

Marine grunnkart i kystsonen - kjemiprogram

Metodebeskrivelse for prøvetaking og analyse av havbunnssedimenter

versjon 05.04.2022

Ansvarlige forfattere: Jochen Knies, Henning Jensen (NGU)
og Stepan Boitsov (HI)

INNHOOLD

INNLEDNING	2
PRØVETAKING.....	2
Prøvetakingsutstyr og uttak av prøver	2
ANALYSER	5
Preanalyse (frysetørring, syre-ekstraksjon)	5
Fordeling av analyser mellom HI og NGU	5
Kornstørrelsesfordeling, organisk karbon, total svovel og metallanalyser	6
Organiske miljøgifter.....	7
Kvalitetssikring.....	9
MAREANOs kjemidatabase og data til andre brukere	9

INNLEDNING

I regi av pilotprosjektet Marine grunnkart i kystsonen gjennomfører Havforskningsinstituttet (HI) og Norges geologiske undersøkelse (NGU) prøvetaking av havbunnssedimenter, og prøvene analyseres for en rekke fysiske og uorganiske kjemiske parametere samt for noen av de mest aktuelle organiske og uorganiske miljøgifter.

Dette metodedokumentet beskriver de metodene som anvendes ved prøvetaking på tokt og ved analysene av prøvene i forskjellige laboratorier. Dokumentet er et levende dokument som gir en beskrivelse av de gjeldende metodene per dato. Metodedokumentet gjelder sammen med kjemidatabasen som dokumentasjon for kjemiprogrammet i pilotprosjektet Marine grunnkart i kystsonen. Begge filer lagres på www.mareano.no/datanedlasting/kjemidata og oppdateres i januar hvert år.

PRØVETAKING

Utvalgelse av egnete lokaliteter for prøvetaking på tokt utføres med hjelp av kart fra multistråleekkolodd og video, samt informasjon fra grunn seismikk der denne er tilgjengelig. For prøvetaking for kjemiformål fokuseres det på lokaliteter med finkornete sedimenter fordi disse forekommer i stabile sedimentasjonsområder og vanligvis inneholder de høyeste nivåene av miljøgifter.

Innsamling av prøver til Kjemiprogrammet omfatter to hovedtyper av prøver:

1. Overflateprøver – enkeltprøver av det øvre sedimentlaget (0-2 cm) på havbunnen som er i kontakt med vannet
2. Kjerneprøver – sammenhengende kjerner av sedimenter inntil 50 cm under vannets kontakt med havbunnen

Prøvetakingsutstyr og uttak av prøver

1. NGUs multicorer er brukt til prøvetaking. Multicoreren er utstyrt med fire rør på 60 cm lengde med diameter 6,3 cm (figur 1). Rørene lukkes i topp og bunn idet prøven tas, slik at hver kjerneprøve kommer opp med en uforstyrret sedimentoverflate. Til bruk for analyse av kornfordeling og uorganiske miljøgifter blir de øverste to centimeter (0-2 cm) av to kjerner per stasjon skåret av med plastspatler, veid og frosset ned i plastposer direkte etter prøvetaking. Til analyse av organiske miljøgifter blir de øverste to centimeter (0-2 cm) fra to kjerner per stasjon skåret av med metallspatler, pakket i aluminiumsfolie og frosset ned direkte etter prøvetaking.
2. På tre utvalgte lokaliteter for hvert tokt blir alle sedimentene i to kjerneprøver tatt ut i centimeterintervaller for videre analyser (kornfordeling, metallsammensetning) og datering med hjelp av ^{210}Pb -metoden. Alle prøvene blir veid. Referansemateriale blir frysetørket og oppbevart for videre analyser.



Figur 1. Prøvetaking med NGUs multicorer, som tar opptil 4 kjerner per stasjon. Lukkemekanismen utløses idet prøvetakeren treffer bunnen, og stenger topp og bunn av hvert rør. For hver stasjon er de øverste 2 cm av to kjerner brukt til analyser av sedimentenes kornfordeling og metallsammensetning.

3. Når multicoreren er kommet opp, gjøres det en vurdering av behovet for flere hiv. Vurderingen gjøres av den ansvarlige geolog/kjemiker som er på vakt. Minstekravet for vellykket prøvetaking er 4 godkjente prøverør. Dette skal man vurdere fra gang til gang. Hvis årsaken for ufullstendig prøvetaking ser ut til å være feil operering av multicoreren (for høy fart, for tidlig stopp osv.) eller andre tekniske feil, kan man forsøke på nytt, men hvis årsaken kan knyttes til andre faktorer som for eksempel havbunnens tilstand (stein/grus eller grov sand), eller dårlig vær, kan det være aktuelt å avslutte prøvetaking med én gang for å unngå skade på utstyret.
4. Prøverørene vaskes utvendig mens de er i multicoreren for å oppnå tilstrekkelig gjennomsyn. Det tas bilde av hvert av multicorerens prøverør med sedimentkjerne og med vann over sedimentene, og med meterstokk fra bunn av rør og rørposisjonsmerking synlig i bildet.
5. Lengder på sedimentkjernene måles og føres i dekkloggen.

Prøverør med sedimentkjernene tas ut av multicoreren og håndteres som beskrevet i punkt 1 og 2. Rekkefølgen av sedimentkjernene er på basis av kvalitet og lengde. Med kvalitet menes det at sedimentkjernen ikke har blitt forstyrret under prøvetakingen og har vannsøyle over sedimentene. Kjernene deles i skiver med en kjerneskiller. Alle relevante opplysninger noteres i en dekklogg.

- **Kjerne A:** På alle stasjoner tas overflateprøver (0-2 cm) for uorganisk kjemi (TOC, kornstørrelse, metallanalyse; ansvarlig NGU). For én utvalgt kjerneprøvestasjon skives denne kjernen fullstendig om bord.
- **Kjerne B:** På alle stasjoner tas overflateprøver (0-2 cm) for organisk kjemi (ansvarlig HI).
- **Kjerne C:** På alle stasjoner tas overflateprøver (0-2 cm) for organisk kjemi (ansvarlig HI).
- **Kjerne D:** For én utvalgt kjerneprøve stasjon skives denne kjernen fullstendig om bord for datering (^{210}Pb , ^{137}Cs , ansvarlig NGU). Ellers tas bare overflateprøver (0-2 cm) for uorganisk kjemi og sedimentologi (kornstørrelse).

1. Håndtering av A-kjerner (skives til uorganiske analyser):

- a. Kjernen settes opp på skiveren og måles på nytt. Dette er nødvendig siden en del av sedimentet i bunnen kan mistes under overføring av kjernen fra multicorer til kjerneskiller.
- b. Den målte lengden føres i prøvetakingsskjema sammen med opplysninger om sedimentets konsistens og andre opplysninger.
- c. Kjernen sveives forsiktig helt opp til åpningen av skiveren, slik at overflaten ikke blir forstyrret.
- d. Overflaten fotograferes merket med tokt-, stasjons- og rørnummer.
- e. Kjernen skives i 1,0 cm tykke snitt som pakkes i separate plastposer etter at de øverste 0-2 cm (overflaten) er fjernet og pakket i én plastpose. Det brukes plastbrett - ikke metall!. Husk å veie alle prøver før frysing.
- f. Posene blir merket med bruk av merkelappskriver: Toktnummer, kjernenummer og dybdeintervall. Merking av prøvene gjøres på vannfast materiale med vannfast blekk.
- g. Antall prøver noteres i dekkloggen.

2. Håndtering av B- og C-kjerner (skives til organiske analyser):

- a. Kjernen settes opp på skiveren og måles på nytt. Dette er nødvendig siden en del av sedimentet i bunnen kan mistes under overføring av kjernen fra multicorer til kjerneskiller.
- b. Den målte lengden føres i prøvetakingsskjema sammen med opplysninger om sedimentets konsistens og andre opplysninger.
- c. Kjernen sveives forsiktig helt opp til åpningen av skiveren, slik at overflaten ikke blir forstyrret.
- d. Overflaten fotograferes merket med tokt-, stasjons- og rørnummer.
- e. Overflateprøve (0-2 cm) tas. Det brukes metallbrett - ikke plast!
- f. De skivede prøvene pakkes i aluminiumsfolie hver for seg. Det anbefales å pakke prøvene så tett og små som mulig i folien, men ikke gjøre det for flatt. Materiale kan lett lekke ut på grunn av mye væske, særlig i overflateprøvene, og det er viktig å ikke miste noe av prøven.
- g. Et klistremerke (etikett) settes på aluminiumsfolien som prøven er pakket i, med følgende opplysninger skrevet med blyant (ikke tusj!) på lappen: multicorer-stasjonsnummer, dato, rørnummer (A, B, C, D), dybdeintervall i cm (0-2).

- h. Den merkede prøven legges i en liten plastpose. Denne merkes ikke.
3. Håndtering av D-kjerner (skives til datering eller tas vare på som referansemateriale):
- Kjernen settes opp på skiveren og måles på nytt. Dette er nødvendig siden en del av sedimentet i bunnen kan mistes under overføring av kjernen fra multicorer til kjerneskiver.
 - Den målte lengden føres i prøvetakingsskjema sammen med opplysninger om sedimentets konsistens og andre opplysninger.
 - Kjernen sveives forsiktig helt opp til åpningen av skiveren, slik at overflaten ikke blir forstyrret. Overflaten fotograferes merket med tokt-, stasjons- og rørnummer.
 - Kjernen skives i 1,0 cm tykke snitt som pakkes i separate plastposer etter at de øverste 0-2 cm (overflaten) er fjernet og pakket i én plastpose. Det brukes plastbrett - ikke metall! Husk å veie alle prøver før frysing.
 - Posene blir merket med bruk av merkelappskriver: Toktnummer, kjernenummer, og fradyp-tildyp. Merking av prøvene gjøres på vannfast material og vannfast blekk.
 - Antall prøver noteres i dekklogggen.

ANALYSER

Preanalyse (frysetørking, syre-ekstraksjon)

Preanalysen for uorganisk analyse av alle overflateprøver og utvalgte kjerneprøver utføres på NGU. Prøver som er skivet om bord blir frysetørket etter ankomst NGU før uttak av prøver til kjemisk analyse. Måling av fuktinnhold blir gjort ved veiing av prøver fra kjerne D før og etter frysetørkingen. Den reduserte vekten svarer til mengden vann i prøven. Dermed kan vanninnholdet beregnes som prosent av prøven. Disse dataene brukes til dateringsanalysene (^{210}Pb - og ^{137}Cs -analyser).

Fordeling av analyser mellom HI og NGU

Analysene av prøvene av havbunnsedimenter fordeles mellom HI og NGU som følger:

- Hydrokarboner (PAH og totalt hydrokarboninnhold - THC), PBDE og klorerte miljøgifter (PCB og plantevernmidler) analyseres på HI.
 - PFAS bestilles av HI fra NILU.
- Uorganiske forbindelser (hoved- og sporelementer inkludert tungmetaller og barium) samt sedimentkarakterisering (kornstørrelse, totalt karboninnhold – TC, totalt organisk karboninnhold – TOC, totalt svovelinnhold – TS) analyseres på NGU.
 - Analyse av ^{210}Pb og ^{137}Cs , brukt for datering av sedimentene, bestilles av NGU fra Gamma Dating Centre (GDC) ved København Universitet.
 - Analyse av ^{14}C , brukt for datering av sedimentene, bestilles av NGU fra ^{14}C CHRONO Centre (14CC) ved Queen's University i Belfast.

Kornstørrelsesfordeling, organisk karbon, total svovel og metallanalyser

Disse analysene gjennomføres av laboratoriet ved NGU, og det brukes akkrediterte metoder. Klargjøring av prøver til analyser omfatter frysetørking. Vanninnholdet blir registrert for hver prøve. Det tas ut prøvemateriale fra det frysetørkede prøvemateriale til kornstørrelsesanalyse, LECO analyse (TOC, TC og TS), syreekstraksjon og etterfølgende elementanalyse med bruk av ICP-AES og CV-AAS. Oversikt over metodene for uorganisk kjemiske analyser ved NGU er vist i Tabell 1.

Det tilsettes to naturlige standarder for hver 30. prøve til prøveserien for samtlige analyser for å gi bedre sammenligningsgrunnlag for analyseresultatene fra år til år.

Tabell 1. Metodene anvendt på NGU for analyser i forbindelse med Marine grunnkart i kystsonen.

Analysemetode	Målte parametere	Ansvarlig for analyser	Instrument	Metodebeskrivelse	Akkreditering
Frysetørking	Fuktinnhold	NGU	Hetosicc Frysetørrer type CD 53-1	¹ NGU-SD 7.2.	Nei
Kornstørrelses-analyse	2.000 – 0,017 µm > 2.000 µm fremkommet ved gravimetrisk målinger	NGU	Coulter LS 200	¹ NGU SD 5.11.	Ja
LECO	Total karbon (TC), Total organisk karbon (TOC), Total svovel (TS)	NGU	Leco SC 444	¹ NGU SD 2.14 ¹ NGU SD 2.15 ¹ NGU SD 2.16	Ja Ja Ja
Syre-ekstraksjon		NGU	CertoClav Sterilizer GmbH Type:CV-EL 18LGS	¹ Ekstraksjon med 7 N HNO ₃ i autoklav i samsvar med Norsk Standard - NS 4770.	Ja
ICP-AES	Cr, Cu, Ni, Zn, Li, Pb, Cd, As og 25 hoved- og sporelementer	NGU	ICP-AES type Perkin Elmer Optima 4300 Dual View	¹ NGU-SD 2.11: ICP-AES -analyse av ekstrakter.	Ja
CV-AAS	Hg	NGU	CETAC M-6000A Hg Analyzer.	¹ NGU-SD 2.13: Atomabsorpsjonsanalyse (CV-AAS) av Hg i ekstrakter	Ja
	²¹⁰ Pb datering, ¹³⁷ Cs analyse ¹⁴ C datering	Ekstern – GDC Ekstern – 14CC		Kvalitetsdokumentasjon er basert på publiserte artikler i internasjonale tidsskrift.	Nei

¹Detaljerte metodebeskrivelser for de akkrediterte metodene finnes i datavedleggene til rapportene fra NGU (<http://www.mareano.no/resultater/geokjemirapporter>)

Organiske miljøgifter

Analyser av følgende stoffgrupper av organiske miljøgifter gjennomføres på HI: Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) og totalt hydrokarbon innhold (THC) analyseres i overflateprøver med akkrediterte metoder, mens bromerte flammehemmere av type polybromerte difenyletere (PBDE) samt klorerte miljøgifter (PCB og enkelte plantevernmidler) analyseres i et utvalg av overflateprøver.

Prøvene tørkes i luft ved romtemperatur. Interne standarder tilsettes prøvene for kvantifisering i tilfellet PAH (7 deutererte PAH av forskjellig molekylærvekt), PBDE (PBDE-139 og ¹³C-merket PBDE-209) og klorerte miljøgifter (10 ¹³C-merkete forbindelser) mens THC kvantifiseres med ekstern standard (baseolje-HDF 200). Sedimentet ekstraheres med bruk av ASE (accelerated solvent extraction), behandles med kobber for å fjerne svovel og renses opp på silica fastfaseekstraksjon-kolonner. For analyse av PBDE og PCB foregår ekstra opprensing direkte i ASE-cellen med hjelp av alumina. Etter opprensing tas ekstraktene til analyse beskrevet i Tabell 2. Etter at analysene er ferdige, settes resultatene sammen med resultater fra NGU for å få helhetlig tolkning.

Per- og polyfluoreerte alkylerte stoffer (PFAS) analyseres eksternt (NILU).

Tabell 2. Metodene anvendt på HI for analyser i forbindelse med Marine grunnkart i kystsonen.

Analysemetode	Målte parametere	Ansvarlig for analyser	Instrument	Metodebeskrivelse	Akkreditering
GC-MS	PAH (49 forbindelser)	HI	Dionex ASE300; GC HP-6890 med Agilent N-5975 massespektrometer (EI-SIM modus)	HI metode 452 ¹	Ja
GC-FID	Totalt hydrokarbon innhold (THC)	HI	Dionex ASE300; GC HP-6890 med flammeionisasjonsdetektor (FID)	HI metode 453 ¹	Ja
GC-MS	Bromerte flammehemmere (26 PBDE forbindelser)	HI	Dionex ASE300; GC HP-6890 med Agilent N-5973 massespektrometer (NCI-SIM modus)	ASE-ekstraksjon etterfulgt av SPE-opprensing og GC-MS analyse ¹	Nei
GC-ECD	PCB (10 forbindelser), HCH (3 isomerer), HCB, TNC, DDT (3 forbindelser)	HI	Dionex ASE300; GC HP-6890 med mikro-ECD detektor	ASE-ekstraksjon etterfulgt av SPE-opprensing og GC-MS analyse ¹	Nei
ESI UPLC/MSMS	PFAS	Ekstern – NILU		Nei ²	Nei

¹Detaljerte metodebeskrivelser finnes i rapportene fra HI (<http://www.mareano.no/resultater/geokjemirapporter>)

²PFAS-metoden er detaljert beskrevet i Hanssen et al. (2013). *Partition of perfluoroalkyl substances (PFASs) in whole blood and plasma, assessed in maternal and umbilical cord samples from inhabitants of arctic Russia and Uzbekistan*. Science of Total Environment 447, 430-437.

Kvalitetssikring

Metodene for kjemisk analyse av uorganiske elementer er akkrediterte i henhold til Norsk Akkreditering (NS-4770, NGU-SD 2.11, NGU-SD 2.13, NGU-SD 2.14, NGU-SD 2.15, NGU-SD 2.16 og NGU-SD 5.11). De uorganiske analysene ved NGU og de eksterne dateringsanalysene blir gjennomgått av ansvarlig forsker før rapportering av resultatene. For å sikre at dataene er reproduserbare fra år til år brukes det to naturlige standarder (marine sedimenter fra Trondheimsfjorden og godt egnede jordprøver fra Nordkynn i Finnmark) som settes inn i prøveseriene for samtlige typer analyser for å sikre at de målte konsentrasjonene er sammenliknbare for et sett med prøver fra ett år til det neste sett med prøver etterfølgende år. De naturlige standardprøvene settes etter 30 prøver.

Dateringsanalysene vurderes opp mot andre uorganisk geokjemiske data.. Alle data kombinert gjør det mulig å vurdere kvaliteten av dateringsanalysene.

Kvalitetskontroll for de akkrediterte metodene som brukes på HI utføres etter krav gitt av Norsk Akkreditering (NS-EN ISO/IEC-17025). For ikke-akkrediterte metoder følges de samme prinsippene for kvalitetskontroll som gitt for akkrediterte metoder. Dette innebærer følgende:

- Regelmessig deltakelse i sammenlignende laboratorieprøving (SLP) arrangert av Quasimeme 2 ganger per år for PAH, PBDE og klorerte miljøgifter i sedimenter, og av Setoc 2 ganger per år for THC i sedimenter. Resultatene av SLP-øvelsene skal ikke overskride metodens usikkerhet.
- Regelmessige analyser av NIST-sertifisert referansemateriale (SRM) for utvalgte forbindelser av PAH og klorerte miljøgifter i sediment, med resultatene ført i kontrollkort. Resultatene skal ikke avvike fra sertifisert verdi mer enn metodens måleusikkerhet tilsier.
- Eget internt referansemateriale for kjemilaboratoriet (LRM) – sedimentprøve analysert på nytt for alle rapporterte forbindelser sammen med hver prøveserie eller ved hver ny opparbeiding. Resultatene føres i et kontrollkort og skal over tid ikke avvike fra etablert snittnivå med mer enn 3 standardavvik for hver kjøring.
- Resultatene kontrolleres og korrigeres eventuelt for nivåer i blankprøver som analyseres sammen med prøveseriene.

I tillegg gjennomgås endelige resultater rapportert fra laboratoriet av ansvarlig forsker før rapportering av resultatene.

MAREANOs kjemidatabase og data til andre brukere

Resultater fra alle analyser gjennomført på prøver av havbunnsedimenter samlet inn i regi av Marine grunnkart i kystsonen er samlet i MAREANOs *Kjemidatabase*. Denne databasen består av en nedlastbar [Excel-fil](#) som publiseres på MAREANOs webside og oppdateres i januar hvert år. Dataene legges inn og gjøres tilgjengelig i MAREANOs kjemidatabase i <http://www.mareano.no/datanedlasting/kjemidata>

Kjemidatabasen inneholder et INFO-ark med detaljerte metadata om alle analyser som anvendes i Kjemiprogrammet. Alle kjemidata kan knyttes opp mot spesifikke fagrapporter utarbeidet av enten NGU eller HI.

Analyseresultater leveres til www.vannmiljo.no og www.geonorge.no. ²¹⁰Pb-baserte sedimentasjonsratedata leveres til det europeiske datasamarbeidet EMODNET (<https://www.emodnet-geology.eu/>). Tolkede data brukes blant annet ved utarbeidelse av forvaltningsplanene for norske havområder.