

Notat om "Udredning af metode til databehandling og datavurdering af miljøfarlige stoffer i vand, sediment og biota fra vandløb, søer og kystvande"

Notat fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi

Dato: 12. december 2013

Rev. 12. januar 2017

Martin M. Larsen¹
Jakob Strand¹
Susanne Boutrup²

¹Institut for Bioscience

²DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

Rekvirent:
Naturstyrelsen
Antal sider: 34

Faglig kommentering:
Internt i forfattergruppen

Kvalitetssikring, centret:
Lars M. Svendsen



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Tlf.: +45 8715 0000
E-mail: dce@au.dk
<http://dce.au.dk>

Indhold

1	Baggrund	3
2	Gamle data i beskrivelse af den nuværende tilstand	4
2.1	Konklusion og anbefalinger	5
3	Fastlæggelse af baggrundsniveau til vurdering af miljøtilstand	7
3.2	Normaliserede baggrundsværdier	10
3.3	Konklusion og anbefalinger	11
4	Beregning af fraktiler/percentiler til estimering af baggrundsniveau	13
4.1	Konklusion og anbefalinger	15
5	Vandområder med kontrolovervågning kontra operationel overvågning	16
5.1	Konklusion og anbefalinger	18
6	Alternative metoder til risikovurdering	19
6.1	CHASE værktøjet	19
7	Konklusion og anbefalinger vedr. kriterier til risikovurdering	21
8	Referencer	22
	Bilag 1: QUASIMEME usikkerheder	25
	Bilag 2: Svenske vurderingskriterier	26
	Bilag 3: Litteratur sammenligning af økotoksikologiske og fraktil baserede data	28
	Bilag 4: Normalisering af sedimentdata	31
	Uddrag af Bilag 1 fra Ærtebjerg et al. (Eds), Marine områder 2003 - Miljøtilstand og udvikling : NOVA-2003., Faglig rapport fra DMU, Vol. 513	31

Revision den 12. januar 2017: I afsnit 4.1 er det præciseret, hvilke estimerede værdier det anbefales at anvende ved beregninger i tilfælde, hvor der indgår koncentrationer under detektionsgrænsen.

1 Baggrund

Naturstyrelsen (NST) skal i forbindelse med anden generation af vandplaner samt den forudgående basisanalyse vurdere vandområdernes tilstand, bl.a. i forhold til miljøfarlige forurenende stoffer. NST har derfor d. 6. maj 2013 anmodet DCE om en udredning af databehandling og datavurdering til brug for vurdering af den økologiske – og kemiske miljøtilstand for miljøfarlige stoffer i sediment og biota.

Udredningen skal besvare følgende punkter til brug for tilstandsvurderingen:

- Hvor gamle data kan indgå i beskrivelse af den nuværende tilstand? Herunder overvejelser i forhold til, at når tilstanden i et vandområde skal beskrives ud fra analyser af prøver taget i det øvre lag af sedimentet, kan dette sætte en grænse for, hvor gamle data der kan forsvares at anvendes i tilstandsvurderingen (data skal være repræsentative for den nuværende tilstand). Sedimentationen vil variere, men der er behov for en generel retningslinje for, hvor gamle data der skal anvendes til tilstandsvurderingen.
- Hvorledes kan et stof evt. vurderes i forhold til baggrunds niveauer?

I forbindelse med forberedelserne af basisanalyse 2013 skal følgende punkter besvares:

- Hvorledes beregnes fraktilerne (indgår nulværdier, halve detektionsgrænser, outliers mv.)?
- Hvor lille datasæt kan forsvares ved beregning af percentiler/fraktiler?
- Hvorledes håndteres, at nogle vandområder overvåges som kontrolovervågning med et generelt program, mens andre vandområder er udvalgt ud fra påvirkningstype dvs. operationelt.
- Findes der en anden metode til risikovurdering, der vurderes bedre egnet.

2 Gamle data i beskrivelse af den nuværende tilstand

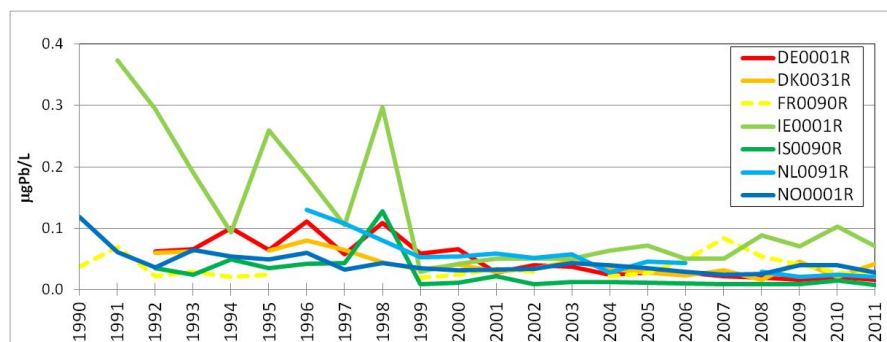
Et af målene med denne rapport er at vurdere, bl.a. på basis af europæiske overvågningsprogrammer, hvor langt tilbage data kan anvendes under forudsætning af, at der ikke kan forventes at være sket ændringer i de generelle tilførsler/niveauer. For hvert område bør det dog kontrolleres, om der er lokale forhold, som kan have medført sådanne ændringer, udover de generelle.

Analysen nedenfor er i stor udstrækning baseret på de marine overvågningsprogrammer, men konklusionerne vil også være valide for ferskvandssystemer, selvom disse kan udvise større variationer i koncentrationerne i vandkemien og vil være mere påvirkede af hændelser som lokale udledninger og regn, end marine systemer normalt er.

I de seneste OSPAR opgørelser over atmosfæriske (OSPAR 2013 CAMP) og direkte tilførsler (floder eller direkte kilder (OSPAR RID 2013)) til Nordsøen er det vist, at der har været en nedadgående tendens for de fleste metaller (figur 1 for cadmium) og organiske stoffer i perioden 1990-2011, men at tendensen især skyldes udviklingen i tilførslerne fra 1990-2000, mens tilførslerne siden 2000 i flere tilfælde har været konstante - i nogle områder er der endog en lidt stigende tendens for de seneste år. De seneste opgørelser fra Østersøområdet lavet af HELCOM viser ligeledes en faldende tendens for den atmosfæriske tilførsel af tungmetaller i perioden 1990 - 2010 (Gusev 2012). De generelle tilførsler til det marine område med atmosfæren kan vurderes at have været stabile eller svagt faldende over de seneste 10 år. For områder over land, hvor der ikke er punktkilder, der er blevet væsentligt modificeret i denne periode, kan man ligeledes antage, at bidraget ovenfra også har været konstant eller svagt faldende. Generelt i det nordeuropæiske område er der heller ikke sket ændring i tilførslerne fra floderne, så tilsvarende må forventes at gælde generelt for danske vandløb.

Det må derfor konkluderes, at for områder, som må antages at være uden kilder eller hvor de kendte kilder ikke har givet væsentlige ændringer i tilførslerne, vil muslinger, fisk og sedimenter, som er målt fra 2000 og frem til der sker ændringer i kilder/tilførsler (pt. 2011, som er det seneste år, der indgår data fra, jf. fig. 1), kunne anvendes til at beskrive tilstanden for det/de seneste år. Alternativt kan der i vurderingen af de enkelte metaller tages højde for den reduktion, der er sket i den atmosfæriske tilførsel siden prøven blev indsamlet. Dette er dog ikke inddraget i det følgende, da det ikke vurderes at have afgørende betydning set i lyset af de usikkerheder, der i øvrigt er ved vurderingerne.

Vurderingen af, om der er potentielle kilder til påvirkning af et vandområde, er ikke medtaget i nærværende rapport.



Figur 1. Eksempel på tidlig udvikling for OSPARs luftmonitoring. Data for cadmium i nedbør på 7 stationer. Stiplede linje for FR0090R indikerer ikke-signifikant tidstrend.

I EU's tekniske vejledning 25 for overvågning af biota og sediment (EU 2010) er sedimentationsrater på 1 – 10 mm beskrevet som det normale, og sedimentprøver foreslås udtaget af de øverste 1-5 cm, svarende til en blanding repræsenterende de seneste 1- 10 år. Dette er i overensstemmelse med de tekniske anvisninger for prøvetagning af sediment til miljøfarlige stoffer i NOVANA (Pedersen et al. 2004, Wiberg-Larsen 2011, Johansson 2012). Hvis der er dateret sediment kerner i et område, er det muligt at regne ud, hvor langt tilbage en 1 cm blandingsprøve beskriver. Sedimentets alder afhænger af den lokale sedimentationsrate, men denne er ofte ikke kendt. Antages sedimentationsraten at være 2 mm/år, vil 1 cm kernen derfor repræsentere de seneste 5 år, med en middel på 2,5 år. Hvis man bruger 1 cm-prøver, der er op til 4 år gamle, vil prøverne repræsentere sediment, der er 4-9 år gammelt eller i gennemsnit 6,5 år. Hvis sediment stationerne er valgt i sedimentationsområder, og der kun anvendes den øverste centimeter, forventes data fra sedimentprøver udtaget indenfor de seneste 10 år som tommelfingerregel at dække perioden tilbage til 1998 - 2000, altså indenfor den tidsperiode, hvor tilførslerne iflg. ovenstående kan anses for at have været nogenlunde konstante. Normalisering til TOC for organiske materialer anbefales, og for metaller anbefales Li over Al, eller normalisering til kornstørrelsen (OSPAR 2009; Strand et al. 2004). Normalisering er nærmere beskrevet i afsnit 3.2.

EU's tekniske vejledning 25 beskriver statistiske overvejelser i forbindelse med anvendelse af sediment og biota til beskrivelse af den tidlige udvikling. Vejledningen omfatter ikke anvendelse af de to matricer til beskrivelse af tilstanden, og vejledningen er derfor ikke inddraget yderligere i nærværende notat.

Det europæiske miljøagentur (EEA) har lige udgivet den første rapport om miljøfarlige stoffer i europæiske vande 1998-2010 (ETC/ICM 2013). De fleste indikatorer viser for hele Europa et lille fald fra 1999 til nu, nogle gange med toppe omkring 2002 – 2006, men ofte er antallet af stationer, der analyseres, også væsentligt forøget fra 2003 og fremefter, så datagrundlaget for indikatorerne ændrer sig. Det understøtter anbefalingen om, at der kan anvendes data fra prøver, der er op til ca. 10 år gamle.

2.1 Konklusion og anbefalinger

- Data for miljøfarlige stoffer i biota fra ca. 2000 og frem, indtil der evt. sker ændringer i den diffuse tilførsel, kan anvendes til tilstandsvurdering, da den atmosfæriske tilførsel af miljøfarlige stoffer har været stort set konstant eller svagt faldende siden 2000. En forudsætning er dog, at der ikke har været lokale kilder, hvor der er sket ændringer i udledningen i perioden.

- Data for miljøfarlige stoffer i sediment fra ca. 2003 og fremefter kan anvendes til tilstandsvurdering, såfremt der ikke har været væsentlige ændringer i tilførslen fra lokale kilder.
- Hvis der foretages vurdering af tidlige udviklinger i områder bør alle tilgængelige data anvendes.

3 Fastlæggelse af baggrundsniveau til vurdering af miljøtilstand

Miljøkvalitetskrav (EQS) baseret på økotoxikologiske risikovurderinger for miljøfarlige stoffer er fastlagt i bekendtgørelse om miljøkvalitetskrav (Bekendtgørelse nr. 1022 af 25. august 2010). Desuden er der fastlagt vurderingskriterier i regi af OSPAR (EAC) og HELCOM (Good Environmental Status (GES)). For en række af de prioriterede stoffer foreligger der kun sådanne miljøkvalitetskrav eller -kriterier for deres koncentrationsniveauer i vand og ikke for sediment og biota, som ellers er de foretrukne prøvematricer i en række miljøundersøgelser, herunder overvågningsprogrammer i vandmiljøet. I det omfang der ikke foreligger miljøkvalitetskrav eller -kriterier, er det muligt at identificere vandområder, som måske ikke opfylder miljømålet, ud fra de fundne koncentrationsniveauer sammenholdt med bl.a. estimerede baggrundsniveauer for de pågældende stoffer. Baggrundsniveauer vil normalt være lavere end miljøkvalitetskrav og -kriterier, eller på samme niveau.

Fastlæggelse af baggrundsniveauer for miljøfarlige stoffer er ikke en opgave der er lige til, især fordi der i dag ikke findes upåvirkede områder i Danmark på grund af årtiers tilførsler fra enten lokale eller diffuse kilder, herunder atmosfærisk deposition. Derudover vil der også være regionale forhold som fx jordbundsforhold i oplandene som, især for tungmetaller i ferskvand men også i enkelte tilfælde for enkelte marine vandområder, kan have betydning for baggrundsniveauet. Derfor kan det være relevant i visse tilfælde at fastlægge regionale/lokale baggrundsniveauer, men ligesom ved fastlæggelsen af nationale baggrundsniveauer (jf. afsnit 4.1) kræver det et større datasæt end der oftest pt. er til rådighed for også at fastlægge et regionalt baggrundsniveau.

I det følgende redegøres der for metoder, der anvendes til fastlæggelse af baggrundsvurderingskoncentrationer (BAC) for miljøfarlige stoffer i marine områder inden for OSPAR konventionen samt metoder, der er anvendt til fastlæggelse af baggrundsniveauer for marine og ferske områder i andre europæiske lande, herunder Sverige. Disse metodegennemgange danner baggrund for vores anbefalinger til hvordan, der kan estimeres baggrundsniveauer, der kan anvendes ved vurdering af miljøtilstanden i Danmark.

Vandrammedirektivets datterdirektiv om prioriterede stoffer indeholder med den seneste ændring EQS for 11 stoffer i biota (Europa-Parlamentet, 2013). Den tekniske vejledning (European Union, 2010) beskriver EQS på 20 µg/kg for kviksølv og 55 µg/kg for hexachlorobutadiene som gældende for "prey tissue" fra de mest velegnede og relevante indikatorarter blandt muslinger, krebsdyr og fisk, som er repræsentative fødeemner for toppredatorer i de pågældende fødekæder. EQS for hexachlorobenzen i biota er fastsat til 10 µg/kg ud fra en vurdering i forhold til human ernæring, dvs. der bør måles i muslinger eller fisk, der spises af mennesker. Herudover er der nogle generelle forslag til arter og matricer, der kan anvendes, og en bemærkning om at størrelsen af fiskene er afgørende for repræsentativiteten for en sø (lille fisk=dårlig repræsentativitet). Disse betragtninger bør også gælde ved valg af matrice til fastlæggelse af baggrundsniveauer.

Der beskrives i dette afsnit anvendelse af percentiler til estimering af baggrundsniveau. Selve fastsættelsen af percentiler er uddybet i afsnit 4. Anvendelse af data fra henholdsvis kontrolovervågning og operationel overvågning er uddybet i afsnit 5.

3.1.1 OSPARs BAC

For metaller og PAH er det muligt at finde baggrundsniveauet i sedimenter ved at udtage sedimentkerner fra uforstyrrede sedimentkerner og analysere koncentrationerne i dele af kernen, der er fra før industrialiseringen (før 1900-tallet) (OSPAR 2005).

Hvor sådanne kerner ikke er tilgængelige, kan data fra så uforstyrrede områder som muligt anvendes. I dette tilfælde er anbefalingen at tage medianen i hvert område, og derefter anvende medianen af medianerne til fastlæggelse af baggrundsniveauet (OSPAR 2005). Dette giver et robust baggrundsniveau, hvor eventuelle outliers eller ukendskab til lokale kilder bliver minimeret. Metoden er sandsynligvis den mest korrekte metode for naturligt forekommende stoffer i biota (fisk, muslinger o.l.).

For ikke-naturligt forekommende stoffer (fx organotin, PCB'ere, BDE'ere) er baggrundsværdien pr. definition 0 (OSPAR 2009). OSPAR anvender baggrunds vurderings koncentration (BAC), som er baggrundsværdien (0 eller median af medianerne) + usikkerheden for det pågældende stof (bilag 1). Omset til danske forhold svarer dette til:

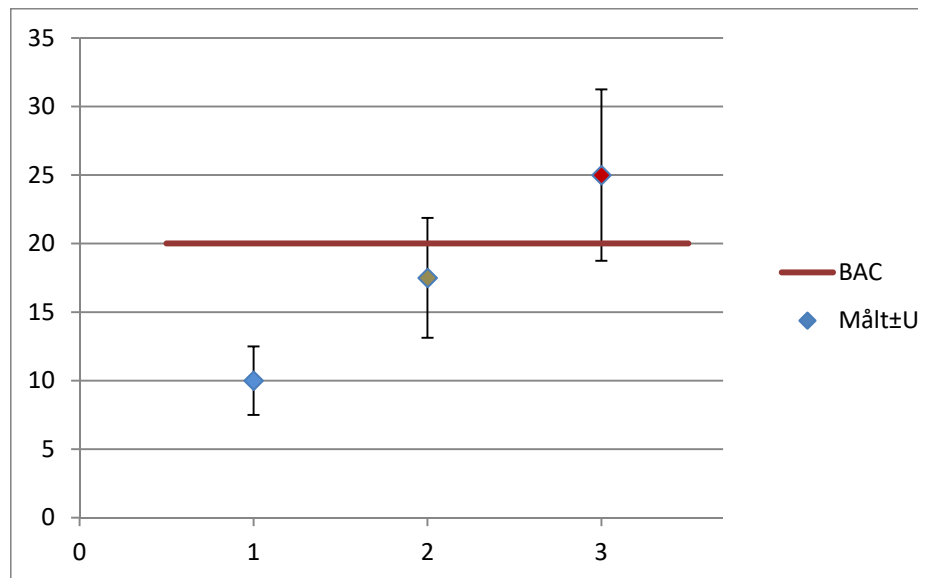
$$\text{BAC} = \text{detektionsgrænsekravet} + U_{\text{abs}}$$

De danske krav til detektionsgrænse og U_{abs} (ekspanderet usikkerhed) findes i bilaget til kvalitetsbekendtgørelsen (Bekendtgørelse nr. 900 af 25. august 2011) (Miljøministeriet, 2011). I den foregående version af kvalitetsbekendtgørelsen (Bekendtgørelse nr. 1353 af 11. december 2006) (Miljøministeriet, 2006) blev der ikke anvendt ekspanderet usikkerhed, men i stedet den totale standardafvigelse s_{tmax} , så en tilsvarende formel for bek. 1353 er:

$$\text{BAC} = \text{detektionsgrænsekravet} + 2 \times s_{\text{tmax}}$$

Idet der anvendes $k=2$ for den ekspanderede usikkerhed og s_{tmax} som indikator for usikkerheden.

I figur 2 er vist eksempler resultater og vurdering heraf i forhold til BAC.



Figur 2. Eksempler på resultater, hvor det ene resultat (prøve 1) er under BAC og den øvre grænse for usikkerheden under BAC, tilstanden er baggrundsniveau. Det andet resultat (prøve 2) er under BAC, mens den øvre grænse for usikkerheden er over BAC, dvs. indholdet er ikke på baggrundsniveau. I prøve 3 er indholdet over BAC. Måleusikkerhed er 25 % på alle prøver (angivet med fejlbar).

3.1.2 Svenske baggrundsværdier

For fastlæggelse af baggrundsværdien for metaller er der i Sverige anvendt sedimentkerner fra præindustrielle sedimenter fra ca. 55 cm dybde til at definere grænser for metalfraktionen efter oplukning af prøverne efter svensk standard (svarer til DS259) og total indhold af metaller (forhøjede værdier for Cr, Pb, Co og Ni ved total oplukning, af størrelsesordenen 100 % til 10% højere).

For marine sedimenter, fisk og muslinger er der i Sverige brugt 5 %-percentilen af alle målte værdier til at definere reference værdier, der anvendes som indikation på baggrund eller naturligt niveau. Data for sedimenter er baseret på 50.000 analyser fra 1980-2000, inklusiv 50 prøver fra reference områder til baggrundsværdier (Svensk EPA, 2000a). Sedimenter er normaliseret til TOC, fisk er normaliseret til lipid vægt for organokloriner (PCB, DDT etc.) fortrinsvis med fisk fanget i efteråret for at minimere årstidsvariationen i lipid indholdet. Se afsnit 3.2 vedrørende normaliserede baggrundsværdier.

I ferskvand er svenske data (Svensk EPA, 2000b) inddelt i nord/syd og lavlands vandområder, i små og større vandløb samt søer (bilag 2), der hver har fået defineret en referenceværdi for vand. Der er brugt 75 % percentilen fra "baggrundsområder" som referenceværdi. For sedimenter er der defineret nord/syd og lavlands, og for akvatisk mos er der sat en landsdækkende referenceværdi. Det forventes, at sediment kerner i 15-30 cm dybde repræsenterer den præ-industrielle periode i ikke-eutrofierede vandløb/søer, og der er særlig opmærksomhed på TOC/glødetabs måling i forbindelse med metallerne Pb og Hg, som er fundet at korrelere med organisk kulstof i ferskvandssedimenter.

3.1.3 Andre europæiske lande

Det Europæiske Miljøagenturs (EEA) sammenstilling af målinger på overfladevand i Europa viser, at det kun er enkelte stoffer, der er over detektions/kvantifikationsgrænsen i hovedparten af målingerne for diuron, nikkel og PAH'erne benzo(ghi)perylene og indeno(123-cd)pyrene (ETC/ICM 2013). Kun cadmium, 1,2-dichlorethan, fluoranthen, benzo(a)pyren, DEHP og kviksølv blev påvist i over 20 % af målingerne. Af de 33 undersøgte stofgrupper i vand er hovedparten kun fundet under EQS værdierne, og mange stoffer er kun fundet over EQS i enkelte lande (f.eks. alachlor i Polen; anthracen i Rumænien, Grækenland). Forudsat at man kan påvise stofferne i biota og sediment, understøtter dette, at disse matricer er mere relevante for vurdering af tilstand end vandfasen, samt at fastlæggelse af BAC kriterier på basis af forventet analysekvalitet kan være et godt supplement til egentlige EQS værdier.

I Holland har en undersøgelse gennemgået forskellige metoder til at finde baggrundskoncentrationer i europæiske vande, som kan indgå i miljøvurderinger med udgangspunkt i EUs vandrammedirektiv (Oste et al 2012). Undersøgelsen fandt frem til, at medianværdien er den mest robuste estimator for en baggrundsværdi, når der udelukkende indgår data fra ikke tidligere belastede, dvs. "pristine" områder, svarende til hvad der anvendes i OSPAR. Hvis der ikke findes adgang til data fra "pristine" områder, men kun fra overvågningsdata fra både mere eller mindre belastede områder, er 10 % percentilen af alle data det mest robuste bud på en brugbar baggrundsværdi, og der henvises bl.a. til EU's guidance dokumentet (EU 2010). I den hollandske undersøgelse diskuteres kort valg af 5 eller 10 % percentilen som baggrundsniveau med den konklusion, at der ikke er væsentlig forskel. Der henvises også til den pragmatiske engelske tilgang, hvor der også er anvendt 10 % percentilen af tilgængelige overvågningsdata som baggrundsværdi.

3.2 Normaliserede baggrundsværdier

Det er vigtigt at notere sig hvilket niveau, baggrundsværdier der eventuelt sammenlignes med, er normaliserede til:

- OSPAR baggrundsniveauer for organiske stoffer i sediment er normaliseret til 2,5 % TOC
- Svenske baggrundsværdier for organiske stoffer i sedimenter normaliseret til 1 % TOC (Svensk EPA, 2000a)
- Kvalitetskrav i sediment er i Bekendtgørelse nr. 1022 for nogle stoffer fastsat i forhold til indholdet af organisk indhold
- Metaller i sediment er typisk enten målt i <63µm fraktionen eller normaliseret til 5 % Aluminium (40 mg/kg Li), hvilket i europæiske sedimenter svarer til middel indholdet af Al/Li i det fine sediment. For danske sedimenter er Li den anbefalede normalisator (med antagelsen at Li indholdet i sand er ~0), alternativt <63µm fraktionen. Hvis der skal anvendes Al, skal der tages hensyn til normal indholdet af Al i sandede sedimenter efter OSPARs normaliseringsguideline (reference i bilag 4).

Normalisering af sedimentdata er uddybet i bilag 4.

For at sammenligning med normaliserede kvalitetskrav eller baggrundsværdier for organiske stoffer kan foretages, skal data omregnes til samme TOC-

indhold, som de værdier, der sammenlignes med, er normaliseret til. Hvis der eksempelvis sammenlignes med OSPARs BAC, som er normaliseret til 2,5% skal der omregnes således:

$$\text{Normaliseret konc.} = (\text{Målt konc.} / \text{TOC-konc. i \%}) * 2,5$$

For sammenligning med normaliserede kvalitetskrav eller baggrundsværdier for metaller omregnes efter flg. formler, idet Li koncentrationen i sand antages at være ~0 (normalt findes koncentrationen omkring eller under detektionsgrænsen i sandede sediment, dvs. <2.5 mg/kg):

$$\text{Li-Normaliseret konc.} = (\text{Målt konc.} / \text{Li-konc. i mg/kg}) * 40$$

$$<63\mu\text{-Normaliseret konc} = (\text{Målt konc.} / \% <63\mu) * 100\%$$

Normalisering til aluminium er beskrevet i bilag 4, og kræver kendskab til et såkaldt pivot-punkt for de enkelte metaller i sand.

3.2.1 Betydningen af normalisering på måledata

Normalisering af måledata betyder generelt, at den relative spredning på datasættet reduceres med ca. 20 %. Den relative spredning er afgørende for, hvor mange prøver der evt. skal anvendes for at kunne dokumentere at en given middelværdi er på baggrundsniveau (eller under andre vurderingskriterier), jf. 3.1.1

Den forventede spredning på måledata, der kan tillægges variationer mellem forskellige stationer/delområder inden for et vandområde (dvs. de spatiale forskelle) er ~120 %, når data er normaliseret til indholdet af tørstof i sediment. Denne forventning er baseret på et datasæt bestående af 9 NOVANA stationer i Kattegat med målinger af en række forskellige miljøfarlige stoffer (både ikke syntetiske og syntetiske stoffer) i sediment fra de åbne farvande af Kattegat i perioden 2007-2011. Ved normalisering som beskrevet ovenfor reduceres den relative spredning til ~100 % for kattegat prøverne.

Denne tendens understøttes af bl.a. en engelsk undersøgelse, hvor man har kortlagt indholdet af PCB i sediment med en høj rumlig opløsning med mere end 60 stationer inden for et begrænset vandområde (Camacho-Ibar & McEvoy 1996). Heterogeniteten i sedimentprøver medførte her, at den relative spredning var omkring 120 %, når måledata var normaliseret til tørstofindholdet i sediment. Til gengæld blev den relative spredning på datasættet reduceret med ~40% til ~80%, når indholdet af PCB blev normaliseret i forhold til TOC. Den større reduktion i den relative spredning efter normalisering til TOC sammenlignet med Kattegat-dataene kan tilskrives bl.a., at det engelske område er mere velafgrænset, at de beskriver et område med en højere PCB-belastning og at PCB er et meget hydrofobt stof, hvor en stærk korrelation til TOC er forventelig.

3.3 Konklusion og anbefalinger

Afgørende for hvilket princip, der kan anvendes ved fastlæggelse af baggrundsniveau, er hvilke data, der er til rådighed. Hvis data ikke er til rådighed til at "det bedste" princip kan anvendes, anbefales det at anvende det "næstbedste princip". Baggrundsniveauer kan fastlægges som nationale niveauer, eller hvis der er tilstrækkelige data til dette, på lokalt/regionalt niveau.

Fastlæggelse af nationalt baggrunds niveau for marine områder anbefales at ske med følgende prioritering af principperne:

- (1) OSPAR/HELCOM fastlagte baggrunds niveaue (BAC). Hvis der for specifikke stoffer ikke findes et af OSPAR fastlagt BAC anbefales det
- (2) at anvende 10% percentilen af tilgængelige data, i overensstemmelse med den hollandske/engelske tilgang.

Fastlæggelse af nationalt baggrunds niveau i ferskvand anbefales at ske med følgende prioritering af principperne:

- (1) 10% percentilen af alle data,
- (2) BAC-niveauer publiceret fra et nordeuropæisk land med sammenlignelige jordbundforhold og oplande, hvor fastlæggelse af BAC er baseret på et væsentligt større datamateriale
- (3) BAC baseret på 0+usikkerhedsbidraget for ikke naturligt forekommende stoffer.

For ikke-naturlige stoffer, hvor der findes tilstrækkelige data (se afsnit 4), anbefales det at anvende det laveste tal af 10 % *percentilen fra alle overvågningsdata* eller *BAC fra detektionsgrænse og U_{abs}* beskrevet ovenfor til referenceværdi for "baggrund".

For områder, hvor der findes data på lokalt/regionalt niveau, anbefales følgende prioritering:

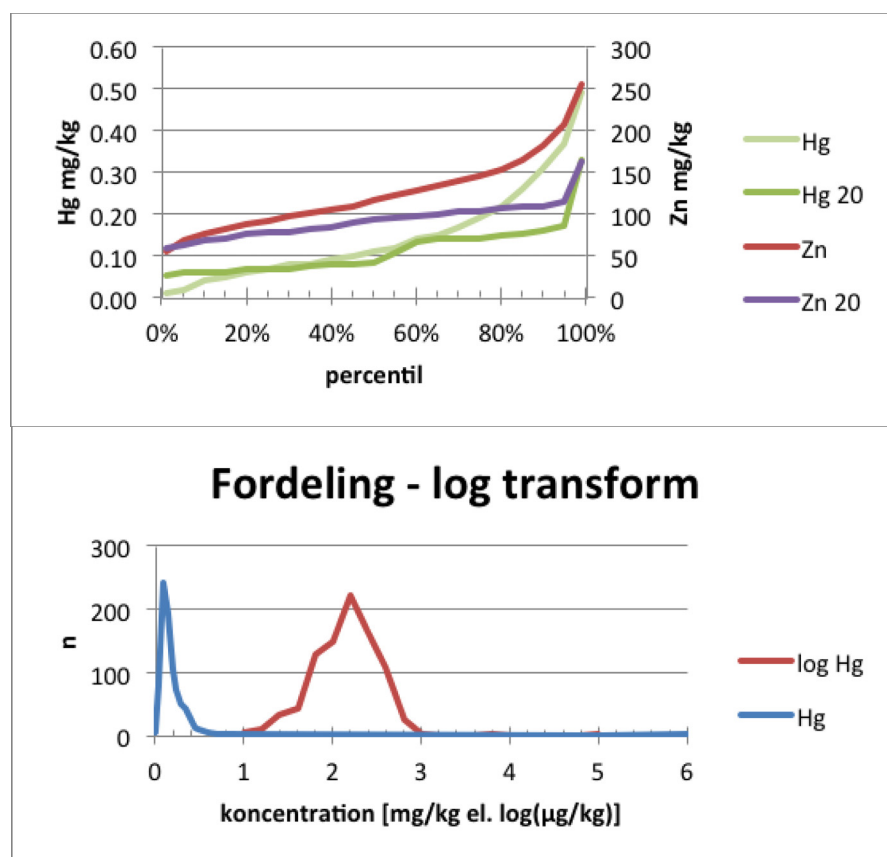
- (1) Baggrunds niveauerne for metaller og PAH i sediment fastsættes ud fra sedimentkerner, der kan dateres til præ-industriel tid.
- (2) Baggrunds niveauerne for metaller og PAH i fisk og skaldyr og sedimenter, hvor der ikke kan findes daterede kerner fra præ-industriel tid, kan estimeres ud fra data fra områder uden kendte kilder ved at tage medianen af medianer fra resultater for disse "baggrunds områder".
- (3) Baggrunds niveaue for andre ikke naturlige stoffer er principielt 0 i biota og sediment, og der lægges en statistisk grænse for, hvor tæt på 0 man skal være for at værdierne kan anses for at være tæt på baggrunds niveau (BAC). I det omfang, der er fastlagt krav til analysekvalitet, kan BAC ud fra dette princip defineres således: $BAC = \text{detektionsgrænsekravet} + U_{abs}$.

Se afsnit 6 for anbefalinger for fastlæggelse af kriterier, der ikke er baseret på forventede baggrunds niveaue.

4 Beregning af fraktiler/percentiler til estimering af baggrundsniveau

Fraktil fastsættelse er en pragmatisk måde at udnytte eksisterende data ved vurdering af miljøtilstand. En fraktil bestemmes ved at sortere data og så se på koncentrationen i de prøver, der ligger før en given andel af prøverne. Angivet som % af hele prøvesættet kaldes fraktilerne for percentiler (0,1 fraktil = 10 % percentilen), og der anvendes normalt percentil betegnelsen i litteraturen.

For de svenske kvalitetskriterier (Svensk EPA 2000 a,b) blev der anvendt 350 – 400 datasæt til fastlæggelse af percentiler, jo flere data, desto mindre spring kan forventes i fordelingsfunktionen. Ved et datasæt på 40 prøver er mindste spring 2,5 % (1 ud af 40 prøver sv.t. 2,5 %), og 10 % percentilen repræsenterer herved grænsen mellem de 4 laveste målte værdier og de højere værdier. Miljødata er oftest ikke normalfordelte men "skewed" mod lave værdier, da de har en "hale" af høje af data med høje værdier, som gør det mindre robust at anvende middelværdier. I den lave ende er problemet ofte, at data er under detektionsgrænsen, som angiver den mindste målbare størrelse og dermed laveste tal, de små percentiler kan give som svar. I en række tilfælde vil data for mange syntetiske miljøfarlige stoffer op til 50 % percentilen eller endnu højere ikke indeholde reelle værdier, men kun data for koncentrationer, der er under den analytiske detektionsgrænse.



Figur 3. Resultater for kviksølv og zink i muslinger i NOVANA – alle 865 data (uden nr.) eller 68 resultater fra 2012. Nedenfor Hg fordeling af alle muslinger som mg/kg eller log-transformeret µg/kg (for at undgå negative log).

Det følger deraf også, at antallet af data, der indgår i datagrundlaget for fastlæggelse af percentilerne, kan have stor betydning for fordelingen, men at dette også varierer fra stof til stof. Dette er i tabel 1 og figur 3 anskueliggjort med to eksempler med fordelingen af alle NOVANA data for henholdsvis Hg og Zn i blåmuslinger.

Især for Zn ses en større forskel i fordelingen afhængigt af, om den beskriver det samlede datasæt (n = 865) eller kun en delmængde deraf fra 2012 (n = 68). Derimod er fordelingerne af det samlede datasæt og kun data fra 2012 væsentligt mere sammenfaldende for Hg. Når datasættet begrænses til de sidste (dato sorteret) 40 hhv. 20 prøver fra 2012, findes percentil-koncentrationerne i tabel 1. Hvor kviksølv datasættet indeholder 4 værdier under detektionsgrænsen (DG) for ældre data, er ingen Zn værdier under DG, og Zn er biologisk styret til et rimeligt snævert koncentrationsinterval. For datasæt med 40 eller flere prøver ses derfor, at 75-95 % fraktilerne for Zn er markant forskellige, hvorimod datasæt med 20 prøver ikke viser denne forskel. Det samme gør sig gældende for Hg. Anvendelse af percentiler vil derfor vurderes at kræve min. 50 resultater, og helst 100 eller flere for at give robuste fraktioner.

Tabel 1. Percentiler af kviksølv og zink (mg/kg TS) i blåmuslinger for alle NOVANA data (1998-2012) og NOVANA 2012-data alene, med alle 68 prøver, de sidste 40 hhv. sidste 20 prøver i året. For Hg er detektionsgrænsen 0,01-0,02 mg/kg TS og for Zn 2,5 mg/kg TS.

Percentil/n=	Hg 865	Hg 2012 68	Hg 2012 40	Hg 2012 20	Zn 865	Zn 2012 68	Zn 2012 40	Zn 2012 20
5%	0,02	0,05	0,05	0,06	69	58	59	62
10%	0,04	0,06	0,06	0,06	78	62	62	68
50%	0,11	0,11	0,10	0,09	117	92	97	94
75%	0,19	0,16	0,14	0,14	146	115	113	104
90%	0,31	0,29	0,17	0,16	183	151	148	109
95%	0,37	0,35	0,22	0,17	208	174	175	114

For datasæt, hvor resultatet for mange prøver er under detektionsgrænsen, vil det være væsentligt, hvordan man behandler disse data. Hvis det er et ikke-naturligt stof, kan man anvende 0 som koncentrationstværdi, hvorimod der ved naturligt forekommende stoffer bør regnes med som den halve detektionsgrænse. Det frarådes at bruge kvantifikationsgrænse (eller det halve af denne), da det vil kunne give værdier over DG, som kan betragtes som "falsk positive" og i nogle tilfælde (specielt for dioxin og PCB sum-parametre) risikere at flytte områder uden detekterede stoffer over i kategorien "påvirket".

I QA/QC direktivet til vandrammedirektivet (EU Kommissionen 2009) og bekendtgørelse om ændring af bekendtgørelse om fastsættelse af miljømål (bekendtgørelse nr. 1433 af 6. december 2009) er det anført, at der ved resultater under kvantifikationsgrænsen skal anvendes den halve kvantifikationsgrænse ved beregning af middelværdier, men det er ikke specificeret, at kvantifikationsgrænsen skal anvendes ved beregninger som beskrevet her.

Deciderede outliers fra kendt forurenede områder eller fx hvor værdier er mistænkt for at have forkert enhed bør udelukkes (værdier en faktor 1000 over de "almindelige" niveauer). Hvis datasættet anvendes til at estimere en reference tilstand baseret på 10 % percentilen, bør der ikke medtages data fra havne eller andre områder i umiddelbar nærhed af større kendte punktkilder.

For ferskvand vurderer vi, at data fra operationel overvågning ikke må udgøre mere end 50 % af det samlede datasæt (jf. kapitel 5). Data, der mistænkes for at være direkte fejlbehæftede, skal selvfølgelig også udelades.

For belgiske sedimenter er der foretaget en økotoxikologisk vurdering og sammenlignet med fraktiler (de Dekere et al., 2011). Her findes generelt god sammenhæng mellem en såkaldt konsensus 1 værdi ("god tilstand") og 50 % percentilen for ferskvandssedimenter.

4.1 Konklusion og anbefalinger

- Fraktil eller percentil klassifikationer bør kun foretages på datasæt med 50 eller flere data. En undtagelse er, hvis det er 50 % percentilen, svarende til medianen, der bestemmes med henblik på fastlæggelse af median af median på uforstyrrede områder, jf. afsnit 3.1.1. I dette tilfælde vil skønsmæssigt 5 områder med mindst 3 målinger være ok.
- Ved beregning af percentiler for naturligt forekommende stoffer (PAH, metaller) anbefales det at anvende den halve detektionsgrænse ved værdier under detektionsgrænsen. For ikke-naturligt forekommende stoffer, hvor fundhyppigheden er mindre end 20 %, dvs. mindst 20 % af resultaterne ligger under detektionsgrænsen, anbefales det at anvende værdien nul ved værdier under detektionsgrænsen. Hvis fundhyppigheden er større end 20 %, dvs. mindre end 20 % af værdierne ligger under detektionsgrænsen, anbefales det at anvende den halve detektionsgrænse i beregningerne (begrundet i en vurdering af, at hvis mindre end 20 % af værdierne ligger under detektionsgrænsen, er indholdet sandsynligvis tættere på detektionsgrænsen end på 0, og tilsvarende hvor mere end værdierne er under detektionsgrænsen). Denne anbefalede metode afviger fra den metode, der er angivet i bekendtgørelse nr. 1433 af 6. december 2009, hvor det er anført, at der ved beregning af middelværdier skal anvendes den halve kvantifikationsgrænse, hvis der indgår målinger under kvantifikationsgrænsen.

Naturligt forekommende stoffer		
Estimeret koncentration ved konc.< detektionsgrænsen	$\frac{1}{2}$ * detektionsgrænse	
Ikke-naturligt forekommende stoffer		
Fundhyppighed	$\leq 20 \%$	$> 20 \%$
Estimeret koncentration ved konc.< detektionsgrænsen	0	$\frac{1}{2}$ * detektionsgrænse

- Som pragmatisk anvendelse af fraktil data, hvor ingen anden information haves, anbefales: 10 % percentilen af data som reference tilstand, 50 % percentil som grænsen for mindre belastet og 90 % percentil som mere/kraftig belastet. Dog bør data fra havne eller andre områder med større punktkilder ikke medtages, og datasæt fra operationel overvågning i ferskvand bør ikke udgøre med end 50 % af det samlede datasæt.

5 Vandområder med kontrolovervågning kontra operationel overvågning

Kontrolovervågningen beskriver den generelle tilstand og udvikling. Den operationelle overvågning skal beskrive tilstanden i områder, som er i risiko for ikke at opfylde miljømålet. En væsentlig forskel mellem kontrolovervågning og operationel overvågning er således, at stationerne i kontrolovervågningen er udvalgt med henblik på at være repræsentative for at beskrive den generelle tilstand, mens stationerne i den operationelle overvågning er udvalgt med henblik på at beskrive tilstanden i konkrete vandområder. At stationerne i kontrolovervågningen skal beskrive den generelle tilstand udelukker naturligvis ikke, at de ikke også samtidig bruges til at beskrive tilstanden i det vandområde, de befinder sig i.

Der er endnu kun fastsat danske miljøkvalitetskrav for få stoffer i sediment og biota (Miljøministeriet, 2010), og muligheden for at anvende biota til vurdering af miljøtilstanden i forhold til miljøkvalitetskrav er derfor begrænset, medmindre der inddrages andre vurderingskriterier som beskrevet ovenfor.

Samspillet mellem kontrolovervågning og operationel overvågning er forskelligt i den marine overvågning og overvågning af ferskvand, og det er derfor beskrevet hver for sig i det følgende.

Marine områder

Ingen af de marine danske vandområder er vurderet til at opfylde miljømålene. Det betyder, at alle marine vandområder opfylder kriterierne for operationel overvågning. Kontrolovervågningen defineres i den marine overvågning som den del af overvågningen, som følger den tidlige udvikling i miljøtilstanden på stationer med lange tidsserier (Naturstyrelsen, 2011).

Forskellen mellem målinger i kontrolovervågningen og den operationelle overvågning i marine områder er således frekvensen, der måles med, samt hvilke stoffer, der måles. I den operationelle overvågning måles der på sediment, mens der i kontrolovervågningen måles på både sediment og biota. Dette forhindrer ikke, at alle foreliggende målinger fra såvel kontrolovervågning som operationel overvågning inddrages i vurderingen af miljøtilstanden i et givent marint vandområde.

Ferskvand – vandløb og søer

Operationel overvågning sker i ferskvand i "vandområder med behov for stofbestemt indsats" (kategori 3), dvs. vandområder hvor der er behov for yderligere data end de foreliggende for at kunne beskrive tilstanden. Operationel overvågning af miljøfarlige stoffer gennemføres desuden i "vandområder under observation" (kategori 2), hvis et område er placeret i denne kategori ud fra viden om, at der sker betydende tilførsel af miljøfarlige stoffer til vandområdet, og det derfor er overvejende sandsynligt, at området ikke vil kunne opfylde sin målsætning. Dette er beskrevet i "Overordnet tværgående strategi for overvågning af miljøfarlige stoffer og tungemetaller", som blev udarbejdet af en tværgående arbejdsgruppe i forbindelse med revision af NO-VANA i 2010 (Boutrup & Munk, 2009).

Den operationelle overvågning i ferskvand er tilrettelagt som kampagner, som tager udgangspunkt i potentielle kilder til risiko for manglende målopfyldelse i et vandområde, jf. ovennævnte overordnede strategi. Det betyder, at der i vandområder i vandløb og søer, som er omfattet af operationel overvågning, analyseres for stoffer, som er udvalgt specifikt i forhold til de potentielle kilder. Kontrolovervågningen i vandløb og søer omfatter en delmængde af disse stoffer, og kontrolovervågningen omfatter derfor ikke nødvendigvis de stoffer, der er relevante i forhold til de potentielle kilder i et givent vandområde.

Det betyder, at inden der tages stilling til, om kontrolovervågning i et givent vandområde kan erstatte operationel overvågning i det pågældende vandområde, skal der foretages en vurdering af, om de stoffer, der er relevante for de potentielle kilder til eventuel manglende målopfyldelse, indgår i kontrolovervågningen, således at omfanget af kontrolovervågningen er dækkende i forhold til de potentielle kilder. Hvis det er tilfældet kan resultaterne fra kontrolovervågningen bruges til vurdering af miljøtilstanden. Hvis det ikke er tilfældet, kan de alene bruges som supplement til målingerne i den operationelle overvågning, som vil omfatte stoffer relevant i forhold de potentielle kilder.

Data fra operationel overvågning er mest repræsentative for tilstanden i det vandområde, hvorfra data stammer. Ved operationel overvågning i kampagner er data sandsynligvis også repræsentative for andre vandområder, der er i risiko for manglende målopfyldelse som følge af påvirkning fra den potentielle kilde, som kampagnen i den operationelle overvågning gennemføres i forhold til, jf. beskrivelsen af kampagner i Boutrup og Munk (2009). Data fra operationel overvågning i ferskvand kan imidlertid ikke antages at være lige så repræsentative i forhold til den generelle miljøtilstand i ferskvand. I skrivende stund er der imidlertid ikke kendskab til resultater fra kampagner i operationel overvågning, som kan understøtte dette.

Ved behandling af data fra ferskvandsområder må der derfor skelnes mellem:

- data fra stoffer, som kun indgår i operationel overvågning
- data fra stoffer, som indgår i både kontrolovervågning og operationel overvågning

I tilfælde af at der foreligger data for stoffer som indgår i såvel kontrolovervågning som operationel overvågning anbefales det, at højest halvdelen af data må komme fra operationel overvågning ved brug 10% percentilen til fastsættelsen af baggrundsniveauet. Dermed kan disse data også indgå i eventuel estimering af grænse for "god tilstand" ved brug af median-værdierne på måledata.

Hvis data fra operationel overvågning udgør mere end halvdelen af data, vurderes det, at baggrundsniveauer ikke kan estimeres ud fra percentiler af disse data. Der vil være en umiddelbar risiko for, at der vil blive estimeret for høje og ikke korrekte baggrundsværdier, hvis der anvendes princippet om "10 % percentil af alle overvågningsdata som estimat for baggrundsniveau", jf. afsnit 3.1. I så fald anbefales det i stedet at fastlægge baggrundsniveau ud fra krav til analysekvalitet: detektionsgrænsekrav + Uabs.

5.1 Konklusion og anbefalinger

- Ved behandling af marine data i forbindelse med vurdering af miljøtilstand er det ikke relevant at skelne mellem data fra kontrolovervågning og operationel overvågning, da alle marine vandområder opfylder kriterierne for både kontrol- og operationel overvågning
- For stoffer, hvor der kun findes data fra operationel overvågning, kan de ikke anvendes til estimering af baggrundsniveau. Det anbefales i stedet at fastlægge baggrundsniveau ud fra krav til analysekvalitet: detektionsgrænsekrav + U_{abs}
- For stoffer, hvor der i ferskvand findes data fra såvel kontrolovervågning som operationel overvågning, anbefales det at følge anbefalingerne ved fastsættelse af baggrundsniveau i afsnit 3 med anvendelse af maksimalt 50 % data fra operationel overvågning.

6 Alternative metoder til risikovurdering

I dette kapitel beskrives metoder, som kan være alternativer til de metoder, der er beskrevet i de foregående kapitler.

Både i Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 1022 og i EU's vandrammedirektiv er det beskrevet, at fastsættelse af miljøkvalitetskrav og -kriterier er baseret økotoxikologiske risikovurderinger.

I regi af EU's vandrammedirektiv er det risikovurderinger, som er beskrevet i de bagvedliggende "substance fact sheets", der danner udgangspunkt for fastlæggelsen af miljøkvalitetskrav (EQS) for de prioriterede stoffer i vand. Disse risikovurderinger for hvert af de prioriterede stoffer er faktisk mere detaljerede, idet der for hovedparten af stofferne også er foreslået miljøkvalitetskriterier for de samme stoffer i sediment og biota samt for fødevarer til human konsum. Mange af disse værdier er dog stadigvæk tentative, da de vurderes at være behæftet med en betydelig usikkerhed. Tilsvarende findes der datablade for nationalt fastsatte miljøkvalitetskrav.

Ligeledes er der i regi af OSPAR konventionen også i en række år blevet arbejdet med at fastsætte miljøkvalitetskriterier (EAC) for miljøfarlige stoffer i sediment, muslinger og fisk, som skal sætte grænsen for, hvornår der vurderes at være en væsentlig risiko for uacceptable effekter i økosystemet, senest med revision af EAC-værdier i 2008 (OSPAR 2009). For marine sedimenter har man i OSPAR regi valgt at følge USEPA ERL-værdier for fastsættelsen af grænsen for, hvornår der vurderes at være en væsentlig risiko for effekter i økosystemet. I de seneste år har arbejdsgrupper i regi af OSPAR og ICES lagt op til, at principperne ved udarbejdelse af risikovurderinger i forbindelse med fastsættelse af kvalitetskrav til EU's vandrammedirektivets prioriterede stoffer i højere grad kan indgå i fastlæggelsen af OSPAR's EAC-værdier. I sidste ende vil det dog afhænge af, om EU's vurderingskriterier for miljøfarlige stoffer i sediment og biota også bedre vil afspejle de reelle forhold i miljøet.

For ferskvand er der i de Dekere et al. (2011) lavet en sammenstilling af vurderingskriterier for miljøfarlige stoffer i sediment, som er baseret på økotoxikologiske risikovurderinger og som anbefales til brug for miljøtilstandsvurderinger i Belgien. Disse værdier har potentiale til også at kunne anvendes i andre lande, jf. OSPARs brug af de amerikanske ERL-værdier.

6.1 CHASE værktøjet

De ovenover beskrevne brug af miljøkvalitetskrav og -kriterier, om de så er baseret på fastlæggelsen af baggrunds niveauer eller økotoxikologiske principper, tager alle udgangspunkt i, at de er udviklet til vurdering af de enkelte stoffer hver for sig. Dette er på trods af, at miljøtilstanden i et enkelt vandområde sjældent vil afhænge af et enkelt stof, men af de blandinger som nu måtte være til stede i miljøet.

Et værktøj, kaldet CHASE, til i højere grad at se på den samlede belastning af de miljøfarlige stoffer er udviklet i HELCOM regi (HELCOM 2010), og det er efterfølgende videreudviklet i et EU projekt (HARMONY 2013). Dette værktøj samler en række forskellige parametre indenfor forskellige klasser (i HELCOM regi "fisk der er sikre at spise", "koncentrationer, der skaber grund til bekymring" og "ingen biologisk effekt"), og baseret på ratioen af de enkelte

stoffer til deres kvalitetskriterium/-krav sammenfattes alle målte stoffer til et tal, som kan anvendes som en tilstandsvurdering af stationen/området. Hvis tallet er mindre end 1 kan tilstanden som udgangspunkt vurderes som tilfredsstillende, hvorimod et resultat over 1 siger at tilstanden for mindst et stof ikke er tilfredsstillende, og derfor bør der laves tiltag mod det/de stoffer, der udviser en ratio > 1 .

Udover en samlet vurdering på tværs af indsatsområder og stoffer er der også indbygget et "validerings"værktøj, som baseret på estimat af sikkerheden for de anvendte kvalitetskriterier/krav kan udtale sig om sikkerheden af slutresultatet, altså om det er en god eller en mere tvivlsom vurdering, man får ved anvendelse af kriterierne/kravene.

CHASE værktøjet er under udvikling, men har allerede nu potentiale nok til at man i enkelte nabolande vil anvende CHASE som screeningsværktøj og ud fra CHASE klassifikationen afgøre, om der skal laves indsats (>1) eller ej (<1) (Andersen, personlig kommunikation).

7 Konklusion og anbefalinger vedr. kriterier til risikovurdering

For flere af de af EU og OSPAR prioriterede stoffer forefindes der internationalt accepterede miljøkvalitetskrav og -kriterier, som er fastsat på baggrund af økotoxikologisk baserede risikovurderinger. I de tilfælde, hvor disse ikke foreligger, kan nationalt udviklede kriterier baseret på percentiler af (større) nationale datasæt anvendes til at fastsætte baggrundskoncentration og eventuelle grænser for højere indsatskategorier.

Udvælgelsen af kriterier til risikovurdering af miljøfarlige stoffer bør baseres på følgende prioriterede måde:

1. EQS værdier fra EU og nationale miljøkvalitetskrav
2. EAC værdier udviklet af OSPAR/HELCOM
3. ERL værdier adopteret af OSPAR/HELCOM, udviklet af US-EPA
4. Nationalt udviklede kriterier baseret på percentiler af (større) nationale datasæt
5. Alternative kriterier udviklet af nabolande for tilsvarende matricer baseret på økotoxikologiske betragtninger
6. BAC værdier udviklet af OSPAR for Nordsøen, indtil der udvikles økotoxikologisk baserede kriterier (eller hvor økotoxikologiske kriterier er lavere end BAC).

Som alternativ til at gennemgå stofferne enkeltvis og anvende one-out-all-out princippet kan CHASE modellen anvendes for aggregering af flere vurderingskriterier efter prioriteret udvælgelse af kriterierne.

8 Referencer

Andersen, J.H. (2013) Personlig kommunikation

Boutrup, S. & Munk, L.M.¹ (2009) Overordnet strategi for overvågning af miljøfremmede stoffer og tungmetaller. Notat af 7. maj 2009 fra tværgående arbejdsgruppe under NOVANA. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet ¹ By- og Landskabsstyrelsen

Camacho-Ibar V.F., McEvoy J. (1996) Total PCBs in Liverpool Bay Sediments. *Marine Environmental Research*, 41, 241-263, 1996

Carstensen J. (2007) Statistical principles for ecological status classification of Water Framework Directive monitoring data. *Marine Pollution Bulletin* 55: 3-15

de Dekere, E., De Cooman, W., Leloup, V., Meire, P., Schmitt, C. & von P.C. (2011) Development of sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *J. Soils Sediments* 11:504-517

ETC/ICM (2013) Technical report 1/2013. http://icm.eionet.europa.eu/ETC_Reports/HazardousSubstancesInWater_2013/HS_ETC_technical_report_2013_v624_MR.VK.AK_MR2.pdf

Europa-Parlamentet (2013) Direktiv om ændring af direktiv 2000/60/EF og 2008/105/EF for så vidt angår prioriterede stoffer inden for vandpolitikken. Europa-Parlamentets og Rådets direktiv 2013/39/EU

European Union (2010) Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive. Guidance document No. 25. <https://circabc.europa.eu/sd/d/7f47ccd9-ce47-4f4a-b4f0-cc61db518b1c/Guidance%20No%2025%20-%20Chemical%20Monitoring%20of%20Sediment%20and%20Biota.pdf>

EU Kommissionen (2009) Direktiv om tekniske specifikationer for kemiske analyse og kontrol af vandets tilstand som omhandlet i Europa-Parlamentets og Rådets Direktiv 2000/60/EF. Kommissionens Direktiv 2009/90/EF af 31. juli 2009

Gusev, A. (2012) Atmospheric deposition of heavy metals on the Baltic Sea. HELCOM Baltic Sea Environment Fact Sheet 2012. Online. Viewed 31 August 2013. http://www.helcom.fi/environment2/ifs/en_GB/cover/

HARMONY (2013) <http://harmony.dmu.dk/> [final report in prep.]

Johansen, L.S. (2012) Udtagning af sedimentprøve til analyse for miljøfremmede stoffer i søer. S07 version 2. Teknisk anvisning fra DCE, Aarhus Universitet

Larsen, M.L. & Pedersen, B. 2001: Tungmetaller – normalisering af sediment-data. – I: Henriksen et al. 2001: Marine områder 2000 - Miljøtilstand og udvikling. NOVA 2003. Danmarks Miljøundersøgelser. – Faglig rapport fra DMU nr. 375, s. 65-71

Miljøministeriet (2010) Bekendtgørelse om miljøkvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af forurenende stoffer til vandløb, søer eller havet. Bekendtgørelse nr. 1022 af 25. august 2010.

Miljøministeriet (2011) Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger. Bekendtgørelse nr. 900 af 17. august 2011.

Miljøministeriet (2006) Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.. Bekendtgørelse nr. 1353 af 11. december 2006 (akkrediteringsbekendtgørelsen, afløst af bek. Nr. 866 i 2010 derefter Bek. Nr. 900 i 2011).

Naturstyrelsen (2011) NOVANA. Det nationale program for overvågning af vandmiljøet og naturen 2011 – 2015. Programbeskrivelsens 2. del.

OSPAR (2005) Agreement on Background Concentrations for Contaminants in Seawater, Biota and Sediment. OSPAR Agreement 2005-6. OSPAR Commission, London, 2005, pp. 4.

OSPAR (2009) Background Document on CEMP Assessment Criteria for QSR 2010, 2009, pp. 24.

OSPAR (2009) CEMP assessment report: 2008/2009. Assessment of trends and concentrations of selected hazardous substances in sediment and biota. OSPAR publication number 390/2009.

OSPAR (2013) Comprehensive Atmospheric Monitoring Programme in 2011. Publication No. 597/2013, ISBN 978-1-909159-30-3, OSPAR Commission, London, pp, 59

OSPAR (2013) Riverine Inputs and Direct Discharges to Convention Waters - OSPAR Contracting Parties' RID 2011 Data Report. Publication No. 598/2013, ISBN 978-1-909159-31-0, OSPAR Commission, London, pp. 77

Oste, L.; Zwolsman, G.J.; Klein J. (2012) Methods to derive natural background concentrations of metals in surface water. Deltares rapport nr. 1206111-005, 67 sider.

Pedersen, B.; Dahllöf, I.; Larsen, M. M. (2002) Miljøfarlige stoffer i muslinger: Fordele og ulemper ved normalisering. Kapitel 27, I: Ærtebjerg et al. (Eds), Marine områder, Status og udvikling, Danmarks Miljøundersøgelser, Faglig rapport fra DMU, Vol. 419 s. 63-70.

Pedersen, B. & Larsen, M. (2004) Teknisk anvisning for marin overvågning. 5.4 Miljøfarlige stoffer i sediment. 08-11-04

SFT (2007) TA-2229/2007. Revidering av klassifisering av metaller og organiske miljøgifter i vann og sedimenter. Statens Forurensningstilsyn, Norge.

Smedes, F. 2002: Normalisation of contaminant concentrations in sediments. Technical Annex 5 in JAMP guidelines for monitoring contaminants in sediments. OSPAR Agreement 2002-16. [www.ospar.org.]

Svensk EPA (2000a) Environmental Quality Criteria. Coasts and Seas. Report 5052 (findes også på svensk som rapport 4914).

Svensk EPA (2000b) Environmental Quality Criteria. Lakes and watercourses. Report 5052 (findes også på svensk som rapport 4913).

Strand, J.; Larsen, M. M.; Stedmon, C (2004) Analyse af udviklingen i koncentrationen af miljøfarlige stoffer i det danske havmiljø. Kapitel 17, I: Ærtebjerg et al. (Eds), Marine områder 2003 - Miljøtilstand og udvikling : NOVA-2003., Faglig rapport fra DMU, Vol. 513 s. 58-65.

Strand, J.; Bignert, A.; Londesborough, S.; Leivuori, M.; Larsen, M.M.; Pedersen, B. (2008) Hazardous substances and classification of the environmental conditions in the Baltic Sea and the Kattegat: Comparisons of different Nordic approaches for marine assessments. TemaNord, 542, 2008, s. 1-64

Wiberg-Larsen, P. (2011) Miljøfremmede stoffer og tungmetaller i vandløb: Sediment og biota. V18 version 1. Teknisk anvisning fra DCE, Aarhus Universitet

Ærtebjerg, G. & Andersen, J.H. (red.), Bendtsen, J., Carstensen, J., Christiansen, T., Dahl, K., Dahllöf, I., Ellermann, T., Fossing, H., Greve, T.M., Gustafsson, K., Hansen, J.L.S., Henriksen, P., Josefson, A.B., Krause-Jensen, D., Larsen, M.M, Markager, S., Nielsen, T.G., Ovesen, N.B., Petersen, J.K., Riemann, B., Risgaard-Petersen, N., Ambelas Skjøth, C., Stedmon, C., Strand, J., Nielsen, S.P., Jensen, J.B & Madsen, H.B. 2004: Marine områder 2003 – Miljøtilstand og udvikling. 97 s. – Faglig rapport fra DMU nr. 513

Bilag 1: QUASIMEME usikkerheder

Som mål for analyseusikkerheden kan anvendes laboratoriets detektionsgrænse eller den faste usikkerhed, som QUASIMEME bruger, og har fastlagt for de fleste stoffer (tabel 1).

Den totale analyseusikkerhed beregnes ud fra

$$Total\ Fejl = \frac{M\ddot{a}lt\ v\ddot{e}r\ddot{d}i \times Proportional\ Fejl\ (\%)}{100} + \frac{Konstant\ fejl}{2}$$

Tabel 1: QUASIMEME "standard" usikkerheder baseret på europæiske interkalibreringer. Bemærk at den konstante fejl fastsættes årligt af en expert gruppe i QUASIMEME, de her viste er beregnet ud fra tilgængelige datarapporter.

Stofgruppe	Konstant fejl [måleenhed]	Proportional fejl [%]
Metaller i biota	Ag, Pb = 5 µg/kg; Ni, Cr, Cd = 20 µg/kg; Cu = 100 µg/kg; Zn = 2 mg/kg	12.5%
PCB	...	12.5%
BDE	...	12.5%
Dioxin	...	12.5%
PAH i sediment	Dibenz[ah]anthracene, = 0,05 µg/kg; Andre = 0,1 ; 0,2 µg/kg Benzo[b]fluoranthene, 3-6- Dimethylphenanthrene, Naphthalene, Phenanthrene = 0,5 µg/kg	12.5%

Bilag 2: Svenske vurderingskriterier

TABLE 24. [Svensk EPA 2000b]

Reference values for natural, pristine concentrations in various types of Swedish lakes and watercourses, unaffected by local emissions and acidification (pH >6.0). The concentrations in water have been estimated on the basis of present levels in Northern Sweden. The table also shows present regional background levels, ie, present "normal" concentrations in lakes and watercourses not affected by local sources. "Northern Sweden" means areas north of the Dalälven river. Minor watercourses are defined as running waters having a catchment area of up to a few square kilometres.

	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni	Co	As	V	Hg
Watercourses, major (µg/l)										
natural, pristine concentr.	1.0	3.0	0.003	0.05	0.2	0.5	0.05	0.2	0.1	0.001
background, N Sweden	0.9	2.9	0.005	0.12	0.2	0.5	0.05	0.2	0.1	0.002
background, S Sweden	1.3	4.3	0.014	0.32	0.4	1.0	0.13	0.4	0.4	0.004
backg., lowland streams	1.9	5.7	0.016	0.38	0.8	2.7	0.35	0.6	0.8	0.004
Watercourses, minor (µg/l)										
natural, pristine concentr.	0.3	1.0	0.002	0.02	0.1	0.3	0.03	0.06	0.06	0.001
background, N Sweden	0.3	0.9	0.003	0.04	0.1	0.3	0.03	0.06	0.06	0.002
background, S Sweden*	0.5	2.0	0.016	0.24	0.2	0.4	0.06	0.3	0.2	0.004
Lakes										
(µg/l)										
natural, pristine concentr.	0.3	1	0.005	0.05	0.05	0.2	0.03	0.2	0.1	0.001
background, N Sweden	0.3	0.9	0.009	0.11	0.05	0.2	0.03	0.2	0.1	0.002
background, S Sweden	0.5	2.0	0.016	0.24	0.2	0.4	0.06	0.3	0.2	0.004
Sediment (mg/kg ds)										
natural, pristine concentr.	15	100	0.3	5	15	10	15	8	20	0.08
background, N Sweden	15	150	0.8	50	15	10	-	10	20	0.13
background, Sweden	20	240	1.4	80	15	10	-	10	20	0.16
Aquatic Moss (mg/kg ds)										
background, all Sweden	10	100	0.5	5	2	5	5	2	-	0.07

TABLE 34

REFERENCE VALUES for metals in sediments (mg/kg dry weight) for standard Swedish and total analysis methods. The reference value is equivalent to the 50th percentile of pre-industrial values (derived from reference samples taken at a sediment depth of about 55 cm). There is only one reference value, which applies to the whole of Sweden.

Analytical method	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Standard Swedish	10	0.2	12	40	15	0.04	30	25	85
Total analysis	10	0.2	14	80	15	0.04	33	31	85

TABLE 35

REFERENCE VALUES for metals in biological organisms in mg/kg dry weight (asterisk * = wet weight), which are equal to the 5th percentile of all measured values.

Organism	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Sn	Zn
Perch									
Baltic Sea	0.2	0.1	7.0	0.04*	0.06	0.04		65	
Common mussel									
Baltic Sea	4.0	2.0	10.0	0.2	4.0	2.0	1.0		120
Kattegat/Skagerrak	1.3		8.0	0.5	1.0	0.9	0.2		

Bilag 3: Litteratur sammenligning af økotoksikologiske og fraktil baserede data

de Deckere E., De Cooman W., Leloup V., Meire P., Schmitt C., von der Ohe P.C. (2011). Development of sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *J Soils Sediments* 11:504–517

Sediment Effect Concentrations (SECs) were calculated as basis for the SQGs. The derived SECs were based on ecological effects, namely Lowest and Severe Effect Levels (LEL/SEL), as well as ecotoxicological endpoints, namely Threshold and Probable Effect Levels (TEL/PEL). The average values of the ecological and ecotoxicological SECs were used to distinguish five sediment quality classes.

The authors proposed the use of consensus value 1 as a long term objective and consensus value 2 as a short term objective. Ideally, all sites should reach chemical concentrations below consensus value 1 and the question can be posed in what context it is a good short term objective if you lose 95% of the benthic taxa.

The consensus values have been used as the basis for the SQGs that were implemented in the Flemish legislation on July 9th 2010 (de deckere et al. 2011)

Table 1 Physico-chemical properties of the sampling sites—10th percentile, 50th percentile and 90th percentile of the measured concentrations

Parameter	10th percentile	50th percentile	90th percentile
Fraction grain size $x < 2 \mu\text{m}$	2	7	21
Fraction grain size $2 \mu\text{m} < x < 63 \mu\text{m}$	3	18	53
Fraction grain size $63 \mu\text{m} < x$	28	75	94
Fraction total organic carbon	4	16	47
As ^a	2.3	6.5	21
Cd ^a	0.2	0.63	3.6
Cr ^a	8	25	77
Cu ^a	3.8	17	82
Hg ^a	0.03	0.15	0.97
Ni ^a	4.7	13	31
Pb ^a	10	27	129
Se ^a	0.48	1.4	5.4
Sn ^a	0.15	1.5	10
Zn ^a	47	137	609
Acenaphthene ^a	0.0004	0.05	0.5
Acenaphthylene ^a	0.0004	0.0004	0.5
Anthracene ^a	0.002	0.02	0.2
Benzo(a)anthracene ^a	0.009	0.09	0.67
Benzo(a)pyrene ^a	0.01	0.1	0.64
Benzo(b)fluoranthene ^a	0.01	0.12	0.74
Benzo(e)pyrene ^a	0.01	0.14	1
Benzo(g,h,i)perylene ^a	0.01	0.09	0.52
Benzo(k)fluoranthene ^a	0.007	0.05	0.35
Chrysene ^a	0.01	0.12	0.78
Dibenz(a,h)anthracene ^a	0.002	0.02	0.1
Phenanthrene ^a	0.01	0.11	0.89
Fluoranthene ^a	0.02	0.22	1.5
Fluorene ^a	0.002	0.02	0.23
Indeno(1,2,3-cd)pyrene ^a	0.01	0.08	0.54
Naphthalene ^a	0.0007	0.05	0.64
Perylene ^a	0.007	0.04	0.2
Pyrene ^a	0.01	0.16	1.2
Extractable organohalogenes ^c	0.2	6	33
Non polar hydrocarbons ^a	39	147	783
PCB 101 ^b	0.05	0.67	8.9
PCB 118 ^b	0.05	0.4	5.9
PCB 138 ^b	0.05	0.9	10
PCB 153 ^b	0.05	1.2	13
PCB 169 ^b	0.05	0.05	0.05
PCB 170 ^b	0.05	0.05	3.9
PCB 180 ^b	0.05	0.7	8.9
PCB 28 ^b	0.05	0.05	4
PCB 31 ^b	0.05	0.05	3.4
PCB 49 ^b	0.05	0.05	4.4
PCB 52 ^b	0.05	0.05	6.7
4,4'-DDD ^b	0.05	0.05	3.5
4,4'-DDE ^b	0.05	0.35	6.4
Hexachlorobenzene ^b	0.00	0.05	0.05

^a Values in mg kg^{-1} DW

^b Values in $\mu\text{g kg}^{-1}$ DW

^c Values in mg Cl kg^{-1} DW

Table 2 LEL, TEL, consensus 1, SEL, PEL and consensus 2 values calculated with the total dataset

^a Values in mg kg⁻¹ DW

^b Values in µg kg⁻¹ DW

^c Values in mg Cl kg⁻¹ DW

Chemical	LEL	TEL	Consensus 1	SEL	PEL	Consensus 2
As ^a	7.9	–	7.9	50	–	50
Cd ^a	0.71	1.2	0.93	13	2.6	7.8
Cr ^a	25	26	26	90	45	68
Cu ^a	13	16	14	85	34	60
Hg ^a	0.28	0.18	0.23	1.8	0.47	1.2
Ni ^a	15	7.5	11	44	19	32
Pb ^a	19	31	25	167	68	118
Se ^a	1.5	–	1.5	6.4	–	6.4
Sn ^a	1.9	0.85	1.4	21	3.3	12
Zn ^a	129	163	146	1300	305	800
Acenaphthene ^a	0.05	0.04	0.04	5	1.6	3.3
Acenaphthylene ^a	0.01	0.04	0.03	8.8	1.6	5.2
Anthracene ^a	0.03	0.03	0.03	0.23	0.12	0.17
Benz(<i>a</i>)anthracene ^a	0.11	0.12	0.12	0.81	0.40	0.60
Benzo(<i>a</i>)pyrene ^a	0.16	0.12	0.14	0.81	0.40	0.60
Benzo(<i>b</i>)fluoranthene ^a	0.19	0.14	0.17	0.88	0.44	0.66
Benzo(<i>e</i>)pyrene ^a	0.25	0.17	0.21	1.4	0.48	0.93
Benzo(<i>g,h,i</i>)perylene ^a	0.12	0.1	0.11	0.6	0.3	0.45
Benzo(<i>k</i>)fluoranthene ^a	0.08	0.07	0.08	0.40	0.23	0.32
Chrysene ^a	0.14	0.16	0.15	1.2	0.48	0.83
Dibenz(<i>a,h</i>)anthracene ^a	0.02	0.02	0.02	0.16	0.07	0.12
Phenanthrene ^a	0.16	0.20	0.18	1.2	0.56	0.89
Fluoranthene ^a	0.21	0.30	0.25	1.6	0.88	1.2
Fluorene ^a	0.03	0.06	0.04	0.29	0.24	0.26
Indeno(1,2,3- <i>cd</i>)pyrene ^a	0.13	0.10	0.12	0.66	0.31	0.48
Naphthalene ^a	0.07	0.32	0.20	10	2.8	6.6
Perylene ^a	0.07	0.05	0.06	0.29	0.13	0.21
Pyrene ^a	0.25	0.23	0.24	1.2	0.69	0.94
6 PAHs Borneff ^a	0.95	0.86	0.91	5.14	2.58	3.86
PCB 101 ^b	0.68	0.41	0.54	8.7	4.7	6.7
PCB 118 ^b	0.43	–	0.43	6.9	–	6.9
PCB 138 ^b	0.85	1.2	1	11	4.3	7.5
PCB 153 ^b	1.2	1.8	1.5	13	6	9.7
PCB 170 ^b	0.08	0.30	0.19	4.3	1.4	2.8
PCB 180 ^b	0.81	0.07	0.44	9.4	1.6	5.5
PCB 28 ^b	0.005	0.07	0.04	3.9	0.14	2.0
PCB 31 ^b	0.005	0.06	0.03	3.4	0.25	1.9
PCB 49 ^b	0.02	0.17	0.1	4.3	0.92	2.6
PCB 52 ^b	0.01	0.18	0.1	7.0	2.2	4.6
Total PCB's ^b	7.6	8.0	7.7	80	30	55
4,4'-DDD ^b	0.01	0.12	0.06	5.1	1.3	3.2
4,4'-DDE ^b	0.39	0.24	0.31	11	2.2	6.8
Hexachlorobenzene ^b	0.0004	–	0.0004	0.72	–	0.72
Extractable organohalogenes ^c	7.9	0.002	5.0	50	4.8	27
Non polar hydrocarbons ^a	147	0.161	154	865	392	628

Bilag 4: Normalisering af sedimentdata

Uddrag af Bilag 1 fra Ærtebjerg et al. (Eds), Marine områder 2003 - Miljøtilstand og udvikling : NOVA-2003., Faglig rapport fra DMU, Vol. 513

Organiske stoffer i sediment

Organiske stoffer har en tendens til at sætte sig på organiske partikler, såsom fækalie piller og dødt væv. Tendensen kan angives som en fordelingskoefficient mellem octanol og vand, jo højere octanol/vand fordeling desto mere vil være tilknyttet de organiske partikler. Dette betyder, at koncentrationen pr. organisk enhed i sedimentet er det, som fortæller noget om sedimentets belastning, mere end indholdet pr. kg vådt eller tørt sediment.

Til de fleste analyser anvendes en form for tørring inden analysen, enten frysetørring eller tørring med vandfrit natriumsulfat. Det betyder, at resultaterne i princippet er målt pr. tørvægt af sedimentet. I nogle tilfælde fås resultatet dog i vådvægt C_{vv} , og som for biota kan de så omregnes mellem våd- og tørvægt efter formler (1) og (3) som vist for biota.

Det organiske materiale karakteriseres ved enten glødetab eller Organisk Carbon analyser (målt som TOC, total organisk carbon). Principielt burde TOC give det bedste resultat ved normalisering, da det direkte måler indholdet af organisk kulstof. I praksis har det ofte vist sig, at glødetab virker bedre i danske farvande, ligesom det er en variabel, der oftere er målt end TOC, og begge måles i % af tørstof. Omregningen er igen simpel, idet indholdet af glødetab angives som % glødetab af tørstof (GLT), og TOC angives som % organisk carbon af tørstof:

$$C_{glt} = C_{ts} * 100\% / GLT = (C_{vv} * 100\% / TS) * 100\% / GLT \quad (5)$$

hvor C_{glt} er koncentration pr. glødetab

$$C_{oc} = C_{ts} * 100\% / TOC = (C_{vv} * 100\% / TS) * 100\% / TOC \quad (6)$$

hvor C_{oc} er koncentration pr. organisk kulstof

For stoffer, der er tilknyttet den organiske fraktion, forventer man ikke, at der findes noget i fx rent sand, så hvis TOC er 0, forventes heller ikke, at der er noget af den organiske forurening i prøven. Hvis der forventes et "baggrunds" indhold af den organiske forurening, anvendes normalisering som beskrevet nedenfor for metaller. Dette kan være tilfældet for glødetab, da man ved måling af glødetab kan tabe calciumcarbonat, dvs. der kan måles et glødetab, selvom der ikke er noget organisk materiale.

Metaller i sediment

For metaller i sediment er der et geologisk defineret baggrunds niveau, og derfor er der et naturligt niveau, som stammer fra sammensætningen af sedimentet. Dette gør normalisering lidt mere kompleks, men er beskrevet i OSPAR's guideline for sedimentovervågning. De fleste metaller er knyttet til lerminerallerne, og har et meget lavt indhold i sand. Derfor kan ler-silt indholdet (fraktionen $< 63 \mu m$) anvendes som et mål for det naturlige indhold. Principielt er det ler-fraktionen ($< 2 \mu m$), der bør anvendes, men den indgår ikke i overvågningsprogrammet, og i praksis kan en sigtning til $< 63 \mu m$ anvendes til fysisk normalisering ved at analysere i denne fraktion direkte.

Antag at der for rent sand er et vist indhold af normalisatoren (N_x) og analysanten (C_x). For en given prøve er der så et mer-indhold af både analysant (C_s) og normalisator (N_s), fx fordi man nærmer sig udløbet af et vandløb, der transporterer ler, som indeholder vores analysant, ud i et havområde. Hvis man kommer til et sted, hvor sedimentet er rent ler, vil de højeste niveauer af analysanten (C_{ss}) og normalisatoren (N_{ss}) findes her.

For at beregne en normaliseret forventet koncentration af et sediment udfra figur x.1 anvendes hældningen $(C_S - C_X)/(N_S - N_X)$ og tilvæksten i normalisator:

$$C_{SS} = C_X + (N_{SS} - N_X) * [(C_S - C_X)/(N_S - N_X)] \quad (7)$$

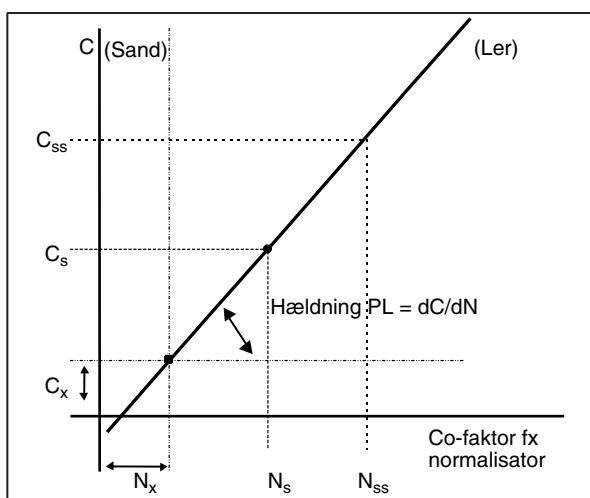
$$C_{SS} = C_S * N_{SS}/N_S \quad (8)$$

Hvis C_{SS} og N_{SS} ligger på samme linie, vil man tilskrive det højere indhold af analysanten, at der er mere ler+silt på den inderste station med denne fraktions naturligt højere indhold af analysanten - ikke at området er mere forurenet. Men hvis koncentrationen af analysanten er højere end C_{SS} indikerer, viser det et mere forurenet sediment. Hvis analysanten er tilknyttet ler+silt-fraktionen, vil dette betyde, at det enten er en anden type ler-mineral eller en analysefejl.

Formel (7) anvendes ved sekundære normalisatorer, når indholdet i sand (fx normalisering med $< 63 \mu\text{m}$ fraktion, Li, Al, glødetab) er kendt.

Formel (8) anvendes for primære normalisatorer, hvor indholdet af analysanten er 0 for normalisator = 0 (fx TOC som normalisator).

Hvis N_X og C_X er kendt, kan man fx direkte omregne analyser udført på hele sedimentet ($< 2 \text{ mm}$) til ler+silt ($< 63 \mu\text{m}$) fraktionen (eller hvis man arbejder med Vadehavsområdet, $< 20 \mu\text{m}$ som anvendes af Tyskland og Holland). I dette tilfælde skal man dog være opmærksom på, at usikkerheden i bestemmelsen af N_X , N_{SS} og C_X samt hældningen af kurven bidrager til usikkerheden af den omregnede koncentration af analysanten. Men med kendt analyseusikkerhed på analysant og normalisator vil det være muligt at beregne usikkerheden på den omregnede koncentration.



Figur 4 Anvendelse af normalisator (N, fx ler+silt-fraktion) overfor et miljøfarligt stof (C, fx nikkel) under antagelse af lineær sammenhæng mellem normalisator og koncentrationen af det miljøfarlige stof. Resultater tæt på linien tolkes som "normale" værdier, som kan tilskrives naturlige forhold, resultater over linien som forurenet og resultater under er enten analysefejl eller hører til en anden sedimenttype mht. lerminerale eller organisk materiale, afhængig af normalisatoren.

For sedimenterne i NOVA-2003 er følgende C_s 'er bestemt for et antal metaller og normalisatorer ved at analysere direkte i sandfraktionen ($N_x=0$) efter sigtning og fjernelse af organisk materiale ved ultralydsbehandling. Skæringerne er bestemt både for total oplukninger med flussyre, som anvendes i NOVA, og ved oplukning med saltpetersyre (HNO_3), som traditionelt har været anvendt i forureningsundersøgelser. Bemærk at der for fjordene findes lidt lavere værdier. Det er også værd at bemærke, at hvis man anvender forholdet mellem metal og Al (altså formel 8 ovenfor) vil man begå store fejl i sedimenter med lavt indhold af ler-silt, idet baggrundskoncentrationen (N_x bidraget) er stort og ikke trækkes fra.

Tabel 3: Indhold af metaller i sandfraktion i mg/kg TS hhv. oplukket med HNO_3 og total oplukket med HF. Medianværdien for alle stationer målt i 2003 er angivet nederst til sammenligning. "Åbent" angiver stationerne i Nordsøen, Skagerrak og Kattegat. "Fjorde" omfatter stationer fra 6 fjorde i årets prøvetagning.

		glt %	TOC %	Zn	Cu	Cd	Ni	Pb	Li	Al
Åbent	Middel	1,0	<DL	14,0	0,67	0,039	1,97	3,60	2,31	3500
HNO_3	SD	0,2		4,5	0,17	0,004	0,48	0,17	0,55	500
Åbent	Middel	-	-	27,9	0,77	i.a.	2,16	9,21	i.a.*	16000
HF	SD	-	-	7,4	0,22	i.a.	0,55	2,58	i.a.*	9500
Fjorde	Middel			8,1	0,66	0,035	1,18	1,53	1,26	2500
HNO_3	SD			2,3	0,62	0,015	0,28	0,55	0,25	400
Alle	Median									
HF				59	17	0,35	12	26	19	23000

i.a. = ikke analyseret.

<DL = under detektionsgrænsen.

Anvendes Li som normaliseringsparameter, findes et lidt større span end ved brug af $< 63 \mu m$ -fraktionen, men fortsat med en god korrelation til indholdet af metaller (R^2 på 0,89 – 0,98) (tabel 4). Derimod tyder en $R^2 < 0,3$ på, at Al er uegnet som normaliseringsparameter i danske farvande.

Tabel 4: Ligninger for udvalgte metaller vs. normalisatorer (HF oplukninger). Enhed for normalisator angivet, alle metalkoncentrationer indgår som i mg/kg ts. Bemærk at skæring i stemmer overens med den målte værdi i tabel 3 for $< 63 \mu$ (åbent, HF).

Normalisator		Zn	Cu	Ni	Pb
$<63\mu$	hældning	60,3	11,6	21,1	26,4
% ts	Skæring	26,6	0,4	1,9	8,2
	R^2	0,93	0,96	0,98	0,95
Li	hældning	1,75	0,35	0,77	0,62
mg	Skæring	24,7	-0,17	7,26	1,06
kg ts	R^2	0,89	0,98	0,91	0,97
Al	hældning	0,0003	0,0003	0,0002	0,0009
% ts	Skæring	11,6	1,39	3,47	31,9
	R^2	0,19	0,27	0,30	0,26
Gløde	hældning	2,94	1,66	3,31	6,06
tab	Skæring	6,5	-1,27	0,98	26,8
% ts	R^2	0,94	1,00	1,00	0,56

For en mere uddybende diskussion, se *Larsen og Pedersen (2001)* og for baggrund for normalisering se *Smedes (2002)*.

Referencer

- Smedes, F. 2002: Normalisation of contaminant concentrations in sediments. Technical Annex 5 in JAMP guidelines for monitoring contaminants in sediments. OSPAR Agreement 2002-16. [www.ospar.org.]
- Larsen, M.L. & Pedersen, B. 2001: Tungmetaller – normalisering af sedimentdata. – I: Henriksen et al. 2001: Marine områder 2000 - Miljøtilstand og udvikling. NOVA 2003. Danmarks Miljøundersøgelser. – Faglig rapport fra DMU nr. 375, s. 65-71.