

Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Naturstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Stine Kjær Ottsen

Dato: 25. juni 2015

QA: Maj-Britt Fruekilde

Emne: **Opdatering af bekendtgørelse nr. 231 – baggrundsdokumentation**
Bekendtgørelsens bilag 1.3, Kontrol/overvågning af grundvand og bilag 1.4, Drikkevandskontrol
Tilføjelse af perfluorerede alkylsyreforbindelser (PFAS-forbindelser)

Der har vist sig behov for krav til analysekvalitet for analyser af perfluorerede alkylsyreforbindelser (PFAS-forbindelser) i grundvand og drikkevand. Kravværdien for stofferne er fastsat som et sumkriterium på 0,1 µg/L. Miljøstyrelsen anbefaler, at følgende tolv parametre indgår i PFAS-sumkriteriet: 6:2 fluortelomersulfonsyre (6:2 FTS), perfluorbutansulfonsyre (PFBS), perfluorbutansyre (PFBA), perfluordecansyre (PFDA), perfluorheptansyre (PFHpA), perfluorhexansulfonsyre (PFHxS), perfluorhexansyre (PFHxA), perfluorononansyre (PFNA), perfluoroktansulfonamid (PFOSA), perfluoroktansulfonsyre (PFOS), perfluoroktansyre (PFOA) og perfluorpentansyre (PFPeA).

Forslag til krav til analysekvalitet

Detektionsgrænse

Ud fra de principper, der i øvrigt er anvendt i bkg. 231, vil en tilstrækkelig detektionsgrænse være 1/10 af den kravværdi, der skal kontrolleres.

I bkg. 231 er anvendt det princip for andre sum-parametre, at behovet for detektionsgrænse beregnes for sum-parameteren på samme måde som for øvrige parametre, og at denne fordeles ligeligt på hver af de parametre, der indgår i summen. Det betyder, at behovet for detektionsgrænse for hver enkelt af de tolv perfluorerede alkylsyreforbindelser, der indgår i summen, er 1/10 af kravværdi divideret med 12.

De således beregnede behov for detektionsgrænse er vist nedenfor.

Parameter	Enhed	Behov for detektionsgrænse
6:2 fluortelomersulfonsyre (6:2 FTS), perfluorbutansulfonsyre (PFBS), perfluorbutansyre (PFBA), perfluordecansyre (PFDA), perfluorheptansyre (PFHpA), perfluorhexansulfonsyre (PFHxS), perfluorhexansyre (PFHxA), perfluornonansyre (PFNA), perfluoroktansulfonamid (PFOSA), perfluoroktansulfonsyre (PFOS), perfluoroktansyre (PFOA) og perfluorpentansyre (PFPeA)	µg/L	0,001 ^{**)}

^{**)} Krav gælder for hver enkelt komponent

Referencelaboratoriet har modtaget en oversigt fra GEUS over de analyser af perfluorerede alkylsyreforbindelser, der var godkendt af den dataansvarlige myndighed i Jupiter-databasen pr. 19. februar 2015. Fire laboratorier har leveret data til Jupiter (Lab A, B, C og D). I tabellen indgår desuden detektionsgrænser for analyser foretaget af GEUS (Lab E) på grundvandsprøver /1/ og af DMU (Lab F) på spildevand/perkolat /2/.

	Detektionsgrænse (µg/L)
6:2 fluortelomersulfonsyre (6:2 FTS)	
Lab A	-
Lab B	-
Lab C	-
Lab D	-
Lab E	-
Lab F	-
Perfluorbutansulfonsyre (PFBS)	
Lab A	0,002
Lab B	0,0075
Lab C	-
Lab D	-
Lab E	0,001
Lab F	-
Perfluorbutansyre (PFBA)	
Lab A	0,002
Lab B	0,005
Lab C	0,01
Lab D	0,01
Lab E	-
Lab F	-
Perfluordecansyre (PFDA)	
Lab A	0,002

	Detektionsgrænse (µg/L)
Lab B	0,005
Lab C	-
Lab D	0,01
Lab E	0,002
Lab F	0,0016
Perfluorheptansyre (PFHpA)	
Lab A	0,004
Lab B	0,005
Lab C	0,01
Lab D	0,01
Lab E	0,001
Lab F	-
Perfluorhexansulfonsyre (PFHxS)	
Lab A	0,0002
Lab B	0,0075
Lab C	0,01
Lab D	0,01
Lab E	-
Lab F	0,0002
Perfluorhexansyre (PFHxA)	
Lab A	0,004
Lab B	0,005
Lab C	0,01
Lab D	0,01
Lab E	-
Lab F	-
Perfluornonansyre (PFNA)	
Lab A	0,0008
Lab B	0,005
Lab C	-
Lab D	0,01
Lab E	0,002
Lab F	0,0008
Perfluoroktansulfonamid (PFOSA)	
Lab A	0,001
Lab B	-
Lab C	0,01

	Detektionsgrænse (µg/L)
Lab D	0,01
Lab E	-
Lab F	0,0003
Perfluoroktansulfonsyre (PFOS)	
Lab A	0,001
Lab B	0,005
Lab C	0,01
Lab D	0,01
Lab E	0,002
Lab F	0,0015
Perfluoroktansyre (PFOA)	
Lab A	0,002
Lab B	0,005
Lab C	0,01
Lab D	0,01
Lab E	0,001
Lab F	0,002
Perfluoropentansyre (PFPeA)	
Lab A	0,005
Lab B	-
Lab C	-
Lab D	-
Lab E	-
Lab F	-

Ingen laboratorier har rapporteret data for 6:2 FTS, og kun ét laboratorium har rapporteret data for PFPeA. De tidligst registrerede analyser i Jupiter-databasen er for drikkevand fra december 2013 og for grundvand fra juni 2013. Der er således ikke tale om parametre, som der har været tradition for at analysere for.

Laboratorium A, og til dels laboratorium B, anvender forskellige detektionsgrænser for de forskellige forbindelser hhv. 0,0002-0,004 µg/L og 0,005-0,0075 µg/L, mens laboratorium C og D begge benytter én detektionsgrænse på 0,01 µg/L. Lab E har detektionsgrænser på 0,001-0,002 µg/L i grundvand. Lab F har detektionsgrænser på 0,0002-0,002 µg/L i spildevand/perkolat, der må forventes at være en mere analytisk udfordrende matrice end grundvand/drikkevand. Laboratorium A og B har indrapporteret resultater for både drikkevand og grundvand, og deraf ses, at de to laboratorier anvender de samme detektionsgrænser for grundvand og drikkevand.

For PFBS, PFHpA, PFHxS, PFNA, PFOSA, PFOS og PFOA har minimum et laboratorium opnået en detektionsgrænse på mindre end eller lig 0,001 µg/L. Referencelaboratoriet anbefaler derfor, at detektionsgrænsekravet sættes til 0,001 µg/L for disse syv perfluorerede alkylsyreforbindelser i grundvand og drikkevand.

For PFBA, PFDA, PFHxA og PFPeA er de lavest rapporterede detektionsgrænser hhv. 0,002, 0,0016, 0,004 og 0,005 µg/L, mens der ikke er rapporteret data for 6:2 FTS. Årsagen til, at PFBA, PFDA, PFHxA og PFPeA er rapporteret med højere detektionsgrænse end 0,001 µg/L, og at der slet ikke er rapporteret analyser for 6:2 FTS kendes ikke. En mulig årsag er, at 6:2 FTS, PFBA, PFHxA og PFPeA er mere analytisk udfordrende end de øvrige syv perfluorerede alkylsyreforbindelser. For at lade tvivlen komme analyselaboratorierne til gode anbefaler referencelaboratoriet, at detektionsgrænsekravet sættes til den lavest opnåede detektionsgrænse for PFBA, PFDA, PFHxA og PFPeA. Efter de principper, der i øvrigt er anvendt i bkg. 231, svarer det til krav til detektionsgrænse på 0,002 µg/L for PFBA og PFDA samt 0,005 µg/L for PFHxA og PFPeA. For 6:2 FTS anbefales en detektionsgrænse på 0,005 µg/L svarende til det lempeligste krav.

Det anbefalede detektionsgrænsekrav for PFBS, PFHpA, PFHxS, PFNA, PFOSA, PFOS og PFOA svarer til det beregnede behov for detektionsgrænse. For 6:2 FTS, PFBA, PFDA, PFHxA og PFPeA er de anbefalede krav til detektionsgrænse mere lempelige end det beregnede behov.

Ekspanderet måleusikkerhed

Efter de principper, der i øvrigt er anvendt i bkg. 231, må den ekspanderede måleusikkerhed højst være 50 % af den kravværdi, der skal kontrolleres, og 50 % af måleresultatet ved højere koncentrationer.

For PFBS, PFHpA, PFHxS, PFNA, PFOSA, PFOS og PFOA betyder det, at den ekspanderede usikkerhed (absolut værdi) ikke bør overstige 0,005 µg/L og den ekspanderede måleusikkerhed (relativ værdi) ikke overstige 50 %.

For 6:2 FTS, PFBA, PFDA, PFHxA og PFPeA anbefales det, at den ekspanderede usikkerhed som absolut værdi sættes til en faktor 5 af den anbefalede detektionsgrænse svarende til 0,01 µg/L for PFBA og PFDA samt 0,03 µg/L for 6:2 FTS, PFHxA og PFPeA. Den ekspanderede måleusikkerhed som relativ værdi fastsættes til 50 %.

Akkrediteringer

På nuværende tidspunkt er kun ét dansk laboratorium akkrediteret til bestemmelse af én perfluoreret alkylsyreforbindelse, perfluoroktansulfonsyre (PFOS), i drikkevand og grundvand. Med en implementeringsfrist på 6 måneder må det dog kunne forventes, at laboratorierne har tilstrækkelig tid til rådighed til at få analyserne indkørt og akkrediteret. Referencelaboratoriet anbefaler derfor at kræve akkreditering til bestemmelse af perfluorerede alkylsyreforbindelser i grundvand og drikkevand.

Analysemetode

Perfluorerede alkylsyreforbindelser er veldefinerede parametre, og der er derfor ikke behov for at stille krav til analysemetoden. Ved prøvetagning, prøveforberedelse, analyse og prøveopbevaring er det nødvendigt at undgå udstyr, der indeholder teflon, da teflon kan være årsag til kontaminering af prøve med perfluorerede alkylsyreforbindelser. Der er derfor udarbejdet metodetabell M068, der alene omhandler prøvetagning, målemetode og prøvebeholder.

Udkast til tilføjelse i bilag til bekendtgørelsen

Nedenstående udkast til tilføjelse i bilag til bekendtgørelsen viser referencelaboratoriets forslag til krav til analysekvalitet fastlagt ud fra ovenstående argumentation.

Bilag 1.3 Kontrol/overvågning af grundvand og Bilag 1.4 Drikkevandskontrol

Parameter	Enhed	Krav til analysekvalitet				
		LD	Uabs	Urel	A/K	Metode
Perfluorerede alkylsyreforbindelser						
PFBS (perfluorbutansulfonsyre), PFHpA (perfluorheptansyre), PFHxS (perfluorhexansulfonsyre), , PFNA (perfluornonansyre), PFOSA (perfluoroktansulfonamid), PFOS (perfluoroktansulfonsyre) og PFOA (perfluoroktansyre)	µg/L	0,001*)	0,005*)	50%*)	A*)	M068*)
PFBA (perfluorbutansyre) og PFDA (perfluordecansyre)	µg/L	0,002*)	0,01*)	50%*)	A*)	M068*)
6:2 FTS (6:2 fluortelomersulfonsyre), PFHxA (perfluorhexansyre) og PFPeA (perfluorpentansyre)	µg/L	0,005*)	0,03*)	50%*)	A*)	M068*)

*) gældende fra 6 måneder efter bekendtgørelsens ikrafttrædelse.

Hvad høring har givet anledning til

Ved høring af udkast til metodedatablad M068 blev modtaget et høringssvar, der påpeger, at det er urealistisk, at der under punktet "Særlige forhold" i hver analyseserie skal indgå en blindprøve, som har "været opbevaret i samme tidsrum som prøveserien". Formuleringen ændres derfor til "Blindprøve, som – i det omfang det er hensigtsmæssigt – har fulgt prøveserien gennem hele proceduren, herunder været opbevaret i samme tidsrum som prøveserien, skal indgå i hver analyseserie".

I høringsperioden spurgte et laboratorium til, hvilken beholdertype der skal anvendes til vandprøver til analyse af perfluorerede alkylsyreforbindelser. Referencelaboratoriet har derfor kontaktet Xenia Trier fra Danmarks Tekniske Universitet. For oplysning om opbevaring af vandprøver henviste Xenia Trier til Lutz Ahrens fra Swedish University of Agricultural Sciences. Lutz Ahrens oplyser til referencelaboratoriet, at der ikke er konsensus omkring hvilken type prøvebeholder, der skal anvendes til vandprøver til analyse for perfluorerede alkylsyreforbindelser, idet forbindelserne kan adsorbere til både glas og plastic. På den baggrund anbefaler referencelaboratoriet, at der ikke stilles krav om beholdertype i metodedatablad M068. Det lades op til laboratorierne at dokumentere, at den anvendte prøvetype er egnet til formålet. Derfor tilføjes under punktet "Prøvebeholder" følgende sætning: "Beholdertype skal være valideret til det måleområde, der er nødvendigt til det ønskede formål."

Referencer

- /1/ GEUS, Afrapportering af NOVANA screeningsundersøgelse: Afklaring af mulig forekomst af PFOS, PFOA og lignende PFC forbindelser i grundvand, 2010.
- /2/ Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet, Faglig rapport fra DMU nr. 608, PFAS og organotinforbindelser i punktkilder og det akvatiske miljø, 2007.