

INTERNATIONAL REGISTRERING AF FORURENINGSBELASTNING AF DET BALTISKE HAV

Af Jill Merry og Ulla Lund, DHI – Institut for Vand og Miljø

Data fra dele af Vandmiljøplanens overvågningsprogram (NOVA 2003) indrapporteres til den internationale registrering af forureningsbelastningen af Det Baltiske Hav. Denne artikel orienterer om samarbejdet, således at danske laboratorier, der leverer data hertil, kender baggrund og retningslinier for arbejdet.

Danmark har sammen med 8 andre lande forpligtet sig til at opgøre udledningen af en række stoffer til Østersøen. Det administrative arbejde med sammenstilling af data udføres af Helcom (Helsinki Kommissionen) for at opfylde kravene i Helsinki Konventionen (The Convention on the Protection of the Marine Environment of the Baltic Sea Area) fra 1992. Programmet dækker langt ud over selve Østersøen idet hele området fra Den Botniske Bugt til Skagerrak og dermed alle de indre danske farvande er omfattet. Ud over Danmark deltager følgende lande i programmet: Sverige, Finland, Rusland, Estland, Letland, Litauen, Polen og Tyskland. Belastningsopgørelsen gennemførtes i 2000 for fjerde gang og kaldes derfor PLC-4, the Fourth Pollution Load Compilation.

Formålet med belastningsopgørelsen er at sammenstille information om tilførsel af vigtige forurenende stoffer via vandløb og direkte spildevandsudledninger, og opgøre de forskellige kilder til disse tilførsler, hvilket sker på basis af harmoniserede monitoringsmetoder. Det er herudover formålet at følge op på eventuelle langtidsændringer i forureningsbelastningen, at kunne prioritere de vigtigste forureningskilder, at kunne vurdere effektiviteten af tiltag for at reducere forureningen, og endelig at kunne give information for at kunne vurdere langtidsændringer og tilstande i miljøet i havet og de kystnære områder.

I PLC opgørelsen indsamles analysedata fra punktkilder som kommunale renseanlæg, industriafløb, regnvandsbetingede anlæg og dambrug, samt fra målinger i vandløb. Der skelnes mellem diffuse kilder (dvs. tilførsler fra dyrkede arealer, spredt bebyggelse og baggrundsbelastning) og punktkilder. Analyseparametrene omfatter, afhængig af kilden: BOD₇, COD_{Cr}, TOC, AOX, TP, PO₄, TN, NH₄, NO₃, NO₂, Hg, Cd, Zn, Cu, Pb, Ni, Cr og olie.

INDHOLD

<i>International registrering af forureningsbelastning af det Baltiske Hav</i>	1
<i>Bestemmelse af næringsstoffer i marint vand</i>	2
<i>Bestemmelse af næringsstoffer, fysiske parametre, calcium og jern i matrixerne jord, sediment og slam</i>	4

Nogle af de deltagende lande udfører overvågning alene med henblik på rapportering til PLC-4, mens blandt andet de danske data stammer fra de nationale overvågningsprogrammer.

BOD₇, som ikke måles i det danske overvågningsprogram, omregnes fra BOD₅ resultater.

I den første opgørelse, der kørte i 1987 (PLC-1) var der problemer med pålidelighed af data pga. varierende analysekvalitet, varierende metoder og store huller i datamaterialet. I de følgende opgørelser er datakvaliteten forbedret, bl.a. fordi der er udarbejdet guidelines, og herudover fordi samarbejdet mellem Vesteuropa og de tidligere østbloklande er øget, hvorved analysekvaliteten i de tidligere østbloklande er forbedret og nu nærmer sig kvaliteten i lande som Danmark. Referencer på rapporterne fra de tidligere PLC opgørelser kan hentes på Helcoms hjemmeside: www.helcom.fi.

Selve indsamling og afrapporteringen af data påhviler Miljøstyrelsen. I praksis forestår Miljøstyrelsen indsamling og validering af amternes spildevandsdata, mens Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) forestår indsamling, validering og sammenstilling af vandløbsdata, de samlede belastninger fra Danmark til Østersøen og en kildeopsplitning af disse tilførsler. Der er etableret en PLC-4 projektgruppe, der skal sikre at data er sammenlignelige på tværs af de ni lande og lave en samlet opgørelse og rapportering af informationerne.

Danmark er repræsenteret i denne projektgruppe ved DMU, Silkeborg og Miljøstyrelsen repræsenterer Danmark i kvalitetssikringsgruppen. Dataene bliver lagret i en fælles Helcom database sammen med oplysninger om analysemetoder mv. Det finske referencelaboratorium, Finnish Environmental Institute, står for denne PLC-database.

De danske data til PLC-4 opgørelsen stammer fra NOVA 2003-programmet. Når alt er implementeret skal de pågældende data produceres under hensyntagen til de krav, der ligger i Helcoms guidelines. Det kan derfor være interessant for danske laboratorier at kendes disse guidelines omkring analysedata og krav til analysekvalitet og dataregistrering, samt krav til prøvetagning i det omfang denne udføres af laboratoriet. I Helcoms guidelines stilles krav til visse af analysemetoderne, og også til laboratoriernes kvalitetssystemer, herunder kvalitetsmanual og kvalitetssystem i henhold til EN 45001 eller ISO Guide 25 (må forventes opdateret til IEC/ISO 17025). I henhold til guidelines skal de deltagende laboratorier regelmæssigt (årligt) deltage i præstationsprøvnings, der afholdes nationalt eller inden for det baltiske område for de relevante matricer og analyseparametre. Det er referencelaboratoriets rolle i slutningen af året at sammenstille de præstationsprøvnings, der har været afholdt på området.

Endelig sættes der i guidelines fokus på muligheden for at anvende certificerede referencematerialer. Der er desuden gjort en stor indsats for at sikre fælles analysemetoder og beskrivelse af fælles procedurer for at sikre, at data med større

sikkerhed kan sammenstilles på tværs af de ni lande. Detaljerne kan læses i guidelines for PLC-4, som kan hentes på internettet: www.helcom.fi.

BESTEMMELSE AF NÆRINGSSTOFFER I MARINT VAND

Af Kirsten Stuckert og Ulla Lund, DHI - Institut for Vand og Miljø

I perioden efterår 1998 til efterår 1999 blev der gennemført en præstationsprøvning i 3 runder for bestemmelse af næringsstoffer i marint vand ((VKI-MAR-4 (1998-3, 1999-1, 1999-5)). Præstationsprøvningen var organiseret af DHI (dengang VKI) efter aftale med DANAK. Præstationsprøvningen blev fulgt op af en laboratoriedag den 22. maj 2000. Anbefalinger fra laboratoriedagen og resultater fra præstationsprøvningen er præsenteret her.

Laboratoriedag

Workshoppen tog udgangspunkt i resultaterne af præstationsprøvning MAR-4 og havde til formål at søge at identificere forhold, som kunne være medvirkende til utilfredsstillende sammenlignelighed af marine målinger. Repræsentanter fra fem laboratorier samt DMU og Referencelaboratoriet deltog i workshoppen.

Workshoppen gav anledning til påvisning af forhold ved de enkelte parametre, som kræver særlig opmærksomhed:

Ammonium

Laboratorierne havde som gennemsnit vanskeligt ved at overholde kvalitetskrav både i NOVA-programmet og Bekendtgørelse nr. 637.

- Filtre kan være kontaminerede, skal checkes, kan glødes, blindprøve skal også igennem filtreringstrinnet.
- Blindkorrektio n kan være fejlbehæftet på grund af indhold af ammonium i rens et vand, der anvendes som blindprøve. Ved manuel måling vil en blindprøve, som alene består af de anvendte reagenser, give en blindkorrektio n, der er mere korrekt end en blindprøve, som også indeholder rens et vand svarende til prøven. Dette er ikke muligt ved de fleste automatiserede metoder.
- Beholdere skal checkes for mulig adsorption af ammonium, også efter eventuel opvask.
- Opvask skal være tilstrækkelig til fjernelse af bakterier, da disse kan forårsage nedbrydning i tiden mellem prøvetagning og analyse.

Nitrit+nitrat

Analyse kvaliteten er for flertallet af laboratorier tilfredsstillende ved høje koncentrationer, men ved forholdsvis lav koncentration (~ 30 µg/L N) overholdes kravene i NOVA-programmet som gennemsnit ikke.

- Blindkorrektio nens korrekth ed skal checkes, også hvor apparatet ikke giver en direkte visning af blindværdi.

Total nitrogen

Laboratorierne overholder som helhed kvalitetskravene i både NOVA-programmet og Bekendtgørelse nr. 637. Det skal dog bemærkes, at meget lave koncentrationer (< 100 µg/L N) ikke er testet. Der er en tendens til, at skæve resultater ligger højt.

- Kvaliteten af peroxidisulfat kan variere fra batch til batch.

- Prøver med højt indhold af organisk materiale kan medføre, at peroxidisulfat kommer i underskud. Dette kan kontrolleres for eksempel ved analyse af både fortyndet og ufortyndet prøve eller ved anvendelse af spiket naturlig prøve i kvalitetskontrollen (D-kontrolkort).

Orthophosphat

Generelt viser præstationsprøvningerne en tilfredsstillende analysekvalitet, men det skal bemærkes, at meget lave koncentrationer (<5 µg/L P) ikke er testet. Hovedårsagen til dårlig sammenlignelighed er uklar definition af, om prøven skal filtreres, samt valg af filter.

Total phosphor

Præstationsprøvningen viser generelt en tilfredsstillende analysekvalitet i relation til både NOVA-programmet og Bekendtgørelse nr. 637 på det ret høje koncentrationsniveau er for prøverne.

Silikat

Præstationsprøvningen viser tilfredsstillende analysekvalitet i relation til både NOVA-programmet og Bekendtgørelse nr. 637 ved høje koncentrationer, men ved ~ 70 µg/L Si ses begyndende problemer for enkelte laboratorier. Meget lave koncentrationer (<30µg/L Si) er ikke testet.

Resultater fra præstationsprøvningen

En metodevurdering foretaget på baggrund af resultaterne fra præstationsprøvningen viste store metodeafhængige forskelle for ikke-flygtigt kulstof og biokemisk oxygenforbrug over fem døgn, hvorimod der ikke kunne påvises forskelle på de øvrige parametre.

Ikke-flygtigt organisk kulstof

NOVA-programmet kræver anvendelse af analysemetode baseret på katalytisk oxidation ved høj temperatur. Denne metode er kun anvendt af ca. halvdelen af deltagerne i præstationsprøvningen. Af tabel 1 fremgår resultaterne opnået for de to metodeprincipper i de tre præstationsprøvningsrunder. Der ses en klar tendens til lavere resultater ved vådoxidation med peroxidisulfat og samtidig ses en større spredning på resultaterne ved vådoxidationen. Alle laboratorier, der anvender katalytisk oxidation, overholder kvalitetskravene i

NOVA-programmet og Bekendtgørelse nr. 637, mens laboratorier, der anvender vådoxidation, kun lejlighedsvis får resultater, der er sammenlignelige med resultater ved katalytisk oxidation.

Præstationsprøvningsrunde	Oxidationsmetode	n	μ	m	CV _R (%)
1998-3	Katalytisk	4	-	4,85	2,5
	Vådoxidation	3	-	4,08	20
1999-1	Katalytisk	6	-	2,66	9,8
	Vådoxidation	4	-	1,65	34
1999-5	Katalytisk	5	8,27	8,21	4,7
	Vådoxidation	4	7,34	5,60	31

Tabel 1. Resultater for bestemmelse af NVOC i præstationsprøvningen. n: antal laboratorier, μ: nominal værdi, m: gennemsnit og CV_R: variationskoefficient

Vådoxidation opnår lavere resultater, da noget af det tilsatte peroxodisulfat under analysen forbruges til oxidation af chloridindholdet i de salte prøver. Derved er der ikke længere et overskud af peroxodisulfat til oxidation af det ikke-flygtige kulstof i prøven.

Vådoxidation er derfor hverken anvendelig eller acceptabel til salte prøver.

Biokemisk oxygenforbrug over fem døgn

Der findes ikke kvalitetskrav til denne parameter i NOVA-programmet og Bekendtgørelse nr. 637. Derimod stilles der krav om at anvende metoden EN 1899-2 for ferskvand i Bekendtgørelse nr. 637, som har et koncentrationsniveau, der er sammenligneligt med saltvand. Bruges kravene i Bekendtgørelse nr. 637 for ferskvand overholder alle laboratorier kvalitetskravene. Præstationsprøvningen viste en tendens til metodeforskel. Ved bestemmelsen er der anvendt to metodeprincipper. Dels metode EN 1899-2:1998, hvor oxygenforbruget beregnes ud fra oxygen indholdet før og efter inkubation af den oprindelige prøve efter eventuel temperering og beluftning (direkte metode). Dels metode DS 245/R, 1. udgave 1977 eller SM 5210 B hvor oxygenforbruget beregnes ud fra oxygen indholdet før og efter inkubation af prøven, der er fortyndet med oxygenholdigt vand, pudevand og salte (fortyndingsmetode).

Som det fremgår af tabellen, er antallet af deltagende laboratorier lille, men der er en tendens til at resultaterne opnået ved fortyndingsmetoden er højere end resultater opnået ved den direkte metode. De opnåede højere værdier for BOD₅ ved fortyndingsmetoden kan skyldes, at blindkorrektionen af prøven ikke har været optimal, taget den lave koncentration i betragtning, at bakteriefloraen i den oprindelige prøve er begrænsende for omsætningen eller eventuelt, at nitrifikationen af prøven ikke er blevet undertrykt.

Hvis der stilles krav til måling af denne parameter er det nødvendigt at præcisere, hvilken metode der skal anvendes

Præstationsprøvningsrunde	Metode	n	μ	m	CV _R (%)
1998-3	Direkte	9	-	2,67	23
	Fortynding	4	-	3,91	9,4
1999-1	Direkte	9	-	2,53	9,8
	Fortynding	4	-	2,57	21
1999-5	Direkte	11	2,96	2,94	5,7
	Fortynding	3	-	3,40	16

Tabel 2. Resultater for bestemmelse af BOD₅ i præstationsprøvningen n: antal laboratorier, μ: nominal værdi og m: gennemsnit i μg/L og CV_R: variationskoefficient

Ammonium (NH₄), nitrit+nitrat (NO₂₊₃), orthophosphat (PO₄), silicium (Si), total nitrogen (TN), total phosphor (TP) og pH

Tabel 3 opsummerer den generelle analysekvalitet for ovennævnte parametre. Metodevurderingen har ikke påvist variation i resultaterne som følge af anvendelse af forskellige metoder for disse parametre. Desuden er mange af parametrene hovedsageligt målt med én metode.

Parameter	Præstationsprøvningsrunde	n	μ	m	Enhed for μ og m	CV _R (%)
NH ₄ -N	1998-3	15	-	21,3	μg/L N	26,3
	1999-1	15	-	9,6		57,1
	1999-5	15	40,0	42,7		29,5
NO ₂₊₃ -N	1998-3	16	-	30,0	μg/L N	24,8
	1999-1	19	-	137		8,5
	1999-5	16	89,0	87,2		5,1
PO ₄ -P	1998-3	16	-	7,9	μg/L P	39,8
	1999-1	19	-	38,7		6,4
	1999-5	16	27,5	24,7		13,8
Si	1998-3	13	-	278	μg/L Si	4,5
	1999-1	12	-	67,1		14,3
	1999-5	13	400	415		7,0
TN	1998-3	14	-	255	μg/L N	8,8
	1999-1	17	-	326		8,6
	1999-5	15	155	171		19,4
TP	1998-3	16	-	13,5	μg/L P	31,8
	1999-1	18	-	43,3		6,0
	1999-5	15	60,0	61,3		8,3
pH	1998-3	15	-	7,97	-	1,1
	1999-1	17	-	8,07		1,2
	1999-5	16	-	7,00		0,8

Tabel 3. Generel analysekvalitet for parametre i præstationsprøvningen. n: antal laboratorier, μ: nominal værdi, m: gennemsnit og CV_R: variationskoefficient.

BESTEMMELSE AF NÆRINGSSTOFFER, FYSISKE PARAMETRE, CALCIUM OG JERN I MATRIXERNE JORD, SEDIMENT OG SLAM

Af Kirsten Stuckert, DHI - Institut for Vand og Miljø

I efteråret 1998 blev der gennemført en præstationsprøvning for bestemmelse af næringsstoffer, pH/reaktionstal, alkalinitet, calcium og jern i sediment, jord og slam (VKI-SOLID-9 (1998-2)). Præstationsprøvningen var organiseret af DHI (tidligere VKI) efter aftale med DANAK. Metodevurdering foretaget på baggrund af resultaterne viste store metodeafhængige forskelle for pH og alkalinitet, hvorimod der ikke kunne påvises forskelle på øvrige parametre.

pH og reaktionstal

Hovedparten af laboratoriernes resultater er fordelt på to metoder. Dels metode 8A fra "Fælles arbejdsmetoder for jordbrugsanalyser" fra Landbrugsministeriet, hvor pH måles på en opslemning ved et L/S forhold (liquid:solid forhold) på 2,5:1 (volumen:vægt af tør prøve) dels en metode fra "Interkalibrering 35:1987" fra Miljøstyrelsens Referencelaboratorium, hvor pH måles på en opslemning af det faste stof ved L/S forholdet 100:1 (volumen:vægt af tør prøve).

Metoderne er forventeligt ikke sammenlignelige. Bestemmelsen med L/S forholdet 100:1 opnåede generelt en højere pH værdi end bestemmelsen med L/S forholdet 2,5:1. Desuden var spredningen generelt større for bestemmelsen med L/S forholdet 100:1.

Prøvetype	L/S forhold ved bestemmelsen (Kontaktetid)	n	m	CV _R (%)
Sediment	2,5:1 (1 time)	10	8,008	1,1
	100:1 (½ time)	9	8,879	3,4
Jord	2,5:1 (1 time)	14	5,210	5,7
	100:1 (½ time)	8	5,352	6,0
Slam	2,5:1 (1 time)	11	6,009	2,2
	100:1 (½ time)	12	6,810	3,9

Tabel 1. Resultater for bestemmelse af pH i præstationsprøvningen. n: antal laboratorier, m: gennemsnit og CV_R: variationskoefficient

Et laboratorium anvendte ISO 10390 (Soil quality – determination of pH), hvor pH måles i en vandig opslemning af det faste stof ved L/S forholdet 5:1 (volumen:volumen). Denne standard er under revision, idet den nuværende angiver kontakttiden mellem vand og faststof til mellem 2 og 24 timer. Foruden en mere præcis fastsættelse af kontakttiden forventes omrøringsbetingelserne under pH målingen nærmere specificeret i standarden.

Total alkalinitet

Ved bestemmelsen af total alkalinitet blev der anvendt to forskellige principper. Princippet i den ene metode, der er beskrevet i "Interkalibrering 35:1987" fra Miljøstyrelsens Referencelaboratorium er tilsætning af overskud af syre til

den aktuelle prøvematrix, kogning i 1 time og tilbagetitrering med base.

I de andre anvendte metoder bliver den aktuelle prøve udrystet med vand i et fastsat L/S forhold, hvorefter der måles total alkalinitet på vandfasen. Der er anvendt forskellige L/S-forhold (varierende fra 2,5:1 til 500:1), hvorefter total alkalinitet er bestemt ved DS 253, alternativt Standard Methods, metode 2320, 1992. Desuden varierede henstandstiden før måling fra 5 min. til 210 min.

På grund af de store forskel i L/S forhold og rystningstid i de direkte bestemmelser er der ikke foretaget en yderligere opdeling og analyse af data for disse metoder, idet metoderne næppe er sammenlignelige.

Prøvetype	Metode	N	m mmol/g prøve	CV _R (%)
Sediment	Tilbagetitreringsmetode	6	0,95	17
Jord	Tilbagetitreringsmetode	7	0,14	110
Slam	Tilbagetitreringsmetode	10	1,56	11

Tabel 2. Resultater for bestemmelse af total alkalinitet i præstationsprøvningen. n: antal laboratorier, m: gennemsnit og CV_R: variationskoefficient.

Princippet med udrystning i vand og total alkalinitet bestemmelse på vandfasen medfører generelt lavere værdier end når der tilsættes syre og tilbagetitreres med base.

Resultaterne for tilbagetitreringsmetoden fremgår af tabel 2. Den store spredning på analyseresultaterne for prøvepar BF ved tilbagetitreringsmetoden skyldes, at den målte koncentration ligger på detektionsgrænseniveauet.

Præstationsprøvningen VKI-SOLID-9 (1998-2) har vist, at resultater for pH og alkalinitet er metodeafhængige. Hvor der stilles krav om analyse af disse parametre i fast stof er det derfor nødvendigt, at der anføres en præcis metodehenvisning.

Telefon: 45 16 92 00

Fax: 45 16 92 92

E-mail: kja@dhi.dk

Web: www.dhi.dk

Adresse: Agern Allé 11, DK-2970 Hørsholm