

# Havnesedimenter - Prøvetagning og analyser

Martin M. Larsen, Signe Foverskov og Jesper H. Andersen  
Danmarks Miljøundersøgelser

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	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	9
<b>1 INTERNATIONALE KRAV OG RETNINGSLINJER FOR PRØVETAGNING, ANALYSER OG OVERVÅGNING</b>	<b>12</b>
1.1 OSPAR GUIDELINES FOR THE MANAGEMENT OF DREDGED MATERIAL	12
1.1.1 <i>Vurdering af behov for opgravning og klapning</i>	12
1.1.2 <i>Karakterisering af opgravet materiale</i>	13
1.1.3 <i>Vurdering af forureningskilder og kontrol med disse</i>	15
1.1.4 <i>Prøvetagning</i>	15
1.1.5 <i>Vurdering af muligheder for bortskaffelse, herunder klapning</i>	16
1.1.6 <i>Vurdering af mulige effekter</i>	16
1.1.7 <i>Tilladelse til opgravning og klapning</i>	17
1.1.8 <i>Overvågning m. v.</i>	17
1.2 LONDONKONVENTIONEN AF 1972	18
1.3 ØVRIGE KRAV OG RETNINGSLINJER FOR PRØVETAGNING, ANALYSER OG RAPPORTERING	19
1.4 VURDERING OG MULIGE KONSEKVENSER AF OSPARS OG LONDONKONVENTIONENS RETNINGSLINJER	20
<b>2 PRØVETAGNING I HAVNEN</b>	<b>23</b>
2.1 SEDIMENTATIONSPROCESSER	23
2.1.1 <i>Omløring og dyreaktivitet</i>	23
2.1.2 <i>Ferskvandsudløb</i>	24
2.1.3 <i>Flere havnebassiner</i>	24
2.1.4 <i>Havneindløb og sejlrenden</i>	24
2.2 KILDER	24
2.2.1 <i>Atmosfærisk tilførsel</i>	24
2.2.2 <i>Skibene i havnen</i>	25
2.2.3 <i>Værfter og værftsaktivitet</i>	26
2.2.4 <i>Overløb og vandløb</i>	27
2.2.5 <i>Spildevand</i>	27
2.3 PRAKTISKE FORHOLD VED PRØVETAGNING	28
2.3.1 <i>Prøvetagningsudstyr</i>	29
2.3.2 <i>Oprensingsdybden</i>	33
2.3.3 <i>Hvor mange prøver skal der tages?</i>	35
2.3.4 <i>Hvor skal prøverne tages?</i>	35
2.3.5 <i>Usikkerhed ved prøvetagning</i>	40
2.3.6 <i>Hvor meget skal der tages?</i>	40
2.3.7 <i>Forberedelse af prøvetagning</i>	41
2.3.8 <i>Prøvetagningen</i>	41
2.3.9 <i>Fremsendelse af prøven</i>	42
2.4 INDSAMLING AF DYR	42

2.4.1	<i>Indsamling af muslinger</i>	43
2.4.2	<i>Snegle</i>	43
2.5	OPSUMMERING AF PRØVETAGNING	43
<b>3</b>	<b>ANALYSER I LABORATORIET</b>	<b>45</b>
3.1	FYSISKE ANALYSER	45
3.1.1	<i>Bestemmelse af organisk indhold</i>	46
3.1.2	<i>Bestemmelse af kornstørrelse</i>	46
3.2	KEMISKE ANALYSER	46
3.2.1	<i>Kvalitetskontrol af kemiske analyser</i>	47
3.2.2	<i>Samleparametre</i>	48
3.2.3	<i>Screeningsanalyser</i>	48
3.2.4	<i>Metalanalyser</i>	49
3.2.5	<i>Antibegroningsmidler</i>	50
3.2.6	<i>Total kulbrinter (olie) - THC analyse</i>	53
3.2.7	<i>PAH analyse</i>	54
3.2.8	<i>PCB og andre halogen-forbindelse</i>	54
3.2.9	<i>Andre organiske forbindelser</i>	55
3.2.10	<i>Nye stoffer der vækker bekymring</i>	56
3.2.11	<i>Oversigt over analytisk kemiske metoder</i>	57
3.3	BIOLOGISKE EFFEKTMÅLINGER	58
3.3.1	<i>Effekter af TBT</i>	58
3.3.2	<i>Økotoxikologiske tests</i>	59
<b>4</b>	<b>VURDERING AF ANALYSERESULTATER</b>	<b>60</b>
4.1	NORMALISERING AF ANALYSERESULTATER	60
4.1.1	<i>Kornstørrelsesfordeling</i>	61
4.1.2	<i>Aluminium og lithium</i>	61
4.1.3	<i>Organisk materiale</i>	62
4.1.4	<i>Beregning af normaliserede værdier</i>	62
4.1.5	<i>Internationale retningslinjer for normalisering</i>	63
4.2	VURDERINGSKRITERIER	63
4.2.1	<i>Toksicitetsbaserede kriterier</i>	63
4.2.2	<i>Kriterier baseret på baggrundsværdier</i>	64
<b>5</b>	<b>STRATEGIER FOR UDVALGTE HAVNE</b>	<b>66</b>
5.1	MARSELISBORG LYSTBÅDEHAVN	66
5.1.1	<i>Kilder</i>	67
5.1.2	<i>Sedimentationsforhold og prøvetagning</i>	67
5.1.3	<i>Analyseparametre</i>	67
5.2	ÅRHUS LYSTBÅDE- OG FISKERIHAVN	69
5.2.1	<i>Kilder</i>	69
5.2.2	<i>Sedimentationsforhold &amp; prøvetagning</i>	69
5.2.3	<i>Analyseparametre</i>	70
5.3	ODENSE HAVN	71
5.3.1	<i>Kilder</i>	71
5.3.2	<i>Sedimentationsforhold &amp; prøvetagning</i>	71
5.3.3	<i>Analyseparametre</i>	72
<b>6</b>	<b>REFERENCER</b>	<b>75</b>
	<b>BILAG A – ANALYSE PRISLISTE</b>	<b>77</b>

# Forord

Miljøstyrelsen har fået udarbejdet en serie af rapporter for at belyse problematikken omkring havnesedimenter og deres håndtering i forbindelse med uddybning af havne. Rapporterne er baseret på følgende projekter:

- Fælles depoter (DHI – Institut for Vand og Miljø)
- Mobile behandlingsanlæg (Carl Bro a/s)
- Små havne (Rambøll)
- Prøvetagnings- og analysestrategi (DMU)
- Omfang og konsekvenser (COWI)

Denne rapport handler om hvordan prøvetagning og analyse af havnesedimenter i forbindelse med klapsager bør planlægges og udføres i praksis, således at der tilvejebringes et tilstrækkeligt vidensgrundlag for vurdering af forureningsniveauet i det afgravede materiale.

Det er forsøgt at lave en praktisk gennemgang til anvendelse af havne og amter. De internationale og danske retningslinjer for prøvetagning og analyser er gennemgået som oplæg til hvordan prøverne skal udtages, og hvilke parametre der skal analyseres. Endelig er der vist nogle eksempler på, hvordan man kan vurdere resultaterne.

Arbejdet er fulgt af en følgegruppe bestående af følgende personer:

- Alf Aagard og Keld Frank Jørgensen (Miljøstyrelsen)
- Christian Jensen (Århus Amt)
- Søren Larsen (Fyns Amt)
- Tom Hansen (Foreningen af danske havne - store havne)
- Jesper Højenvang (Dansk Sejlunion - små havne)
- Frank Stuer Lauridsen (COWI)
- Anders Jensen (DHI – Institut for Vand og Miljø)
- Mette Selchau og Jesper Ansbæk (Carl Bro a/s)
- Eva Lund (Rambøll)
- Kjeld Laursen (Skov- og Naturstyrelsen)
- Signe Foverskov, Jesper H. Andersen og Martin M. Larsen (Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for Havmiljø)

(blank side)

# Sammenfatning og konklusioner

Danmark har tiltrådt en række internationale konventioner, som er juridisk bindende. Konventionerne stiller krav til prøvetagning og analyser før havnesediment klappes til havs. Den første havkonvention, der begrænser dumpning af stoffer og materialer til havs, inklusiv havnesediment, var Londonkonventionen fra 1972 (LC72). I slutningen af 80'erne vedtog Oslo-Paris konventionen (OSPAR) retningslinjer for håndtering af opgravet havbundsmateriale i Nordsø-området, og Helsinki kommissionen vedtog i 1992 et tilsvarende sæt retningslinjer for Østersøen, baseret på OSPARs retningslinjer. Siden er OSPARs retningslinjer opdateret i 1998 og LCs i 2001.

Retningslinjerne i konventionerne foreskriver, at man karakteriserer det opgravede materiale med hensyn til fysiske, kemiske og biologiske parametre, som kan bruges til at vurdere om materialet vil give problemer i klapområdet. Den nuværende danske klapbekendtgørelse fra 1986 er en implementering af de dengang gældende internationale retningslinjer.

De internationale retningslinjerne foreskriver, at der udtages mindst 3 prøver, medmindre det kan godtgøres, at materialet er fri for forurening, enten uforstyrret havbundsmateriale, materialet udgøres af sand, grus og sten, eller der ikke har er nogen forureningskilder eller historiske kilder. For havne er skibene en forureningskilde, så den eneste undtagelse her er hvis materialet består af sand, grus og sten.

For mange havne er vandet inde i havnen stillestående, så i stormvejr vil havbundsmateriale i vandfasen nedsynke (sedimentere) i havnen, hvilket med tiden gør at havnen skal uddybes. Opgravning og eventuel klappning af dette materiale er omfattet af retningslinjerne, og skal derfor undersøges for mulig forurening og klaptilladelse skal være på plads. Da havne samtidig ofte ligger i nærheden af storbyer, renseanlæg eller å-udløb er der en række af potentielle forureningskilder som kan have bidraget til forurening af havnesedimentet. Når ferskvand møder saltvand, som ved å-udløb eller industri- og byspildevand fra et renseanlæg, vil der ske en udfældning af mange organiske stoffer og metaller pga. sedimentation af partikler, hvortil de forurenende stoffer bliver tilknyttet.

Inden prøvetagning planlægges er det nødvendigt at kende kilderne til en eventuel forurening i havnen. Dette gøres ved at undersøge hvilke industrier, der har været i området, eventuelt kun siden sidste opgravning, og kontrollere historiske spild og virksomheder, der kan have udledt til havnebassinet, eller vandløb og renseanlæg, som har udløb i eller tæt ved havnen. Kilderne kan være hospitaler, plastindustrier og meget andet, som ligger udenfor havnen, eller afløb fra befæstede arealer (parkeringsplads og kaj anlæg), og brændstofkajen, hvor der kan være spild af olie og benzin fra påfyldning af båd motorer. I større havne kan det være industrier der får tilført råvarer og transporterer sine varer via skibstrafik, som kan være en lokal kilde ved losning og lastning.

Når kilderne og deres placering er fastlagt deles havnen op i mindre områder, typisk i de forskellige havnebassiner, og for hvert havnebassin vurderes hvilke

kilder der kan forventes at have bidraget. Hvis der er direkte udløb, kan man udtage prøver i forskellig afstand fra udløbets munding, som anvendes til at sige noget om de specielle stoffer, som forventes at stamme fra udløbet. For de mere diffuse/generelle stoffer som der bør undersøges for, fordi de næsten altid forekommer i høje koncentrationer i havnesediment, vil det normalt være en idé at udtage 2-3 prøver fra hvert havnebassin. Af disse prøver laves en puljet prøve, som analyseres for de stoffer man forventer at finde (typisk kobber, tributyltin og tjærestoffer (PAH), til dels total olie indhold). De individuelle prøver kan med fordel analyseres for tørstof og glødetab for at få en idé om homogeniteten af havnesediment, men som minimum skal den puljede prøve analyseres for dette. Hvis havnen modtager byspildevand, direkte eller indirekte, kan man tilføje PCB'ere, kviksølv og cadmium til listen over stoffer der bør analyseres, og ved gennemgang af kilderne kan listen desuden hurtigt udvides til bly, nikkel, zink og krom for metallerne og DEHP og nonylphenol som modelstoffer for organiske grupper af blødgørere og detergenter.

Ved selve prøvetagningen er det vigtigt at holde alt udstyret rent, så der er sikkerhed for at eventuelle forureninger stammer fra sedimentet og ikke fra forurening ombord på prøvetagningsfartøjet. Prøver kan udtages på mange måder, med dykker og kajakrør, med HAPS eller profilerende prøvetagningsværktøj. I alle tilfælde er det vigtigt at materialet og prøvebeholderne er rensat og holdes tilsluttet, så prøven ikke kan blive forurennet efter den er udtaget.

Efter analysen vurderes resultaterne af den myndighed, som skal give klaptil-ladelsen. Som støtte for denne vurdering er det vigtigt med tørstof, glødetab og prøvebeskrivelse (hvordan ser sedimentet ud, hvor finkornet er det?). Eventuelt suppleres disse med:

- total organisk kulstof (TOC) til normering af organiske forureninger for sammenholdning med økotoksikologiske risikovurderingskriterier, samt
- ler+silt fraktionen (<63µm) eller lithium for normering af metaller til lerfraktionen af sedimentet.

Fremgangsmåde ved planlægning af prøvetagning kan sammenfattes til:

- Undersøg historiske kilder i forbindelse med havnen og det omgivende opland.
- Tegn et kort over havnen.
- Påfør områder der skal uddybes, og hvor den største tilsanding/mudring forventes.
- Indtegn kendte kilder, f.eks. afløb fra overløbsbygværker, udløb fra vandløb eller renseanlæg o.l.
- Inddel havnen i forskellige områder der forventes at være ens ud fra kilder og vandgennemstrømning.
- Placer prøvetagningsstationerne og fastlæg analyseparametre ud fra de foregående betragtninger.
- Udtag sedimentet fra stationerne under så rene omstændigheder som muligt, og lad laboratoriet foretage eventuelle sammenlægninger af prøver efter fremsendelsen.

Prøven bør som minimum altid analyseres for kobber, TBT og PAH samt ved brændstofkajen for total hydrocarboner (THC), medmindre glødetabet viser sig at være lavt, under f.eks. 2%, eller hvis sedimentet består af rent sand eller grus. I sådanne tilfælde kan man evt. nøjes med at analysere for kobber og TBT.



# Summary and Conclusions

Denmark has ratified a number of international conventions, which are juridical binding. The convention puts demands on sampling and analysis of the harbour sediment before dumping at sea. The first convention of the sea, which limited dumping of substances and material at sea, including harbour sediments, was the London convention in 1972 (LC72). In the end of the 80ies the Oslo-Paris convention (OSPAR) adopted guidelines for the handling of sea bottom materials in the North Sea Area, and in 1992 the Helsinki commission adopted a set of guidelines for the Baltic Sea, which was based on OSPARs guidelines. Since then, the OSPAR guidelines have been updated in 1998 and LCs in 2001.

The guidelines in the conventions prescribes, that the dredging material is characterised with regard to physical, chemical and biological parameters, which can be used for evaluation of whether the dredging material will give rise to problems in the dredging area. The current Danish dredging legislation from 1986 is an implementation of the international guidelines in action at that time.

The international guidelines prescribes, that at least 3 samples are taken, unless it can be shown, that the material is free from contamination, either undisturbed sea bottom material, material of sand, gravel and/or stones, or free from sources of contamination or historical sources. For harbours the ships are considered a sources of contamination, and hence the only exception is material of sand, gravel and/or stones.

Usually harbours are designed so that water inside the harbour area are stagnant, so in stormy weather, the sea bottom material in the water face will tend to sink (sedimentation) in the harbour, which over time makes the water shallower, and harbour dredging is demanded to keep the depth. Removal and eventual dredging of the material is contained in the guidelines, and must therefore be examined for the possible contamination and a dredging permit must be in place. As harbours often are in the vicinity of larger cities, water treatment plants or stream mouth, there is a line of potential contamination sources that can contribute to the contamination of the harbour sediment. When freshwater meets saline water, as in a stream mouth or waste water treatment outlet, many organic substances and metals will precipitate due to sedimentation of particles with high affinity for these substances.

Before planning the sampling, it is necessary to know sources of contamination of the harbour. This is checked by investigate which industries that have been in the area, in case of a new dredging operation, probably only since the last dredging took place, and control of historical accidents and industries, that could have had outlets into the harbour or streams and waste water treatment plants with outlets in or close to the harbour. Sources could be hospitals, plastic industry and many others, which is outside the harbour, or from the consolidated areas (parking lot and mooring space), and from the fuel depot with possible spills of oil and gasoline from tanking of engines. In the larger harbours some industries get raw material and transport its goods

through shipping, both of which can be a local source of contamination during loading and unloading of cargo.

When the sources and their placement have been determined, the harbour can be split up into smaller areas, typically the different parts of the harbour, and for every part, it is estimated which sources can be expected to contribute. If there is a direct outlet, one can take samples at different distances from the mouth, which can be used to examine for exactly those substances, that is expected from this pollution source. For the more diffuse/general substances as most be investigated fore, due to their inherent presence in harbour sediment, it is usually a good idea to take 2-3 samples from each part of the harbour. From these samples, a pooled sample can be analysed for the substances expected to be found (typically copper, tributyletin (TBT) and PAH'es sometimes oil residues). The individual samples can be analysed for dry matter and loss on ignition (LOI) to get an idea on the homogeneity of the harbour sediment, but as a minimum, the pooled sample should be analysed for this. If the harbour is receiving water from a treatment plant of city waste, PCB's, mercury and cadmium can be added to the list of substances to analyse for, and if the historical and current sources indicate so, lead, nickel, zinc and chromium for metals and DEHP and nonylphenol as "model substances" of organic groups such as softeners and detergents.

During sampling, it is important to keep the equipment clean, to ensure that any contaminants can be attributed to the sediment and not the pollution of the sample from the survey vessel. Samples can be extracted in many different ways, by divers and kajaktubes, with a HAPS or profiling sampling tools. In any case, it is important that the equipment and sample containers are cleaned and kept tightly closed, so that the sample is not polluted after collection.

After analysis the results are evaluated by the authority, which shall give the dredging permit. As a support for this evaluation, it is important to have dry matter content, LOI and a sample description (how did the sediment look, how fine-grained was it?). These data ca be supplemented by

- Total organic carbon content (TOC) for normalisation of organic contaminants when comparing to eco-toxicological assessment criteria's, and
- Clay-silt fraction (<63 µm) or Lithium for normalisation of metals to the clay-fraction of the sediment

The procedure for planning of sampling can be summed op as:

- Investigate historical sources in connection with the harbour and surroundings
- Draw a map of the harbour
- Add to the map the areas to be deepened and where most sedimentation occurs
- Put in the known sources, e.g. outlet from drains, streams and wastewater treatment plants
- Split up the harbour in different areas of equal contamination from water flow and contamination sources
- Place sampling stations and suggest parameters for analysis based on the above considerations
- Extract sediment samples from the sampling stations under as clean circumstances as possible, and leave it to the laboratory to perform pooling of sampling after reception of samples.

Samples should always be analysed for Copper, TBT, PAH and at the fuel-quay also for total hydrocarbons (THC), unless LOI can be shown to be very low, e.g. less than 2%, or if the sediment contains mainly pure sand or gravel. In these cases, it is possible to limit analysis to copper and TBT

# 1 Internationale krav og retningslinjer for prøvetagning, analyser og overvågning

Danmark har tiltrådt en række internationale aftaler om håndtering i bredeste forstand af opgravet havbundsmateriale, bl.a. i regi af Londonkonventionen af 1972 (LC 1972), OSPAR Konventionen om beskyttelse af havmiljøet i det nordøstlige Atlanterhav (OSPAR 1992) og Helsingfors Konventionen om beskyttelse af havmiljøet i Østersøen (HELCOM 1992). Retningslinjerne vedrører både havnesediment mv. og materiale fra anlægsarbejder og sejlrender etc. Derfor er der i dette kapitel anvendt samlebetegnelsen 'opgravet havbundsmateriale'.

Miljøstyrelsen har i forbindelse med projektet 'Havneslam: Prøvetagning og analyser' ønsket en overordnet gennemgang af kravene i OSPAR og Londonkonventionen. Baggrunden for dette valg har bl.a. været, at disse to aftaler er de vigtigste og at der er stort sammenfald mellem retningslinjerne i OSPAR og HELCOM. OSPAR retningslinjerne er på mange områder mere detaljerede end Londonkonventionens retningslinjer, hvorfor OSPAR retningslinjerne er behandlet først. Der i gennemgangen ikke er taget stilling til hverken graden af forpligtelse eller minimumsniveau for implementering af retningslinjerne. En sådan vurdering tilkommer alene Miljøstyrelsen.

## 1.1 OSPAR Guidelines for the Management of Dredged Material

På OSPAR ministermødet i 1998 i Sintra, Portugal blev der vedtaget et sæt retningslinjer for håndtering af opgravet havbundsmateriale (OSPAR 1998).

### 1.1.1 Vurdering af behov for opgravning og klapping

Umiddelbart kan koblingen mellem på den ene side vurdering af behovet for opgravning og klapping og på den anden side prøvetagning og analyser forekomme begrænset. Behovene er nemlig oftest betinget at et ønske om at have den fornødne dybde i havnebassiner og sejlrender mv. Desuden kan opgravningen ske for at fjerne forurenede materiale for havmiljøet, bl.a. af sundhedsmæssige årsager eller for at forbedre miljøtilstanden.

Det følger af OSPAR retningslinjerne, at det i forbindelse med vurdering af behovet for opgravning og klapping skal tilstræbes, at såvel mængder som effekter skal begrænset mest muligt.

Imidlertid kan det undervejs i processen opstå den situation, at det materiale som ønskes fjernet er så forurenede, så behovet skal revurderes. Der er således en tilbagekobling fra analyserne af det havbundsmateriale som ønskes klappet til den del af processen som vedrører en tilladelse til klapping.

## 1.1.2 Karakterisering af opgravet materiale

De overordnede retningslinjer for karakterisering mv. fremgår af afsnit 5 i O-SPAR (2001) mens de detaljerede tekniske anvisninger og procedurer er indeholdt i bilaget hertil.

### 1.1.2.1 Undtagelser

Som udgangspunkt skal alt opgravet havbundsmateriale karakteriseres. Der kan dispenseres for kemisk karakterisering, hvis det opgravede materiale enten:

- a) består af uforstyrret havbundsmateriale,
- b) stort set alene består af sand, grus eller sten, eller
- c) hvis der er fravær af betydende forureningskilder, hvilket bør understøttes af informationer som kan godtgøre at havbundsmaterialet med rimelig sikkerhed ikke er forurenat, og hvis mængderne der skal opgraves ikke overstiger 10.000 tons per år.

Det følger af retningslinjerne, at opgravet materiale som ikke opfylder ét eller flere af disse krav skal gennemgå den i det følgende beskrevne trinvis karakterisering med hensyn til fysiske, kemisk eller biologiske forhold. Materiale der er omfattet af undtagelserne skal under alle omstændigheder karakteriseres fysisk, trin 1 er således aldrig undtaget.

### 1.1.2.2 Fysisk karakterisering

Bestemmelse af det opgravede materiales beskaffenhed er en forudsætning for at kunne vurdere de potentielle effekter og behovene for en efterfølgende fysisk og/eller biologisk testning.

Følgende oplysninger er som minimum påkrævet:

- a) oplysninger om materialemængderne,
- b) de anslåede eller aktuelle mængder af klapmateriale, samt
- c) oplysninger om sedimentets sammensætning i fraktionerne ler, silt, sand, grus og sten på baggrund af en visuel bedømmelse.

### 1.1.2.3 Kemisk karakterisering

I tilfælde af at der er oplysninger om havbundsmaterialets kemiske sammensætning, herunder indhold af forurenende stoffer, kan denne information være tilstrækkelig. Det forudsættes at denne information er pålidelig og karakteriseringen er gennemført inden for de senest 5 år.

Det anbefales at der i alle tilfælde enten foreligger information eller bliver gennemført analyser for følgende metaller: bly (Pb), cadmium (Cd), kobber (Cu), krom (Cr), kviksølv (Hg), nikkel (Ni) og zink (Zn). Desuden bør følgende organiske/organo-metalliske forbindelser bestemmes: syv PCB-forbindelser (IUPAC nr. 28, 52, 101, 118, 138, 153 og 180), PAH'er plus TBT-forbindelser og nedbrydningsprodukter heraf. Analyserne af sidstnævnte 3 stofgrupper er ikke nødvendige hvis:

- a) der foreligger tilstrækkelig information fra tidligere undersøgelser som indikerer at havbundsmaterialet er uforurenat, eller
- b) • der ingen kendte forureningskilder eller historiske tilførsler er,
  - havbundsmateriale overvejende er grovkornet, og
  - indholdet af organisk materiale er lavt.

Desuden kan det, afhængigt af eksisterende viden om diffuse og punktkilder samt eventuelle historiske tilførsler, være nødvendigt at gennemføre analyser

af yderligere stoffer. Disse analyser bør tage udgangspunkt i vurderingsgrundlaget samt eksisterende lister over prioriteret stoffer som udarbejdet af bl.a. EU og OSPAR.

I forbindelse med den kemiske karakterisering skal det desuden overvejes, om der er behov for yderligere analyser for brug for tolkningen af de kemiske analyser. Følgende skal indgå i overvejelserne:

- a) væsentlige kemiske sedimentkarakteristika, herunder redoxpotentiale,
- b) mulige tilførselsveje som indebærer en risiko for at forurenende stoffer er tilført havbunden,
- c) nuværende og tidligere udledninger fra industrier og kommunale renseanlæg,
- d) sandsynlighed for tilførsler af forurenende stoffer via afstrømning eller tab fra dyrkede arealer eller via regnvandsoverløb fra befæstede arealer,
- e) spild af forurenende stoffer i de områder som skal opgraves,
- f) oprindelse og tidligere anvendelse af det materiale som skal opgraves, og
- g) naturlig aflejring af mineraler og andre naturlige materialer.

Endelig indeholder retningslinjerne anbefalinger i forbindelse med hhv. normalisering og analysemetoder. Det anbefales bl.a. at der anvendes normaliserede værdier for indholdet af forurenede stoffer i såvel det opgravede materiale som i sedimenter på klappladser og på referencestationer. Desuden skal de anvendte metoder være i overensstemmelse med JAMP retningslinjerne.

Normaliseringeproceduren er behandlet i kapitel 4. Det skal i den forbindelse bemærkes, at der i OSPAR arbejdes på reviderede retningslinjer for normalisering. Dette arbejde forventes afsluttet til næste år, således at nye retningslinjer kan blive vedtaget på kommissionsmødet i 2002.

#### *1.1.2.4 Biologisk karakterisering*

Hvis de potentielle virkninger af det opgravede havbundsmateriale ikke kan vurderes på baggrund af fysisk og kemisk karakterisering eller af den tilgængelige viden om de biologiske forhold bør der gennemføres en biologisk karakterisering.

Biologisk karakterisering bør finde sted med arter som betragtes som følsomme og repræsentative og som kan medvirke til fastlæggelse af a) akut toksicitet, b) kronisk toksicitet, c) risiko for bioakkumulering og d) risiko for smitte.

Valget af test vil ifølge OSPAR retningslinjerne bero på hvilke spørgsmål som ønskes besvaret, indholdet af forurenende stoffer samt på om de(n) valgte metode(r) er standardiseret og valideret. Testene – eller undersøgelserne – kan omfatte toksicitetstest, biomarkører, micro- eller mesocosmos samt feltundersøgelser af bundsamfund. Andre biologiske undersøgelser kan også komme på tale, bl.a. i forbindelse med vurderinger af risici for bioakkumulering eller smittefare.

#### *1.1.2.5 Screening*

OSPAR retningslinjerne indeholder en screeningsmekanisme til vurdering af det materiale der ønsket klappet i forhold til kriterier for enkeltstoffer. Disse vurderinger, som er fastlagt under hensyntagen til sundheds- og miljømæssige effekter, bør anvendes i forbindelse med de forvaltningsmæssige beslutninger, samt til regulering af de kilder som forurener havmiljøet, specifikt det havbundsmateriale som ønskes fjernet og klappet.

Begrebsmæssigt er disse kriterier i større eller mindre grad identiske med mange andre former for økologiske vurderings- eller kvalitetskriterier og -krav. Typisk er kriterierne udtrykt ved koncentrationen af enkeltstoffer eller stofgrupper i forhold til vægt eller rumfang, jf. OSPAR (1998).

Screeningsproceduren, som bør udvikles på nationalt eller regional plan, udformes på baggrund af: i) koncentrationsgrænser, ii) biologisk respons, iii) miljøkvalitetskrav, iv) fluxe eller v) andre reference værdier. Det kan som følge af naturlige variationer i sedimentets geokemiske sammensætning være relevant at fastlægge stedspecifikke vurderingskriterier. Proceduren kan indeholde øvre og nedre grænser, som gør at materiale kan betragtes som enten uegnet eller egnet til klappning. Materiale mellem disse grænser bør undergå yderligere vurderinger før der kan gives tilladelse til klappning.

Hvis der meddeles tilladelse til klappning, hvor ét eller flere kriterier overskrides, bør der dels udarbejdes en forvaltningsplan (kildekontrol) som gør det muligt at opfylde kriteriet, dels anvendes en klappningsteknik som reducerer påvirkningen af havmiljøet.

### 1.1.3 Vurdering af forureningskilder og kontrol med disse

Som nævnt i afsnit 1.1.1 kan der i vurderingsprocessen opstå situationer hvor det på baggrund af kendskab til udledninger af specifikke stoffer vurderes, at der skal foretages analyser af disse i havbundsmaterialet. Desuden kan der også være en tilbagekobling hvor det på baggrund af sedimentanalyserne mv. vurderes relevant at ændre et indsatsprogram.

### 1.1.4 Prøvetagning

Opgravet havbundsmateriale som ikke er omfattet af undtagelsesbestemmelserne, jf. afsnit 1.1.2.1, skal undersøges for forekomst af forurenende stoffer. Prøvetagningen i det område som skal opgraves skal tilrettelægges under hensyntagen til:

- a) størrelsen og dybden af området,
- b) mængderne som skal fjernes, samt
- c) den formodede variation i fordelingen af forurenende stoffer, både horisontalt og vertikalt.

Det er uklart om udtrykket 'sampling stations' (prøvetagningsstationer) dækker over diskrete stationer (én station = én prøve) eller delprøver. Desuden er det ikke præciseret hvordan prøverne skal tages, udover at sedimentkerner skal udtages det sted, som vurderes at være det mest hensigtsmæssige. Antallet af stationer baseres som udgangspunkt, og under forudsætning af at sedimentet er forholdsvis homogent, på basis af volumen af den forventede mængde sediment der skal klappes.

OSPAR anbefaler følgende prøveantal efter hvor meget der skal afgraves:

- < 25.000 kubikmeter: 3 prøver,
- 25.000-100.000 kubikmeter: 4-6 prøver,
- 100.000 – 500.000 kubikmeter: 7-15 prøver,
- 500.000 - 2.000.000 kubikmeter: 16-30 prøver, og
- > 2 mill. kubikmeter: 10 ekstra prøver for hver ekstra million kubikmeter

Antallet af stationer kan også fastlægges på baggrund af det areal som skal afgraves. Stationsantallet skal tage højde for udvekslingen i det pågældende område – i mere eller mindre lukkede områder skal der tages flere prøver end i

åbne områder. Havne må anses for at være lukkede områder og derfor kræve flere prøver.

Som udgangspunkt skal de enkelte prøver analyseres særskilt. Hvis det er åbenbart at sedimentet er homogent hvad angår dets sammensætning, er det muligt at analysere en blandprøve fra 2 eller flere nærtliggende stationer. Det er muligt at reducere prøvetagningsprogrammet, både med hensyn til stationsantal og stoffer, hvis forundersøgelser taler herfor. Hvis analyseresultaterne desuden viser, at området kan betragtes som mere eller mindre uforurenede, kan prøvetagningen begrænses til hvert 3 år. Dog bør alle analyser gennemføres med mindst 5 års interval. Endelig bør prøvetagningsfrekvensen være koblet til gyldighedsperioden for tilladelsen til opgravning og klapping.

#### 1.1.5 Vurdering af muligheder for bortskaffelse, herunder klapping

Som det fremgår af flere af de foregående afsnit vil bortskaffelsesmåden bero på en vurdering af havbundsmaterialets indhold af forurenende stoffer mv. Når bortskaffelse på søterritoret er identificeret som en acceptabel bortskaffelse er det imidlertid vigtigt, at erkende, at havbundsmateriale også kan være en ressource. Materialet kan afhængigt af indholdet af forurenende stoffer bl.a. anvendes til opfyldning.

Udover ovennævnte indeholder OSPAR retningslinjerne ingen kobling mellem prøvetagning og analyser og vurdering af hvordan det opgravede materiale kan bortskaffes.

#### 1.1.6 Vurdering af mulige effekter

Den forvaltningsmæssige vurdering af de mulige effekter af klapping skal som udgangspunkt være baseret på informationer om havbundsmaterialets beskaffenhed, og herunder risiko for effekter på havmiljøet hvor det klappes, og dermed – i en vis grad – også prøvetagning og analyser. Retningslinjerne anbefaler, at effektvurderingen skal munde ud i en præcis formulering af hvilke konsekvenser en klapping kan forventes at afstedkomme. Formålet er således at tilvejebringe et beslutningsgrundlag på hvilket der så træffes beslutning om bortskaffelsesmåde og behov for overvågning (tilsyn).

I forbindelse med fastlæggelse af overvågningsbehov, anbefales det at der formuleres en 'impact-hypotese'. Det kan i den forbindelse – og afhængigt af klappingens omfang, være nødvendigt at gennemføre visse former for forundersøgelser, evt. i form af modelleringer.

Det skal bemærkes, at der i forbindelse med vurderingen af mulige effekter sondres mellem sedimentations- og erosionsområder. Dette er hensigtsmæssigt, da klapping i erosionsområder alt andet lige vil medføre en risiko for spredning af forurenende stoffer. Ved vurdering i hhv. sedimentations- og erosionsområder skal der tages hensyn til følgende forhold:

##### Sedimentationsområder:

- afgrænsning af nærområdet
- påvirkning og rekolonisering mv.
- evt. transport ud af og påvirkninger uden for nærområdet

##### Erosionsområder:

- påvirkninger i nærområdet
- transport ud af nærområdet
- vurdering af påvirkninger uden for nærområdet på lang sigt



Retningslinjerne lægger kun indirekte op til at prøvetagningsstrategien kan være forskellig for hhv. sedimentations- og erosionsområder, jf. afsnit 1.1.4.

### 1.1.7 Tilladelse til opgravning og klapping

OSPAR retningslinjernes afsnit om tilladelse til opgravning og klapping indeholder generelle anvisninger herom. Der er således ingen specifikke instrukser vedrørende prøvetagning og instrukser. Kravene til tilladelserne skal dog fastlægges så det sikres:

- a) at kun de stoffer som indgår i karakteriseringen og som det efter vurdering er fundet acceptabelt at klappe, bliver klappet,
- b) at havbundsmaterialet bliver klappet i det tilladte område,
- c) at den nødvendige bortskaffelsesmetode, jf. vurderingen af effekter, bliver bragt i anvendelse, og
- d) at alle overvågningskrav bliver overholdt og rapporteret til relevant myndighed.

Eventuelle krav i tilladelsen med hensyn til kontrol eller overvågning bør derfor gennemføres under anvendelse af veldokumenterede og anerkendte metoder.

### 1.1.8 Overvågning m.v.

Overvågning i forbindelse med klapping defineres i OSPAR som en form for kontrol med om klaptilladelserne bliver overholdt, herunder om klappingen giver anledning til uforudsete effekter på havmiljøet. Da effekterne af klappinger, især de mindre, sandsynligvis er ens i mange områder kan overvågningen (tilsyn) finde sted på få og repræsentative områder, fx. de som modtager store mængder klapmateriale.

Overvågningsprogrammet skal designes så antallet af stationer og frekvensen for prøvetagning er tilpasset de signaler som klappingen formodes at afstedkomme. I den forbindelse er formulering af en impact-hypotese et vigtigt grundlag.

I forbindelse med tilrettelæggelsen af overvågningen skal følgende spørgsmål besvares:

- hvilke testbare hypoteser kan afledes fra impact-hypotesen?
- hvilke målinger (parametre, stationer, frekvens mv.) er nødvendige for at teste opstillede hypoteser?
- hvilke tidsmæssige og rumlige skalaer skal være omfattet af overvågningen?
- hvordan skal data behandles og tolkes?

Overvågningsresultaterne kan bl.a. anvendes til justering af overvågningsprogrammet eller den enkelte klaptilladelse samt til en generel vurdering af grundlaget for udstedelse af tilladelser til klapping.

Der stilles ikke krav om hvilke parametre som skal måles. Overvågningen skal dog som minimum kunne gøre rede for om det påvirkede område går ud over klapområdet og om evt. påvirkninger uden for klapområdet er indenfor et acceptabelt niveau. Det anbefales at der stilles præcise krav med hensyn til udformningen af overvågningsprogrammerne, fx. til prøvetagning, analyser, databehandling og rapportering. Rapporteringsfrekvensen bør afspejle både klappingens og overvågningens omfang.

OSPAR's retningslinjer fra 1998 om håndtering af opgravet havbundsmateriale indeholder med hensyn til rapportering alene en overordnet ramme, ikke krav om specielle dataformater eller krav til indholdet af rapporteringen. Retningslinjerne opfordrer desuden til at der sendes supplerende oplysninger om overvågningsaktiviteter i relation til klappning til OSPAR-sekretariatet.

I henhold til en aftale indgået på PRAM 1996, og senest bekræftet på DUMP 2000, skal Danmark hvert år inden 1. maj udarbejde og fremsende indberetningsrapporter til OSPAR-sekretariatet om udstedelse af tilladelser til dumpning, herunder klappning, og om mængderne af klappet materiale og materialets evt. indhold af forurenende stoffer. Indberetningerne omfatter formater inklusive tabeller for årlig rapportering af hhv. udstedte tilladelser til dumpning (klappning) og dumpede (klappede) mængder. Disse formater er relativt detaljerede og indeholder, hvis de udfyldes korrekt, stort set den information som forudsættes for at der årligt kan blive gjort rede for antallet af tilladelser, klapppladser, klappede mængder og karakterisering af klappmaterialet mv.

## 1.2 Londonkonventionen af 1972

Londonkonventionen af 1972 (LC72) om forebyggelse af havforurening som følge af dumpning indeholder regler og retningslinjer for dumpning af stoffer og materialer - herunder for bortskaffelse af opgravet havbundsmateriale.

Med vedtagelsen i 1996 af resolution LC.52(18) om en ramme for vurdering af opgravet havbundsmateriale er retningslinjerne herfor bragt i overensstemmelse med en række ændringer i konventionen.

Retningslinjerne for klappning er revideret så sent som i 2000 og 2001. I regi af Den Internationale Maritime Organisation (IMO), som er sekretariat for Londonkonventionen, har LC72's Scientific Group på gruppens 24. møde, afholdt i maj 2001, afsluttet udarbejdelsen af retningslinjerne for vurdering af opgravet havbundsmateriale (IMO 2001). Disse retningslinjer, som forventes endeligt godkendt i oktober 2001, er på mange områder identiske med OSPAR's retningslinjer. Den følgende gennemgang gør derfor kun kortfattet rede for de væsentligste forskelle med hensyn til prøvetagning, analyser og overvågning:

1. Der er med hensyn til kemisk og biologisk karakterisering ingen minimumsgrænse på 10.000 tons per år for klappning af uforurenede havbundsmaterialer.
2. Der er ingen direkte krav om fysisk karakterisering, der peges alene på at der til tolkning af de kemiske analyser er brug for oplysninger om størrelsefordeling, organisk stof (TOC) og parametre som vil skulle bruges til normalisering.
3. Den biologiske karakterisering skal ske både for klapppladsen og i nærheden af denne.
4. Hvis det opgravede havbundsmateriale er så dårligt karakteriseret at der ikke kan gennemføres en hensigtsmæssig vurdering af de mulige effekter ved en klappning må en sådan ikke finde sted.
5. De prioriterede stoffer er: cadmium (Cd)\*, kviksølv (Hg)\*, klororganiske forbindelser<sup>(\*)</sup>, PAH'er\* samt, hvis relevant, arsen (As)<sup>(\*)</sup>, bly (Pb)\*, zink (Zn)\*, kobber (Cu)\*, beryllium (Be), krom (Cr)\*, nikkel (Ni)\*, vanadi-

um (Va), organiske silikatforbindelser, cyanider, flourider samt bekæmpelsesmidler og deres nedbrydningsprodukter (\*). Markering med \* angiver, at det pågældende stof også er omfattet af OSPAR's retningslinjer, mens (\*) angiver, at det er omfattet hvis det vurderes relevant.

6. Screeningsprocedure skal indeholde både øvre og nedre grænser for hvor-når det opgravede materiale skal hhv. undersøges yderligere eller kan klappes på søterritoriet.
7. Retningslinjerne med hensyn til udvælgelse af klappladser er mere detaljerede end de tilsvarende i OSPAR-regi. Koblingen til temaet for denne rapport (prøvetagning og analyser) er begrænset, dog bør der altid anvendes fagligt accepterede metoder.

### **1.3 Øvrige krav og retningslinjer for prøvetagning, analyser og rapportering**

I Østersøen er dumpning forbudt, dog kan der efter særlige regler gives tilladelse til klappning (HELCOM 1992a og b). De i regi af HELCOM aftalte retningslinjer for vurdering og klappning af opgravet havbundsmateriale (HELCOM rekommandation 13/1) er i overensstemmelse med OSPAR's, primært som følge af at Kattegat er dækket af begge konventioner og at Danmark, Sverige og Tyskland er medlem af begge. 'Overensstemmelsen' er så stor, at en del af bilagene til retningslinjerne fra 1992 er kopieret fra OSPAR's tidligere retningslinjer. Danmark har i 1995 udarbejdet en implementeringsrapport om rekommandation 13/1. Det fremgår her, at Danmark følger rekommandationen, både med hensyn til vurderingen og håndteringen af klappmateriale og med hensyn til prøvetagning, analyser og rapportering.

På den 4. Nordsøkonference i Esbjerg, 1995 underskrev miljøministrene fra alle Nordsølande en deklARATION om politiske mål og strategier for beskyttelse af havmiljøet i Nordsøen. Et af de mest betydningsfulde mål er 'generationsmålet', som er indeholdt i Esbjergdeklarationens § 17 (Danish EPA, 1995). Ved generationsmålet forstås en politisk målsætning om, at udledninger, emissioner og tab af miljøfarlige stoffer kontinuerligt skal reduceres, således at målet om deres ophør nås indenfor en generation (25 år). Det ultimative mål med reduktionerne i udledningerne mv. er at der i miljøet bliver opnået koncentrationer nær baggrundsniveauerne for naturlige forekommende stoffer og koncentrationer nær nul for syntetiske menneskeskabte stoffer. Generationsmålet vil derfor kunne få stor betydning for den fremtidige danske strategi med hensyn til klappning eller anden bortskaffelse af forurenede sediment, herunder også for prøvetagning og analyser. En national strategi for håndtering af forurenede havneslam bør derfor specifikt forholde sig til § 17 i Esbjergdeklarationen og den danske strategi for gennemførelse af dette mål.

PIANC, som står for Permanent International Association of Navigational Congresses (nu International Navigational Association), er en international non-profit og ikke-politisk organisation. PIANC, som blev grundlagt i 1885, arbejder med en række tekniske og faglige emner i relation til bl.a. klappning. Medlemmerne er bl.a. enkelt personer (> 2000), firmaer (> 500) og lande (> 34). I en række arbejdsgrupper arbejdes der bl.a. med de miljømæssige effekter af klappinger, herunder vurderinger af virkninger på miljøet samt risikovurdering. De tekniske rapporter mv. fra PIANC ligger i en række tilfælde til grund for udarbejdelsen af krav eller retningslinjer i andre internationale organisationer. I OSPAR's retningslinjer for håndtering af opgravet havbunds-

materiale henvises der bl.a. til en række rapporter fra PIANC, herunder anbefalinger mv. om prøvetagning og analyser (1992, 1996, 1997, 1998a og 1998b).

Vandrammedirektivet indeholder ingen direkte krav med hensyn til klapning (Europa Kommissionen 2000). Da direktivet skal være 'paraply' for alle påvirkninger af kystvandene, vil det indirekte få stor betydning for den fremtidige forvaltning af de danske vandområder, herunder også mulighederne for at optage og klappe havbundsmateriale. Det følger af direktivet, at der som udgangspunkt skal være god økologisk tilstand eller god økologisk potentiale i alle danske kystvande 15 år efter direktivets ikrafttræden, dvs. pr. 22. december 2015. Direktivet indeholder en række normative definitioner af disse to tilstandsklasser plus en række retningslinjer for fastlæggelse af kvalitetskriterier for bl.a. biologiske og kemiske forhold i kystvande. Umiddelbart vurderet kan en kommende fastlæggelse af sedimentkvalitetskriterier for eksempelvis god økologisk tilstand komme i konflikt med eksempelvis vurderingskriterier for forurenede havnesediment. Vandrammedirektivet lægger desuden op til at der på fællesskabsplan anvendes ensartede metoder - ikke kun med hensyn til fastlæggelse af kvalitetskriterier, men også med hensyn til metoder for prøvetagning og analyser i forbindelse med overvågning mv. Derfor, og det på trods af at direktivet endnu ikke er implementeret i dansk lovgivning, bør en national strategi for håndtering af forurenede havneslam alligevel forholde sig til direktivets mulige betydning for den fremtidige håndtering af forurenede havnesediment og den generelle forvaltning af kystvandene.

#### **1.4 Vurdering og mulige konsekvenser af OSPARs og Londonkonventionens retningslinjer**

Londonkonventionen af 1972 er udgangspunkt for de regionale konventioners retningslinjer for håndtering af opgravet havbundsmateriale og evt. efterfølgende klapning. OSPARs retningslinjer med hensyn til analyser og procedurer er som nævnt mere detaljerede end Londonkonventionens, hvorfor disse bør langt hen ad vejen lægges til grund for de nationale krav til prøvetagning og analyser m.v.

De krav som følger af Londonkonventionens, OSPARs og HELCOMs retningslinjer mv. har i stort omfang været indeholdt i bekendtgørelse nr. 975 af 19. december 1986 om dumpning af opgravet havbundsmateriale (klapning). Det kan imidlertid konstateres, at detaljeringsgraden i de internationale aftaler og de tilhørende retningslinjer er større end i klap-bekendtgørelsen og at der derfor er behov for en revision af bekendtgørelsen, specielt med hensyn til prøvetagning, analyser og rapportering.

##### *1. Karakterisering og bagatelgrænse*

Alt opgravet havbundsmateriale skal karakteriseres. Der kan dispenseres for kemisk karakterisering, hvis det opgravede materiale enten i) består af uforstyrret havbundsmateriale, ii) stort set alene består af sand, grus eller sten, eller iii) hvis der er fravær af betydende forureningskilder og hvis mængderne der skal opgraves ikke overstiger 10.000 tons per år. Opgravet materiale som ikke opfylder ét eller flere af disse krav skal gennemgå en karakterisering med hensyn til fysiske, kemisk eller biologiske forhold. Alt materiale, også det som er omfattet af undtagelserne skal karakteriseres fysisk. OSPAR operer i modsætning til London Konventionen ikke med en minimumsgrænse på 10.000 tons. Desuden stiller London Konventionen ikke direkte krav om fysisk karakterisering - her peges på at der til tolkning af de kemiske analyser er brug for støttedata. Da Danmark gennem årene har prioriteret arbejdet i OSPAR

højt, er der meget som taler for at OSPARs retningslinjer derfor bør følges til punkt og prikke. Det vil betyde, at der nationalt ikke skal være en bagatelgrænse for så vidt angår karakterisering, og at OSPAR retningslinjer for fysisk, kemisk og biologisk karakterisering som udgangspunkt bør afspejles i den danske forvaltning af problematikken.

### *3. Stoflister og vurderingskriterier*

I tilfælde af at der er oplysninger om havbundsmaterialets kemiske sammensætning, herunder indhold af forurenende stoffer, kan denne information være tilstrækkelig. Det forudsættes i denne forbindelse af informationen er pålidelig og karakteriseringen er gennemført inden for de senest 5 år.

Det anbefales at der i alle tilfælde enten foreligger information eller bliver gennemført analyser for følgende metaller: bly (Pb), cadmium (Cd), kobber (Cu), krom (Cr), kviksølv (Hg), nikkel (Ni) og zink (Zn). Desuden bør følgende organiske/organo-metalliske forbindelser bestemmes: syv PCB-forbindelser (IUPAC nr. 28, 52, 101, 118, 138, 153 og 180), PAH'er plus TBT-forbindelser og nedbrydningsprodukter heraf. Analyserne af sidstnævnte 3 stofgrupper er ikke nødvendige hvis der foreligger tilstrækkelig information fra tidligere undersøgelser som indikerer at havbundsmaterialet er uforurenet, eller hvis i) der ingen kendte forureningskilder eller historiske tilførsler er, ii) hvis havbundsmateriale overvejende er grovkornet eller iii) hvis indholdet af organisk materiale er lavt.

OSPAR retningslinjernes screeningsmekanisme, specielt kriterierne for enkeltstoffer, bør anvendes i forbindelse med de forvaltningsmæssige beslutninger, samt til regulering af de kilder som forurenere havmiljøet, specifikt det havbundsmateriale som ønske fjernet og klappet. En national screeningsprocedure bør udformes på baggrund af: i) koncentrationsgrænser, ii) biologisk respons, iii) miljøkvalitetskrav, iv) fluxe eller v) andre reference værdier. En sådan screeningsprocedure bør indeholde øvre og nedre grænser, som gør at materiale kan betragtes som enten uegnet eller egnet til klappning. Materiale mellem disse grænser bør undergå yderligere vurderinger før der kan gives tilladelse til klappning.

### *4. Prøvetagningsstrategi*

Opgravet havbundsmateriale som ikke er omfattet af undtagelsesbestemmelserne, jf. afsnit 1.1.2.1, skal altid undersøges for forekomst af forurenende stoffer. Prøvetagningen i det område som skal opgraves skal derfor tilrettelægges under hensyntagen til i) størrelsen og dybden af området, ii) mængderne som skal fjernes, samt iii) den formodede variation i fordelingen af forurenende stoffer, både horisontalt og vertikalt. Det af OSPAR anbefalede prøveantal, som meget konkret forholder sig til mængderne af opgravet materiale, bør afspejles i den danske forvaltning af problematikken. Alternativt kan det overvejes, om antallet af stationer kan fastlægges på baggrund af det areal som skal afgraves. Stationsantallet skal desuden i et vist omfang tage højde for udvekslingen i det pågældende område – i mere eller mindre lukkede områder skal der tages flere prøver end i åbne områder. Havne må anses for at være lukkede områder og derfor kræve flere prøver.

### *5. Krav i tilladelser*

Som udgangspunkt er det en forudsætning for at der kan gives tilladelse til klappning, at der er gennemført en hensigtsmæssig karakterisering af det opgravede havbundsmateriale. Kravene til tilladelserne skal bør fastlægges så det sikres:

- a) at kun de stoffer som indgår i karakteriseringen og som det efter vurdering er fundet acceptabelt at klappe, bliver klappet,
- b) at havbundsmaterialet bliver klappet i det tilladte område,
- c) at den nødvendige bortskaffelsesmetode, jf. vurderingen af effekter, bliver bragt i anvendelse, og
- d) at alle overvågningskrav bliver overholdt og rapporteret til relevant myndighed.

Eventuelle krav i tilladelsen med hensyn til kontrol eller overvågning bør gennemføres under anvendelse af veldokumenterede og anerkendte metoder.

#### *6. Overvågning*

Hvad overvågning angår er formålet alene at kontrollere om forudsætningerne for tilladelsen til klapning bliver overholdt. I den forbindelse skal overvågningsrapporten give svar på om klapningen giver anledning til effekter uden for klapområdet, og om evt. effekter uden for klapområdet er acceptable eller ej. Hverken OSPAR's eller Londonkonventionen's retningslinjer stiller krav om hvilke parametre der som minimum skal indgå i overvågningsprogrammet.

Amternes årlige indberetninger til Miljøstyrelsen bør for fremtiden koordineres med de aktiviteter som finder sted i det nationale program for overvågning af vandmiljøet, NOVA-2003 (Miljøstyrelsen, 2000a). I den resterende del af NOVA-perioden bør data som udgangspunkt være overført og kvalitetssikret pr. 1. april. I følge bekendtgørelse nr. 975 skal amterne overføre data inden 1. marts. Miljøstyrelsen vil således have én måned til at kvalitetssikre de indberettede data. De indberettede oplysninger bør indgå i normal-rapporteringen på lige fod med de øvrige punktkilder (se Miljøstyrelsen, 2000b). Hvad angår den kommende programperiode, som dækker 2004-2009, bør klapning integreres i punktkildeprogrammet, både i programbeskrivelsen og hvad angår udarbejdelse af en teknisk anvisning og paradigma for rapportering. Såvel den tekniske anvisning som retningslinjerne for rapportering skal i den forbindelse udarbejdes i overensstemmelse med de internationale krav herfor.

## 2 Prøvetagning i havnen

Når et klapbehov er opstået er der en række ting, som man bør tage hensyn til eller undersøge nærmere før planlægning af prøvetagning:

- placering af potentielle kilder og udledninger,
- kendskab til særlige forbrugsmønstre,
- kendskab til lokale strøm og sedimentationsforhold,
- behovet for analyse af dybdeprofiler, og
- kombination af kornstørrelsesfordeling og indholdsstoffer.
- mængden af sediment der skal klappes

En gennemgang af disse giver mulighed for både at begrænse, men også målrette både prøvetagningen og analyseprogrammet. De følgende afsnit vil forsøge at stille nogle værktøjer til rådighed for planlægningen af prøvetagning og analyser i forbindelse med klappning eller kortlægning af forureninger i havne.

De processer der gør, at havne og sejlrender sander eller mudrer til beskrives kort, og anvendes til at planlægge hvor prøvetagning bør foretages. Indvirkning fra historiske og lokale kilder, som kan nødvendiggøre særlige hensyn beskrives, og der udfærdiges en liste over parametre der kan komme på tale til analyse. Ud fra havnens størrelse og udformning foreslås hvor mange prøver, der er nødvendige for at beskrive forureningsomfanget af havnesedimentet.

### 2.1 Sedimentationsprocesser

Enhver der har prøvet at gøre rent ved, at støvet samler sig i hjørner hvor der ikke er luftbevægelse. Samme principper gælder i havnene. Havne virker som sedimentfælder, idet de er bygget til at give læ for skibe, og dermed også mere stillestående vand end udenfor havnen. Det betyder at partikler (sand, ler og (døde) alger) har en tendens til at falde ned på bunden af havnen (at sedimentere). Når skibe med motorer hvirvler bunden op vil det så flytte sig hen i de hjørner, hvor vandet er roligere, eller ned i den dybe del af havnebassinet, hvor strømningerne fra propellerne og vind ikke hvirvler bunden op.

#### 2.1.1 Omløjring og dyreaktivitet

I de fleste havne vil de øverste 2-5 cm af bundmaterialet blive "omlejret", dvs. hvirvlet op og falde ned igen på grund af skibstrafikken inde i havnen. Dybden af laget afhænger af hvor vanddybden i havnen er og hvilke type materiale der ligger på bunden. Samtidig vil eventuelle bunddyr som snegle og orme forstyrre sedimentet dels ved at "spise" det og afsætte fækalier efter udnyttelse af det organiske indhold i sedimentet, dels ved at grave gange. For mange stoffer vil der være en hvis nedbrydning i den iltrige zone i toppen af sedimentet (mm til cm), men omløjringerne og dyreaktiviteten kan begrave stofferne lige under den iltrige zone, eller flytte dem op i den iltrige zone.

### 2.1.2 Ferskvandsudløb

Når ferskvand møder havvand, vil partikler der kan holdes svævende i ferskvandet klistre sammen og fælde ud. Dette gælder især ler- og organiske partikler, som samtidig er dem, der kan have de største mængder miljøfremmede stoffer tilknyttet. Lerpartikler har en ladet overflade, som er god til at tiltrække polære stoffer (f.eks. organiske stoffer med klor-atomer i) og metalioner, men ved mødet med saltvand kan ladningen neutraliseres af ioner i havvandet (især klorid), så lerpartiklerne klumper sammen og synker hurtigere end i ferskvandet. I større floder som f.eks. Gironde ses direkte en "mudderprop", som flytter sig frem og tilbage med tidevandet, og med et meget højere indhold af miljøgifte end den underliggende sandbund (Dinesen & Larsen, 1991).

### 2.1.3 Flere havnebassiner

Hvis havnen består af flere bassiner kan den manglende vandgennemstrømning imellem dem gøre, at fint sediment samler sig i det inderste bassin og bliver der undtagen i stormevejr. Transporten mellem de enkelte bassiner kan være minimal, og dermed gøre det nødvendigt at se på de enkelte bassiner som sine egne områder, især hvis der er udløb af ferskvand/spildevand i det ene og ikke i det andet.

### 2.1.4 Havneindløb og sejlrenden

For selve havneindløbet gælder næsten samme sedimentationsforhold som for havnen, og tages sejlrenden med er der en forventning om, at indholdet af miljøfremmede stoffer aftager på vej ud igennem sejlrenden. Dette gælder dog kun, hvis sedimentet i hele sejlrenden er tilnærmelsesvis ens. Hvis der er "knæk" på sejlrenden kan strømretningerne og middelstrømhastighederne godt betyde, at der afsættes forskellige partikelstørrelser i de forskellige afsnit af sejlrenden. I selve havneindløbet kan der være et område hvor der bundfældes fint materiale, hvis dette er det dybeste sted og strømmen ikke er særlig stærk lige indenfor.

## 2.2 Kilder

Det sediment, der ligger i havne er ofte forurenet af forskellige stoffer. De hyppigst forekommende forureningskilder er bundmalingen fra skibe, som frigiver bl.a. TBT og kobber samt olie/PAH fra bådenes motorer. Herudover har mange havne udløb af spildevand fra by eller industri, eller fra vandløb. Nedenfor er de hyppigste kilder gennemgået mere uddybende. Bemærk at gennemgangen ikke er fuldstændig, men giver de mest normalt forekommende kilder til forurening af havnesedimenter.

Ved kildegennemgangen er det vigtigt at overveje, om der kan være historiske kilder, f.eks. nu nedlagte fabrikker i havnens nærhed, da en forurening med tungmetaller og/eller miljøfremmede stoffer kan "gemmes" i sedimentet i mange år.

### 2.2.1 Atmosfærisk tilførsel

Havnen er et lille "målområde" så den direkte atmosfæriske tilførsel er lille, medmindre der ligger store kilder lige i nærheden. Udover den direkte regn, kommer der et indirekte bidrag med regnvand fra omgivende arealer (se afsnit 2.2.4 om overløb og vandløb). Nærliggende emissioner fra skibsværfter, kraft-



varmeværker og anden industri eller fra mere diffuse kilder som biltrafik kan dog have en vis betydning.

## 2.2.2 Skibene i havnen

### 2.2.2.1 Antibegroningsmidler

De fleste skibe, der ligger i en havn er malet med en antibegroningsmaling (bundmalinger) i bunden. Denne maling har som funktion at hindre dyr, bakterier og alger i at sætte sig på skibsbunden. De mest anvendte malinger virker gennem deres giftighed, og virker enten afskrækkende eller dræbende for det liv der ellers ville bevokse skroget, dog er der forsøg med at udvikle andre giftfrie malinger. De fleste bundmalinger indeholder kobber, som man altid bør undersøge for i havnesediment. I ældre malinger har der desuden indgået arsen, bly og kviksølvforbindelser, for at gøre malingerne mere effektive.

For skibsmalinger skal man gøre sig klart, at der er forskel på de typer malinger der anvendes på erhvervsfartøjer og lystbåde. Bundmalingen på skibe over 25 m indeholder ofte tributyltin (TBT), der i dag findes udbredt i havmiljøet, og ofte i meget høje koncentrationer i havne og sejlrender. Det har været forbudt at anvende TBT til lystbåde under 25 m siden 1991 og bliver det sandsynligvis også for større både og erhvervsfartøjer ved udgangen af 2008. Men på grund af persistensen er TBT endnu i dag det stof, som ofte er til hinder for, at der kan klappes havnesediment fra lystbådehavne. Selv i lystbådehavne anlagt efter 1991, der i princippet aldrig burde have set skibe med TBT holdig maling, er TBT blevet påvist.

Efter udfasningen af TBT til lystbåde har malingsindustrien været på udkik efter velegnede alternativer, og Irgarol 1051 og Diuron var to kandidater. Disse stoffer har i en relativt kort årrække været anvendt i bundmaling til især lystbåde. Fra 1 januar 2000 blev disse stoffer, ligesom TBT, forbudt til lystbådsmaling, idet begge viste sig at være sværtnedbrydelige i havmiljøet. Idag er det så især de to "hjælpebiocider" Sea-nine og zink-pyrithion der anvendes. Disse ser ud til at være letnedbrydelige, men Sea-nine er relativt dyr og anvendes mest til større både.

Mindre både (joller), som trækkes på trailer og ikke ligger fast i havnen er normalt ikke bundmalede, hvorimod både med fast plads oftest er det.

### 2.2.2.2 Olieafbrænding/oliespild

Ved forbrænding udsendes udstødningsgasserne på mindre både tæt henover vandoverfladen, og meget af det uforbrændte benzin/diesel brændstof samt PAH'ere fra forbrændingen i motorerne falder ned over vandmiljøet og synker til bunds eller lægger sig som en oliefilm på overfladen. Større både har ofte skorsten, som fordeler udstødningsgasserne over et lidt større område. PAH'erne der når sedimentet er meget tungtnedbrydelige og giftige. Udover de direkte udledninger fra afbrænding, kan kølevandet indeholde smøringolie og spildolie fra utætheder i motoren. Tjæring af reb og garn kan også bidrage med PAH'er.

### 2.2.2.3 Offeranoder

For at beskytte jernkonstruktioner sidder der normalt zink-klumper på skibe og bolværk. Disse zink-klumper fungerer på den måde at de "ædes" af havvandet, i stedet for at jernet ruste (galvanisk tæring). Zink er normalt ikke et problem, da det er et "essentielt" metal med lav giftvirkning, men urenheder i klodserne kan give problemer. Zink og cadmium er i samme gruppe i det pe-

riodiske system, og cadmium findes altid i zink-årene typisk som 0,2-0,7% Cd/Zn (Nriagu 1980). Ofte findes der også bly i råmaterialet (Cotton & Wilkinson 1976). Afhængig af kvaliteten af den anvendte zink kan der derfor være bly og cadmium i offeranoderne, der oftest er fremstillet af billige råvare (ikke oprenset ved destillation eller fældning i sulfatopløsning). Nærmere oplysninger om placering og kvalitet af de anvendte offeranoder kan indhentes ved entreprenøren der stod/står for bygning og vedligeholdelse af havnens jernkonstruktioner.

#### *2.2.2.4 Spild ved lastning og losning*

Afhængig af havnens anvendelse, kan der forekomme forskellige former for spild. Ved udskibning af olie/kul kan der bidrages med PCB'er og PAH'er fra afdampning/støv under lastning og losning. For udskibning af sand/grus vil der ofte være tale om "fortynding" af havnesedimentet ved evt. spild, hvori- mod spild ved udskibning af forurenede jord eller andet affald kan give bidrag med indholdet i materialet.

#### *2.2.2.5 Toiletspildevand*

Dette er med nugældende lovgivning ikke noget problem, da toiletindhold ikke må udtømmes i havnen. Kan historisk sammenlignes med byspildevand (se nedenfor).

### **2.2.3 Værfter og værftsaktivitet**

#### *2.2.3.1 Vaskepladser*

For lystbådehavne er dette ofte hovedkilden til lokal forurening nær overløb. Hvis der ikke er installeret sandfang eller lignende kan afvasket maling løbe ud i havnen og give høje lokale bidrag, ligesom der ved anvendelse af kemiske stoffer i afrensningen af bådene kan ske forurening med disse.

For værfter er der oftest sandfang og andre renseforanstaltninger, ligesom der ofte er grænseværdier for udløbsvandet. Ved at gennemgå analyserne for udløbsvandet og vandforbrug samt hvilke typer skibsmalinger der afrenset fra skibene kan man danne sig et indtryk af den forventede forurening fra disse. I den forbindelse skal man være opmærksom på, at selv små udledninger, der foregår over længere tid, og som er persistente (som TBT og Cu), kan give forhøjede indhold nær udløbet.

#### *2.2.3.2 Maling af skibe*

For lystbådehavne anvendes oftest pensel/rulle til påføring af malingen, og selve malingen er derfor mest et problem for luftmiljøet under afdampningen af opløsningsmidler fra malingen, og dryp på jorden under båden. For skibsværfter hvor der sprøjtes maling på er den maling, der rammer ved siden af skibet eller føres væk med vinden en kilde, der afhængig af vindforholdene, kan være betydelig. På moderne skibsværfter foregår malingen bag et "gardin" der hindrer denne kilde.

Søsætning af nymalede både giver ofte en umiddelbar høj afgivning af antibegrøningsmidler i de første ca. 14 dage, dog afhængig af malingstypen, idet der arbejdes på at lave malinger med lavere total udludning som ikke har den høje startafgivelse af f.eks. kobber (Larsen 2001).

## 2.2.4 Overløb og vandløb

### 2.2.4.1 Vandløb

En å vil kunne transportere forurening fra kilder inde i landet ud, og for at fastlægge kilderne til havnens sediment bliver det nødvendigt at se på kilder til åen – lige fra diffuse kilder som landbrug til deciderede punktkilder som fabrikker og renseanlæg fra byer.

### 2.2.4.2 Regnvand

Regnvand, der lander på havnens befæstede arealer, vil ofte løbe ud i havnen, enten direkte eller via en kloakering, der udleder til havnen frem for til fælles kloakanlæg med tilsluttet renseanlæg. Herved kan der tilføres havnen stoffer, der stammer fra spild, oplag og aktiviteter i havnen. Specielt maling og afslibning af både kan give et bidrag af skadelige stoffer, men også olierester fra motorreparationer kan være problematiske.

### 2.2.4.3 Udløb fra overløbsbygværker og regnvandsbassiner

Hvis der i havnen er ud- eller overløb fra regnvandsbassiner langs veje vil der kunne tilføres betydelige mængder af oliespild og gummirester fra dæk over tilsætningsstoffer til benzin (historisk set bly, nutidigt ædelmetaller fra katalysatorer og MTBE).

I forbindelse med kraftige regnskyl kan der optræde udløb fra overløbsbygværker. Disse udløb vil indeholde en blanding af regnvand og urensset spildevand fra fælleskloakerede områder. Regnvandet kan, ligesom udløbende fra regnvandsbassiner langs veje, indeholde betydelige mængder trafik-relaterede forureningskomponenter. Vedrørende spildevand: Se nedenfor.

### 2.2.4.4 Udsivning fra grunde

Ved ældre depoter nær havne er der ofte ikke bundmembran, og der kan ske en udsivning fra tidligere opgravet havnesediment eller forurenede jord, der er anbragt i disse depoter. Ligeledes kan der ved benzinstationer og værkstedsaktiviteter nær havneområdet være sket en udsivning af benzin og andre olieprodukter.

## 2.2.5 Spildevand

Spildevand kan være enten fra kommunalt renseanlæg eller direkte fra lokale industrivirksomheder. Kommunale renseanlæg får tilført dels byspildevand dels spildevand fra industrivirksomheder. Spildevandet fra industrivirksomheder kan eventuelt være mere eller mindre rensede på et lokalt anlæg inden udledning til det kommunale renseanlæg. Byspildevandets normale problemstoffer gennemgås først, derefter nogle industrier, som ofte forefindes i nærheden af havnen. Endelig er der nævnt en række andre industrier, som kan udlede til byens renseanlæg. Undersøg via kommunen hvilke miljøgodkendelser der ligger for de enkelte industrier, de stoffer de kontrollerer for i afløb kan være relevante at tage med i analyseprogrammet.

### 2.2.5.1 Byspildevand

Byspildevandet er en kompleks størrelse, men vaskemidler (f.eks. LAS og nonylphenol) blødgørere fra plastikprodukter (f.eks. DEHP) er der normalt meget af, ligesom visse tungmetaller som cadmium og kviksølv, og til dels bly, nikkel, kobber og i mindre omfang zink, kan være problematiske. Cadmium og kviksølv fældes normalt i spildevandsanlæg, men ved anvendelse af fældningskemikalier forurenede med cadmium kan det tilføres spildevandsstrømmen i øget mængde. Hormonstoffer og medicinrester er andre tilførsler, man

er blevet opmærksom på i nyere tid, men om det opkoncentreres i havnesedimenter er p.t. ikke tilstrækkelig belyst.

#### *2.2.5.2 Fiskeindustri*

Fiskeindustrierne udleder en del letnedbrydeligt biologisk materiale, der giver et stort iltforbrug. Der er også mulighed for forurening fra dåseemballage, hvor dåserne indvendigt er belagt med et plast/lak lag, en proces der kan bidrage med forskellige blødgørere (phtalater) og metaller fra selve dåserne.

#### *2.2.5.3 Kraftværker og kraftvarmeværker*

Kraftværker og kraftvarmeværker findes i de fleste større danske byer, og kan give anledning til udslip af et antal forskellige stoffer: Kviksølv fra ældre værker, hvor kviksølv blev anvendt i forbindelse med overtrykssikring (Markmann et al 2001). Flyveaske fra afbrænding af kul gav, indtil røggasrensning blev igangsat, problemer med metaller, PCB og dioxiner. Støv fra kul lagre mv. kan give anledning til PAH forurening.

#### *2.2.5.4 Hospitaler*

For ældre udledninger fra hospitaler er kviksølv fra termometre og andet klinisk udstyr en potentiel forureningskilde. Hormonstoffer og medicinrester må også antages at være tilført spildevandsstrømmen.

#### *2.2.5.5 Plasticindustri*

For plastic industrien anvendes en række blødgørere. Udover phtalater drejer det sig om dibutyltin, DBT, som også findes som nedbrydningsprodukt af tributyltin, TBT (se antibegroningsmidler)

#### *2.2.5.6 Garverier*

Garverier har anvendt store mængder krom og nikkel til deres garvning, og desuden en række organiske stoffer (Specielt LAS, nonylphenol, phenoler og klorphenoler). Disse stoffer kan være lækket under drift, eller ved nedlægning, hvor dårligt kortlagte kar med kemikalier bliver ødelagt, så indholdet siver ned i dræn og jord og videre ud i havnen.

## **2.3 Praktiske forhold ved prøvetagning**

Ved planlægning af prøvetagning er det vigtigt at vide, hvilke stoffer der skal analyseres for, da dette spiller ind på valg af prøvetagningsredskaber. Samtidig er en grundig rengøring og sikring mod afsmitning fra andre anvendelser af prøvetagningsudstyret nødvendig. Eksempelvis skal man ikke anvende plasticværktøj, hvis der skal måles for organiske stoffer (f.eks. TBT og PAH), da plastic kan bidrage med stoffer der ligner, eller er nedbrydningsprodukter, af det man leder efter. Ligeledes bør man ikke anvende metalrør til prøvetagning for metaller, dog kan rustfrit stål bruges, hvis man udtager en delprøve således at man ikke tager helt ud til kanten af røret.

I det følgende afsnit vil der blive anvendt følgende definitioner:

- **Station:** Et bestemt punkt i sejlrenden/havnen med en defineret position.
- **Kerneprøve:** En sammenhængende sedimentsøjle, taget fra en nedsænkning eller et nedstik af prøvetagningsudstyret.
- **Integreret prøve:** Prøve hvor hele sedimentkernen er blandet op.
- **Delprøve:** en del af en kerneprøve, eventuelt efter opblanding.
- **Underprøve:** Et underinddelt stykke af sedimentkernen for en delprøve.

- **Prøve:** Sammenblanding af alle delprøver taget på en given station, eventuelt alle underprøver fra samme dybde eller af samme udseende,
- **Samleprøve:** Sammenblanding af flere prøver fra forskellige stationer.
- **Parallelprøve, prøvetagning:** To delprøver (eller prøver) fra samme station.
- **Parallelprøve, analyse:** En (samle)prøve, der på laboratoriet deles i to som begge analyseres.

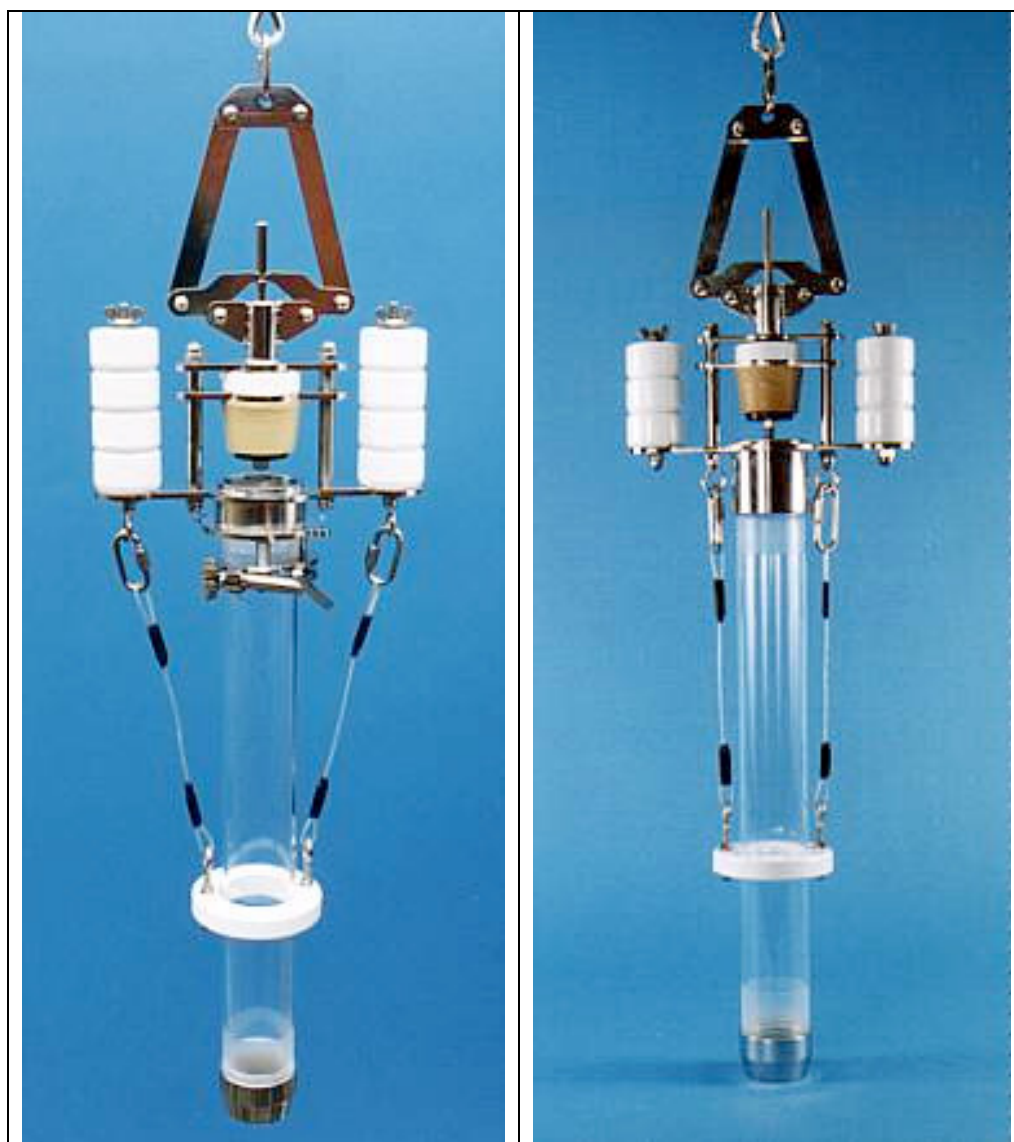
Prøvetagningen indebærer et antal prøver fra dels havnebassin dels indløb, afhængig af hvad der ønskes uddybet/opryddet. Afhængig af dybden der skal prøvetages har man forskellige muligheder. Men uanset hvilken metode man vælger er det vigtigt at lave en prøvebeskrivelse lige når den kommer op af vandet, idet farven siger noget om iltforhold i bunden, og en vurdering af størrelsen på sedimentkornene er afgørende for hvilket niveau af stoffer der kan forventes. En mere detaljeret gennemgang af prøvebeskrivelsen kan findes i (Larsen et al 1995) og i de tekniske anvisninger for marin overvågning (Kaas&Markager 1998).

### 2.3.1 Prøvetagningsudstyr

I det følgende gennemgås prøvetagningsudstyr. Udstyret er illustreret med billeder fra KC-Denmarks hjemmeside, hvilket kun er ment som en hjælp til anskuelliggøre udstyret, ikke som en speciel anbefaling af KC-Denmarks udstyr. Andre leverandører i Danmark kan levere tilsvarende udstyr.

#### 2.3.1.1 Kajak rør

En dykker tager prøven med kajak rør, som stikkes ned til ca. 10-25 cm dybde. Dybden afhænger af bundens beskaffenhed, sandbund kan være svær at presse kajakrøret ned i. Alternativt kan den anvendes over siden på en gummiåb.



Figur 2.1 Eksempler på Kajak rørs prøvetageer. Billed fra [www.kc-denmark.dk](http://www.kc-denmark.dk).

I en lille havn kan dykkeren og en lineholder (dykkermedhjælper) tage prøver i løbet af 2-3 timer, enten fra en gummibåd eller direkte fra moler. Prisen vil normalt være en timepris, og hvis havnen har tilknyttet dykkeruddannet personel, der kan anvendes som lineholder, kan man evt. nøjes med dykkeren. Hvis der skal tages prøver fra havneindløbet skal man regne med en fuld arbejdsdag. Priserne for en lille havn indenfor kort køreafstand er ca. 5.000 kr op til 10.000 kr. for en større havn eller lidt længere kørselsafstand.

#### 2.3.1.2 "HAPS" prøvetage

HAPS prøvetageren skærer sig ned i sedimentet ved egen vægt, og et tætslutende låg og en klap der går ned under prøven holder prøven på plads under hævnningen. Går typisk ned i 25-50 cm dybde, og kan udtage en uforstyrret prøve i et rustfrit stålør, evt. med plexiglas indlæg. Prøver hvor overfladelagene er forstyrret bør kasseres og tages om.



Figur 2.2 En HAPS prøvetager, med selve prøvetagningsrørene i plexiglas (øverst) og rustfrit stål (nederst) afbildet i detalje til højre. Billeder fra [www.kc-denmark.dk](http://www.kc-denmark.dk).

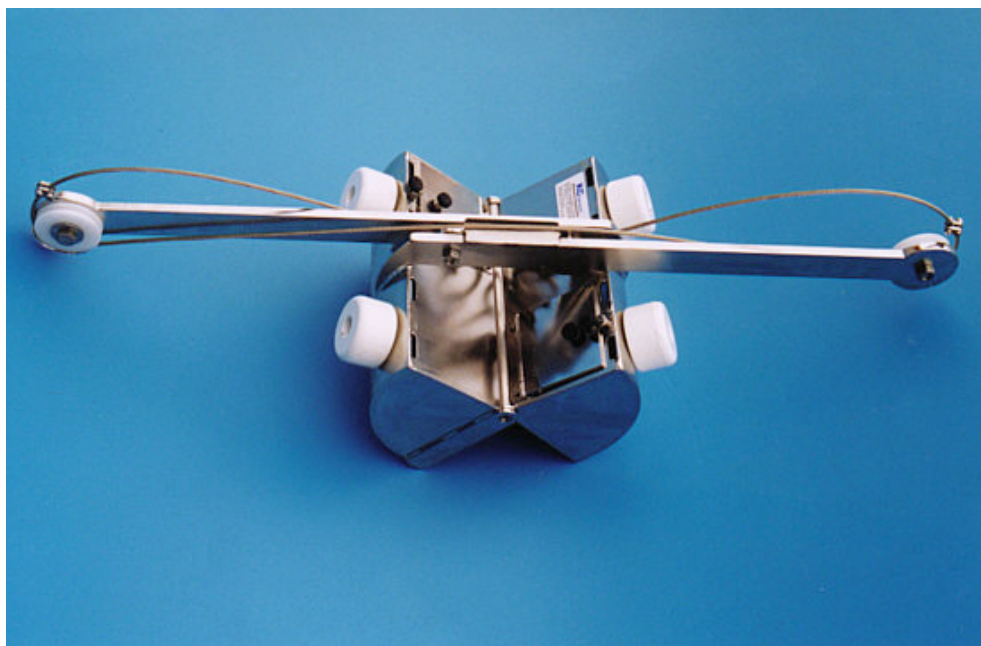
En intakt kerne kan skubbes ud, og siderne der har været i kontakt med plexiglas eller rustfrit stål skæres rene. Noter diameter af prøvetagningsrør (typisk 10-25 cm) samt dybden af sedimentkernen.

Kræver mindre skib (fiskekutter størrelse) med kran eller spil med A-ramme, som kan sænke HAPS'en ud over rælingen og hente den ind på dæk til modtagning af prøven

Leje af skib og udstyr må anslås til 5.000-15.000 kr. afhængig af sejlafstand for skib.

### 2.3.1.3 Grab prøvetager

Grab prøvetagere tager prøver fra de øverste 25-50 cm (typisk 30 cm), og fungerer ved, at et par kæber lukker sammen om prøven og denne graves så op. Grab'en laves normalt i rustfrit stål, og kan ved forsigtig brug anvendes. Det kræver en dygtig operatør at undgå problemer med sammenblanding af sediment lagene ved nedslag, og tab af den fine del af prøven under hævnning af grab'en. Prøver hvor overfladelagene er forstyrret bør kasseres og tages om.



Figur 2.3 En 250 cm<sup>3</sup> Van veen grab. Billed fra [www.kc-denmark.dk](http://www.kc-denmark.dk).

En intakt kerne kan tages fra midten af grab'en efter den er kommet tilbage på dæk med et kajak rør eller glasrør. Noter diameter og dybden af prøverne. Kan med fordel anvendes til indsamling af større mængder overflade sediment til toksicitetstest.

Kræver mindre skib med kran eller spil med A-ramme, som kan sænke grab'en ud over rælingen og hente den ind på dæk til udtagning af delprøven.

Leje af skib og udstyr må anslås til ca. 10.000-15.000 kr. afhængig af sejlfarstand for skib.

#### 2.3.1.4 Kerneprøvetager

Kerneprøvetagere er de bedste til at udtage uforstyrrede prøver, og fungerer ved at et rør eller en kasse sænkes ned og skærer en sediment blok ud, i stil med HAPS'en. Typisk diameter er 3,5-10 cm, og der skelnes mellem gravity corer, som tvinges ned af vægte og typisk når ned i 1-2 m, og hammer, stem-pel eller vibrations corer'e som kommer ned i 2-20 m ved at der udøves yderligere tryk eller vibrationer på prøvetagningsrøret. Selve prøvetagningsrøret kan være segmenteret, så man får sedimentet opdelt i mindre stykker, der sættes sammen på dæk. Prøvetagningen kan være tidskrævende for lange sedimentkerner. På grund af den lille diameter kan det være nødvendigt at tage flere delprøver på hver station for at få prøvemateriale nok, hvis der ikke anvendes integrerede prøver.

Kræver større skib med kran eller spil med A-ramme, som kan sænke grab'en ud over rælingen og hente den ind på dæk til del prøvetagningen. Skibet skal kunne holdes helt stille under prøvetagningen, og kran/spil skal kunne bære op til 1 ton for at trække udstyret op af bunden (dog afhængig af hvilket system der anvendes).

Leje af skib og udstyr må anslås til ca. 10.000-20.000 kr. afhængig af sejlfarstand for skib.





Figur 2.4. Forskellige kerne prøvetagere: A Box-corer; B: Stempel-corer; C: Gravity corer. Alle billeder fra [www.kc-denmark.dk](http://www.kc-denmark.dk).

### 2.3.1.5 Sugeudstyr

Anvendelse af sandsuger eller lignende kan ikke anbefales. Dels bliver sedimentet sammenblandet under optagning, og fortyndet med store mængder vand, dels kan man tabe fint materiale og evt. forurene prøven med urenheder fra slangesystem og pumper.

Kan til nød anvendes ved dybe prøvetagninger (>1 m), hvor der ønskes en samleprøve af hele oprensingsdybden, men skal i så fald suppleres med uforstyrrede prøver af de øverste 10-25 cm (f.eks. med kajak rør), dels til sediment beskrivelsen og dels til analyse af uforstyrret overflade sediment.

### 2.3.2 Oprensingsdybden

Erfaringsmæssigt er den mindste oprensingsdybde en halv meter, men for nogle havne som sjældent oprenses kan det være ønskeligt at grave 2-3 meter af. Bemærk, at en uddybning (dvs. nedgravning til større dybde end det tilsandede/mudrede) betyder bortskaffelse af "geologisk" materiale og som sådan er en flytning af principielt uforurenede materiale, der ikke indgår i oprensningen eller klappesagen. Dette betyder, at eventuelle kerner bør stoppe når den gamle havbund nås, og når materialet oprenses skal det holdes adskilt fra havnesedimentet, hvis det viser sig, at oprensingsmaterialet ikke overholder betingelserne for klappning.

Principielt skal man udtage prøver der dækker hele den dybde, som ønskes udgravet, men hvis der ikke er sket ændringer i havnens anvendelse og forure-

ningskilder kan det forsvares for dybder ned til ca. 1 m at indskrænke prøvetagningen til de øverste 10-25 cm. Hvis der anvendes udstyr, der kommer ned i varierende dybder, og der tages integrerende prøver, anvendes hele den udtagne delprøve og længden af de enkelte delprøver noteres.

Den fortsatte sedimentation i havnene har betydning for, hvor forurenende stoffer har sit maksimum i sediment søjlen. En nutidig forurening vil typisk være størst i de øverste cm, og så aftage fra ca. 5-20 cm (afhængig af opblanding fra motorfremdrift i havnen) og nedefter, hvorimod en historisk forurening kan have maksimum længere nede i sedimentet, og så aftage ovenfor, hvor kilden til forureningen er ophørt, og det nye sediment derfor ikke indeholder den forureningskomponent. Nedenfor maksimum vil en vis nedbrydning kunne finde sted, eller sedimentet er kommet til, før forureningskilden startede, så udover opblandingsdybden vil forureningen ikke findes.

Hvis der er kendte historiske forureninger, eller hvis man ønsker at uddybe mere end ca. 1 m bør der dog tages kerneprøver, dvs. prøver der går længere ned i bundlaget, og som giver en sammenhængende kerne af sedimentet. For sandbund vil det kræve meget specialiseret udstyr, og sandsynligvis ikke stå mål med anstrengelsen, da sand normalt ikke binder forurenende stoffer. En undtagelse kunne dog være ved et højt indhold af organisk materiale eller en tidligere kilde, som kan have udledt slam eller organisk baseret forurening i dybere liggende lag af sedimentet. Kvartssand er rent siliciumoxid og kendes på sine hvidlige/klare korn, men andre sand-typer med farvede korn kan indeholde større eller mindre mængder metaller, afhængig af den geologiske oprindelse.

Ved udtagning af kerneprøver beskrives de med opmåling af de enkelte synlige lag i kerneprøven. Efter dette kan der enten vælges at lave en integreret prøve eller dele kernen op i underprøver. Se især efter, hvor sedimentet skifter med fra rødt lag over i sort/brune nuancer, dette tyder på grænsen til det øvre, oxiderede lag (rødt af jernoxid, rust), ned til det underliggende iltfrie lag, over i et "ufarvet" lag til sort og nedenfor gråt lag, hvor jernet er sulfid bundet til jernsulfid ( $\text{FeS}$ , sort) og pyrit ( $\text{FeS}_2$ , gråt). Andre vigtige observationer kan være skiftevis sand og ler-lag, hvor sandet sandsynligvis repræsenterer stormhændelser, og ler/silt-lagene mere stillestående (sommer) perioder.

#### *2.3.2.1 Integreret prøve*

Hvis der ikke forventes historiske kilder, eller hvis kernen ser ens ud i hele sin dybde, kan man vælge at blande hele kernen op til en integreret prøve fra denne station. Noter længden (dybden) af kernen inden den blandes op. I nogle havne, specielt på vestkysten, kan lagene være fuldstændigt opblandet pga. storme, således at det kun giver mening at tage integrerede prøver.

For prøver som ikke er fuldstændigt opblandet kan man inddele i underprøver, efter sedimentets karakterisering. For mindre havne, hvor der ikke er penge til at foretage mere end 1-3 analyser kan denne opdeling nok betragtes som unødvendig, da analyseudgifterne af flere underprøver vil være udelukket på forhånd. Eventuelt kan man nøjes med at se på tørstof-glødetab og så vurdere resultaterne ud fra glødetabsindholdet kombineret med kornstørrelsen som den er observeret ved optagning.

#### *2.3.2.2 Underprøve - Opdeling efter sedimenttekstur*

Hvis der er farveforskelle ned igennem kernen skifter (typisk rød-sort-gråt) er det, som nævnt ovenfor, tegn på forskellige iltningsforhold, eller aflejringsty-

per (f.eks. varierende med årstiden). I dette tilfælde kan der være forskel i indhold af miljøfremmede stoffer, og man kan med fordel dele kernen op og analysere på de enkelte dele hver for sig. Mål op og noter for hver enkelt delprøve dels farven og kornstørrelsen (skøn om det er sand, silt eller ler), dels hvor mange cm fra toppen delprøven er udtaget på (start-slut).

#### *2.3.2.3 Underprøve - Opdeling efter dybde*

Endelig kan man, hvis man syntes kernen har forskelligt udseende men ikke rigtigt kan vurdere hvor de enkelte grænser går pga. sammenblandingen i overfladerne, kan man dele kernen op i faste intervaller (f.eks. 0-10 cm, 10-50 cm, 50-100 cm, 100-200 cm og dybere end 200 cm). Intervallerne kan tilpasses hvor minimums opsugningsdybden ved oprensningen, så man evt. kan opgrave sedimentet i etapper, der svarer til analyseresultaterne.

### **2.3.3 Hvor mange prøver skal der tages?**

OSPARs anbefalinger er nævnt i afsnit 1.1.4, men forudsætter minimum 3 prøver.

Klapbekendtgørelsen (§3 stk 4) udsiger at "analysering skal udføres, hvis ansøgningen omfatter mere end 10.000 tons materiale", dog kan amtsrådet vurdere at det ikke er nødvendigt hvis det er "åbenbart" at materialet ikke er forurenet. Der er dog ikke noget i de internationale retningslinjer (OSPAR 1998) der undtager klappinger under 10.000 tons, medmindre det med rimelig sikkerhed kan godtgøres at materialet ikke er forurenet. Sådanne undtagelse vil normalt ikke omfatte havnesediment, hvor der altid vil være en høj grad af sandsynlighed for, at materialet er forurenet i det mindste med antibegroingsmidler og PAH'er.

Hvis der skal klappes mindre end 10.000 tons, og der ikke ser ud til at være lokale kilder af betydning, ud over skibstrafikken, kan man evt. nøjes med at analysere en samleprøve for hele oprensingsområdet. Uanset at der ikke skal udføres analyser på de enkelte prøver, bør sedimentet stadig karakteriseres (ler, silt, sand mv.) på baggrund af en visuel bedømmelse. Hvis der er forskel mellem delprøverne fra hver station kan det eventuelt være en fordel at beskrive denne inhomogenitet ved karakterisering af de enkelte delprøver også.

Hvis der både skal uddybes inde i havn og i sejlrenden ind til havnen kan det være en fordel at analysere prøverne fra de to områder hver for sig, da sejlrenden normalt vil være mindre påvirket af de skibe der sejler i den pga. kortere opholdstid og sediment fra omgivende farvande, som føres med strømmen ned i sejlrenden, kan virke fortyndende på koncentrationsniveauet i sejlrenden.

Selv hvis der ikke skal laves kemiske analyser på mere end en samleprøve som udgangspunkt, er det hensigtsmæssigt at foretage nogle simple fysiske analyser på prøverne individuelt (tørstof og glødetab), og opbevare prøverne adskilt til eventuelt senere analyser, hvis en forurening efterfølgende skal spores.

### **2.3.4 Hvor skal prøverne tages?**

Kortlægning af kilder og kendskab til hvor i havnen der ophobes fint henholdsvis grovere sediment er de vigtigste redskaber til at udtage prøverne fornuftigt.

I det følgende gennemgås nogle prøvetagningsdesign, baseret på statistiske metoder. Gennemgangen er baseret på IMO/LC udkast til guideline (IMO 2001).

Det statistiske design af prøvetagningsplanen indebærer bestemmelse af antallet og placeringen af prøverne som skal indsamles, såvel som underinddeling af de indsamlede prøver. Den følgende diskussion identificerer de komponenter som skal overvejes for at indsamle prøver der, når de er analyseret, giver pålidelige, akkurate og repræsentave informationer om det pågældende prøvetagningssted.

Bemærk at den statistiske prøvetagning og de nedenfor angivne beskrivelser er beregnet for større projekter, eller som udgangspunkt for, hvor prøver til en eller to samleprøver for hele havnen skal udtages med mulighed for at udvide analyseprogrammet efterfølgende.

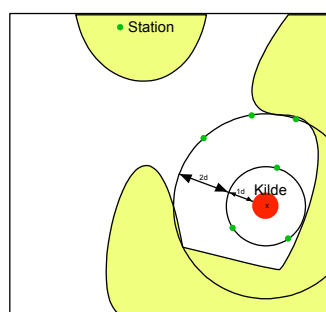
Samleprøver, hvor en repræsentativ del af prøver fra flere stationer indenfor prøvetagningsområdet er blandet sammen, begrænser udgifterne til analyse, og dermed total prisen. Analytiske resultater fra en samleprøve repræsenterer middelværdien af de enkelte prøver, hvis de var analyseret individuelt. Teknikken er brugbar, hvis sedimentet er fysisk ens, dvs. hvis det hydrodynamisk tilhører samme område, og hvis historiske fysisk/kemiske/biologiske data viser ensartethed indenfor området. Men samleprøver kan resultere i tab af information, og må ikke anvendes til at fortynde potentielle forureninger i området. Dvs. der må ikke laves samleprøver fra områder, som forventes at have forskellige forureningskilder.

Stationerne bør fastlægges uden bias og understøtte målet med prøvetagningen. De nedenfor beskrevne prøvetagnings design kan anvendes for at undgå prøvetagnings bias og tillade statistisk analyse af resultaterne.

#### 2.3.4.1 *Sediment prøvetagningsdesign*

##### Udpeget

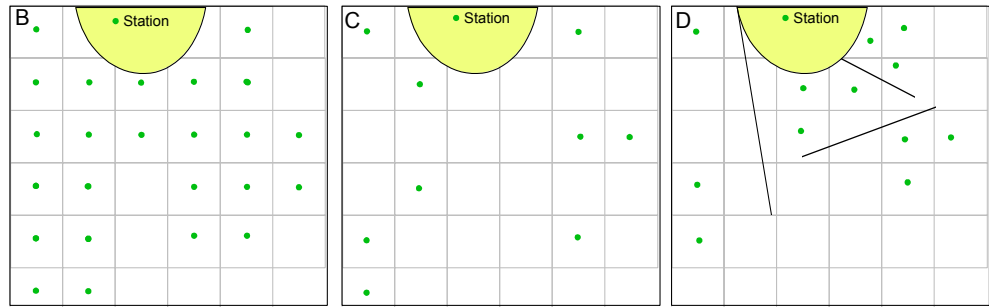
Når der foreligger tidligere data, der udpeger kilder, f.eks. et udløb, placeres stationer på koncentriske ringe i givne afstande og vinkler fra kilden.



Figur 2.5 Eksempel på udpeget prøvetagning.

##### Systematisk prøvetagning

Systematisk prøvetagningsdesign anvendes typisk til at identificere positionen af forurenede sediment, enten for at finde områder med forhøjet koncentration, eller for at finde områder med en anden tidslig udvikling ved studier over længere tid. Typisk anvendes et net af kvadrater, hvor den første position afsættes tilfældigt, og resten afsættes i et regulært mønster ud fra denne (figur 2.6B). Det totale antal prøver er afhængig af tætheden af felterne i nettet og undersøgelsesområdets areal. Denne fremgangsmåde er grundig (bias-fri), men kan være dyr afhængig af størrelsen på kvadraterne i netværket.



Figur 2.6 Eksempel på systematisk (B), tilfældig (C) og stratificeret (D) prøvetagningsdesign.

### Systematisk tilfældig prøvetagning

Som for den systematiske inddelles undersøgelsesområdet i et net af kvadrater, som nummereres. Herefter udvælges tilfældigt de numre der skal undersøges, og prøver indsamles fra disse felter (figur 2.6C). Denne fremgangsmåde begrænser muligheden for at udelade regioner fra undersøgelsesområdet og giver ingen prøvetagnings bias. Det er ikke muligt at gennemføre hvis undersøgelsesområdet ikke er et sammenhængende område.

### Stratificeret tilfældig prøvetagning

Udføres som tilfældig prøvetagning, men undersøgelsesområdet inddelles i segmenter, hvor hvert segment har sin egen prøvetagningsfrekvens. Historiske data kan indikere koncentrationer eller heterogene områder af forurening, som kræver mere intens prøvetagning for at karakterisere sedimentet. Denne fremgangsmåde betragtes som den optimale for sedimentprøvetagning for at bestemme mulighederne for klappning til havs (figur 2.6D).

### Kluster, fler-trins eller ranket prøvetagning

I denne strategi vælges delområder, normalt baseret på professionelle vurderinger eller historisk information. Stationerne vælges derefter tilfældigt indenfor hver del-område for at give middel eller samlede estimater af de variable der er interessante for de enkelte delområder.

### Maximum dybde profiler

Ved dette prøvetagnings design forsøges at give en vertikal profil af sedimentet, såvel som horisontal. I følge IMO 2000 anbefaler ISO, at man tager prøver fra de dybeste dele af området, idet disse bør vise de tidligste effekter (stigende koncentration) af forurening.

*Det er forfatterens opfattelse*, at den bedste måde at planlægge prøvetagning i havne og havneindløb, er baseret på en inddeling af havneområdet i delområder (stratificering, typisk i de individuelle havnebassiner), og udtagning af flere (3-5) kerneprøver på hver station, for at mindske usikkerheden ved prøvetagning. Fastlæggelse af antallet af prøver og sammenlægning af prøver fra forskellige stationer til samleprøver før analyse, bør gøres ud fra kendskab til kilder, strømforhold og sedimentets fysiske karakteristika. Ved planlægningen er der en afvejning af pris og kvalitet af den udførte undersøgelse.

Selvom det, ud fra et miljømæssigt synspunkt, ville være ønskeligt at udføre et stort og gennemgribende analyseprogram med både fysiske, kemiske og biologisk karakterisering for at sikre at der ikke klappes forurenede materiale, er dette økonomisk uoverkommeligt for små havne, og i mange tilfælde ikke nødvendigt ud fra kendskab til kilder i havnen. Prøvetagningen er forsøgt beskrevet, så det er muligt at starte med få analyser, som eventuelt kan udvides, hvis det viser

sig nødvendigt at afgrænse en forurening, så en uforurenet del af sedimentet kan klappes, og en mindre del deponeres eller renses.

#### *2.3.4.2 Eksempler på prøvetagningsplaner*

Baseret på ovenstående betragtninger gennemgås her forfatterens anbefalinger i en række situationer, i kapitel 5 vendes tilbage til nogle "rigtige" havne eksempler.

##### Lille lystbådehavn uden kilder

For en havn uden direkte kilder (ud over lystbåde og afløb fra befæstede arealer som vinteropbevaringspladsen og parkeringspladser – afsnit 2.3.5.1), og med ca. samme dybde i hele havne bassinet kan et prøvetagningsnet lægges over havnen, og der udvælges stationer fra 3-5 felter, hvoraf det ene skal ligge tæt på afløbet fra de befæstede arealer. På hver station udtages en prøve som sammenstik af 3-5 kerneprøver.

Er havnen delt op af mere eller mindre adskilte bassiner, kan de enkelte bassiner stratificeres, og der udvælges 1-3 stationer i hvert bassin, afhængig af bassinernes størrelse. Forfatterens forslag vil være 1 station for hver ca. 100 båd i hvert bassin, dvs. ca. 5 stationer ialt i en lille havn med plads til 500 både.

En dykker med kajkrør vil være en rimelig metode at udtage prøverne på, hvis der ikke skal uddybes mere end ca. 1 m, og bunden er blød, så der kan udtages prøver over 10 cm i dybden. Der forventes ingen ændring i kilder tilbage i historien (bortset fra antibegroningsmalingernes udvikling).

Udfør tørstof/glødetabs analyser i en samleprøve af kerneprøverne indenfor hvert bassin. Hvis der er en brændstof kaj udtages en prøve nær denne, og denne prøve analyseres for total hydrocarbon (THC), antibegroningsmidler og kobber (hvis udløb fra vinteropbevarings- og klargøringspladser løber ud her), og tørstof/glødetab.

Sammensæt en samleprøve for hele havnen hvis sedimentet er ensartet og der ikke skal afgraves mere end 10.000 m<sup>3</sup>. Er sedimentet forskelligt mht. udseende eller glødetab, laves en samleprøve af de sandede og de lerede sedimenter hver især. Disse/denne samleprøve(r) analyseres som minimum for TBT, kobber og PAH.

##### Mellem eller stor havn med få kilder

Kilderne i en mellemstor havn vil typisk være afløb fra vinteropbevaringsplads og befæstede arealer, og en brændstof kaj, og et mindre skibsværft til reparationer. Der er en dybere kanal ind i en del af havnen, og to eller flere bassiner i forskellige dybder.

Inddel i områder efter dybden og i området omkring brændstof kajen og afløbet fra de befæstede arealer. Dette giver 3-4 områder, hvor der udlægges stationer: Dybe stationer i kanalen, området omkring afløbet fra det befæstede areal og brændstof kajen., og endelig det lave bassin.

Hvis sedimentet indenfor et område ser ens ud kan man vælge at lave tørstof/glødetab i alle prøver, og samtidig lave samleprøver for hvert område, som analyseres for forskellige ting efter kilderne i de enkelte områder:

Ved brændstof kajen analyseres for total hydrocarboner (THC) og PAH'er. I de øvrige samleprøver analyseres for antibegroningsmidler (minimum kobber og TBT, hvis lystbådsområde evt. også Irgarol 1051 og Diuron), ved afløb fra de befæstede arealer antibegroningsmidler og THC/PAH, især hvis afløbet kommer fra vinteropbevaring og klargøringsområdet.

Afhængig af resultaterne kan man udvide med PAH målinger i de øvrige samlesedimenter, hvis de viser sig at være for høje til klappning i de udvalgte område. Glødetab kan anvendes som indikator for forventet PAH og TBT forurening i de enkelte prøver, således at højt glødetab indikerer stor sandsynlighed for højere PAH/TBT, og lavt glødetab sandsynligvis lavere PAH/TBT indhold i sedimentet. Glødetab i sandede sedimenter er tilsvarende normalt lavere end glødetabet i lerede sedimenter (se kapitel 4.1 om normalisering).

Hvis havnen ligger i forbindelse med en større by og/eller et renseanlæg bør kviksølv og cadmium, DEHP og nonylphenol som minimum analyseres med, og andre organiske stoffer og metaller bør overvejes efter at have konsulteret kommunen/amtet for hvilke industrier der er i området og hvad der findes i slammet fra renseanlægget.

Hvis oprensningen skal foregå til mere end 1 m, eller dybere end sidste afgravning, bør der udtages kerneprøver i hele dybden på udvalgte stationer, og den nedre del af sedimentet bør analyseres i forhold til historiske kilder, eller som minimum for kobber, TBT og PAH.

#### Større havn med flere kilder

Hvis havnen er som beskrevet ovenfor, men derudover har udledninger af spildevand og nogle industrier, som ligger i havnen og får råvarer og færdigvarer transporteret til søs, bliver det en mere kompleks prøvetagning. Nu skal prøvetagningen både kunne beskrive forhold i forbindelse med punktkilderne og samtidig fra den mere diffuse forurening fra skibene der befærder havnen.

Opdel havnen i områder efter hvor der er moler o.l. der stopper vandcirkulationen. Med centrum ved udledninger tages to-tre prøver ud i koncentriske ringe med 10-20 m imellem (udpeget prøvedesign) ved de kendte punktkilder. Disse prøver analyseres for tørstof/glødetab og de specifikke forureninger, som man forventer at finde fra punktkilderne (f.eks. metaller som Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, Hg samt total hydrocarboner og PCB hvis skrotningsvirksomhed for biler). Man kan evt. nøjes med at analysere prøverne fra den inderste ring i første omgang, hvis man kan antage at der ikke er problemer med udledning af de undersøgte stoffer i større mængde. Efter analyseringen skal det vurderes om niveauet er acceptabelt, og hvis ikke om det kan betale sig at analysere resten af prøverne eller om klappning kan vurderes som udelukket uanset resultaterne af yderligere analyser.

For resten af havnen udtages prøver fra et prøvetagningsnet, der dækker hele havnen, dog ikke de felter, som i forvejen indgår i punktkilde analyserne. Prøverne puljes for hvert havnebassin (eller hvilken stratigrafi der ligger til grund for inddeling i områder), forudsat at sedimentet er ensartet. Et antal af stationerne tages i fuld dybde af den forventede udgravning, og profilerne beskrives, og opblandes efter hvordan de ser ud (se afsnit 2.3.2.1 til 2.3.2.3 om hvordan profiler behandles). Hvis der laves underprøver analyseres de individuelt. Prøverne fra havnebassinerne analyseres for TBT, PAH og kobber, og der udtages nok sediment til at man kan analyseres for de stoffer, som punktkilderne tilfører.

En sådan videre analyse kan komme på tale, hvis de ligger over fastsatte sedimentkvalitetskrav for klapning. Hvis der ikke findes fastsatte sedimentkvalitetskrav kan det være nødvendigt at analysere for punktkilde-stofferne i bassinerne nær ved og evt. på klapplassen, for at vurdere om koncentrationerne er forhøjet i forhold til en klapning.

### 2.3.5 Usikkerhed ved prøvetagning

Man skal være opmærksom på, at der i havne f.eks. kan forekomme malingsflager, som ved inkludering i prøven til analyse kan give et stort bidrag, i forhold til sedimentets generelle niveau. Oliespild har også en tendens til at samle sig i klumper, og prøvetagningen skal forsøge at tage hensyn til disse forhold.

Generelt er analyseusikkerheden for metaller, TBT og PAH af størrelsesordenen 5-15%, dog afhængig af metode- og laboratorievalg samt hvilken metode der anvendes til opgørelse af analyseusikkerheden.

Total usikkerhed ved prøvetagning og analyser af metaller i et 100x100m felt på landbrugsjord, som ikke forventes at have særlige kilder, har vist at usikkerheden ved prøvetagning bidrager til total usikkerheden, således at der ved enkelt prøver kan findes op til 50% spredning, hvorimod 21 prøver arrangeret i et netværk nedbringer spredningen til 10% ved at "midle" eventuelle forskelle i prøvetagningen (Miljøstyrelsen 1991).

For prøvetagning i et område med blyforurening (Ramsey & Argyraki 1997) findes en totalusikkerhed på 55%, som ved flere prøvetagninger kunne nedbringes til 30% ved at udtage og sammenblende flere prøver. For direkte forurenede områder, som nær et skibsværft, er det altså forventeligt, at resultatet i stor udstrækning er påvirket af inhomogenitet i selve sedimentet.

Som følge af den naturlige variation bør enhver prøvetagning foretages som sammenstik af flere kernepróver fra hver position, ideelt set 21, men mindst 3 nedstik bør anvendes. Udtag første delpróve på positionen og de øvrige i varierende afstand fra denne i forskellige retninger. Udtages med dykker kan han selv vurdere efter bundforholdene i en diameter på 2-5 m fra positionen, tages delpróverne med haps eller grab vil de enkelte kast ramme forskelligt indenfor samme område, afhængig af dybden og vindforholdene under prøvetagningen. En grab udtager også typisk et større areal, og 2 kast kan derfor anvendes i stedet for 3, hvis man udtager hele kernen.

For mindre havne bør antallet af prøver der udtages kunne give en god beskrivelse af havnen, selvom man ikke har midler til at foretage individuelle analyser. Puljing af prøverne og forskellige kombinationer efter de indledende analyser kan eventuelt muliggøre en delvis klapning af uforenede områder. De fleste laboratorier opbevarer prøverne i en kortere periode (2-3 måneder) efter analyserne er udført, uden opbevaringsgebyr. Det giver lidt tid til at overveje om resultaterne er så høje, at hele området må forventes at være forurenede, eller om der kan tænkes særlige årsager til at dele af prøverne er særligt forurenede.

### 2.3.6 Hvor meget skal der tages?

Normalt vil der til hver "parameter" kunne nøjes med 100-300 gram våd prøve, afhængig af tørstofindholdet som normalt er 30-95%. Dette rækker til



analyse for metaller, PAH og TBT. Skal der udføres andre analyser, kan det være nødvendigt at udtage op til 500 gram våd prøve. Hvis hver prøve består af 3 delprøver i mere end 10 cm dybde vil det normalt være nok til at udføre analyseprogrammet. Man må påregne ca. 50 g tørvægt prøve, hvoraf der udtages delprøver til metaller (5 g), PAH (20 g) og TBT (10 g) analyserne samt resten tørstof/glødetab og evt. TOC.

Normalt er der en sammenhæng, således at jo mindre tørstof, desto mere siltet/slammet prøve, og dermed højere potentiale for indhold af miljøfremmede stoffer. Hvis der skal laves yderligere analyser, eller hvis det er meget vådt sediment, kan det være nødvendigt at tage op til 1-2 kg våd prøve.

Bemærk, at hvis der ønskes foretaget biologiske/økotoksikologiske analyser eller udtagelse af porevandsprøver skal der bruges væsentligt mere prøvemateriale, fra 1 til 10 kg, afhængig af hvilke test der skal udføres.

### 2.3.7 Forberedelse af prøvetagning

Normalt udføres arbejdet på dæk. Sørg for en grundig rengøring, og skyl godt efter med havvand inden prøvetagningen starter (men ikke fra selve havnebasinet – skyl godt af mindst 100 m fra havnen). Olie- og malingsrester på dækket kan forurene prøverne, og kan i værste fald medføre afslag på klapping! Hvis der anvendes "HAPS" eller grab skal disse også rengøres grundigt. Anvend handsker eller vask hænder grundigt i natursæbe inden prøvetagningen begynder, anvend ikke handsker hvis der skal analyseres for phtalater.

Udstyr der kommer i kontakt med prøven skal være af glas eller rustfrit stål (blankt, ikke gammelt med overflade rust). For prøver til metalanalyser kan en syrerenset plastik ske bruges. Alle glasvarer og ting der kommer i kontakt med prøven skal være rengjort af laboratoriet og opbevaret i tætsluttende bokse eller plasticposer. For de prøver der skal analyseres for organiske forureninger er det en fordel at udgløde udstyret og pakke det ind i sølvpapir. Laboratoriet, der skal udføre analyserne, bør levere specialrensede glasvarer eller Rilsanposer til prøverne, samt en beskrivelse af hvordan prøvetagningen skal foretages. Se også de tekniske anvisninger for NOVA for specielle forhold (Kaas & Markager 1998).

Prøverne indsamles i Rilsan-poser eller syrevaskede og udglødede glasvarer. Skriv med vandfast tusch stationsnummer, dato og andre informationer på glas/poser hjemmefra eller før prøverne kommer i. Mærk desuden med manila mærker (pap-lapper) med samme information, skrevet med blyant, så det ikke løber ud hvis der spildes vand på.

### 2.3.8 Prøvetagningen

Prøvetagning kan udføres af en dykker med kajak rør eller med en grab eller HAPS prøvetager fra et passende skib. For små havne vil dykkerløsningen nok være det nemmeste, da det kun kræver en gummibåd, hvorimod grab og HAPS'en kræver båd med spil og passende dæk plads til efterbehandling af prøven. Skriv i prøvetagnings papirerne diameter på HAPS'en eller grab, da det kan have betydning for repræsentativiteten af prøven.

Start med de mest sandede stationer længst fra de forventede hovedkilder, og arbejdt indad i mere og mere forurenede (eller forventet forurenede) områder.

For grab og HAPS er det vigtigt at overfladen er intakt, der hvor man udtager delprøven. Check prøven for dyr og aktivitet fra dyr (gravegange m.v.). Dyr og større partikler skal sorteres fra prøven ved at sigte den gennem en 2 mm sigte inden den pakkes ned.

Noter med det samme tekstur (skønnede kornstørrelse), farven og eventuelle dyr i sedimentet ned i logbog eller på prøvetagningskema. Hvis der skal udtages kerneprøver ses efter om der er ændringer ned igennem sedimentkernen, og disse beskrives, evt. med angivelse af mm fra overfladen (almindelig lineal tilstrækkelig). Udtag prøven i midten af grab/HAPS hvis sådanne bruges, og kasser det yderste lag af sedimentet, som har været i kontakt med prøvetagningsgrejet.

De enkelte delprøver på hver station kan placeres i samme pose, men sørg for at holde posen lukket imellem de enkelte delprøver, så der ikke kommer forurening fra udstødningssasser o.l. Hvis delprøverne skal underinddeles efter oxidations-zoner kan det dog være nødvendigt at gøre det på skibet.

Opbevar og fremsend stationerne individuelt til laboratoriet. Det er vigtigt at lade laboratoriet foretage en eventuel sammenblanding af prøver under kontrollerede forhold, så man undgår at forurene prøven under åben himmel i en havn med motorer i gang rundt om.

Pak prøveposen/glasset ind i en ekstra plasticpose når alle delprøver er tilføjet, med en lille papir lap med stationsnummer og dato lagt ind sammen med prøven.

### **2.3.9 Fremsendelse af prøven**

Straks ved hjemkomsten sendes prøven til laboratoriet i køletasker med rigeligt kølelementer ved eller evt. i køleskab. Hvis det ikke kan lade sig gøre at sende prøverne indenfor 1 døgn skal prøverne fryses ned, undtagen parallel prøver til sigteanalyser, som opbevares i køleskab. For de fleste parametre er frysning den bedste måde at konservere prøven på. I tilfælde af nedfrysning skal prøven sendes til laboratoriet i frossen tilstand, og det er vigtigt at den ikke kun er delvist frosset eller når at tø op inden den kommer frem.

Det er en god idé at have kontakt til laboratoriet, og fremsende en beskrivelse af prøvetagningsprogrammet og analyseprogrammet sammen med prøverne, så der ikke kan opstå tvivl om hvad der skal ske på laboratoriet. Specielt hvis prøver skal blandes er det vigtigt tydeligt at markere hvad der hører sammen.

## **2.4 Indsamling af dyr**

I det nationale overvågningsprogram (NOVA-2003) anvendes muslinger og snegle til at vurdere forureningsniveauet i havmiljøet af en række stoffer (TBT, PAH, PCB'ere og metaller).

Måling af disse stoffer i sedimentet giver en historisk belastning og en maksimal belastning af dyrelivet. Men for mange af stofferne vil de ikke frigives fra sedimentet, de vil ikke være biotilgængelige. For at få et mål for den biotilgængelige del af stofferne, kan man vælge at analysere i snegle eller muslinger, der lever i havnen. Det vil ikke altid være muligt at finde muslinger eller de mere følsomme snegle arter i havnen.

### 2.4.1 Indsamling af muslinger

Muslinger fra de forskellige havnebassiner og udenfor havnen kan anvendes. Der bør indsamles muslinger i størrelsen 3-5 cm, og der skal normalt anvendes ca. 100 muslinger (80-100 g muslinge kød). Hvis muslingerne er mindre end 3 cm, eller hvis de er påvirket af forureningen og derfor ikke særligt kødfulde, kan det være nødvendigt med flere individer.

Muslingerne skal indsamles fra bunden af havnebassinet med dykker, og når de kommer på dæk skal de opbevares fugtigt og fremsendes til laboratoriet med fryseelementer i en køletaske sammen med ca. 2-3 liter vand fra stationen, som anvendes til at lade muslingerne gå 20 timer i, så de udskiller sediment og tømmer tarmene (depurering).

Normalt vil man indveje de individuelle muslinger og veje skaller og notere skallængden, for at kunne udsige noget om muslingernes kondition, ofte angivet som længde/vægt forhold.

Alle muslingerne fra hver station samles i et "batch" og homogeniseres, før de enkelte analyser tildeles deres materiale.

Bemærk at muslinger fra bure ophængt i vandfasen, eller taget fra tovværk eller træværk lige under vandoverfladen, vil give væsentligt lavere resultater end muslinger fra bunden.

### 2.4.2 Snegle

Snegle kan anvendes som indikator for TBT forurening, se afsnit 3.3.1 om effektmålinger for TBT.

Almindelig strandsnegl forekommer i de fleste havne, den lever på rimeligt lavt vand og kan indsamles med vaders/gummistøvler på sten og andre overflader i ca. 1 meters dybde. Undgå at udtage snegle fra bølge-zonen. Strandsneglen udviser normalt effekter i havneområdet, effekten aftager i styrke væk fra havnen, og normalt er det ikke påviseligt 2-4 km fra havnen.

Ved indsamling fra dybere områder kan der udlægges fælder (tejn), med lidt madding i, normalt vil en 6-10 timers udlægning være tilstrækkelig. Almindelig konk og dværgkonk kan findes i dybere havne, normalt på 4-8 m vand. Disse er lidt mere følsomme for TBT end strandsnegle.

Den mest følsomme snegleart er rødkonk, som man ikke vil forvente at finde i havneområder.

Sneglene fremsendes nedkølet til laboratoriet for undersøgelse af impositiv/intersex.

## 2.5 Opsummering af prøvetagning

Fremgangsmåde ved planlægning af prøvetagning består af et antal trin, der kan sammenfattes til:

- Undersøg historiske kilder i forbindelse med havnen og det omgivende opland
- Tegn et kort over havnen

- Påfør områder der skal uddybes, og hvor den største tilsanding/mudring forventes
- Indtegn kendte kilder, f.eks. afløb fra overløbsbygværker, udløb fra vandløb eller renseanlæg o.l.
- Inddel havnen i forskellige områder der forventes at være ens ud fra kilder og vandgennemstrømning
- Placer prøvetagningsstationerne og fastlæg analyseparametre (stofliste) ud fra de foregående betragtninger
- Opstil krav til kvalitetssikring på laboratoriet og udarbejd en prøvetagningsprotokol som passer til disse krav.
- Udtag sedimentet fra stationerne under så rene omstændigheder som muligt, og lad laboratoriet foretage eventuelle sammenlægninger af prøver efter fremsendelsen.

Som udgangspunkt må TBT, PAH og kobber betragtes som nødvendige i de fleste tilfælde, og tørstof, glødetab og sigteanalyser er vigtige støtteparametre i vurderingen af resultaterne (se kapitel 4 om vurdering). Hvilke øvrige stoffer, der skal analyseres for, bestemmes ud fra de nuværende og historiske kilder.

# 3 Analyser i laboratoriet

For at vurdere, om et havnesediment kan klappes eller skal deponeres på land er der en række miljøfremmede stoffer der kan/skal analyseres for. Det overordnede formål er, at kunne vurdere om sedimentet vil skade miljøforholdene på klapplassen efter den første umiddelbare påvirkning ved tildækningen. Hvorledes vurderingen foretages afgøres af myndighederne, men kan baseres på en sammenligning af målte koncentrationer enten med baggrundskoncentrationer i området eller med økotoxikologiske kriterier, eller ved direkte at teste sedimentet for biologiske effekter.

Man kan dele analyserne op i 3 typer:

- Fysiske analyser, som er analyser af den fysiske sammensætning af sedimentet
- Kemiske analyser, som er kontrollen af indholdet af miljøfremmede stoffer
- Biologiske effekt analyser, som måler effekten af sedimentet på biologiske organismer eller arts sammensætning mv.

I Danmark og OSPAR regi er det normalt kun de to første der anvendes, hvorimod man i USA lægger størst vægt på effekt delen. Selvom der sker en del udvikling indenfor både de biologiske effekt analyser og de kemiske analyser er det forfatterens overbevisning, at det indtil videre fortsat er nødvendigt med kemiske og fysiske målinger til beskrivelse af sedimentet, for at vurdere de langsigtede påvirkninger af forholdene på klapplassen. Samtidig kan man dog opnå indsigt i påvirkningernes skadevirkning ved de biologiske effekt analyser, som de kemiske analyser ikke finder, fordi der evt. kan være stoffer som ikke analyseres, som giver skadevirkninger.

I det følgende gives en gennemgang af de analyser, man kan ligge til grund for vurderingen af sedimentet. Der forsøges at give et overblik over hvilke metoder der anvendes, og hvilke problemer der kan være med de enkelte analyser. Endelig er kvalitetssikrings mulighederne angivet. Da det indimellem er tekniske spidsfindigheder, der kan give problemer med analyserne er der indimellem gået meget i detaljen med analyserne, hvor andre måske er knapt så detaljeret beskrevet.

Afsnittene for de enkelte analyser er tænkt som en støtte i diskussionen med laboratorierne ved valg af laboratorium og ved en eventuelt senere afklaring af, hvorfor resultaterne ikke altid er som forventet – specielt hvis man har anvendt forskellige laboratorier til at analysere prøver, som man forventede skulle give ens resultater.

## 3.1 Fysiske analyser

Man må gøre sig klart, at de mere fysiske forhold ved sedimentprøven har stor betydning for tolkningen af resultaterne fra de kemiske og biologiske analyser. Derfor er det vigtigt at måle tørstof og glødetab (og evt. TOC, total organisk kulstof) samt vurdere eller måle kornstørrelsesfordelingen, som minimum fraktionen  $<63 \mu\text{m}$  (dvs. ler/silt fraktionen). Det grovere sand vil typisk virke som "fortynding" af metallerne og de miljøfremmede stoffer i ler/silt fraktio-

nen., og for havne med hovedsageligt sand vil der ofte være meget lidt forurening i sedimentet.

Priserne for de fysiske parametre er typisk op til 500 kr pr. prøve. Nogle pris-eksempler er angivet i appendiks A.

Tabel 3.1. Fysiske parametre der kan bestemmes i sedimentet og deres anvendelse. De understregede parametre er minimumskrav til analyse.

<b>Fysisk parameter</b>	<b>Betydning/anvendelse</b>
<u>Tørstof</u>	Vandindhold i sedimentet
<u>Glødetab</u> , TOC	Organisk materiale i sedimentet, Potentiale for opkoncentrering af organisk forurening
Kornstørrelsesfordeling	Ler+silt fraktions (<63µm) bestemmelse Potentiale for opkoncentrering af visse metaller, dannelses forhold for sedimentet
Vægtfylde	Omregning mellem volumen og masse Beregning af klappede mængde i ton ud fra volumen
Farvebeskrivelse	Iltningstrin af jernforbindelser, sedimentkarakteristik Potentiale for nedbrydning af forurenende stoffer

### 3.1.1 Bestemmelse af organisk indhold

TOC og/eller glødetab samt tørstof skal altid laves. Glødetab er billigere at få analyseret end TOC, men er ikke så specifik mht. hvad den måler, idet der bare registreres et vægttab efter varmning i en glødeovn ved 330 – 550 °C. Ved TOC bestemmes kulstof direkte efter tør- eller våd-oxidation af sedimentet. Den foretrukne TOC metode for marine sedimenter er tør-oxidation v.hj.a. CHN analysator i følge NOVA tekniske anvisninger. For mange områder findes der historiske data for glødetab som dog gør at den er at foretrække, men for nye områder bør TOC anvendes.

### 3.1.2 Bestemmelse af kornstørrelse

Sigteanalyser kan foretages som vådsigtning eller tørsigtning. For adskillelse af ler+silt fraktionen i marine sedimenter anbefaler ICES vådsigtning med ultralydsaggitation, for at skille ler fra sandkornene i sandede sedimenter (ICES 2000). Efter vådsigtningen kan fraktionen >63µm adskilles i andre fraktioner ved tørsigtning. Optegnes %-delen af prøven som er under en given kornstørrelse fås en såkaldt kornkurve. En stejl korn-kurve ved en bestemt kornstørrelse kaldes velsorteret, og indikerer at strømmende vand har forestået transporten af sedimentet, hvorimod en jævnt stigende kornkurve indikerer, at det er is (fra istiden), der har bragt sedimentet frem til den nuværende position. Fraktionen <63 µm kan bestemmes ud fra sedimentationshastigheden på vandbad, eller en Coulter counter, og her er især grænsen til <2 µm, definitionen på ler, som er interessant.

Hvis der laves total oplukninger af sedimentet til metalanalyser (se senere) kan aluminium måles og anvendes som udtryk for ler/silt fraktionen, hvis der kun anvendes salpetersyre til oplukning giver lithium et bedre skøn over ler indholdet. Disse anvendes som "normaliserings" parametre (se kapitel 4).

## 3.2 Kemiske analyser

De kemiske analyser er normalt meget specifikke og knyttet til bestemte kilder/mistanker om kilder. Da analyserne samtidigt er rimeligt dyre, kan der være en økonomisk fordel i at begrænse analyserne mest muligt, men samtidig er der en risiko for at man kommer til at udelukke analyser af et eller flere stoffer,

som faktisk findes i et niveau, der kan gøre skade på det liv, der findes på klapplassen og i dens omegn.

Der er i appendiks A angivet nogle priser for visse analyser. De uorganiske analyser (metallerne) koster typisk 500-1000 kr for det første, og derefter 150-500 kr for de følgende metaller, afhængig af detektionsgrænser og måleteknik.

Generelt skal man regne med, at organiske analyser koster omkring 2.500-5.000 kr for standard analyser (TBT, PAH, PCB), mens prisen for special analyser ligger på 5.000-10.000 kr. Resultaterne er ofte dels et sum-tal, dels en række individuelle specier fra en "familie" af organiske stoffer som f.eks. 7 forskellige Polyklorerede-biphenyler. Sammensætningen af "familien" kan ofte føres tilbage til kilden af stofferne, og giver dermed flere oplysninger end de uorganiske analyser.

Som alternativ til de mere specifikke metoder til organiske analyser er der udviklet screeningsmetoder til de organiske stoffer, hvor man analyserer for en hel række stofgrupper på en gang. Fordelen ved denne metode er pris og hurtige svar, ulemperne er mindre præcision og måske forkerte svar. Se en nærmere gennemgang i afsnit 3.2.3

### 3.2.1 Kvalitetskontrol af kemiske analyser

Laboratorie analyser må anbefales udført enten på et akkrediteret laboratorium eller et laboratorium godkendt af miljøstyrelsen til NOVA analyser i sediment eller evt. biota for de parametre der skal analyseres. Vær opmærksom på at et akkrediteret laboratorium ikke nødvendigvis er akkrediteret til alle de parametre eller den matrix, som man ønsker analyseret for, men akkreditationen indebærer, at der er et vist minimum af kvalitetssikring af analyserne generelt.

Analysekvalitet karakteriseres normalt ved en detektionsgrænse og en analyseusikkerhed.

Detektionsgrænsen skal helst være 10 gange under det niveau, som der er opsat som grænseværdi for klappning (hvis en sådan findes), men det kan være problematisk for screenings- eller special analyser. Hvad en given detektionsgrænse egentlig dækker over varierer fra analyse til analyse, men er i bund og grund laboratoriets bedste bud på hvor lidt af et stof det kan finde i en "normal" prøve. Ved meget salt eller sulfid eller andre organiske forureninger, kan en given detektionsgrænse derfor vise sig at være for lav i forhold til den aktuelle prøve. Hvis laboratoriet ikke er akkrediteret til havnesediment, men til slam analyser er det værd at vide, at niveauerne i slam ofte er en faktor 10-100 gange den der findes i havnesediment, og det høje klorid (og evt. sulfid) indhold kan betyde at metoden ikke fungerer for havnesediment.

Analyseusikkerheden er normalt en kombination af usikkerheden på laboratoriets del-prøvetagning fra den indleverede prøve og selve analysen, i nogle tilfælde dog kun den apparatmæssige usikkerhed. I begge tilfælde skal man være opmærksom på, at selve prøvetagning typisk bidrager med 30-50% i normale tilfælde (se afsnit 2.3.4), hvorfor analyseusikkerheder på 10-15% normalt ikke er problematiske.

Laboratoriet bør anvende, og på opfordring angive, resultater fra relevant reference materiale af samme oprindelse som prøver (dvs. marint sediment). Der findes et antal reference materialer, som kan anvendes. En liste over de organiske reference sedimenter findes i (ICES 1999, annex 4).

Laboratoriet bør deltage i interkalibreringer for de parametre der ønskes målt (dette er påtvunget for danske interkalibreringer ved akkreditering af parametere og matrixen), og resultater fra de sidste interkalibreringer bør kunne udleveres eller fortælles mundtligt. Der findes i Danmark to interkalibreringsprogrammer, dels et der udsendes fra DMU (NEXT), som sørger for interkalibrering af den organiske del af de parametre, der indgår i NOVA-2003, dels har DHI som referencelaboratorium for metaller og de uorganiske salte nogle interkalibreringer, som tilbydes alle danske laboratorier. Herudover findes et internationalt QUASIMEME program, som er skræddersyet til havmiljøet og kun behandler stoffer i tilknytning til marint sediment, havvand og marine organismer.

Udover at kvalitetssikre sine analyser bør laboratoriet også stille specialrensede prøvetagningsbeholdere til rådighed, samt instruere i specielle forhold, der skal tages hensyn til ved prøvetagningen.

### 3.2.2 Samleparametre

TOC er en samleparameter for organisk kulstof, og er nærmere beskrevet i afsnittet om de fysiske analyser (se 3.1).

På OSPARs liste over stoffer der bør analyseres optræder PCB og dioxiner, begge klorerede organiske forbindelser, som enten kan måles individuelt eller som en "samleparameter" i AOX/EOX/POX. Disse forkortelser står for adsorberbart, ekstraherbart eller "purgeable" = flygtigt organisk halogen, altså summen af stoffer der indeholder brom eller klor (de mest almindeligt forekommende halogener). Normalt angives resultaterne som klorid-ioner,

Problemet med AOX/EOX er dog, at analyserne er udviklet til vand, hvor detektionsgrænsen ca. 0,1 µg/l, når de overføres til sediment findes detektionsgrænser i mg/kg området, hvilket er langt over niveauet for økotoksikologiske effekter og baggrundsværdier for enkeltstoffer og summen af PCB og dioxin. Hvis metoden udvikles til at give detektionsgrænser i µg/kg området, som er interessant i forhold til effekter og baggrundsværdier er problemet, at man ikke får oplysninger om hvilke stoffer det er, der forekommer, således at man i princippet skal ligge under den laveste værdi af PCB/dioxinerne (omregnet til disses klorid-indhold), for at være sikker på at der ikke effekter af disse.

Med de nuværende metode vil forfatterne derfor ikke forvente, at man kan opnå brugbare resultater med AOX/EOX, medmindre man ser på porevandsanalyser.

### 3.2.3 Screeningsanalyser

Normalt analyseres de organiske stoffer ved forskellige special metoder, hvor detektor og ekstraktionsmetoder er optimeret til de enkelte stofgruppers karakteristika. Der er udviklet en mere generel metode ((Gustavsen & Jensen 2000) og (Jensen et al 2001)), som i en enkelt analysegang giver mange flere stoffer, dog på bekostning af detektionsgrænser og præcision. For havnesediment kan det dog i nogle tilfælde være tilstrækkeligt til at vurdere om sedimentet ikke kan klappes, hvorved dyrere og mere fintfølede metoder kan spares.

Screeningsanalysen giver resultater for 12 blødgørere og tensider (incl. DEHP og nonylphenol, bør måles ved by- og industri spildevand), 8 Chlorbenzener



(industrispildevand), 15 phenoler (industrispildevand), 17 PAH'er (skibstrafik), PCB og chlorpesticider (incl. de 7 CB'ere, HCH, DDT, diffus forurening og kraftværker), 4 P-triestere (industrispildevand), og 27 diverse andre pesticider mm.

Screeningsanalyserne udføres ved at ekstrahere til dichlormethan efter prøven er gjort sur og surrogatstandarder tilsat., hvorefter dichlormethanen tørres og inddampes. De enkelte organiske stoffer adskilles herefter på en kapillar kolonne og der optages massespektre med selektiv ion overvågning, dvs. der holdes hele tiden øje med bestemte masser, som sammen med den tid det tager stofferne at komme igennem kolonnen til massespektrometeret, anvendes til at identificere stofferne.

Metoden giver en detektionsgrænse på mellem 10 og 40 µg/kg TS for de analyserede stoffer, og flere stoffer kan medtages mod forværring af detektionsgrænsen med en faktor 5 (Jensen et al 2001). Analyseusikkerheden er anslået til 15-20%, men for en del stoffer (i alt 31 af de 110, heraf 6 af 18 PAH'ere og de fleste phenoler) sker der en hel eller delvis nedbrydning ved syrebehandlingen.

Prisen for analyserne er 8-9.000, hvilket sammenholdt med de individuelle analyser for PAH, THC og PCB (i alt ca. 8.000 kr.) er bemærkelsesværdigt billigt. Man skal dog være opmærksom på, at metaller, TBT og antibegrovningsmidler ikke indgår i analysen, ligesom der bestemmes 17 PAH'ere, hvoraf de 7 vil være under det reelle indhold, dels pga. dårligere ekstraktionseffektivitet, og dels fordi de delvist nedbrydes af syre under ekstraktionen.

Tabel 3.2 opsummerer nogle af forskellene ved screeningsanalysen og de individuelle (optimerede) analyser, og indikerer hvorfor nogle af stofgrupperne måske ikke bliver fuldstændig beskrevet ved screeningsanalysen.

Tabel 3.2 Forskelle mellem screeningsanalyse og almindelig anvendte metoder

Stofgruppe	Screeningsmetode	Optimeret metode	Forskel
THC	Surt ekstrakt til Dichlormethan	Koges med basisk methanol og rystes over i pentan, GC-FID	kogning, basisk methanol til pentan og uspecifik FID detektor
PAH	Selektiv ionmonitering  Surrogat standard	24 timers reflux kogning deutererede PAH standarder	kogning, Standardisering

### 3.2.4 Metalanalyser

Metaller er naturligt forekommende i havmiljøet, men bidrag fra spildevand og industrier giver forhøjede koncentrationer i nogle områder. Påvirkningen af miljøet er forskellig for de enkelte metaller, hvilket stiller forskellige krav til detektionsgrænsen.

#### *Historie*

Metaller har været analyseret i OSPARs overvågningsprogram siden 1978, og metoderne er gennemprøvede og meget standardiseret. I OSPAR JAMP og NOVA programmet indgår metaller i sediment, fisk og muslinger, nærmere beskrivelse af totalanalysen for sediment kan findes i de tekniske anvisninger (Kaas&Markager 1998). Der findes en række danske og internationale standard metoder til måling af metaller i sediment.

### *Metoder*

Ved analyse af tungmetaller er der i praksis to metoder, som anvendes i Danmark: Enten total analyser med flussyre eller en bestemmelse efter Dansk Standard, ofte benævnt DS 259 eller DS 2210, hvor der anvendes halvkonzentret salpetersyre og kogning af sedimentet i autoklave, mikrobølgeovn eller almindelig ovn i trykbomber. Alle disse metoder forventes at give samme resultat, om end der kan forekomme små variationer afhængig af kogemetoden (normalt indenfor 5%).

Overfor Dansk Standard står OSPARs og ICES guidelines, som foreskriver total oplukning af sedimentet. Til dette kræves enten røntgen metoder som måler direkte, som ikke er særligt udbredte i Danmark, og som kræver kalibrering med tilsvarende sediment, eller flussyre som kan fravriste silikaterne deres indhold af metaller. Normalt vil en DS 259 oplukning frigive 80-100% af metallerne i sediment, men især ved grovkornet sediment kan man få en underbestemmelse. krom og bly kan være svære at oplukke ordentligt med DS 259, for krom findes f.eks. typisk kun 30-70% af indholdet i sedimentet. Det danske overvågningsprogram for marine områder, NOVA 2003, anvender total oplukning, men mange amters grænseværdier er baseret på DS 259. Inden analyserne iværksættes skal man derfor konsultere de godkendende myndigheder hvilken oplukningsmetode de ønsker anvendt.

Selve bestemmelsen af metaller efter oplukning kan igen foregå med forskellige metoder, atomabsorption med flamme eller grafitovn (FAAS eller GFAAS) eller induktivt koblet plasmeemission eller massespektrometri (ICP-AES og ICP-MS). Metoderne giver i princippet samme resultater, men følsomheden for FAAS er lavere end ICP-OES, hvorefter GFAAS og ICP-MS kommer. Prisen følger ca. samme rækkefølge, og ICP-MS analyser er meget følsomme, men normalt ikke nødvendige for havnesedimenter, medmindre man skal have analyseret de mere specielle metaller (molybdæn, vanadium, antimon eller beryllium). For kviksølv anvendes normalt en DS 259 oplukning fulgt af kolddamps-AAS eller kviksølv fluoresens. KolddampAAS er tilstrækkeligt for sedimenter, mens kviksølv fluoresens målinger kan være nødvendige til hav- og porevands-analyser.

### *Detektionsgrænser*

Der bør altid analyseres for kobber, og hvis der er spildevandsudledning i nærheden af havnen bør cadmium og kviksølv også medtages. Hvis der er kilder som kan bidrage med bly, nikkel, krom, arsen, molybdæn, vanadium, antimon, beryllium, selen og tin i området, bør disse også medtages. For kobber, bly, nikkel og krom vil en detektionsgrænse på 1-5 mg/kg normalt være tilstrækkeligt, for de øvrige bør metodens detektionsgrænse være 0,2 mg/kg, dog 0,02 for cadmium og kviksølv.

### *Kvalitetssikring*

Der findes mange certificerede reference materialer til total analyser af metaller, og 2 danske reference materialer til DS 259 oplukning. Der foreligger en guideline for metal måling i OSPARs Joint Assessment & Monitoring Programme (for total oplukning).

### **3.2.5 Antibegroningsmidler**

Der vil i dette afsnit blive set på de 5 mest kendte antibegroningsmidler, dog undtaget kobber, som er behandlet ovenfor med metallerne generelt. NOVA programmet indeholder måling af TBT i både muslinger og sediment, og måling af Irgarol 1051, Diuron, Atrazin og Simazin i vandfasen af enkelte havne,

men ikke i sediment. Irgarol 1051 og Diuron er ikke længere tilladt at anvende til lystbåde, og Atrazin og Simazin kommer mest fra udvaskning fra landbrugsjord eller ved sprøjtning for tæt på vandløb.

### *3.2.5.1 Organotin forbindelser: TBT, DBT og MBT*

Organotin forbindelsen der anvendes i skibsmaling er tri-butyl-tin (TBT), som ved nedbrydning i vand/sediment fasen omdannes først til di-butyl-tin (DBT), derefter mono-butyl-tin (MBT) og til sidst uorganisk tin, som er stort set uskadeligt. Effekten af nedbrydningsprodukterne er også væsentligt mindre end TBT, aftagende med fjernelsen af butyl-grupperne.

#### *Historie*

Organotin analyser har været under udvikling i snart 10 år, og nærmer sig en vis modenhed. Organotin indgår i OSPAR JAMP og NOVA programmerne. TBT påvirker havsnegle ved meget lave koncentrationer, ned til ng/l i vandfasen.

#### *Metoder*

Analytisk set findes der et antal metoder til bestemmelsen af TBT og nedbrydningsprodukterne DBT og MBT.

Den simpleste metode består af ekstraktion af organotin'erne til et organisk medium, fulgt af kvantificering af tin i ekstraktet, typisk ved AAS analyse. Metoden giver i princippet summen af butyl-tin'er, men metoden er ikke anvendelig, da hverken følsomhed eller præcision er særlig god. Metoden har forskellig ekstraktionseffektivitet for TBT, DBT og MBT, så summen er ikke velbestemt. Der bør i stedet anvendes gaskromatografisk metode, hvor de enkelte organotin forbindelser kvantificeres.

Normalt anvendes en derivatiseringsteknik, hvorved man gør organotin forbindelser mere vandskyende ved ethylering eller en Grignard-reaktion, og ekstraherer til et organisk medie, som så typisk injiceres på enten ved GC-MS eller GC-PFPD, begge metoder forventes at være ligeværdige, og kvantificeres overfor standarder.

Man skal være meget opmærksom på prøvetagningsbeholdere og håndtering, da TBT dels kan vedhæfte på flader eller nedbrydes ved UV-belysning (især problem for vandfasen), dels kan især DBT tilføres prøven ved kontakt med plastic værktøjer, da DBT anvendes som blødgører i plastic.

Selvom TBT indeholder tin giver en måling af tin i sedimentet ikke noget fingerpeg om indholdet af TBT. Dels er Sn normalt forekommende i højere koncentrationer end TBT helt naturligt, og dels er tin stort set uskadeligt for miljøet, medmindre det er på de organiske former med butyl-grupper påhæftet. Der er nogle gange set anti-korrelation mellem total-tin og TBT indholdet i sediment, således at sediment med de højeste tin indhold har lavest TBT indhold.

En anden serie af organotin'er der kan forekomme er phenyl-tin forbindelser (TPhT, DPhT og MPhT). Disse kan principielt bestemmes sammen med TBT ved GC-analyserne, men er sværere analytisk set og med flere interferencer og større usikkerhed på slutresultatet. Ved gennemgang af parametrene i ICES (2000b) er TBT og DBT metoderne bedømt til at være tilstrækkeligt gode til at kunne sammenligne resultater over en årrække, hvorimod MBT og phenyl-tin ikke kan forventes analyseret så sikkert at de kan anvendes til tidstrend, men kun i kortlægningssammenhæng hvor der anvendes samme laboratorium til alle analyser.

### *Detektionsgrænser*

For at kunne måle de niveauer, som har påvist effekter i miljøet kræves en detektionsgrænse på 1 µg/kg.

### *Kvalitetssikring*

Der findes certificeret reference materiale, og QUASIMEME er i gang med at starte TBT interkalibreringer, som foreløbig kører som udviklingsøvelser. Der foreligger en guideline for TBT måling i OSPARs Joint Assessment & Monitoring Programme.

#### *3.2.5.2 Zink- og kobber pyrithion*

Der arbejdes på at udvikle metoder til at måle metal-pyrithioner i vand og sediment, men der er store problemer med at metoderne til at fungere. En mulig forklaring er, at nedbrydningen foregår så hurtigt at pyrithion-forbindelserne ikke findes i vandfasen længe nok til at komme til laboratoriet.

Som for TBT og tin kan man heller ikke anvende zink som indikator for zink-pyrithion, idet zink normalt forekommer i niveauer omkring 100 mg/kg i sediment, hvorimod baggrundsniveau for zink-pyrithion må formodes at være 0 mg/kg.

### *Kvalitetssikring*

Der findes p.t. ikke reference materiale eller interkalibreringer af analysen.

#### *3.2.5.3 Sea-nine*

Analysen udføres som GC-MS eller LC-MS analyse. Anvendes kun på større skibe og er således mest relevant i industrihavne. Analysen er en specialanalyse, der pt. ikke udbydes som standard analyse.

### *Kvalitetssikring*

Der findes p.t. ikke reference materiale eller interkalibreringer af analysen.

#### *3.2.5.4 Irgarol 1051*

For sediment fasen findes en metode med ekstraktion til organisk solvent og efterfølgende bestemmelse af på GC-MS/MS, med en detektionsgrænse omkring 20 µg/kg TS. Metoden er valideret, men kan være influeret af det organiske stof i prøven, som kan give højere detektionsgrænser pga. interferenser (Jacobsen 2000).

Analysen for Irgarol 1051 i vandfasen foregår normalt med LC-MS for at opnå tilstrækkelig sikkerhed og detektionsgrænse. Ved anvendelse af LC-MS, hvilket giver en noget bedre følsomhed for sediment, med en detektionsgrænsen på 1 µg/kg TS.

### *Kvalitetssikring*

Der findes p.t. ikke reference materiale eller interkalibreringer af analysen.

#### *3.2.5.5 Diuron*

Analysen for Diuron i vandfasen foregår normalt med LC-MS for at opnå tilstrækkelig sikkerhed og detektionsgrænse. Metoden kan også anvendes på sediment med en detektionsgrænse på 1 µg/kg TS

### *Kvalitetssikring*

Der findes p.t. ikke reference materiale eller interkalibreringer af analysen.

### 3.2.5.6 Triaziner

Analysen for Atrazin og Simazin i vandfasen foregår normalt med HPLC-MS for at opnå tilstrækkelig sikkerhed og detektionsgrænse. Metoden kan også anvendes på sediment med en detektionsgrænse på 1 µg/kg TS

#### *Kvalitetssikring*

Der findes p.t. ikke reference materiale eller interkalibreringer af analysen. i sediment, men for vandfasen køres interkalibreringer i NEXT regi.

### 3.2.6 Total kulbrinter (olie) - THC analyse

Olie, eller total kulbrinter (THC) er et mål for de lettere olier og benzin, som typisk skyldes spild ved tankning eller uheld med olieudslip.

#### *Historie*

Anvendelsen af GC-FID til bestemmelse af olie er velkendt og i forbindelse med overvågning af olieplatforme genstand for nærmere beskrivelser i O-SPAR og andre regi.

#### *Metoder*

Der findes standardmetoder til måling af sum af olie i jord, som kan overføres til sedimentanalyser. Disse består af ekstraktion af olie indholdet til organisk fase og derefter GC-FID analyse af ekstraktet. Ud fra kromatogrammet kan man dels se hvilket kogepunkt (raffinerings graden) der især er forekommende, og regne summen af olie indholdet i prøven ud (VKI 1998). Metoden er baseret på ældre UNESCO (UNESCO 1982) og ISO metoder (ISO TR 11046:1994), og er som sådan en international anerkendt standard. VKI metoden er udviklet til jord, men kan anvendes direkte på sedimenter. Der kan dog være problemer med falsk positivt signal fra naturlige stoffer i jord, og måske sediment, ved anvendelse af FID detektion (se afsnit 3.2.3 om screeningsanalyser). Udfra kromatogrammet kan man sige noget om oliens kogepunktssammensætning, f.eks. om det er mineral eller raffineret olie, der er fundet.

Et alternativ, som anvendes i vandfasen er ekstraktion til organisk medie (typisk tetraklorkulstof eller freon) og så IR-absorptionspektrofotometri, hvor det udnyttes at olie-spektret har to toppe, som kan anvendes til dels at bestemme olie-indholdet overfor en kendt standard, dels til at skelne mellem mineralske og raffinerede olier. Metoden er beskrevet i DS/R 209, men følsomheden er ikke så god som ved kromatografi metoden, og anvendelse af ekstraktionsmidlerne er uønsket pga. påvirkning af ozonlaget med disse stoffer.

Der anvendes normalt en uspecifik detektor (FID), som kan give anledning til interferens problemer. Samtidig er ekstraktionsmetoden ikke optimal for PAH'ere, så en THC analyse kan ikke anvendes i stedet for PAH, da disse enten ikke bestemmes, eller også ikke bestemmes kvantitativt.

#### *Detektionsgrænse*

1 mg/kg TS for total kulbrinter.

#### *Kvalitetssikring*

Metoden er afprøvet ved en metodeafprøvning i Danmark. I forbindelse med metodeafprøvning skulle der fremstilles et certificeret reference materiale, men så vidt forfatterne ved er dette aldrig kommet på markedet, sandsynligvis på baggrund af problemer med stabiliteten.

I forbindelse med overvågning af olieboringsplatforme er der også tidligere udført interkalibreringer i SFT regi.

### 3.2.7 PAH analyse

Polyaromatiske hydrocarboner dannes ved forbrænding af organisk materiale, både ved naturlige processer som skovbrænde såvel som ved anvendelse af fossilt brændstof som olie, benzin og kul. Det er muligt at skelne mellem afbrændt olie/skov- og markbrænde mv. (pyrogent PAH) og decideret olieforurening (petrogen PAH) ved at se på individuelle PAH-forbindelser og deres indbyrdes forhold.

#### *Historie*

Indgår i OSPAR JAMP og NOVA programmet for sediment og muslinger. Der foreligger en guideline for PAH måling i OSPARs Joint Assessment & Monitoring Programme, og metoden er beskrevet i NOVA tekniske anvisninger.

#### *Metoder*

PAH'erne er tunge forbindelser, som kræver mere omhyggelig ekstraktion for at være fuldstændig. Der findes et antal metoder, men generelt giver metoder hvor ekstraktionen foregår ved udrykning for lave værdier. Soxhlet eller tilsvarende metode (f.eks. mikrobølge eller ASE) med kontakt mellem sediment og ekstraktionsmidlet ved forhøjet temperatur bør anvendes for at sikre effektiv ekstraktion af de tunge PAH'ere, ligesom ekstraktionsmediet ikke skal være for polært, dog kan diklormethan anvendes med gode resultater.

Der findes en lang række af PAH'ere, og der findes samtidig forskellige individuelle PAH'er, som forskellige konventioner inkluderer i summen af PAH'erne. For OSPAR blev der oprindeligt arbejdet med 9 PAH'ere, den amerikanske EPA arbejder med 16 PAH'ere og NOVA-2003 arbejder med ca. 30. En sammenligning af summen af PAH i NOVA-2003 med OSPARs 9 viste, at OSPARs 9 giver mellem 30 og 70% af summen af alle individuelle PAH'er i NOVA programmet. Der bør analyseres efter det fulde NOVA program, men de andre (mindre) metoder er mere økonomisk overkommelige.

#### *Detektionsgrænse*

Der er meget stor forskel i toksicitet af de forskellige PAH forbindelser, men generelt bør detektionsgrænsen være  $<1 \mu\text{g}/\text{kg}$  for at vurdere den samlede påvirkning fra PAH. For havnesediment, der ofte er relativt højt forurenet, kan en detektionsgrænse på  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$  dog gøre det.

#### *Kvalitetssikring*

Der findes certificeret reference materiale og QUASIMEME interkalibrering i sediment, samt NEXT interkalibreringer i slam.

### 3.2.8 PCB og andre halogenforbindelse

PCB, DDT og HCH var nogle af de første organiske miljøgifte, som man blev opmærksom på kunne have uønskede bivirkninger, i dette tilfælde på fugleæggsudvikling og måske med effekter på pattedyrs (sæler og marsvin) immunforsvar. DDT og HCH (lindan) er sprøjtemidler, som fortsat anvendes i udviklingslande som forsvar mod myggeplager.

### *Historie*

Indgår i OSPAR JAMP og NOVA programmet for sediment, fisk og muslinger. Der foreligger en guideline for PCB måling i OSPARs Joint Assessment & Monitoring Programme, og metoden er beskrevet i NOVA tekniske anvisninger. PCB'ere har i princippet været forbudt siden midten af firserne, indtil da indgik PCB'ere i transformatorer og kondensatorer, maling, tryksværte, skære olier, hydrauliske systemer, samt i lysstofrør og som blødgørere i plastic.

### *Metoder*

PCB analyseres ved GC-ECD metoder, ofte på flere kolonner samtidig for at få god separation af de individuelle PCB'ere. Normalt vurderes på summen af 7-PCB'ere (congener). Analysemetoden bør som minimum kunne adskille disse 7. Andre organiske stoffer kan interferere, og metoden bør indeholde forskellige oprensningstrin, der sikrer at det kun er PCB der kvantificeres på GC-ECD'en.

### *Detektionsgrænser*

PCB stammer nu til dags fra diffus forurening, lossepladser og udsivning fra byggematerialer i huse. Forureningsniveauet er generelt lavt, detektionsgrænser bør ligge i nærheden af 0,1 µg/kg TS, da effekt-koncentrationer for PCB'erne ligger i niveauet 1 µg/kg TS.

### *Kvalitetssikring*

Certificeret sediment reference materiale og QUASIMEME interkalibrering forefindes, samt NEXT interkalibreringer i slam.

## **3.2.9 Andre organiske forbindelser**

### *3.2.9.1 Co-planare PCB'ere*

Co-planare PCB'ere er en af-arter af PCB'ere, som er større og mere giftig for bl.a. fisk. De forekommer ligesom almindelige PCB'ere, men adskiller sig fra disse ved at kræve specielle oprensninger for at kunne kvantificeres. analyseres ofte sammen med dioxiner (se nedenfor). Analyserne er specialanalyser og normalt dyre.

### *3.2.9.2 Dioxin*

Dioxin er en samlebetegnelse for 210 individuelle organiske forbindelser med chlor-atomer og specielle kulstof skeletter af et ringsystem, der enten består af dibenzodioxin (PCDD) eller dibenzofuran (PCDF). Det er især de "højere" dioxiner (kemiske forkortelser OCDD, OCDF og hpCDF), dioxiner med mange chlor-atomer koblet på skelettet, som findes i havnesediment (Vikelsø & Carlsen 2001).

### *Historie*

Dioxinerne var, sammen med de andre klorerede forbindelser som PCB, nogle af de første som blev prioriteret i OSPAR. Dioxiner dannes ved afbrænding af klorholdige ting sammen med organisk materiale (f.eks. affalds forbrænding, cementfremstilling og genvinding af aluminium og stål), samt ved klor-blegning af papirmasser. Enkelte af stofferne kan også dannes i naturen.

### *Metoder*

Trods denne tidlige erkendelse af at dioxiner kunne være et miljøproblem er analyserne i høj grad specialanalyser, som kræver højtopløsende GC-MS systemer for at adskille de enkelte organiske forbindelser. Analyserne er derfor dyre og indgår kun som fast overvågningsparameter i få lande. Som udgangspunkt kan man forvente en sammenhæng med indholdet af PCB, således at dioxin er karakteriseret ved analyse for PCB'erne.

### *Kvalitetssikring*

Der udføres enkelte interkalibreringer internationalt. Der findes et antal sediment reference materiale med et udvalg af dioxinerne certificeret.

#### *3.2.9.3 Bromerede flammehæmmere*

De bromerede flammehæmmere er sat i fokus i de seneste år, men er stadig en specialanalyse, som kun få laboratorier kan gennemføre. Flammehæmmere er special kemikalier, der tilsættes for at gøre plastic materiale/polymere mindre brandbare, og anvendes i elektronik, maling og tekstiler. De bromerede flammehæmmere har vist sig at være specielt hensigtsmæssige til deres formål, og ligner PCB'ere i deres opbygning og navngivning.

### *Metoder*

Prøverne ekstraheres i soxhlet i 20 timer med hexan-acetone blanding, hvorefter prøven derivatiseres med pyridin/eddikesyreanhydrid. Herefter oprenses med kiselgel på en aluminium kolonne. Endelig analyseres prøven på GC-MS-ECNI.

### *Kvalitetssikring*

Der findes p.t. ikke reference materiale, men QUASIMEME er begyndt at etablere en interkalibrering for denne stofgruppe.

#### *3.2.9.4 Overfladeaktive stoffer*

De overfladeaktive stoffer er typisk vaskeaktive stoffer (sæber) som dels kommer fra tøjvask (byspildevand) dels fra industrielle anvendelser. Nonylphenol kan fungere som et modelstof for de ikke-ioniske, men også andre stofgrupper som lineære-Alkyl-Sulfonater (LAS) kan findes i miljøet.

I NOVA programmet indgår de overfladeaktive stoffer generelt ikke i sediment (dog er Nonylphenol inkluderet), men i spildevandsslam. Analyserne for spildevandsslam kan ikke umiddelbart overføres til sediment, da koncentrationsniveauerne forventes at være meget lavere, og indholdet af salt i sedimentet er noget højere.

### *Kvalitetssikring*

Der findes NEXT interkalibreringer i slam.

#### *3.2.9.5 Blødgørere*

Blødgørere indgår i plastic produkter for at gøre plastic behageligt at røre ved, og nogle phtalater er mistænkt for at have hormonlignende effekter.

I NOVA programmet indgår DEHP, en phtalat, i sediment programmet som modelstof for blødgørerne.

### *Kvalitetssikring*

Der findes NEXT interkalibreringer i slam.

### **3.2.10 Nye stoffer der vækker bekymring**

Der er en utrolig mængde stoffer, som anvendes i industri, landbrug og husholdninger. Der findes i EU og de forskellige havkonventioner en stadig diskussion af hvordan man får nye stoffer vurderet og optaget i overvågningsprogrammerne, hvis de kan være en trussel mod havmiljøet.



Generelt findes der ikke metoder til analyser af havvand og sediment af de nye stoffer. Havvandets indhold af de nye stoffer er normalt meget lavt, hvilket giver problemer med detektionsgrænser, for sediment er det interferens fra svovl og andre organiske stoffer i sedimentet, som kræver udvikling.

*Lægemidler og antibiotika* fra dam/havbrug og hospitaler noget af det, der vækker bekymring ved deres direkte anvendelse i vandmiljøet, eller muligheden for at gå igennem rensningsanlæg.

*Pesticider og antibegroningsmidler*, som anvendes i større målestok eller direkte i havet, er stoffer, som kan have effekter på ikke-mål organismer, og de kendte antibegroningsmidler er gennemgået ovenfor. Der sker dog en stadig udvikling indenfor begge områder, og nye stoffer afprøves hele tiden, og kan komme til at udgøre et problem i fremtiden.

*Duftstoffer* fra deodorant og sæber, specielt musk-olier er et andet område, der nævnes som et potentielt problem.

*Hormon forstyrrende* stoffer er en samlet betegnelse for stoffer, der forstyrrer forskellige hormonsystemer. Listen over stoffer er lang, TBT, PAH, de fleste klorerede forbindelser (PCB, dioxin mv.), metaller (Cd, Hg) og sprøjtemidler indgår bl.a. på listen, og i nyere tid er stoffer i med østrogen lignende effekter, phtalater, østrogen/anti-østrogen og phytoøstrogener under mistanke for at kunne påvirke homonsystemet i dyr og mennesker. En oversigt over stoffer og projekter der forsker i hormon forstyrrende stoffer findes på <http://www.epa.gov/endocrine>.

### 3.2.11 Oversigt over analytisk kemiske metoder

I tabel 3.3 er vist en oversigt over metoderne og deres status mht. modenhed, angivet ved inklusion i NOVA programmet (TA) eller OSPAR Kommissionens Joint Assessment og Monitoring Program (JAMP). Som yderligere beskrivelse er angivet om der findes reference materiale (Ref.mat) og interkalibrering for de pågældende stoffer, og hvis ikke det findes for sediment, hvilken matrix de så findes i.

Bemærk at der kun er medtaget de stoffer, som der skønnes er de mest relevante for havnesediment. For de øvrige stoffer henvises til teksten for det pågældende stof ovenfor.

Tabel 3.3. Analytisk kemiske metoder, krav til detektionsgrænse, status for kvalitetskontrol og "modenhed" af metoden. Metoderne er delt ind efter typer og relevans for havnesediment. Under modenhed angiver TA Tekniske Anvisninger, JAMP at stoffet indgår i OSPARS Joint Assessment and Monitoring Program. OECD/VKI/DS angiver at der findes en OECD/DHI/Dansk Standard metode. For kvalitetskontrol angiver Ref.mat at der findes reference materiale (certificeret), interkal angiver at der findes QUASIMEME eller andre interkalibreringer specielt for marine sedimenter, NEXT at stoffet indgår i NOVAs NEXT interkalibreringer for den matrix, som er angivet i parentes.

Parameter	Metode	Detektionsgrænse	Modenhed	Kvalitetskontrol
Metaller	Total	0,01-5 mg/kg	TA+JAMP	Ref.mat.+interkal
Metaller	DS 259/ DS 2210	0,01- 5 mg/kg	DS	Ref.mat.+interkal
TBT	GC-PFPD/ GC-MS	1 µg/kg	TA+JAMP	Ref.mat.+interkal
Irgarol+Diuron	GC-MS LC-MS	1µg/kg	TA (vand)	NEXT (vand?)
Sea-Nine	GC-MS LC-MS	1 µg/kg (hvis muligt)	Special	-
Zn/Cu-Pyrithion	LC-MS	1 µg/kg (hvis muligt)	Special	-
PAH	GC-MS	0,1 µg/kg	TA+JAMP	Ref.mat.+interkal

Olier (THC)	GC-FID		OECD/VKI	Ref.mat.+interkal
PCB	GC-ECD	0,1 µg/kg	TA+JAMP	Ref.mat.+interkal
Dioxin+coplanar	GC-MS	1µg/kg	Special	Ref.Mat.+interkal
DEHP	GC-MS		TA (slam)	NEXT (slam)
Nonylphenol	GC-MS		TA (slam)	NEXT (slam)

### 3.3 Biologiske effektmålinger

Hvor de kemiske tests har den ulempe, at man ikke ved hvor stor del af de målte stofferne, der rent faktisk er biotilgængelige, så har økotoxikologiske test det modsatte problem: Her måles kun på biotilgængelige stoffer, til gengæld vides ikke hvilke stoffer det er der er tilstede i sedimentet.

De biologiske effekt målinger er en direkte måde at teste sedimentet på, men kan i praksis kun udtale sig om de organismer, som indgår i testen. Dette betyder, at man skal være meget omhyggelig i valget af organismer i forhold til det område, man vil sammenligne med, samt at man kan overse følsomme organismer, ligesom man i de kemiske analyser kan overse toksiske stoffer i sedimentet.

#### 3.3.1 Effekter af TBT

For TBT er der nogle ret specifikke biologiske effekter, som er beskrevet i NOVA tekniske anvisninger (Kaas&Markager 1998). For snegle er der en god korrelation mellem imposex og TBT indhold, dog varierende mellem arterne. Samtidig afholdes der parallelprøvninger indenfor QUASIMEME til at sikre kvaliteten af disse undersøgelser.

De to nedenfor nævnte metoder til at klassificere biologiske effekter, der er meget specifikke for TBT, anvendes i det danske marine overvågningsprogram, og må betragtes som "modne". Der er mange eksempler på sammenhæng mellem TBT og intersex/imposex i litteraturen, og i OSPAR regi er der ved at blive udviklet beskrivelser til anvendelse i hele konventionsområdet.

Der er noget diskussion i litteraturen om at andre stoffer kan inducere imposex og intersex, men niveauet af TBT i indre dansk farvand er generelt sådan, at man kan forvente effekter på snegle.

##### 3.3.1.1 *Imposex*

En del sær-kønnede havsnegle påvirkes af TBT ved at hun-snegle udvikler en penis, der i svære tilfælde for nogle arter gør hunnerne sterile. Rødkonk er den blandt de mest følsomme, og der ses effekter i åbne danske farvande (Henriksen 2001). Dværgkonk og almindelig konk er mindre følsomme end rødkonk.

Imposex udvikler sig i forskellige stadier, som kan beskrives ud fra dannelsen af sædleder og selve penis'en, og opgøres som en middelværdi af disse stadier for hele snegle bestanden på en given station, Vas Deference Stadie Indeks, VDSI. VDSI kan gå fra 0-6, og kan findeles i trin af 0,5. For nogle snegle går udviklingen ikke over stadie 4. Fra stadie 4-6 kan sneglene være sterile.

For en nærmere beskrivelse af teknikken for bestemmelse af VDSI henvises til de tekniske anvisninger for marin overvågning, kapitel 19 ([http://www.dmu.dk/1\\_om\\_dmu/2\\_tvaer-funk/3\\_fdc\\_mar/tekanv/](http://www.dmu.dk/1_om_dmu/2_tvaer-funk/3_fdc_mar/tekanv/))

##### 3.3.1.2 *Intersex*

Almindelig strandsnegl reagerer på en lidt anden måde, ved at hunnens kønsorgan forkrøbles, og i grove tilfælde omdannes til en penis. Som for imposex

anvendes et samlet index for hele stationen, et intersex index, ISI. ISI går fra 0-4, hvor 4 er helt omdannet kønskarakteristik, og kun forefindes i meget TBT områder. Fra stadie 2 kan sneglene være sterile.

Strandsneglen er mindre følsom end konk-snegle, og anvendes i NOVA til at undersøge effekten som funktion af afstand til havne, og virker meget fornuftig til dette formål (Henriksen 2001).

### 3.3.2 Økotoksikologiske tests

De økotoksikologiske test metoder måler enten på en akut toksicitet (testorganismerne dør) eller en hæmmende effekt på enten reproduktion eller vækst. Hvis sedimentet skal kunne siges at være fri for effekter skal der både testes for akut og effekt-toksicitet. For at kunne sige noget om sedimentets forureningsgrad er det nødvendigt at sammenholde med et andet "uforurenet" sediment og et "reference" sediment fra det område der skal udføres klappning i. Denne fremgangsmåde anvendes udbredt i USA som supplement til kemiske analyser. Problemet er, at hvis man vælger de forkerte testorganismer kan man få det indtryk, at der ikke er noget problem, selv om meget liv på klapplassen bliver påvirket. Samtidig er fysiske forhold som sedimentets kornstørrelse og iltforbrug nogle gange nok til at påvirke livet på klapplassen.

For en nærmere gennemgang af de økotoksikologiske test, der kan anvendes i havneområder se (Stuer-Lauridsen 2001)

## 4 Vurdering af analyseresultater

Efter prøvetagning og analyse skal data rapporteres til den godkendende myndighed og vurderes i forhold til retningslinjerne for klappning. Rapporteringen skal som minimum indeholde (jvf. kap. 2 og 3):

- en begrundelse for valget af antal og placering af prøvetagningsstationerne,
- en beskrivelse af hvordan prøvetagningen er foretaget,
- en begrundelse for valget af analyserede parametre (incl. en gennemgang af nuværende og historiske kilder),
- en fysisk karakterisering af sedimentet (herunder hvor store mængder, der forventes at skulle klappes samt en karakteristik af sedimentet baseret på en visuel inspektion), og
- analyserapporter for de udførte analyser.

Disse oplysninger ligger til grund for den videre vurdering af analyseresultaterne. Vurderingen skal forholde sig til de aktuelle koncentrationer af miljøfremmede stoffer relateret til de forventede effekter af klappningen. Til denne vurdering er det nødvendigt ikke blot at karakterisere det sediment, der ønskes klappet, men også at karakterisere sedimentet og andre forhold på det sted, der ønskes anvendt som klappplads, samt at inddrage forhold omkring metoden til selve klappningen. Karakteriseringen af klapppladsen samt metoden til klappning er uden for formålet med denne rapport, og vil derfor ikke blive behandlet i denne sammenhæng.

### 4.1 Normalisering af analyseresultater

Der er stor forskel på forskellige sedimentkomponenters evne til at binde miljøfremmede stoffer. F.eks. vil metaller ofte være knyttet til lerpartikler i sedimentet på grund af lerpartiklernes relativt større, ladede overflade. På samme måde vil organiske miljøfremmede stoffer ofte være knyttet til sedimentets indhold af organisk materiale. Sand og grus er større partikler med ingen eller kun ringe ladning. Da der i praksis ikke vil være miljøfremmede stoffer bundet til disse partikler, vil de nærmest fungere som "fortynder" af en eventuel belastning med metaller eller miljøfremmede stoffer.

Sedimentets sammensætning har således en ikke uvæsentlig betydning for, hvor høje koncentrationer af metaller og miljøfremmede stoffer, der kan forventes i en given prøve. Dette har især betydning, når indholdet af disse stoffer skal sammenlignes, enten i tid eller mellem forskellige områder. I forbindelse med klappning af havnesediment har det betydning, dels i forbindelse med en vurdering af koncentrationerne i prøverne i havnen, dels i forbindelse med en vurdering af indholdet af stofferne i havnen sammenlignet med koncentrationen på klapppladsen.

Forskellige prøver kan gøres mere sammenlignelige ved at normalisere koncentrationen, dvs. forholde koncentrationen til forskellige parametre i sedimentet, og på den måde korrigere koncentrationen af miljøfremmede stoffer i forhold til den variation, der skyldes naturlige faktorer som f.eks. sedimentets sammensætning og tekstur. De mest almindelige normaliseringsparametre er kornstørrelsesfordelingen, aluminium eller lithium og sedimentets indhold af

organisk stof. Hvilken parameter det er mest hensigtsmæssigt at normalisere til, afhænger af forskellige forhold.

Ud over disse parametre, der gennemgås nedenfor, kan det i nogle tilfælde være hensigtsmæssigt at korrigere for sedimentets indhold af karbonater, der ofte vil stamme fra skaller fra skaldyr eller geologisk kalk. Disse komponenter vil på samme måde som sandet kunne virke som "fortyndere" af en eventuel belastning med metaller eller miljøfremmede stoffer.

#### 4.1.1 Kornstørrelsesfordeling

Ler partikler (<2 µm) har en større bindingsevne end sand partikler (>63 µm) for miljøfremmede stoffer og i særdeleshed metaller. I praksis normaliseres til fraktionen <20 µm eller fraktionen <63 µm (ler/silt fraktionen). Fraktionen indeholder ud over de mineralske partikler også en større eller mindre mængde organisk materiale, men da det organiske materiale ligesom ler partiklerne har en høj bindingsevne for miljøfremmede stoffer, har det ikke stor indflydelse på anvendelsen af kornstørrelsesfordelingen som normaliseringsparameter. En normalisering til kornstørrelsesfordeling kaldes en primær normalisering.

Kornstørrelsesfordelingen kan bestemmes i en parallel prøve til selve analyseprøven. Alternativt kan analysen for metaller eller miljøfremmede stoffer foretages på den sigtede fraktion. Dette er i teorien en mere præcis metode, men har dog den ulempe, at størrelsesfraktionering af de mængder sediment, der skal bruges til de kemiske analyser, kan være en arbejdskrævende proces, samtidig med, at der er en øget risiko for at ændre koncentrationen, enten fordi prøven bliver forurennet eller fordi der sker en udvaskning.

#### 4.1.2 Aluminium og lithium

Koncentrationen af aluminium og lithium er indikatorer på sedimentets indhold af ler partikler. Aluminium og lithium kaldes for sekundære normalisatorer, da disse komponenter ikke er direkte involveret i bindingen af miljøfremmede stoffer, men kun er et indirekte mål for indholdet af bindingskomponenten ler. Da aluminium også findes i varierende omfang i sedimentets grove fraktion, skal der korrigeres herfor. I områder med glaciale sedimenter (sedimenter aflejret under istiden), hvilket gælder mange danske havområder, kan indholdet af aluminium i den grove fraktion være af samme størrelsesorden som indholdet i ler/silt fraktionen. I disse tilfælde vil korrektionen introducere en meget stor usikkerhed på de normaliserede koncentrationer.

I de fleste områder er lithium indholdet væsentligt lavere i den grove fraktion end i den fine fraktion. Hertil kommer, at lithium binder til ler partikler ligesom andre metaller, samtidig med at det er "miljømæssigt neutralt" da det ikke anvendes industrielt i særlig stor udstrækning. Generelt vil normalisering med lithium derfor give et mere sikkert resultat end normalisering med aluminium for sedimenter i danske områder.

Traditionelt har aluminium været anvendt som normaliseringsparameter, og OSPAR har vedtaget baggrundsreferenceværdier (BRC's) for metal/aluminium forholdet for en lang række metaller. Fordelen ved at anvende aluminium som normaliseringsparameter i forhold til lithium er således, at der findes en bredere referenceramme for resultatet ved en normalisering til aluminium. Hvis der laves total oplukninger af sedimentet ved metalanalyserne kan aluminium anvendes som udtryk for ler/silt fraktionen, mens lithium giver

et bedre skøn over ler indholdet hvis der kun anvendes salpetersyre til oplukning.

#### 4.1.3 Organisk materiale

Organiske miljøfremmede stoffer som f.eks. PAH og PCB adsorberes især til organiske partikler. Sedimentets indhold af organisk materiale bestemmes bedst som totalt organisk kulstof (TOC). Alternativt kan glødetabet anvendes som udtryk for indholdet af organisk materiale, dette er dog ikke så specifikt som TOC.

Organisk materiale findes både i den fine og i den grove fraktion. Da også TOC i den grove fraktion bidrager til bindingen af miljøfremmede stoffer, skal der ikke (i modsætning til aluminium) korrigeres for dette. Til gengæld er det organiske materiale ikke en veldefineret fraktion, men består af materiale med forskellige (bindings-) egenskaber. Dette gælder især det større organiske materiale, mens det organiske materiale, der er associeret til den fine fraktion, forventes at være mere ensartet. Ydermere kan der være forskel på det organiske materiales egenskaber både fra sted til sted og i forhold til årstiden.

For prøver med et lavt indhold af organisk kulstof tæt på detektionsgrænsen, vil der være en stor usikkerhed på resultatet af en normalisering med denne parameter. Denne usikkerhed er en kombination af en større analyseusikkerhed tæt på detektionsgrænsen og en usikkerhed der skyldes inhomogeniteten i det organiske materiale. I disse tilfælde er TOC/glødetab uegnet som normalisator.

#### 4.1.4 Beregning af normaliserede værdier

Den simpleste metode til at normalisere analyseresultater er at beregne forholdet mellem analyseret parameter og normaliseringsparameter. Denne metode er rimelig tilfredsstillende for de primære normaliseringsparametre, dvs. for størrelsesfraktioneringen (ler/silt-fraktion) og for sedimentets indhold af organisk materiale (TOC, glødetab). Hvis der derimod anvendes sekundære normaliseringsparametre som aluminium eller lithium, bør der korrigeres for sandets naturlige indhold af disse normaliseringsparametre. Usikkerheden på den normaliserede værdi bliver mindre, jo større prøvens indhold er af normaliseringsparameteren. Det er derfor hensigtsmæssigt at beregne normaliserede værdier ud fra analyser på finkornet sediment eller sediment med et højt indhold af organisk materiale. For en gennemgang af, hvorledes normaliseringen konkret beregnes henvises til Henriksen *et al.* (2001).

Da der er en dårlig sammenhæng mellem ler/silt indholdet i sediment og koncentrationen af metallerne kviksølv, bly og til dels cadmium, bør analyseresultaterne for disse metaller ikke normaliseres til ler/silt-fraktionen eller aluminium/lithium koncentrationen, men i stedet til TOC eller glødetab.

Det skal bemærkes, at normaliserede resultater især er velegnede når forskellige prøveresultater skal sammenlignes, f.eks. ved en sammenligning af koncentrationen i havnesedimentet med koncentrationen på klapplassen. For at kunne beregne totale mængder af de analyserede stoffer i det opgravede materiale, og derudfra vurdere den samlede belastning af klapplassen, er det nødvendigt også at kende den reelle koncentration (uden at der er normaliseret) i det naturlige havnesedimentet.

#### 4.1.5 Internationale retningslinjer for normalisering

I de nugældende "OSPAR Guidelines for the Management of Dredged Material" (OSPAR 1998) er inkluderet et teknisk annex vedrørende normalisering, men det indeholder ingen direkte anbefalinger.

ICES gruppen Working Group on Marine Sediments in Relation to Pollution (WGMS) har i de seneste år arbejdet på et revideret teknisk annex vedrørende normalisering. Et udkast er blevet forelagt på det seneste møde i Advisory Committee on the Marine Environment (ACME), men i skrivende stund er hverken dette udkast eller hvilken beslutning, der er taget på mødet, blevet offentliggjort. Se kap. 1 for en grundigere gennemgang af de internationale retningslinjer.

### 4.2 Vurderingskriterier

For at vurdere den eventuelle effekt på havmiljøet af et givent stof i det materiale, der ønskes klappet, kan den målte koncentration relateres til forskellige sæt af kriterier. Der findes to grundlæggende typer af kvalitetskriterier. Den ene type er værdier, der er fastsat på basis af baggrundsværdier, dvs. koncentrationen af stoffet i "uforurenet" sediment. Den anden type er værdier, der er fastsat på basis af kendskab til stoffets toksicitet i vand eller sediment. Begge typer værdier er fastsat for enkeltstoffer eller i få tilfælde for definerede stofgrupper.

#### 4.2.1 Toksicitetsbaserede kriterier

Der er i Danmark fastsat vandkvalitetskrav for 132 stoffer og stofblandinger (Miljø- og Energiministeriet 1996). Koncentrationen i sedimentet kan, ved hjælp af en fordelingskoefficient mellem vand og sediment, omregnes til en koncentration i porevandet. Under antagelse af, at det er indholdet af stoffet i porevandet, der er biotilgængeligt også for de bundlevende organismer, kan denne beregnede koncentration bruges som vurderingsgrundlag. Denne antagelse bliver dog stadig diskuteret i faglitteraturen.

Metoden tager ikke højde for, at der er stoffer i sedimentet, som ikke er blevet analyseret, men som findes i en koncentration, hvor der er risiko for effekter. Den tager normalt heller ikke højde for at forskellige stoffer, der findes samtidigt, tilsammen kan have en effekt, selvom hver af stofferne enkeltvis er tilstede i koncentrationer, der er lavere end effekt-koncentrationen (additive effekter). Forskellige stoffer kan ligeledes have effekter, der forstærker eller undertrykker hinanden (synergistiske eller antagonistiske effekter).

Det er problematisk at foretage en beregning af porevands-koncentrationen for metaller, da fordelingskoefficienten for disse afhænger af en lang række forhold som f.eks. redoxpotential, pH og salinitet. Samtidig har forskellige specieringer (f.eks. oxidationstrin eller methylering) af metallerne ofte meget forskellig toksicitet, hvilket der normalt ikke er taget hensyn til i de anvendte toksicitetstests, hvor specieringen desuden ofte ikke er angivet.

Alternativt til at vurdere sedimentet ud fra beregnede kriterier, kan sedimentet vurderes ud fra økotoksikologiske tests udført på en prøve af det aktuelle sediment. Med denne metode tages der højde for, at der kan forekomme toksiske stoffer i sedimentet, som ikke er blevet analyseret, fordi der ikke har været kendte indicier på deres tilstedeværelse. Metoden har endvidere den fordel, at

den tager højde for, at der ikke altid er en klar sammenhæng mellem koncentration og effekt, idet en større eller mindre del af stoffet kan være biotilgængeligt. Ud over at stoffet kan være bundet mere eller mindre hårdt til partikler eller organisk materiale i sedimentet, så vil f.eks. organismernes fødestrategi (sedimentæder, suspensionsernærer mv.) have betydning for, hvilken fraktion der er biotilgængelig, og dermed hvor høje koncentrationer organismen reelt udsættes for.

En begrænsning ved metoden er imidlertid, at der især anvendes akut-toksicitets tests, dels fordi disse er til rådighed i rimeligt standardiserede udgaver, dels fordi de er hurtigere at udføre end tests af den kroniske toksicitet. Det er ikke muligt direkte at omregne fra en koncentration, der er akut toksisk til en koncentration, hvor der forekommer andre effekter, f.eks. væksthæmning. Et eksempel på en effekt, der næppe ville have været opdaget i traditionelle toksicitetstests er udviklingen af imposex/intersex hos havsnegle, forårsaget af tributyltin. En anden begrænsning ved metoden er, at det ikke kan udelukkes, at test organismerne reagerer anderledes end de organismer, der er til stede i det område, hvor sedimentet ønskes klappet. Et tredje problem ved metoden er, at den ikke giver en årsagssammenhæng til et bestemt stof.

#### 4.2.2 Kriterier baseret på baggrundsværdier

Det mest almindeligt brugte vurderingsgrundlag i Danmark er i dag baggrundsværdier, idet sediment der ønskes klappet f.eks. må indeholde op til 2 gange baggrundskoncentrationen. Denne metode tager principielt ikke hensyn til stoffernes eventuelle toksicitet. For visse stoffer, f.eks. kobber, er der kun lille forskel mellem baggrundsværdierne og en "nul-effekt" koncentration. For disse stoffer kan det ikke afvises, at der er en effekt af at klappe materiale med en koncentration på få gange baggrundsværdien.

Samtidig er der mange af de miljøfremmede stoffer, der i dag findes i alarmende koncentrationer i havnesediment, der ikke forekommer naturligt i havmiljøet. Det gælder f.eks. tributyltin, nonylphenoler, phthalater (især DEHP) og brommerede flammehæmmere (Stuer-Lauridsen *et al.* 2001). Det kan diskuteres, om det for disse stoffer giver mening at definere et kriterium ud fra baggrundsværdien. I stedet kunne man overveje at definere en "bagatelgrænse", som enten kan defineres ud fra en kendt toksicitet eller ud fra de tilgængelige analysemetoders detektionsgrænse.

For en nærmere gennemgang af vurderingskriterier henvises til Stuer-Lauridsen *et al.* (2001). I denne rapport findes tabeller over vurderingskriterier i Canada, Australien/New Zealand, Norge, Sverige, Tyskland samt Holland. Desuden gennemgås et forslag til beregning af blandingstoksicitet, dvs. en risiko-vurdering for en blanding af forskellige (erkendte) stoffer.

I Henriksen *et al.* (2001) er der opstillet en empirisk sammenhæng mellem ler/silt hhv. lithium indholdet og metalkoncentrationen. Denne sammenhæng kan bruges til at vurdere normaliserede koncentrationer af metallerne zink, nikkel, kobber og til dels cadmium, hvorimod der er en dårlig sammenhæng for kviksølv og bly.



(blank side)

# 5 Strategier for udvalgte havne

Strategien for prøvetagning i den enkelte havn varierer, således at både havnens størrelse og anvendelse har betydning (se kapitel 2). Der gennemgås her 3 eksempler, fordelt på en lystbådehavn (Marselisborg Lystbådehavn), en fiskeri-havn (Århus Fiskeri- og Lystbådehavn) samt en større industrihavn (Odense Havn). De principielle overvejelser gennemgås, mens mere konkrete forhold kun er inddraget i begrænset omfang. Gennemgangen skal kun opfattes som vejledende, og der tages forbehold for, at der i de aktuelle eksempler kan være forhold, som er væsentlige for konklusionen, som ikke er inddraget.

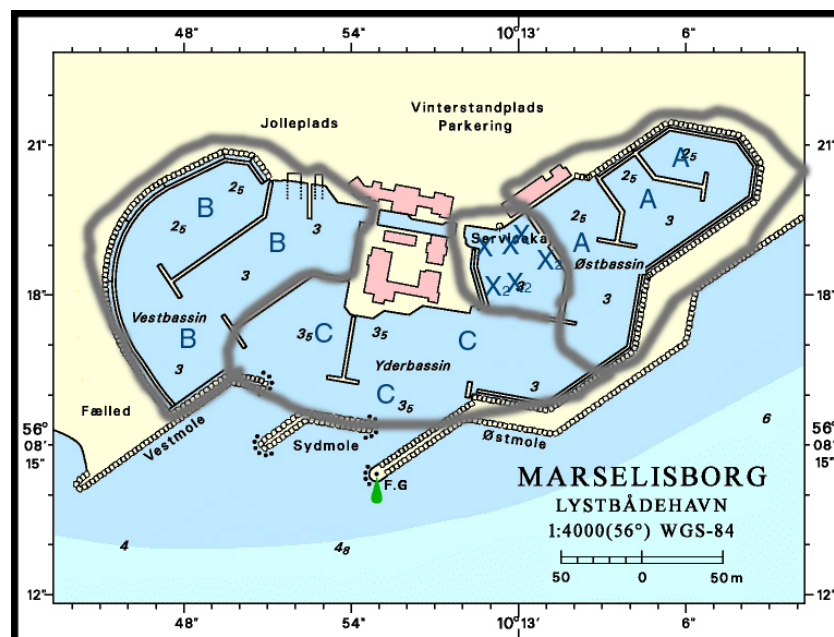
Gennemgangen fokuserer især på kilder samt hvilke parametre, der bør inkluderes i analyserne. det vil være hensigtsmæssigt at analysere. Herudover vil gennemgangen indeholde nogle overvejelser omkring sedimentationsforholdene og hvor i havnen, det vil være hensigtsmæssigt at udtage prøverne.

Havnekort er gengivet med tilladelse fra Kort & Matrikelstyrelsen, ophavsretslige betingelser ses på

<http://www.kms.dk/pristabel/index.html?nf=produkt1.html#2>.

## 5.1 Marselisborg Lystbådehavn

Marselisborg Lystbådehavn er beliggende i Århus Bugt lige syd for Århus Havn. Havnen har plads til ca. 450 både. Vanddybden i havnen er 2-3 m og tykkelsen af sedimentlaget er  $<0,2$  m. Strømhastigheden er lav og sedimentationsraten lille. Havnen er bygget i 1990 (indviet i 1991) og er endnu ikke blevet oprenset. (Jensen & Gustavson 2000).



© Kort & Matrikelstyrelsen  
Figur 5.2. Marselisborg Lystbåde. De indtegnede linjer stratificerer havnen i yder-, øst- og vestbassin samt servicekaj. Forslag til stationer i de enkelte områder er markeret med bogstaver A-C og X samt X<sub>2</sub>. Afløb fra vinterstandplads og parkeringsplads forventes at gå ud ved servicekajen, hvorfra der er afsat 2 cirkler til udpeget prøvetagning.

### 5.1.1 Kilder

Der er sandsynligvis kun få direkte kilder til miljøfremmede stoffer i havnen. Den vigtigste kilde er lystbådene. Herudover kan der blive tilført miljøfremmede stoffer med overfladeafstrømning fra de befæstede arealer, herunder vinterstandplads/parkering, eventuelt via en kloakering med afløb direkte til havnen. Også servicekajen er en potentiel kilde til miljøfremmede stoffer. For eksemplets skyld er det antaget, at kloakeringen løber ud ved servicekajen.

Havnen er placeret tæt ved Marselisborg renseanlæg og Århus Havn og i tæt tilknytning til Århus by. Det bør derfor overvejes, om der kan være nuværende eller historiske kilder relateret til renseanlægget, Århus Havn eller den tætte beliggenhed til en stor industriby, samt om der er kilder relateret til anden udnyttelse af området inden anlæg af havnen.

### 5.1.2 Sedimentationsforhold og prøvetagning

Der foreligger ikke skøn over nuværende eller fremtidige klappningsbehov for Marselisborg Lystbådehavn. Det anslås her, på baggrund af havnens størrelse, at hvis det i fremtiden skulle være nødvendigt at oprense havnen vil klappningsbehovet ligge i størrelsesordenen  $< 10.000 \text{ m}^3$ . I følge OSPARs retningslinjer, skal der udtages minimum 3 prøver, hvis der skal afgraves  $< 25.000 \text{ m}^3$ . Der kan dog fritages for kemisk analysering, hvis afgravningen omfatter mindre end 10.000 tons/år, og hvis der er dokumentation for, at der med en rimelig sikkerhed ikke findes væsentlige forureningskomponenter i det afgravede materiale. Denne undtagelse vil normalt ikke omfatte havnesediment, da der altid vil være en stor sandsynlighed for, at sedimentet vil være forurenet med antibegroningsmidler og PAH'er. Specifikt for Marselisborg lystbådehavn, er der desuden indikationer på, at der kan være en historisk forurening, hvilket hindrer en sådan undtagelse (se afsnit 5.1.2).

Der foreligger ikke konkrete oplysninger om strøm- og sedimentationsforhold i havnen, men ud fra havnens opbygning kan det forventes at vandet er mest stillestående i det inderste af Østbassinet og Vestbassinet, og det kan derfor forventes at den største sedimentation af fint materiale forekommer i disse områder. Det vil derfor være hensigtsmæssigt at de 3 prøver til analyse fordeles således, at der bliver taget prøver i hvert af disse to bassiner (A og B stationer på figur 5.1) samt i Yderbassinet (C stationer på figur 5.1), således at en samleprøve af A og B'erne repræsenterer det mere finkornede sediment, mens en samleprøve af C'erne repræsenterer det grovere sediment. Da der kan være risiko for forhøjede koncentrationer af olierelaterede forureningskomponenter i nærheden af Servicekajen, kan det endvidere anbefales at udtage prøver tæt ved denne (markeret med et X og  $X_2$  på figur 5.1). Prøverne her er angivet som udpeget prøvetagning, hvor X'erne er på den indre koncentriske cirkel og  $X_2$ 'erne på den ydre. I første omgang analyseres kun en pulje af X'erne, men ved for høje værdier kan  $X_2$ 'erne analyseres for at vurdere om forureningen har spredt sig længere væk fra kajen.

### 5.1.3 Analyseparametre

På baggrund af anvendelsen som lystbådehavn kan der forventes at være forhøjede værdier af antibegroningsmidlerne Irgarol 1051, Diuron og kobber fra bundmalingen samt PAH'er. Da havnen officielt er taget i brug efter forbudet mod anvendelse af TBT til lystbåde, der trådte i kraft i 1991, ville der ikke

umiddelbart forventes forhøjede koncentrationer af TBT i sedimentet, men da der har været en havn også inden anlæggelsen af lystbådehavnen, kan der risikere at være en "gammel" forurening med TBT eller nedbrydningsprodukter heraf, ligesom havnens placering tæt ved Århus havn kan resultere i forhøjede koncentrationer af disse stoffer. Dette underbygges af, at tidligere undersøgelser (Jensen & Gustavson 2000) har påvist tilstedeværelsen af dette stof i høje koncentrationer, og denne parameter bør derfor inkluderes.

Overfladeafstrømning vil kunne bidrage med stoffer fra spild, oplag og aktiviteter i havnen, herunder aktiviteter der er knyttet til vinterstandpladsen/parkeringspladsen. F.eks. kan maling, afvaskning og afslibning af bådene give et bidrag af antibegroningsmidler. Spild af brændstof og olieprodukter ved motorreparationer kan ligeledes skylles ud i havnebassinet med regnvandet.

Ved servicekajen kan der være forhøjede koncentrationer af oliestoffer fra spild i forbindelse med tankning af brændstof. Det antages at afløbet fra vinterstandplads går ud ved servicekajen, derfor analyseres prøve X for antibegroningsmidler og Cu samt total hydrocarboner (THC), som forventes at være højest her. PAH kan medtages i listen, hvis man vil være sikker. Hvis THC er så høj at den kan give afslag på klapning, kan man evt. undersøge de øvrige prøver for at se om problemet også optræder i de øvrige afsnit af havnen.

Hvis renseanlægget udleder i nærheden af havnen kan denne kilde bidrage med en lang række forskellige stoffer, dels stoffer knyttet til almindeligt byspildevand, dels stoffer der stammer fra industrier, der er tilknyttet renseanlægget. Det kan anbefales at undersøge, hvilke stoffer der optræder i slammet. De samme stoffer bør analyseres i havnesedimentet. Det kan f.eks. være stoffer som DEHP, nonylphenol og LAS.

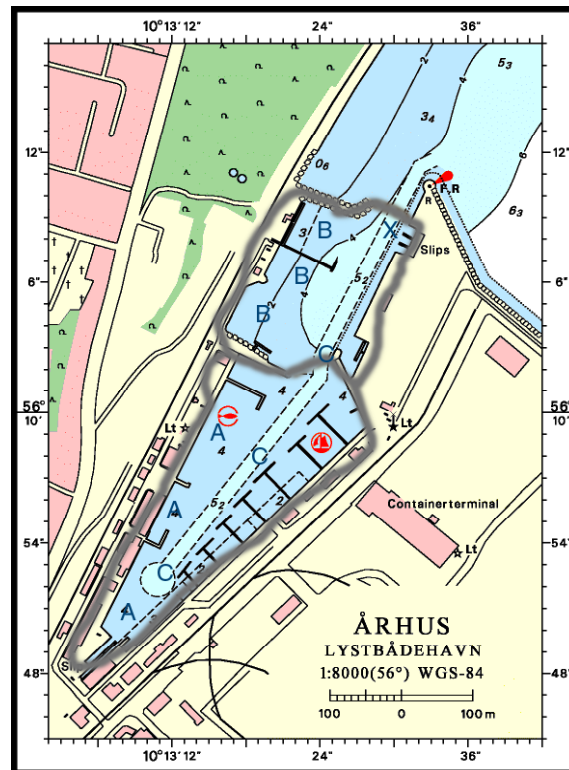
En tidligere undersøgelse har påvist høje koncentrationer af DEHP, nonylphenol, tributylphosphat, PCB samt flere klorerede pesticider (heriblandt DDT) (Jensen et al. 2001), hvorfor disse stoffer bør analyseres. Tilstedeværelsen af disse stoffer kan eventuelt skyldes udledninger fra renseanlægget eller simpelthen havnens placering i nær tilknytning til en storby med omfattende industri.

Tabel 5.1. Oversigt over kilder og relaterede analyseparametre for Marselisborg Lystbådehavn.

Kilde	Analyseparametre
Lystbåde	Antibegroningsmidler (Irgarol 1051, Diuron, kobber) PAH'er Total hydrocarboner
Overfladeafstrømning Vinterstandplads/parkering Servicekaj	Antibegroningsmidler (Irgarol 1051, Diuron, kobber) PAH'er Total hydrocarboner
Renseanlæg	Hvis renseanlægget udleder i nærheden af havnen undersøges det, hvilke stoffer, der optræder i slammet. De samme stoffer bør undersøges i havnesedimentet; f.eks. DEHP, nonylphenol, LAS.
Nærhed til Århus Havn (Industrihavn)	TBT
Nærhed til storby med industri	Afhænger af typen af industri.
Tidligere udnyttelse af området	Havn: TBT Renseanlæg: Hvis processerne er blevet forbedret, bør det overvejes, hvilke stoffer tidligere udledninger har indeholdt.
Kendte forureninger	TBT, DEHP, nonylphenol, tributylphosphat, PCB samt flere klorerede pesticider (heriblandt

## 5.2 Århus Lystbåde- og Fiskerihavn

Århus Lystbåde- og Fiskerihavn er en del af Århus Havn og er placeret nord for selve Århus Havn. Havnen bliver anvendt dels som lystbådehavn, dels som fiskerihavn. Vanddybden i havnen er ca. 2-5 m og tykkelsen af sedimentlaget er 0,1-0,5 m. Strømhastigheden er lav og sedimentationsraten middel. Havnen bliver kun sjældent oprenset, og er sidst blevet det i 1989. (Jensen & Gustavson 2000).



© Kort & Matrikelstyrelsen

Figur 5.2. Århus Lystbåde- og Fiskerihavn. De indtegnede linjer stratificerer havnen i yder- og inderbassin, herudover anvendes sejlrenden, der er lidt dybere. Forslag til stationer i de enkelte områder er markeret med bogstaver A-C og X. Afløb fra vinterstandplads og parkeringsplads forventes at gå ud ved servicekajen

### 5.2.1 Kilder

Havnen anvendes både som fiskerihavn og som lystbådehavn. Den modtager spildevand fra overløbsbygværker, dertil kommer afløb fra befæstede arealer. Da havnen er placeret i forbindelse med en storby, må den forventes at være påvirket af industri.

### 5.2.2 Sedimentationsforhold & prøvetagning

Havnen består af et enkelt, relativt langt og smalt bassin, der er delt op af en stenmole i et for-bassin og et inder-bassin. Der går en lang og smal dybere rende fra indsejlingen til bunden af inder-bassinet. Det må forventes ud fra havnens form, at der er mest roligt i bunden af havnen, og at den største se-

dimentation derfor vil ske her samt i den dybere rende, mens der er mindre sedimentation i for-bassinet, især tæt ved indsejlingen.

Århus Havn har skønnet, at der skal oprenses 60.000 tons i år 2001, men denne mængde gælder hele havnen, dvs. både industrihavnen, oliehavnen, færgehavnen og lystbåde- og fiskerihavnen. Hvor stor en del af klavningsbehovet der stammer fra lystbåde- og fiskerihavnen er ikke oplyst, men det anslås at det kun er en mindre del, dvs. under eller omkring 25.000 tons, som er OSPAR's grænse i forhold til hvor mange prøver der skal udtages og analyseres. Under forudsætning af at sedimentet er rimeligt ensartet, vil det derfor være relevant at udtage og analysere 3 prøver.

Det anbefales derfor at udtage 2 prøver i finkornet sediment, dels i bunden af sejlrunten dels i et andet sedimentationsområde. Såfremt udløbet fra overløbsbygværket ikke befinder sig i bunden af havnen, skal den anden prøve udtages i nærheden af dette udløb, da der forventes forhøjede koncentrationer af miljøfremmede stoffer nær dette udløb. Herudover udtages en prøve i yderhavnen (samleprøve af A' i nærheden af havneindsejlingen, repræsenterende det grovere sediment).

### 5.2.3 Analyseparametre

De forskellige bådtyper, der besejler havnen, kan forurene med forskellige typer antibegroningsmidler. Mens lystbådene typisk vil forurene med antibegroningsmidlerne Irgarol 1051 og Diuron samt kobber, kan de større fiskekuttere være malet med TBT-holdig bundmaling. Da havnen ikke har været oprenset siden 1989, kan der desuden være en "gammel" forurening med TBT. Skibenes motorer kan desuden forventes at forurene med PAH'er samt andre olieprodukter fra brug, reparationer og spild. Disse stoffer kan ligeledes tilføres med overfladeafstrømningen fra de befæstede arealer. Sedimentet bør derfor analyseres for de nævnte antibegroningsmidler samt PAH og total hydrocarboner.

Udløbet fra overløbsbygværker giver anledning til at analysere for stoffer, der normalt forbindes med spildevand, f.eks. LAS, samt stoffer, der eventuelt udløses til det offentlige kloaknet fra industrier, der ikke nødvendigvis ligger i umiddelbar nærhed af havnen. Udløbet kan desuden bidrage med stoffer, der bliver skyllet ud i kloaknettet af regnvandet, f.eks. tilsætningsstoffer til benzin (bl.a. bly og MTBE)

Tabel 5.2. Oversigt over kilder og relaterede analyseparametre for Århus Lystbåde- og Fiskerihavn.

Kilde	Analyseparametre
Lystbåde Fiskekuttere	Antibegroningsmidler (Irgarol 1051, Diuron, kobber, TBT) PAH'er Total hydrocarboner
Udløb fra overløbsbygværker	Typiske spildevandsrelaterede stoffer, f.eks. LAS. Trafikrelaterede stoffer, f.eks. bly og MTBE. Hvis der er industri tilknyttet renseanlægget: Stoffer der forventes i forbindelse med den givne industri.
Overfladeafstrømning	Antibegroningsmidler (Irgarol 1051, Diuron, kobber, TBT) PAH'er Total hydrocarboner Eventuelt spild og lignende fra anden aktivitet på havnearealerne.
Nærhed til Århus Havn (Industrihavn)	TBT

Nærhed til storby med industri	Afhænger af typen af industri.
Kendte forureninger	DEHP, nonylphenol.
Historiske kilder	Relevant for både tidligere lokal industri og for tidligere udledninger fra overløbsbygværk.

Det bør overvejes hvilke miljøfremmede stoffer, den omkringliggende industri eventuelt bidrager med, samt hvad der måtte være af historiske kilder. Da havnen ligger i tæt tilknytning til en storby, er det meget sandsynligt, at der vil være historiske kilder. Disse er dog kun relevante tilbage til 1989, hvor der sidst blev oprenset, eller længere tilbage i forhold til hvis der skal uddybes dybere end ved sidste oprensning.

Da tidligere undersøgelser har vist høje koncentrationer af DEHP og Nonylphenol (Jensen & Gustavson 2000), bør disse stoffer inkluderes i analyseprogrammet.

### 5.3 Odense Havn

Odense Havn er en industri- og trafikhavn. Den er beliggende i bunden af Odense Fjord med en lang, smal indsejlingsrende. Havnen er opdelt i 3 bassiner samt 2 svajebassiner. Vanddybden er 7,5 m i det meste af havnen, dog er der områder (f.eks. i bunden af Bassin 2), hvor vanddybden er mindre. Strømhastigheden er lav og sedimentationsraten lille. Havnen er sidst blevet oprenset i 1972 (Jensen & Gustavson 2000). Kanalen der leder ind til havnen oprenses hvert 5-6 år.

#### 5.3.1 Kilder

Den væsentligste kilde til miljøfremmede stoffer i Odense Havn er skibstrafikken. Da det er en industri- og trafikhavn bliver den hovedsageligt anløbet af store skibe i kommerciel trafik. Da havnen er placeret i forbindelse med en storby må den endvidere forventes at være påvirket af industri.

I forbindelse med lastning og losning af skibe i kommerciel trafik kan der forekomme spild-episoder. Det vil være relevant at undersøge (f.eks. via havneadministrationen) om der har forekommet spild-episoder, med hvad og hvor i havnen.

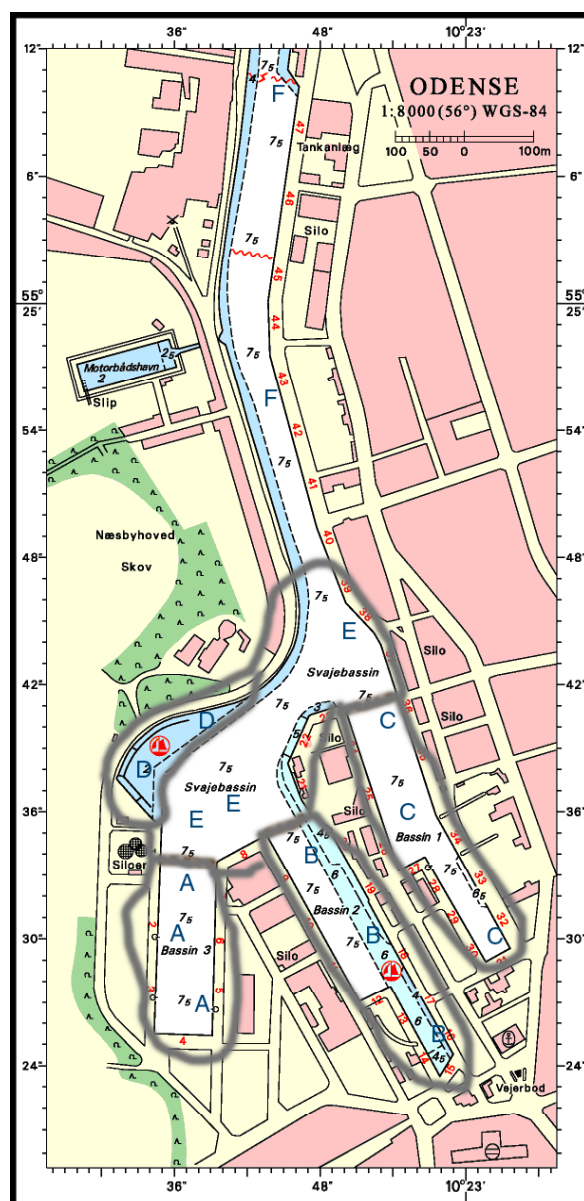
#### 5.3.2 Sedimentationsforhold & prøvetagning

På grund af den meget lange og smalle indsejlingsrende kan det forventes at sedimentet er meget ensartet i havnens tre bassiner. Dog kan den meget ringe strøm i havnen betyde, at forureningen fra spild eller helt lokale kilder ikke eller kun meget langsomt bliver spredt til de øvrige områder af havnen. Tilsvarende kan spild ved lastning/losning af grus eller sten ændre sedimentet helt lokalt.

Der foreligger ikke skøn over nuværende eller fremtidige klappningsbehov for Odense havn. Det anslås her, på baggrund af havnens størrelse, at en klappning vil have et omfang af 50.000 – 100.000 tons. Ifølge OSPAR's retningslinjer svarer det til, at der skal udtages 4-6 prøver, under forudsætning af, at sedimentet er rimeligt ensartet i hele det område, der ønskes opgravet. Ud fra stratificeringen foreslås havnen delt op i de enkelte bassiner, og samleprøver af de enkelte stationer (A til F, se figur 5.3 nedenfor) analyseres.

Det anbefales at fordele prøvetagningsstationerne jævnt ud over havnen, dog under hensyntagen til, hvis der er kendskab til spild-episoder eller lokale kilder. I givet fald bør de påvirkede områder inkluderes i prøvetagningsprogrammet.

Hvis indsejlingsrenden skal opgraves, bør der afsættes stationer med passende mellemrum hele vejen (ca. 10 stationer i alt), eventuelt særskilt analyser for THC, PCB og dioxin omkring kraftværket, som ligger længere ude end kortet og ved Stigeø, da der vil forventes at være en gradient af både forureningskomponenter og sedimentstruktur fra havnen og ud.



© Kort & Matrikelstyrelsen  
 Figur 5.3. Odense Havn. De indtegnede linjer stratificerer havnen i bassin 1-3, lystbåde havn og svøjebassin, samt indløbet. Forslag til stationer i de enkelte områder er markeret med bogstaver A-F.

### 5.3.3 Analyseparametre

De væsentligste forureningskomponenter fra skibstrafikken er antibegrøningsmidlerne TBT og kobber samt PAH'er og olieprodukter. Det vil derfor være relevant at analysere for disse stoffer incl. total hydrocarboner. En del af hav-



nen (prøver markeret med D på figur 5.3) kan desuden anløbes af mindre både, og kan derfor være påvirket af antibegroningsmidlerne Irgarol 1051 og Diuron.

Hvis der har forekommet spild-episoder i forbindelse med lastning/losning bør der analyseres for det eller de relevante stoffer, eventuelt kun i en enkelt prøve fra det givne område af havnen.

Da havnen er placeret i forbindelse med en storby, må den forventes at være påvirket af industri. Det vil være væsentligt at overveje, hvilke miljøfremmede stoffer den nuværende samt tidligere industri kan forventes at have bidraget med. I relation til historiske kilder skal alderen af det opgravede materiale indtages i overvejelserne.

Da tidligere undersøgelser har vist meget høje koncentrationer af DEHP, Nonylphenol, LAS (Jensen & Gustavson 2000) og dioxiner/furaner (Vikelsøe & Carlsen 2001), bør disse stoffer inkluderes i analyseprogrammet.

Tabel 5.3. Oversigt over kilder og relaterede analyseparametre for Odense Havn.

Kilde	Analyseparametre
Skibstrafikken (store skibe)	Antibegroningsmidler (TBT, kobber, Irgarol 1051, Diuron, Sea-nine) PAH'er Total hydrocarboner
Overfladeafstrømning	PAH'er Total hydrocarboner Eventuelt spild mv. fra anden aktivitet på havnearealerne, f.eks trafikrelaterede stoffer.
Spild-episoder	Afhænger af hvad der er spildt.
Nærhed til storby med industri	Afhænger af typen af industri.
Kendte forureninger	DEHP, nonylphenol, LAS, dioxiner/furaner.
Historiske kilder	Relevant for tidligere lokal industri.



## 6 Referencer

- Cotton F.A. & Wilkinson G. (1976): Basic inorganic chemistry. John Wiley & Sons New York.
- Danish EPA (1995): Esbjerg Declaration. 4th International Conference on the Protection of the North Sea. Esbjerg, Denmark, 8-9 June 1995. Ministry of Environment and Energy, Danish Environmental Protection Agency.
- Dinesen B. & Larsen B. (1991): Sedimentgeologi. Noter til kursus 5602. Institut for Geologi og Geoteknik. 3. udg. 1986.
- DS (1991): Standarder for Vand & Miljø Fysiske og kemiske metoder bind 1. Dansk Standardiseringsråd.
- HELCOM (1992a): Helsinki Convention.
- HELCOM (1992b): HELCOM Recommendation 13/1: Disposal of Dredged Spoils.
- Henriksen, P. (Red.) (2001): Marine områder 2000. Miljøtilstand og udvikling. Faglig rapport fra DMU nr. 375. Danmarks Miljøundersøgelser, Miljø- og Energiministeriet.  
([http://www.dmu.dk/1\\_viden/2\\_Publikationer/3\\_fagrapporter/rapporter/FR375.pdf](http://www.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrapporter/rapporter/FR375.pdf)).
- ICES (2000a): Report of the ICES advisory Committee on the Marine Environment 1999, ICES Cooperative Research Report No. 239.
- ICES (2000b): Report of the ICES Advisory Committee on the Marine Environment 2000, ICES Cooperative Research Report No. 241.
- IMO (2001): Waste Assessment Guidance: Development of sampling guides for dredged material characterization. International Maritime Organization, Scientific group 24. møde LC/SG 24 24/2/1.
- Jacobsen JA., Strand J., Foverskov S., Pritzl G., Lassen P., Thomsen M., Toudal K. & Larsen H. (2000): Antibegroningsmidler og PAH i havbunden i Vadehavet samt i Esbjerg og Rømø havne. Amternes Vadehavssamarbejde, Danmarks Miljøundersøgelser, Esbjerg Havn og Rømø Havn.
- Jensen A. & Gustavson K (2000): Havnesedimenters indhold af miljøfremmede organiske forbindelser – Kortlægning af nuværende og fremtidige behov for klappning og deponering. DHI – Institut for Vand og Miljø, rapport til Miljøstyrelsen.
- Jensen A., Gustavson K. & Pedersen B. (2001): Organiske miljøfremmede stoffer og tungmetaller i havsedimenter. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen (under udarbejdelse).
- Kaas H. & Markager S. (1998): Tekniske anvisninger for marin overvågning. Danmarks Miljøundersøgelser ([http://www.dmu.dk/1\\_om\\_dmu/2\\_tvaerfunkt/3\\_fdc\\_mar/tekanv/](http://www.dmu.dk/1_om_dmu/2_tvaerfunkt/3_fdc_mar/tekanv/)).
- Larsen G., Frederiksen J., Villumsen A., Fredericia J., Gravesen P., Foged N. Knudsen B. & Baumann J. (1995): Vejledning i ingeniørgeologisk prøvebeskrivelse. dgf-bulletin 1. Revision 1.
- Larsen M. (2001): Mere præcis måling af kobberfrigivelse fra bundmaling til miljøet nu mulig, Ny Viden fra Miljøstyrelsen, nr. 3, juli 2001.
- Londonkonventionen (1972): Convention on the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Material, 1972.
- Markmann P.N., Jensen P. & Abildgaard J. (2001): Ældre varmegærker forurener stadig med Kviksølv, Ny Viden fra Miljøstyrelsen, nr. 3, juli 2001.

- Miljø- og Energiministeriet (1996): Bekendtgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996 om kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer til vandløb, søer eller havet.
- Miljøministeriet (1986): Bekendtgørelse nr. 975 af 19. december 1986 om dumpning af optaget havbundsmateriale (klapning).
- Miljøstyrelsen (1991): Monitoringsprogram for tungmetaller i dyrknings- og naturjord. Udarbejdet af Hedeselskabet, bilag 2: Fastlæggelse af prøvetagnings og analysemetodik ved Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for Miljøkemi.
- Miljøstyrelsen (2000a): NOVA-2003. Programbeskrivelse for det nationale program for overvågning af vandmiljøet, 1998-2003. Redegørelse fra Miljøstyrelsen nr. 1/2000.
- Miljøstyrelsen (2000b). Punktkilder 1999. Orientering fra Miljøstyrelsen/2000.
- Nriagu J.O. (1980): Cadmium in the environment, part 1: Ecological cycling; Production, uses, and properties of cadmium. John Wiley & Sons.
- OSPAR (1997a): Background/Reference Concentrations for Contaminants in Seawater, Biota and Sediment. OSPAR 97/15/1, Annex 5.
- OSPAR (1997b): Ecotoxicological Assessment Criteria for Trace Metals, PCBs, PAHs, TBT and some Organochlorine Pesticides. OSPAR 97/15/1, Annex 6.
- OSPAR (1998): OSPAR Guidelines for the Management of Dredged Material. OSPAR Convention for the protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic. Ministerial Meeting of the OSPAR Commission. Sintra: 22-23 July 1998.
- PIANC (1996): Handling and treatment of contaminated dredged material from ports and inland waterways. Report of working group 17.
- PIANC (1997): Dredged material management guide. Special report of the permanent environmental commission.
- PIANC (1998a): Management of aquatic disposal of dredged material. Report of working group I.
- Ramsey M.H. & Argyraki, A. (1997): Estimation of measurement uncertainty from field sampling: Implications for the classification of contaminated land. *The Science of the Total Environment* 198, 243-257.
- Reed J., Chappell A., French J.R. & Oliver M.A. (2001): Geostatistical analysis of PCB-contaminated sediment in a commercial dock, Swansea, UK. *GeoEnv2000 Geostatistics and Quantitative Geology Series*, Kluwer Academic (in press).
- Stuer-Lauridsen F, Geertz-Hansen O, Jørgensen C. & Birkved M. (2001): Vurderingsstrategier i forbindelse med håndtering af forurenede sedimenter. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 631, 2001.
- UNESCO (1982): Intergovernmental Oceanographic Commission, Manuals & Guides No 11, UNESCO.
- Vikelsøe J. & Carlsen L. (2001): Dioxins and Organic Pollutants in Sewage and Harbour Sludge. NERI Technical Report. Danmarks Miljøundersøgelser (under udarbejdelse).
- VKI (1998): Metode til bestemmelse af olie i jord. Gaskromatografisk metode, Miljøstyrelsens Referencelaboratorium.

# Bilag A – Analyse prislister

I dette bilag er priserne fra 2-3 større danske laboratorier angivet. Bemærk at priserne i alle tilfælde er ved enkelt-analyser og uden eventuelle samle/mængde rabatter fratrukket. Den summerede pris vil således være et øvre bud på hvad analyserne af sediment vil koste. Prisforskelle kan være begrundet i antallet af komponenter analyseret og metoder (detektionsgrænser, usikkerheder), ligesom der ofte findes ”pakker” som inkluderer flere analyse parametre.

Parameter	Metode	Detektionsgrænse	Anslået pris
Tørstof+glødetab	DS 104 eller tilsvarende	0,1%	235-300
TOC	CHN analysator	0,1% C	550 – 1.500
Metaller	DS 2210/DS 2211 Grafitovn/ICP-MS	0,02-0,2 mg/kg TS	960-1.000 kr for første metal, 300-660 kr. for hvert af de følgende. (1.650 inkl. 5 metaller) <sup>§</sup>
Metaller	DS 259 oplukning flamme/ICP-OES	1-5 mg/kg TS	400-750 <sup>§</sup> kr for første metal, 100 – 250 kr. for hvert af de følgende
Metaller	Total oplukning (NOVA)	(se DS-259/2211 oplukning)	+260-500 kr. i.f.h.t. DS oplukning
TBT	GC-PFPD eller GC-MS	1-10 µg/kg TS	5000 kr
THC (total kulbrinter)	GC-FID (GC-MS)	2-5 mg/kg TS	1.600 – 3.600 kr
PAH	GC-MS	0,2-0,5 µg/kg TS	(1.800*) 2.700 – 5.000 kr
PCB	GC-ECD (GC-MS)	0,5 µg/kg TS	3.390 – 6.500 kr
AOX	DEN 38414	1-5 mg Cl/kg TS	2.700 – 2.915
Screening (76-115 komponenter)	GC-MS	0,1-20 µg/kg TS	8.000-9.000
Antibegroningsmidler (Irgarol 1051 1051, Diuron, Simazin, Atrazin)	LC-MS	0,1-1 µg/kg TS	3.850-5.000

\*: Kun 7 PAH'er, øvrige NOVA eller mere.

§: Inklusiv prøveforberedelse (oplukning), i nogle tilfælde inklusiv 3-5 metaller.