverst) og organisk stof indhold (nederst).



Tabel 2. Oversigt over resultater fra analyse af tørstof indhold, glødetab og partikel fraktion < 63 µm af prøver fra spulefeltet ved Odense Havn.

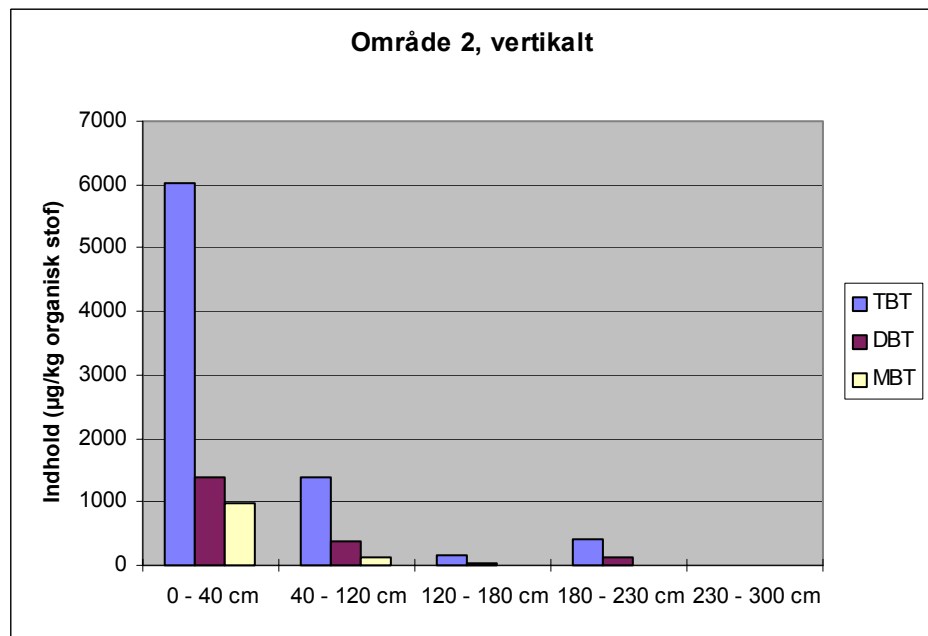
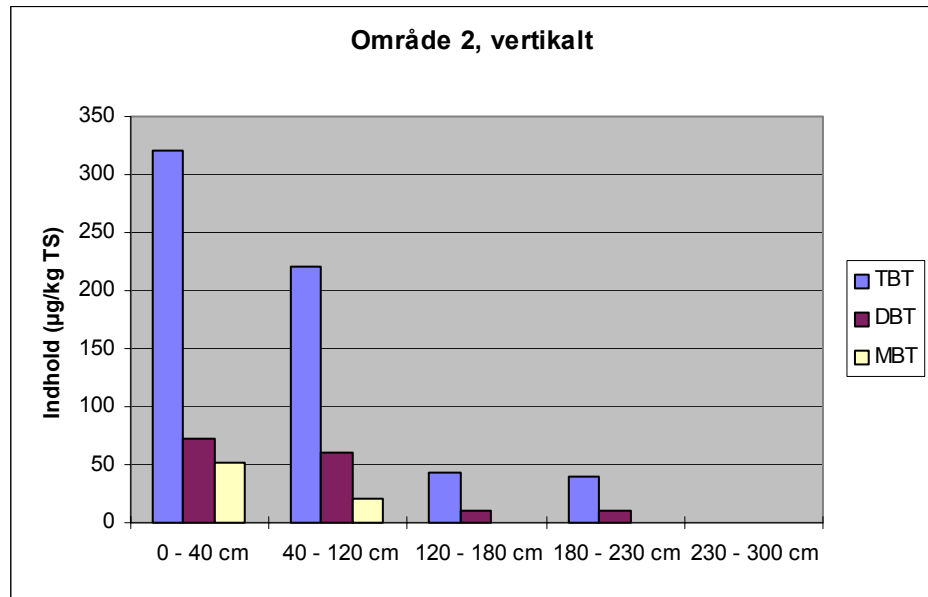
Prøve	Tørstof, %	Glødetab, % TS	Fraktion <sup>*)</sup> < 63 µm, % TS
Område 1, 0 – 20 cm	86,3	2,4	20,71
Område 1, 30 – 50 cm	81,9	2,7	28,17
Område 2, 0 – 20 cm	74,8	6,1	38,83
Område 2, 30 – 50 cm	58,0	10,7	63,51
Område 3, 0 – 20 cm	62,6	10,4	56,04
Område 3, 30 – 50 cm	48,1	14,6	83,38
Område 4, 0 – 10 cm	29,6	11,3	67,30
Område 4, 20 – 30 cm	33,2	15,4	84,98
Område 5, 0 – 10 cm	21,0	18,5	86,59
Område 5, 20 – 30 cm	31,6	16,1	78,12
St <sub>ver</sub> 1, 0 – 40 cm	79,4	5,3	34,63
St <sub>ver</sub> 1, 40 – 120 cm	47,3	15,9	65,38
St <sub>ver</sub> 1, 120 – 180 cm	43,0	25,9	62,70
St <sub>ver</sub> 1, 180 – 230 cm	56,3	9,7	49,70
St <sub>ver</sub> 1, 230 – 300 cm	83,4	1,2	15,73
St <sub>ver</sub> 2, 0 – 9 cm	24,3	15,6	87,18
St <sub>ver</sub> 2, 9 – 18 cm	31,6	15,3	86,43
St <sub>ver</sub> 2, 18 – 27 cm	27,6	19,3	94,59
St <sub>ver</sub> 2, 27 – 36 cm	29,9	19,8	95,33
St <sub>ver</sub> 2, 36 – 45 cm	35,0	18,7	82,97

<sup>\*)</sup> Fraktion af sigtet (2 mm) prøve.

Da alle prøverne er taget fra de øverste lag af delområderne, er der formentlig tale om nyere deponeringer af sediment. Der er dog også sket en vis fraktionering af det indspulede sediment, således at de mindste sedimentpartikler sandsynligvis er strømmet længst væk fra indspulingsstedet, mens de større partikler (grus, småsten) har lagt sig tættest ved indspulingsstedet. Dette forhold understøttes af resultaterne fra sigteanalysen (tabel 2), hvoraf det ses, at partikelfractionen < 63 µm stiger gennem områderne 1 til 5, d.v.s. med stigende afstand til indspulingsstedet.

En anden faktor er de højdemæssige forhold på stedet. Gennem årene er sedimentlaget blevet tykkere (og højere), og det stejle terræn må formodes at medføre en øget afstrømning væk fra indspulingsstedet. Denne faktor sammen med fraktioneringen af partikler gør, at relationen mellem de udtagne prøver og deres opholdstid i spulefeltet er meget kompliceret.

Figur 3. Fordeling af indhold af organotin-forbindelser i vertikale prøver fra delområde 2 i spulefeltet ved Odense Havn. Angivet på basis af hhv. tørstof indhold (øverst) og organisk stof indhold (nederst).



Det var på forhånd forventet, at organotinforbindelserne følger sedimentets organiske fraktion, og som det fremgår af afbildningen af indhold af organotin i forhold til indholdet af organisk stof (figur 2 nederst), er der tale om relativ konstante niveauer i alle fem delområder. Det betyder derfor, at det højere niveau af organotin i den sydlige ende af spulefeltet primært skyldes sedimentets højere indhold af organisk stof i denne ende.

Et andet forhold, der komplicerer vurderingen af nedbrydningsgraden af organotin-forbindelserne i relation til den horizontale fordeling i spulefeltet, er forskellene på kontakt med luft (ilt) og vand. I områderne 1 – 3 er de udtagne prøver tørre og har haft gode betingelser for kontakt med ilt, hvorimod områderne 4 – 5 står under vand og en evt. nedbrydning skal kunne finde sted under anaerobe forhold.

Undersøgelsens resultater peger på, at aerobe forhold fremmer nedbrydningen af TBT, idet forholdet mellem MBT og TBT i områderne 1 – 2 er væsentligt højere end i de våde og anaerobe områder 4 – 5.

At nedbrydningen af TBT under anaerobe forhold er meget langsom sammenlignet med under aerobe forhold er almindeligt kendt, f.eks. refereres i Miljøprojekt Nr. 384, 1998 (Miljø- og Energiministeriet, 1998) udenlandske undersøgelser, der angiver halveringstider  $> 10$  år for TBT under anaerobe forhold sammenlignet med halveringstider på 16 – 23 uger under aerobe forhold.

#### **2.4.2 Den vertikale fordeling af organotin-forbindelser i spulefeltet.**

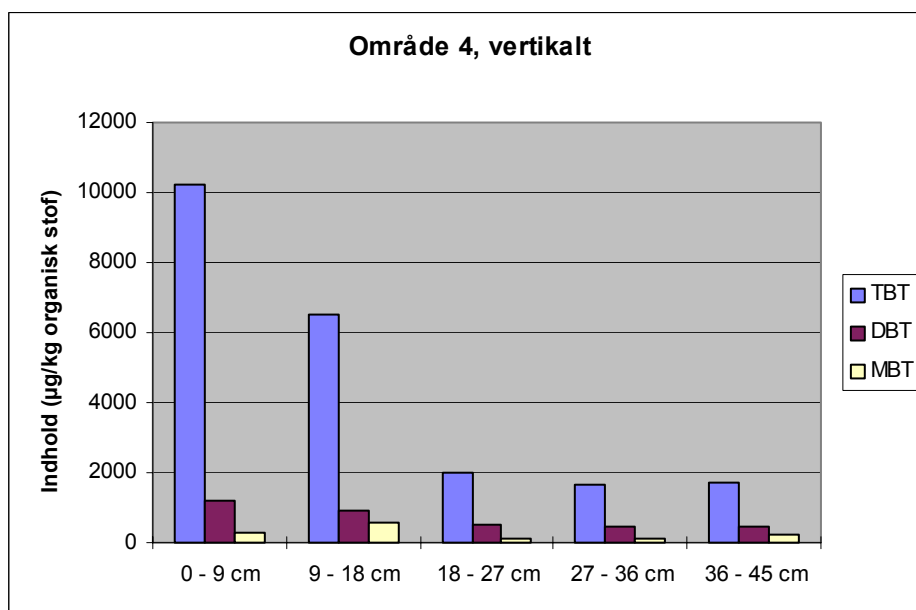
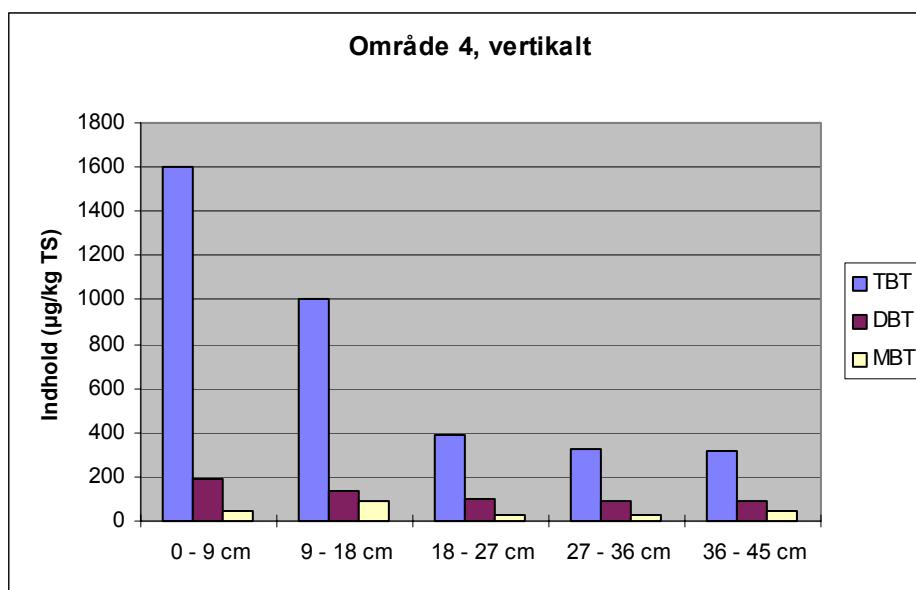
Resultaterne fra analyse af vertikale prøver udtaget to steder (hhv. i område 2 og i område 4) er vist i figur 3 og 4.

Resultaterne for de vertikale prøver i område 2 viser faldende niveauer med øget dybde. Denne tendens ses tillige, hvis indholdet relateres til indholdet af organisk stof. Det kan tages for givet, at en øget dybde afspejler en øget deponeringstid, men de lavere indehold med øget dybde kan ikke umiddelbart tolkes som en øget grad af nedbrydning, idet det kan skyldes forskelle i indholdet af organotin i det deponerede sediment. Det skal også bemærkes, at deponeringen er foregået af ret få gange med lange mellemrum mellem deponeringerne, altså langt fra som en jævn deponering.

Til gengæld tyder de fundne forhold mellem DBT og TBT i alle de fire dybder (ned til 230 cm), hvor der kunne måles organotin-forbindelser, på, at der har været tale om en vis nedbrydning af TBT. Således er forholdet i alle fire dybder i intervallet 0,2 – 0,3. Det relative indhold (DBT/TBT) på tidspunktet for indspulingen af sedimentet kendes ikke, men ved sammenligning med resultaterne for de øverste lag i område 4 (figur 4), hvor forholdet mellem DBT og TBT er ca. 0,1, er det rimeligt at konkludere, at relative indhold på 0,2 – 0,3 indikerer en vis nedbrydning af TBT efter deponeringen.

I prøven udtaget i den største dybde (230 – 300 cm) fandtes intet indhold af organotin-forbindelser. Dette resultat stemmer fint med forventningen, idet denne prøve angiveligt skulle stamme fra depotets bund, som består af rent sand og grus ifølge oplysninger fra Odense Havn.

Figur 4. Fordeling af indhold af organotin-forbindelser i vertikale prøver fra delområde 4 i spulefeltet ved Odense Havn. Angivet på basis af hhv. tørstof indhold (øverst) og organisk stof indhold (nederst).



Resultaterne for de vertikale prøver fra område 4 viser ligeledes et faldende indhold af TBT med dybden. Disse prøver er udtaget fra den del af spulefeltet, der står under vand, og på trods af at nedbrydningen af TBT foregår meget langsomt under sådanne anaerobe forhold, tyder de fundne forhold imellem DBT og TBT i disse prøver på, at der har fundet en betydelig nedbrydning sted i det dybest-liggende sediment. Forholdet mellem indholdet af DBT og TBT stiger således fra ca. 0,12 i det øverste lag (0 - 9 cm) til ca. 0,27 i det dybeste lag (36 - 45 cm).



## 2.5 Sammenfatning og konklusion

Sammenfattende kan det konkluderes, at det på baggrund af den udførte undersøgelse af spulefeltet ved Odense Havn er muligt at beskrive fordelingen af organotin-forbindelser i depotet. Gennem en omfattende prøvetagning har det været muligt at afsløre tydelige forskelle mellem niveauerne af organotin-forbindelser i forskellige områder af depotet, og det har været muligt at karakterisere depoter gennem opstillingen af koncentrationsgradienter.

Fordelingen af organotin-forbindelser i spulefeltet er karakteriseret ved

- niveauerne i den nordlige (tørre) ende af depotet ligger i intervallet 0 - ca. 300 µg/kg tørstof, mens niveauerne i den sydlige (våde) ende ligger i intervallet 20 - ca. 1600 µg/kg tørstof
- for TBT er niveauerne i den nordlige ende af depotet ca. 40 - 300 µg/kg tørstof, mens de i den sydlige ende af depotet er ca. 300 - 1600 µg/kg tørstof
- niveauerne er generelt højest i de øverste lag, og der ses jævnt faldende niveauer ned mod depotets bund
- organotin-forbindelserne er bundet til sedimentets organiske fraktion
- i den intakte bund er der ikke fundet indhold af organotinforbindelser
- fordelingen mellem niveauerne af organotin-forbindelserne er generelt TBT > DBT > MBT
- nedbrydningen af TBT er mest fremskreden i den nordlige (tørre) ende af depotet.

## 3 Sammenligning af de to laboratorier DMU og Miljø-Kemi

Analyse af de tre organotin-forbindelser TBT, DBT og MBT i miljømatricer kan kun udføres ved anvendelse af en analysemetodik, der er specielt rettet mod denne type stoffer. Organotin-forbindelser er derfor ikke inkluderet i nogle af de multimetoder (f.eks. analyse af pesticider i miljømatricer), som en række danske analyselaboratorier tilbyder. Det har resulteret i, at der kun er meget få laboratorier, der udfører analyse for organotin-forbindelser i miljømatricer. Det er i Danmark således p.t. kun Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) og Miljø-Kemi, der tilbyder denne analyse. Ved nærværende projekts start var ingen af de to laboratorier akkrediteret til de pågældende analyser, men DMU er pr. 15. november 2001 blevet akkrediteret, ligesom DMU er godkendt af Miljøstyrelsen til at udføre analyser for organotin-forbindelser i vand, marint sediment og biota på baggrund af deltagelse i interkalibreringer under programmet QUASIMEME.

Med henblik på at sikre kvaliteten og dermed også sammenligneligheden af de undersøgelser af organotin i havnesedimenter, der vil blive udført i tiden fremover, blev det besluttet i forbindelse med nærværende projekt at udføre en sammenligning af analyseresultater (ringtest) opnået ved analyse af identiske prøver på hhv. DMU og Miljø-Kemi. I det følgende er den udførte sammenligning af de to analysemetoders resultater beskrevet nærmere.

### 3.1 Beskrivelse af prøver til sammenlignende analyse

Kriteriet for udvælgelsen af prøver til ringtesten har været, at eventuelle konstaterede forskelle mellem de to laboratoriers resultater i givet fald skulle kunne anvendes til at udpege særligt kritiske trin i behandlingen af prøver, således at laboratorierne efterfølgende kan bruge denne viden til at modificere og dermed forbedre deres analysemetodes kvalitet. DMU og Miljø-Kemi har på denne baggrund i fællesskab aftalt et program for ringtesten bestående af ialt 9 prøver:

- én standardopløsning indeholdende stofferne MBT, DBT og TBT i kendt koncentration
- tre tørrede, homogeniserede sedimenter med kendt indhold på hhv. ca. 0 ng/g, 50 ng/g og 500 ng/g, fremstillet ved spikning med ovennævnte standardopløsning
- to forskellige kommercielle referencesedimenter med kendt, certificeret indhold af de pågældende organotin-forbindelser
- tre forskellige autentiske sedimentprøver fra spulefeltet ved Odense Havn

Fremstillingen af prøverne og udtagning af identiske delprøver til ringtesten er nærmere beskrevet i bilag B.

## 3.2 Analysemetoder

### 3.2.1 Miljø-Kemi's analysemetode

Miljø-Kemi's analysemetode for analyse af organotin-forbindelser i sediment er baseret på ekstraktion med iseddikesyre efter tørring og homogenisering af sedimentprøven. Ekstraktet overføres til vand og derivatiseres med tetraethylborat, hvorefter derivaterne ekstraheres med pentan. Ekstraktet opkoncentreres ved inddampning, hvorefter det analyseres ved gaskromatografi-massespektrometri (GC-MS) med selektiv ion monitoring (SIM). Prøver kvantiseres overfor kalibreringsstandarder analyseret i serie med prøverne. Der anvendes intern standard kvantificering ved hjælp af den interne standard tripropyltin, der tilsættes både prøver og kalibreringsstandarder.

### 3.2.2 DMU's analysemetode

DMU's analysemetode er baseret på ekstraktion af vådt sediment med Milli-Q vand og saltsyre efterfulgt af in-situ ethylering med tetraethylborat og samtidig ekstraktion over i en pentanfase. Ekstraktet opkoncentreres ved inddampning, hvorefter det analyseres ved gaskromatografi-pulsed-flame-photometric detektion, som er specielt følsom overfor tinforbindelser. Prøverne kvantificeres overfor en intern standard, tripropyltin og en ekstern standard af de forskellige tinspecier.

## 3.3 Resultater og diskussion

Resultaterne fra analyse af de ialt ni prøver hos hhv. DMU og Miljø-Kemi er angivet i tabel 3. Resultaterne er tillige vist grafisk i figur 5, hvorpå der endvidere er angivet 95 % konfidensgrænser på de afrapporterede indhold.

Som omtalt ovenfor har den sammenlignende undersøgelse været baseret på analyse af forskellige prøvetyper med henblik på bedre at relatere eventuelle forskelle i analyseresultater til forskelle i de to analysemetoder. I det følgende vil resultaterne derfor blive diskuteret separat for de ialt fire forskellige prøvetyper omfattet af sammenligningen.

Tabel 3. Resultater fra sammenlignende analyse for organotinforbindelser i identiske prøver hos DMU og Miljø-Kemi.

Prøve	Prøvetype	Komponent	Indhold <sup>A)</sup> , µg/kg eller µg/l		
			DMU	Miljø-Kemi	Certificeret værdi/(spiket indhold)
A	Std. opløsning	TBT	1300 +/- 390	1670 +/- 500	<b>(1540)</b>
		DBT	1560 +/- 470	1690 +/- 500	<b>(1410)</b>
		MBT	1200 +/- 360	1880 +/- 560	<b>(1490)</b>
B	Tørret, spiket sediment	TBT	29 +/- 10	34 +/- 10	<b>(51)</b>
		DBT	51 +/- 15	55 +/- 15	<b>(47)</b>
		MBT	64 +/- 20	94 +/- 30	<b>(50)</b>
C	Tørret, spiket sediment	TBT	250 +/- 80	380 +/- 110	<b>(510)</b>
		DBT	430 +/- 130	510 +/- 150	<b>(470)</b>
		MBT	520 +/- 160	790 +/- 240	<b>(500)</b>
D	Tørret sediment	TBT	< 5	< 5	-
		DBT	< 4	< 5	-
		MBT	< 4	< 10	-
E	Reference-sediment	TBT	1210 +/- 360	1760 +/- 530	2390 +/- 320
		DBT	1800 +/- 540	2140 +/- 640	2130 +/- 290
		MBT	780 +/- 230	2240 +/- 670	610 +/- 70
F	Reference-sediment	TBT	370 +/- 110	500 +/- 150	480 +/- 80
		DBT	740 +/- 220	750 +/- 230	770 +/- 90
		MBT	340 +/- 100	410 +/- 120	610 +/- 120
G	Autentisk sedimentprøve*)	TBT	140 +/- 30	94 +/- 20	-
		DBT	31 +/- 7	80 +/- 17	-
		MBT	32 +/- 7	57 +/- 12	-
H	Autentisk sedimentprøve*)	TBT	240 +/- 50	190 +/- 40	-
		DBT	64 +/- 13	130 +/- 30	-
		MBT	12 +/- 3	42 +/- 8	-
I	Autentisk sedimentprøve*)	TBT	590 +/- 120	650 +/- 140	-
		DBT	65 +/- 14	170 +/- 40	-
		MBT	21 +/- 4	29 +/- 6	-

Noter

a) Angivet som organotin kation, f.eks. µg TBT/kg TS.

\*) Analyseret som ægte dobbelbestemmelse.

**Prøve A (standardopløsning):** Standardopløsningen har været inkluderet primært for at kunne afsløre eventuelle forskelle i de to laboratoriers

kalibreringsmetoder. De to laboratorier anvender to forskellige metoder til kalibrering. Miljø-Kemi anvender kalibreringsopløsninger, der medtages i analysen af prøver og som derivatiseres i løbet af analyseproceduren, hvorimod DMU anvender ekstern standardisering med derivatiserede organotin-standarder. DMU råder over ethylerede standarder, som er anvendt til at kontrollere standardiseringsmetoden.

Eventuelle forskelle i det fundne indhold i prøve A skyldes derfor en generel uoverensstemmelse mellem de to laboratoriers kalibreringsprocedurer og burde derfor resultere i systematiske (uafhængigt af prøvetype) forskelle mellem laboratoriernes måleresultater.

Der er ikke signifikant forskel på de to laboratoriers resultater for prøve A, men forskellen på det målte indhold af MBT er så stor (1200 µg/l vs. 1880 µg/l), at det kunne tyde på en forskel. Det vil imidlertid kræve nogle gentagelser (for at indsnævre konfidensgrænserne på bestemmelsen) af sammenligningen at afsløre en sådan mulig forskel. Da denne mulige forskel imidlertid vil påvirke alle de afrapporterede resultater for MBT, vil det være hensigtsmæssigt at få afklaret, om der er tale om et sådan uoverensstemmelse.

**Prøverne B-D (tørrede, homogeniserede sedimenter med kendt indhold):**

Disse tre prøver har været inkluderet i sammenligningen for at kunne afsløre eventuelle forskelle mellem de to laboratorier, hvor forskellene udelukkende skyldes metodemæssige forskelle og ikke eventuelle forskelle i håndtering af sedimentprøver før selve analysen (f.eks. opbevaring, homogenisering m.v.). Tørrede, homogeniserede sedimenter er stabile i så lang tid, at det kan udelukkes at evt. forskelle i det målte indhold kan skyldes, at prøverne på analysetidspunktet ikke har været identiske.

Der er for disse tre prøver heller ikke konstateret signifikante forskelle på de to laboratoriers målte indhold af de tre organotin-forbindelser. Det må imidlertid bemærkes, at begge laboratoriers resultater for indholdet af TBT lå væsentligt under det niveau, som materialet var spiket til at indeholde, ligesom indholdet af MBT i Miljø-Kemi's resultater lå væsentligt højere end det niveau, som materialet var spiket til at indeholde.

**Prøverne E og F (tørrede, homogeniserede sedimenter med kendt, certificeret indhold):**

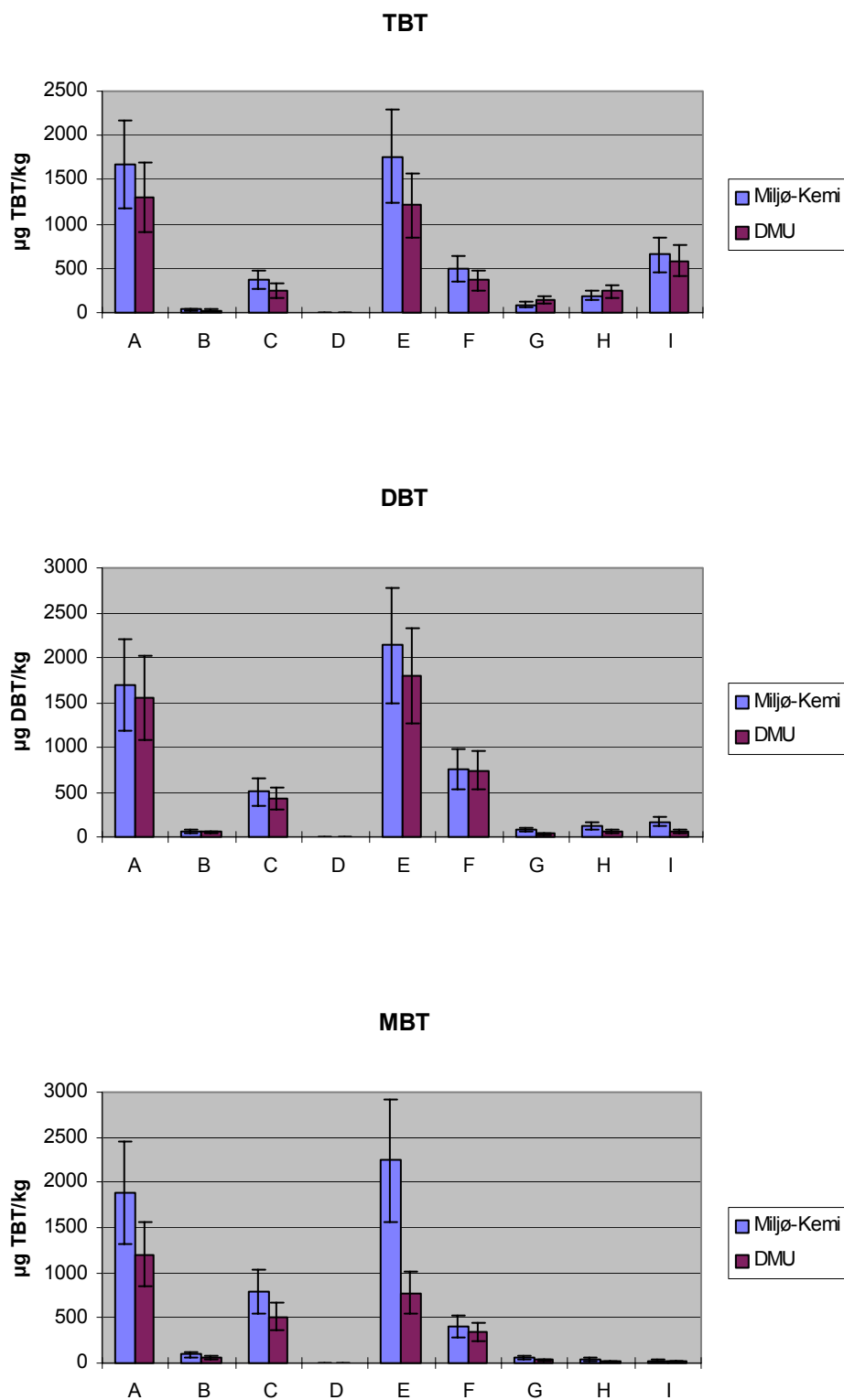
Disse to prøver har været inkluderet i sammenligningen for at kunne afsløre om de to laboratorier måler det "rigtige" indhold i sedimentprøver. De to prøvers certificerede værdier for indhold af organotin-forbindelser er pt. det mest objektive udtryk for det "rigtige" indhold i de pågældende prøver, idet certifikatværdierne er fremkommet som et gennemsnit af en række udenlandske laboratoriers målinger af indhold i de pågældende to sedimentprøver.

Der er signifikant forskel på de to laboratoriers målte indhold af MBT i den ene (prøve E) af de to referencematerialer. Således er det fundne indhold (2240 µg/kg) hos Miljø-Kemi næsten 3 gange højere end det tilsvarende indhold hos DMU (780 µg/kg). Resultatet er ikke umiddelbart til at forklare, idet der for det andet referencemateriale fandtes en væsentlig bedre overensstemmelse (410 µg/kg vs. 340 µg/kg).

Der var ikke signifikante forskelle på de to laboratoriers resultater for DBT og TBT i de to prøver.



Figur 5. Grafisk illustration af resultater fra sammenlignende analyse for organotin-forbindelser i identiske prøver hos DMU og Miljø-Kemi.



Med hensyn til overensstemmelse med de certificerede værdier var Miljø-Kemi's resultat for MBT i prøve E signifikant højere end den certificerede værdi, mens der ikke var signifikante forskelle mellem Miljø-Kemi's resultater og de øvrige certificerede værdier.

Tilsvarende var DMU's resultat for TBT i den ene prøve (prøve E) og for MBT i den anden prøve (prøve F) signifikant lavere end den certificerede værdi, mens der ikke var signifikante forskelle mellem DMU's resultater og de øvrige certificerede værdier.

**Prøverne G - I (autentiske, våde sedimentprøver fra Odense Havns spulefelt):** Disse prøver er inkluderet i sammenligningen for at kunne afsløre evt. forskelle mellem de to laboratorier på den samlede proces i laboratoriet, d.v.s både forbehandling og egentlig analyse. Der er ikke konstateret signifikante forskelle mellem laboratoriernes målinger af TBT i de tre prøver, hvorimod der af Miljø-Kemi er fundet signifikant højere indhold af DBT i de tre prøver end af DMU. På tilsvarende vis er resultaterne for indhold af MBT i to af de tre prøver signifikant højere hos Miljø-Kemi end hos DMU.

En væsentlig årsag til uoverensstemmelsen mellem resultaterne for indhold af MBT kan utvivlsomt relateres til den konstaterede forskel mellem resultaterne for prøve A, d.v.s. systematisk forskel mellem kalibreringen for MBT, idet det kan konstateres at der i samtlige ni prøver findes et højere indhold hos Miljø-Kemi end hos DMU.

Med hensyn til den signifikante forskel mellem de fundne indhold af DBT i de tre prøver, er det mere vanskeligt at forklare årsagen. Niveaulet er således 2,0 - 2,5 gange højere i resultaterne fra Miljø-Kemi end hos DMU. Da der ikke er konstateret signifikante forskelle mellem de to laboratoriers resultater for DBT i de øvrige prøvetyper, kunne det skyldes en forskel i prøveforbehandlingen. En mulig inhomogenitet af prøverne – på trods af den tilstræbte homogenisering af prøverne før udtagelse af de to delprøver til laboratorierne - kan ikke helt udelukkes, da der jo er tale om autentiske sedimentprøver, men da der på alle tre autentiske prøver er udført ægte dobbeltbestemmelser og variationen mellem enkeltresultaterne er meget små, er inhomogenitet næppe årsagen.

DMU's metode er optimeret til våde sedimenter, og resultater fra QUASIMEME interkalibreringer, hvor våde prøver har indgået, har vist meget gode resultater for denne type prøver. Det kan derfor ikke udelukkes at forskellen mellem resultaterne for DBT kan skyldes forskelle i prøvetilberedningen. Dette spørgsmål kan imidlertid ikke afklares på baggrund af de foreliggende resultater, men vil kræve en efterfølgende undersøgelse af prøvetilberedningens indflydelse på det fundne indhold.

### 3.4 Konklusion

Sammenfattende kan det på baggrund af sammenligningen mellem Miljø-Kemi's og DMU's resultater konkluderes, at der for hovedparten af de undersøgte prøver er en tilfredsstillende overensstemmelse mellem de opnåede resultater.



Det må dog konstateres, at der er på følgende punkter er konstateret betydende uoverensstemmelser:

1) Indholdet af MBT i samtlige prøver var højere i Miljø-Kemi's resultater end i DMU's resultater og der var sandsynligvis tale om en systematisk forskel relateret til metodernes kalibrering, idet der også blev konstateret forskel i det målte indhold af MBT i en standardopløsning. Det forventes, at laboratorierne ved en efterfølgende undersøgelse af deres kalibreringsmetoder kan afklare, hvorfra denne uoverensstemmelse stammer.

2) Der blev konstateret tre signifikante afvigelser fra de certificerede værdier af de to undersøgte referencesedimenter. Således var Miljø-Kemi's resultat for indhold af MBT i det ene af de to referencematerialer signifikant højere end den certificerede værdi. Tilsvarende var DMU's resultat for indhold af TBT i det ene referencesediment og resultat for indhold af MBT i det andet referencesediment signifikant lavere end den certificerede værdi. Det har – bortset fra den konstaterede systematiske forskel på de målte indhold af MBT, som nævnt ovenfor - ikke været muligt at forklare disse afvigelser.

3) Der blev konstateret signifikante forskelle mellem de to laboratoriers resultater for DBT i de autentiske sedimentprøver, således lå resultaterne for DBT i de autentiske sedimentprøver ca. 2 – 2,5 gange højere hos Miljø-Kemi end hos DMU. Derimod var der for de øvrige prøvetyper ikke uoverensstemmelse mellem de to laboratoriers resultater for DBT. Det blev på denne baggrund vurderet, at forskellen formentlig skyldes forskelle i forbehandlingen af de våde sedimentprøver. Det blev derfor besluttet efterfølgende at gennemgå og sammenligne laboratoriernes forbehandling af våde sedimentprøver for at finde årsagen til den konstaterede uoverensstemmelse mellem resultaterne for DBT.

Det er i denne sammenhæng på sin plads at nævne et helt generelt forhold ved vurdering af resultater af sammenligninger mellem laboratorier som den her udførte. Det er nødvendigt, at sammenligningen foretages på baggrund af på forhånd aftalte mængder af delprøver og antal bestemmelser på hver prøve, fordi det er af afgørende betydning, at de resultater, der skal sammenlignes er opnået under ens vilkår. Dette betyder imidlertid, at der ikke er mulighed for at lave analyserne om, hvis ét eller andet undervejs i analysegangen ikke er forløbet normalt. Det kan – alt andet lige – være en årsag til, at der i en sådan sammenligning kan konstateres relativt større afvigelser mellem laboratorierne indbyrdes og mellem forventede indhold (i f.eks. prøver med kendt/certificeret) indhold og fundne indhold, end man almindeligvis vil opnå, fordi det normalt er muligt at gentage analysen, hvis det findes nødvendigt.

### 3.5 Opfølgning på sammenligningen mellem laboratorierne

På baggrund af de ovenfor nævnte konstaterede uoverensstemmelser mellem DMU's og Miljø-Kemi's resultater blev der efterfølgende iværksat flere undersøgelser med henblik på at få belyst uoverensstemmelserne. I det følgende er disse undersøgelser beskrevet summarisk, og for Miljø-Kemi's vedkommende er de foretagne ændringer i proceduren beskrevet.

### 3.5.1 Uoverensstemmelsen mellem MBT resultaterne

Ringtesten tydede på, at der var en systematisk forskel på laboratoriernes resultater, idet Miljø-Kemi fik højere værdier end DMU.

Da forskellen på resultaterne formentlig var relateret til metodernes kalibrering, blev der fremstillet to nye, forskellige MBT-opløsninger, som derefter blev analyseret af begge laboratorier. Resultaterne er vist i tabel 4.

Som det ses af resultaterne for MBT kunne formodningen om forskelle i kalibrering bekræftes, idet resultaterne fra DMU lå lidt (ca. 10 %) lavere end den nominelle værdi, mens resultaterne fra Miljø-Kemi lå ca. 25 % højere end den nominelle værdi. Denne forskel svarer til den fundne forskel i ringtestens prøve A.

Kalibreringen for MBT hos Miljø-Kemi er på denne baggrund efterfølgende blevet korrigeret for denne systematiske fejl, og denne fejlkilde anses herefter for elimineret.

Tabel 4. Resultater fra sammenlignende analyse for MBT i to opløsninger hos DMU og Miljø-Kemi.

Testopløsning	Indhold af MBT <sup>*)</sup> , µg/l		
	DMU	Miljø-Kemi	Nominal værdi
1	1170	1550	1320
2	1780	2590	1910

Note.

<sup>\*)</sup> Angivet som organotin kation.

### 3.5.2 Uoverensstemmelsen mellem DBT resultaterne

Der blev ved ringtesten fundet en forskel mellem de to laboratoriers resultater for DBT i de autentiske prøver, idet Miljø-Kemi fandt højere resultater end DMU. Da denne forskel formentlig var relateret til forbehandlingen af sedimentprøverne, blev de to laboratoriers prøveforbehandlinger vurderet og sammenlignet.

DMU udfører analysen direkte på våd sedimentprøve, mens Miljø-Kemi's metode er baseret på en forudgående tørring og efterfølgende homogenisering af den tørrede prøve. Tørringen foretages ved tørring i varmeskab ved 105 °C. Det blev på denne baggrund besluttet at undersøge, om tørringsprocessen kunne være årsagen til de konstaterede forskelle på resultaterne.

Ved sammenligning af indhold fundet i flere udvalgte sedimentprøver hhv. efter tørring ved 105 °C, efter frysetørring og uden tørring kunne det konstateres, at tørringen ved 105 °C har resulteret i delvis omdannelse af TBT

til DBT. Således fandtes, at når indholdet af TBT reduceredes ved tørringen, blev indholdet af DBT samtidig øget tilsvarende. Indholdet af MBT var ikke påvirket af tørringsmetoden.

Det blev på denne baggrund konkluderet, at den hidtil benyttede tørringsmetode hos Miljø-Kemi har været den væsentligste årsag til uoverensstemmelsen mellem de fundne DBT resultater. Miljø-Kemi's analysemetode er derfor efterfølgende blevet ændret, således at sedimentprøver fremover tørres ved frysetørring frem for ved 105 °C, hvorved denne fejlkilde er blevet elimineret.

### **3.5.3 Sammenfatning**

Sammenfattende må det konkluderes, at det ved opfølgningen på laboratoriesammenligningen er lykkedes at finde årsagerne til de fundne forskelle ved bestemmelsen af organotin-forbindelser i sedimentprøver. Miljø-Kemi har på denne baggrund foretaget de nødvendige ændringer af den tidligere benyttede procedure, og de systematiske fejl er elimineret.

Analyse af samtlige prøver i nærværende undersøgelse af organotin-forbindelser i spulefeltet ved Odense Havn, er derefter påny blevet analyseret på Miljø-Kemi i henhold til den korrigerede fremgangsmåde. Det er derfor muligt at vurdere den praktiske betydning af den foretagne ændring. Der er tale om signifikante ændringer: gennemsnitligt fandtes en stigning på ca. 40 % for TBT, et fald på ca. 25 % for DBT og et fald på ca. 30 % for MBT i forhold til den tidligere anvendte metode.

Resultaterne i rapportens afsnit 2 fra undersøgelsen af spulefeltet ved Odense Havn er fremkommet ved analyse med den reviderede metode.



## 4. Litteraturliste

1 Kortlægning og vurdering af antibegroningsmidler til lystbåde i Danmark. Miljøprojekt nr. 384. Miljø- og Energiministeriet, Miljøstyrelsen, 1998.

## Bilag A

Oversigt over prøver udtaget fra spulefelt ved Odense Havn.

Prøvemærkning	Miljø-Kemi prøve-nr.
Odense Havn Spulefelt. Område 1. 0 - 20 cm. TBT, GT, TS. 17/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77891.1
Odense Havn Spulefelt. Område 1. 30 - 50 cm. TBT, GT, TS. 17/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77891.2
Odense Havn Spulefelt. Område 2. 0 - 20 cm. TBT, GT, TS. 17/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77891.3
Odense Havn Spulefelt. Område 2. 30 - 50 cm. TBT, GT, TS. 17/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77891.4
Odense Havn Spulefelt. Område 3. 0 - 20 cm. TBT, GT, TS. 17/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77891.5
Odense Havn Spulefelt. Område 3. 30 - 50 cm. TBT, GT, TS. 17/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77891.6
Odense Havn Spulefelt. Område 4. 0 - 10 cm. TBT. 20/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77891.7
Odense Havn Spulefelt. Område 4. 20 - 30 cm. TBT. 20/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77891.8
Odense Havn Spulefelt. Område 5. 0 - 10 cm. TBT, GT, TS. 20/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77891.9
Odense Havn Spulefelt. Område 5. 20 - 30 cm. TBT. 20/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77891.10
Odense Havn Spulefelt. St <sub>ver</sub> 2 . 0 - 9 cm. TBT, GT, TS. 20/8- 01, Fyns amt, JG/LKN	77891.11
Odense Havn Spulefelt. St <sub>ver</sub> 2. 9 - 18 cm. TBT, GT, TS. 20/8- 01, Fyns amt, JG/LKN	77891.12
Odense Havn Spulefelt. St <sub>ver</sub> 2. 18 - 27 cm. TBT. 20/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77891.13
Odense Havn Spulefelt. St <sub>ver</sub> 2. 27 - 36 cm. TBT. 20/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77891.14
Odense Havn Spulefelt. St <sub>ver</sub> 2. 36 - 45 cm. TBT. 20/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77891.15
Odense Havn St <sub>ver</sub> 1. 0 - 40 cm. TBT, GT, TS. 22/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77913.1
Odense Havn St <sub>ver</sub> 1. 40 - 120 cm. TBT, GT, TS. 22/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77913.2
Odense Havn St <sub>ver</sub> 1. 120 - 180 cm. TBT, GT, TS. 22/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77913.3
Odense Havn St <sub>ver</sub> 1. 180 - 230 cm. TBT, GT, TS. 22/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77913.4
Odense Havn St <sub>ver</sub> 1. 230 - 300 cm. TBT, GT, TS. 22/8-01, Fyns amt, JG/LKN	77913.5

Sammenligning mellem laboratorier. Protokol.

**Sammenlignende analyser for indhold af TBT, DBT og MBT i sediment.  
DMU og Miljø-Kemi.**

**Beskrivelse af prøver til sammenlignende analyse.**

Med henblik på at vurdere overensstemmelsen mellem analyser for organotinforbindelser (TBT, DBT og MBT) i sediment på de to eneste danske laboratorier, der pt. udfører disse analyser, skal i alt 10 prøver analyseres på begge laboratorier. Prøverne vil bestå af 3 autentiske sedimentprøver fra spulefeltet ved Odense Havn, 2 forskellige certificerede sediment referencematerialer og 3 sedimentprøver uspiket + spiket med et kendt indhold af organotinforbindelser samt 1 standardopløsning.

### **Prøverne**

Standardopløsningen er den, som anvendes til fremstilling af de spikede sedimentprøver, og skal dokumentere, om laboratorierne kalibreringsstandarder er i overensstemmelse.

De 2 spikede prøver sammen med den uspikede prøve samt de 2 certificerede referencesedimenter vil kunne dokumentere, om laboratorierne kan opnå sammenlignelige resultater på tørrede, homogene prøver, når de anvender deres egen analysemetode.

Endelig vil de autentiske (naturlige) prøver fortælle, om laboratorierne kan opnå sammenlignelige resultater på "normale" prøver udtaget i felten.

### **Præparation af prøverne**

Med henblik på at sikre at de prøver, der skal analyseres på de to laboratorier, parvis er identiske, præpareres de forskellige prøvetyper som beskrevet i det følgende.

#### Autentiske sedimentprøver.

Sedimentprøverne opbevares i frosset tilstand indtil præparationen. Efter optøning overføres hele prøven til et bægerglas og blandingen homogeniseres ved omrøring og våd sigtning (2 mm). Blandingens hældes derefter i to Schott-flasker, således at der er minimum 50 g våd sedimentprøve i hver prøveflaske. Delprøverne fryses igen umiddelbart efter og opbevares i frosset tilstand indtil forsendelse.

#### Certificeret referencemateriale.

Der analyseres på to forskellige referencematerialer, hhv. et ferskvandssediment (BCR-646) og et havnesediment (PACS-2). Begge referencematerialer har certificerede værdier for indhold af TBT, DBT og MBT.

Begge disse referencematerialer består af homogeniserede, tørrede sedimenter. Der afvejes ca. 3 g referencemateriale i dramglas. Delprøverne opbevares på køl (4 °C) indtil forsendelse.

#### Spiket sediment.

Ud fra et marint sediment med et meget lavt indhold (< 5 ng/g TS) af alle tre relevante organotin-forbindelser fremstilles to spikede sedimenter med niveauer på hhv. 50 ng/g TS og 500 ng/g TS. Fremstillingen af de spikede sedimenter er beskrevet nedenfor. Delprøver af hhv. uspiket sediment og de to niveauer spiket sediment, der alle tre består af homogeniserede, tørrede sedimenter, afvejes og håndteres på samme måde som beskrevet for de certificerede referencematerialer.

**Fremstilling:** En passende stor portion sediment (marint sediment) tørres i varmeskab (105 °C), knuses/findeles i morter og sigtes gennem sigte 1 - 2 mm. 100 g tørret og homogeniseret sediment afvejes i en rundbundet kolbe og tilsættes 50 ml spikeopløsning (mix af MBT, DBT og TBT i dichlormethan. Hhv. 0,1 mg/l (svarende til 50 ng/g) eller 1,0 mg/l (svarende til 500 ng/g)). Blandingen inddampes forsigtigt på rotationsfordamper til tørhed. Blandingen spredes ud på en bakke og lufttørres ved stuetemperatur.

#### Standardopløsning.

En portion af standardopløsningen (mix af MBT, DBT og TBT i dichlormethan, 0,1 mg/l) anvendt til fremstilling af spiket sediment overføres til vial. Opbevares på køl (4 °C) indtil forsendelse.

### **Analyse af prøverne**

Alle prøverne analyseres i enkeltbestemmelse, dog udføres dobbeltbestemmelser på de tre autentiske sedimentprøver. Der rapporteres resultater og tilhørende total standardafvigelse ( $S_{total}$ ).  $S_{total}$  kan kendes ud fra laboratoriets løbende analyser eller kan bestemmes samtidig med analysen af prøverne.