

Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Naturstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Signe Vork Nissen og Peter Rerup

Dato: 28. maj 2015

QA: Stine Kjær Ottsen

Emne: Ekstraktion af PAH, NP/NPE og DEHP i slam

Eurofins Miljø A/S har i notat af 4. marts 2014 ved henvendelse til DANAKs sektorudvalg gjort DANAK og Naturstyrelsen opmærksomme på en problematik vedrørende manglende metodekrav til analyser for PAH-forbindelser i slam /1/.

Der har gennem længere tid været uoverensstemmelse mellem analyseresultater for slampartier, som er analyseret ved forskellige laboratorier, således at et sæt resultater fra et laboratorium viste, at partiet kunne udbringes på landbrugsjord, mens andre resultater for samme parti viste, at indholdet af PAH-forbindelser var for højt til, at partiet kunne udsprede på landbrugsjord.

Af bilag 5 i bekendtgørelse om anvendelse af affald til jordbrugsformål (BEK nr 1650 af 13/12/2006) /2/ fremgår det, at analyse af miljøfremmede stoffer skal ske efter metoder, der er anvist af Miljøstyrelsen. Der er ikke i bekendtgørelse om anvendelse af affald til jordbrugsformål nævnt konkrete metoder, som opfylder dette krav. Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger (BEK nr 231 af 05/03/2014) /3/ anfører heller ikke metodekrav for analyse af PAH-forbindelser i slam.

I bekendtgørelse om anvendelse af affald til jordbrugsformål er der også stillet krav til slammets indhold af nonylphenol (NP), mono- og diethoxylater heraf (NPE) samt di(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP). Indholdet af NP/NPE og DEHP i slam er oftest noget lavere end grænseværdierne, og derfor er ovenstående problematik vedrørende analysemetode for disse komponenter ikke rejst i samme omfang som for PAH. Da NP/NPE og DEHP normalt analyseres med samme ekstraktion/metode som PAH, vil et metodekrav for PAH derfor sandsynligvis også påvirke analyse af disse komponenter.

Formålet med analysen for PAH, NP/NPE og DEHP i spildevandsslam er at kunne give en vurdering af slammets egnethed som gødningsmateriale. Ekstraktionsproceduren skal derfor være så effektiv som muligt, så indholdet af forbindelserne kan kvantificeres så nøjagtigt som muligt. Ved analyse af slamprøver anvendes ofte et certificeret referencemateriale. Referencelaboratoriet gør i den forbindelse opmærksom på, at man sandsynligvis vil se, at mange forskellige ekstraktionsmetoder inkl. rent alkanbaserede ekstraktionsmidler som f.eks. pentan eller hexan vil kunne give tilfredsstillende resultater ved analyse af dette referencemateriale. Dette skyldes, at materialet ofte er tørret og findelt, og derved ses der ikke problemer med opblanding af prøven under ekstraktionen. Dette vil være tilfældet, hvis der anvendes f.eks. et rent alkanbaseret ekstraktionsmiddel til ekstraktion af PAH, NP/NPE og DEHP fra våde slamprøver, da det upolære opløsningsmiddel ikke vil kunne blande sig tilstrækkeligt med den polære vand/slamfase, og dermed forringes ekstraktionseffektiviteten betragteligt.

På den baggrund har referencelaboratoriet gennemført et litteraturstudie med henblik på at identificere metoder, som kan anvendes til formålet.

I forbindelse med EU-projektet "Horizontal Standards on Organic Micropollutants for Implementation of EU Directives on Sludge, Soil and Treated Biowaste" i 2004-2006 er der undersøgt forskellige opløsningsmidlers effektivitet til ekstraktion af henholdsvis PAH, NP/NPE og DEHP i slam, hvilket bl.a. er publiceret i Horizontal-Workshop rapporten "Determination of Organic Micropollutants in Sludge, Soil and Biowaste" /3/.

Horizontal-projektet opdeler analyserne af PAH, NP/NPE og DEHP (phthalater) i 3 uafhængige underprojekter, hvilket betyder, at der ligger 3 separate anbefalinger til hvordan disse komponentgrupper bedst analyseres i slam. Nedenfor behandles først ekstraktion af PAH og dernæst ekstraktion af NP/NPE og DEHP.

Ekstraktion af PAH-forbindelser i slam

Ved ekstraktion af PAH-forbindelser fra forskellige faste matricer, herunder spildevandsslam, findes der i litteraturen eksempler på anvendelse af flere forskellige ekstraktionsmidler.

Den tekniske specifikation DS/CEN/TS 16181:2013 /4/ er resultatet af Horizontal-projektet og har givet anledning til udgivelse af DS/ISO 13859:2014 /5/. I baggrundsrapporten for projektet gøres der opmærksom på, at ideelle opløsningsmidler til ekstraktion af PAH'er er toluen, dichlormethan, acetone samt at højere PAH'er er dårligt opløselige i ikke-polære opløsningsmidler /6/. DS/ISO 13859:2014 indeholder tre ekstraktionsprocedurer til ekstraktion af slam, der skal analyseres for PAH-forbindelser. Metoderne egner sig alle til slam, men begrænses i deres anvendelse – primært mht. slammets vandindhold. De tre ekstraktionsprocedurer er gennemgået kort herunder:

1. Den første ekstraktionsprocedure foreskriver udrystning i en blanding af acetone og petroleumsether (hexan-lignende solvent). Der tilsættes først acetone til en afvejet mængde prøve, hvorefter der rystes grundigt i 30 min for at opblende prøven. Herefter tilsættes hexan-lignende solvent, og der rystes i min. 12 timer. Prøveglassets indhold af fast stof får lov til at bundfælde og herefter overføres supernatanten til en skilletragt. Den faste fase vaskes med yderligere hexan-lignende solvent, som overføres til skilletragten. I skilletragten vaskes ekstrakterne to gange med vand for at fjerne acetonen. Ekstraktet tørres herefter med vandfrit natriumsulfat. Der gøres i projektet opmærksom på, at metoden er afhængig af prøvens vandindhold. Er der tale om slam med mere end 25% vand skal mængden af acetone øges, hvilket også bevirker, at mængden af hexan-lignende solvent skal øges tilsvarende.
Afhængigt af analysemetode tilsættes interne standarder (GC) eller genfindingsstandard (HPLC) til prøven inden ekstraktion.
2. Den anden ekstraktionsprocedure egner sig primært til tørre prøver. Der benyttes toluen som ekstraktionsmiddel og der ekstraheres med et soxhlet apparat i min. 8 timer med min. 100 ekstraktionscykler.
Afhængigt af analysemetode tilsættes interne standarder (GC) eller genfindingsstandard (HPLC) til prøven inden ekstraktion.
3. Ekstraktionsmidlet er til procedure 3 er en blanding af hexan-lignende solvent /acetone med tilsætning af natriumchlorid. Tørre prøver tilsættes vand – våde prøver tilsættes vand så deres initiale vandindhold samt det tilsatte vand udgør et fast volumen. Der tilsættes natriumchlorid, hexan-lignende solvent og acetone og prøven rystes i minimum 12 timer. Den organiske fase separeres om nødvendigt i centrifuge. Ekstraktet vaskes to gange med vand for at fjerne acetoneindholdet.

Efterfølgende kan der på de enkelte ekstrakter udføres oprensning for at fjerne komponenter, som interferer på analysen for PAH-forbindelser. "Horizontal standards on organic

micropollutants for implementation of EU directives on sludge, soil and treated bio-waste” foreslår oprensning med enten aluminiumoxid, silica, kolonneoprensning (gel permeation), Florisil eller udrystning med DMF/cyclohexan. Oprensningsmetoden afhænger af, hvilke komponenter, der ønskes fjernet.

De tre foreslåede metoder egner sig som nævnt ikke lige godt til alle typer af slam. Det er dog referencelaboratoriets opfattelse, at man vil kunne opnå gode resultater ved ekstraktion af de fleste slamtyper ved anvendelse af ekstraktionsprocedure 3.

Der er også i litteraturen fundet eksempler på, at der anvendes dichlormethan til ekstraktion af PAH fra slamprøver:

I ”Metode for bestemmelse af Miljøfremmede stoffer i slam – PAH, DEHP, NPE og LAS” udviklet af Gunnar Pritzl, DMU 1997 /7/ anvendes dichlormethan som ekstraktionsmiddel.

I S. Baran, P. Oleszczuk /8/ anvendes dichlormethan i kombination med ultralydsekstraktion. Song et al. /9/ foreslår, at meget våde prøver ekstraheres med en blanding af dichlormethan og acetone i forholdet 5:1. Der er dog ikke undersøgt slamprøver, men i stedet jord/sedimentprøver.

De amerikanske miljømyndigheders anbefalinger til ekstraktion af PAH'er fra slam findes i EPA method 3550 og EPA method 3540C. Der gøres i EPA method 3550 /10/ opmærksom på, at der anbefales soxlethekstraktion eller ultralydsekstraktion, hvor soxlethekstraktion er mest effektiv. I EPA method 3540C /11/ (soxlethekstraktion) anbefales blandinger af acetone/hexan eller dichlormethan/acetone (begge i forholdet 1:1) som ekstraktionsmiddel til bl.a. vandige slamprøver (tyndslam). Til øvrige prøvetyper anbefales dichlormethan eller toluen/methanol i forholdet 10:1.

Ekstraktion af NP, NPE og DEHP i slam

NP/NPE er beskrevet i Horizontal-Workshop rapporten /12/ på siderne 27-35, og ekstraktionseffektiviteten på slam er undersøgt for solventerne dichlormethan, ethylacetat, toluen og en blanding af acetone og hexan-lignende solvent. Som det fremgår af slide 8, 15 og 16 fås den bedste genfinding ved ekstraktion med acetone/hexan-lignende solvent. Genfindingen ved brug af dichlormethan og ethylacetat ligger lidt lavere, og genfindingen ved brug af toluen ligger meget lavere. Det konkluderes, at ekstraktion med en blanding af acetone og et hexan-lignende solvent anbefales.

DEHP er beskrevet i Horizontal-Workshop rapporten /12/ på siderne 49-67, og ekstraktionseffektiviteten på slam er undersøgt for solventerne dichlormethan, ethylacetat og en blanding af acetone og hexan-lignende solvent. Som det fremgår af tabel 6, slide 8 fås den bedste genfinding ved ekstraktion med dichlormethan eller ethylacetat, mens ekstraktion med acetone/hexan-lignende solvent giver noget lavere udbytte. Forsøgene er dog kun udført med en ekstraktionstid på 30 min. Det konkluderes, at ekstraktion med ethylacetat anbefales.

Det er anbefalingerne fra Horizontal-projektet, der ligger til grund for de senere tekniske specifikationer DS/CEN/TS 16182:2012 /13/, der omhandler bestemmelse af NP og NPE i slam, og DS/CEN/TS 16183:2012 /14/, der omhandler bestemmelse af DEHP i slam. Dette betyder, at disse tekniske specifikationer opererer med forskellige ekstraktionsmidler til henholdsvis NP/NPE og DEHP.

I metoden ”Bestemmelse af Miljøfremmede stoffer i slam – PAH, DEHP, NPE og LAS” /7/ anvendes dichlormethan som ekstraktionsmiddel.

Overblik over ekstraktionsmetoder

Litteraturgennemgangen viser, at brugen af et alkanbaseret opløsningsmiddel alene ikke er tilstrækkeligt til at give en fuldstændig opblanding af slamprøven og dermed en effektiv ekstraktion af PAH, NP/NPE og DEHP. En effektiv ekstraktion opnås ved en blanding af et

alkanbaseret opløsningsmiddel og acetone eller brugen af et mere polært opløsningsmiddel som fx dichlormethan eller ethylacetat.

Horizontal

Horizontal-projektet mundede ud i tre separate metoder til analyse af henholdsvis PAH, NP/NPE og DEHP, se nedenstående tabel.

PAH	Procedure 3 i DS/CEN/TS 16181:2013 /4/ og DS/ISO 13859:2014 /5/	2-10 g våd prøve ekstraheres med 40 g NaCl, 100 ml acetone og 50 ml hexan-lignende solvent i 12 timer
NP/NPE	DS/CEN/TS 16182:2012 /13/	10-50 g våd prøve ekstraheres med 10 ml acetone og 10 ml hexan-lignende solvent i 2 timer
DEHP	DS/CEN/TS 16183:2012 /14/	1-10 g tørret prøve ekstraheres med ethylacetat i 30 min.

Til PAH og NP/NPE anvendes samme ekstraktionsmiddel, men med lidt forskellige forhold mellem prøvemængde og ekstraktionsmiddel. Horizontal-projektet anbefaler ethylacetat til ekstraktion af DEHP, hvilket er begrundet med, at dette solvent giver den enkleste håndtering. Set i et bredere perspektiv, hvor ekstraktion også skulle omfatte PAH og NP/NPE ville det mest enkle dog være, at DEHP blev analyseret sammen med de øvrige komponenter. Blandingen af acetone og et hexan-lignende solvent er i Horizontal-projektet afprøvet til ekstraktion af DEHP, hvilket gav et noget lavere ekstraktionsudbytte end med ekstraktion med ethylacetat. Dette ekstraktionsforsøg var dog baseret på en ekstraktionstid på 30 minutter, og det vil være forventeligt, at der kan opnås højere ekstraktions-udbytte ved brug af en længere ekstraktionstid.

Set fra et produktionsteknisk synspunkt er det en stor ulempe, at PAH, NP/NPE og DEHP i slam ikke kan analyseres i samme arbejdsgang og dermed med én ekstraktion.

DMU-metoden

Ved DMU-metoden kan PAH, NP/NPE og DEHP ekstraheres i én analysegang. En fordel herved er, at den samlede pris for analyserne vil være lavere end ved Horizontal-metoderne.

DMU-metoden anvender dichlormethan som ekstraktionsmiddel. Dichlormethan er arbejdsmæssig problematisk, idet stoffet er klassificeret carc 2, mistænkt for at kunne fremkalde kræft. Der er dog ikke restriktioner for brug af dichlormethan til analysebrug.

DCE oplyser, at rapporten med metoden "Bestemmelse af Miljøfremmede stoffer i slam – PAH, DEHP, NPE og LAS" /7/ aldrig er udgivet. DMU-metoden er således ikke offentligt tilgængelig og dermed udelukkes nye brugere, både danske og udenlandske, i at kunne anvende metoden.

Hvad høring har givet anledning til

Referencelaboratoriet har tidligere udarbejdet et udkast til et metodedatablad omhandlende PAH i slam (M067). I forbindelse med høringen af dette metodedatablad modtog referencelaboratoriet et høringssvar, der påpeger, at tidsfrister for opbevaring og emballagetype bør tilføjes. I DS/ISO 13859 er det anført under prøveopbevaring, at slamprøver om nødvendigt (if necessary) skal opbevares ifølge ISO 5667-15. Da ISO-standarden ikke stiller et decideret krav for opbevaring finder referencelaboratoriet ikke, at det er nødvendigt at stille krav til opbevaring i metodedatabladet. Derfor slettes afsnittet vedr. opbevaring fra metodedatabladet.

Ved høring af udkast til nyt metodedatablad for DEHP (M066) og udkast til revision af metodedatablad M054 Nonylphenoler (sum), nonylphenol-monoethoxylater (sum) og nonylphenol-diethoxylater (sum) blev modtaget høringssvar, der påpeger, at det er urealistisk, at der i hver analyseserie skal indgå en blindprøve, som har "været opbevaret i samme tidsrum som prøveserien". Formuleringen under punktet "Særlige forhold" 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".

Sammenfatning og anbefalinger

Da formålet med ekstraktionen af spildevandsslammets er at ekstrahere så meget PAH, NP/NPE og DEHP ud af slammets som muligt i forhold til vurdering af slammets egnethed som gødningsmateriale, ser referencelaboratoriet det som en nødvendighed, at ekstraktionsmidlet fremover specificeres nærmere i et metodedatablad.

DMU-metoden er ikke offentligt tilgængelig og rapporten bag metoden er aldrig blevet udgivet.

Referencelaboratoriet anbefaler derfor, at der stilles krav til, at ekstraktion af PAH, NP/NPE og DEHP i slam skal ske i overensstemmelse med DS/ISO 13859:2014, DS/CEN/TS 16182:2012 og DS/CEN/TS 16183:2012.

I tillæg til dette notat er udarbejdet udkast til nyt metodedatablad for PAH-forbindelser i spildevandsslam (M067), udkast til nyt metodedatablad for DEHP i spildevandsslam (M066) og udkast til revision af metodedatablad M054 Nonylphenoler (sum), nonylphenol-monoethoxylater (sum) og nonylphenol-diethoxylater (sum).

Referencer

- /1/ Eurofins Miljø A/S (4. marts 2014) Manglende metodekrav for PAH analyser i slam – Notat til DANAK's sektorudvalg for Miljø.
- /2/ Bekendtgørelse om anvendelse af affald til jordbrugsformål (BEK nr 1650 af 13/12/2006)
- /3/ Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger (BEK nr 231 af 05/03/2014)
- /4/ CEN/TS 16181:2013 Slam, bioaffald og jord - Bestemmelse af polycykliske aromatiske kulbrinter (PAH) ved gaskromatografi (GC) og væske-kromatografi (HPLC).
- /5/ DS/ISO 13859:2014 Jordundersøgelse – Bestemmelse af polycykliske aromatiske kulbrinter (PAH) – Ved gaskromatografi (GC) og væske-kromatografi (HPLC).
- /6/ Horizontal Standards on Organic Micro-Pollutants for Implementation of EU Directives on Sludge, Soil and Treated Bio-Waste "PAH Ruggedness test report" [https://www.ecn.nl/docs/society/horizontal/D3_5_PAH_Ruggedness_test_\(final_KS\).pdf](https://www.ecn.nl/docs/society/horizontal/D3_5_PAH_Ruggedness_test_(final_KS).pdf)
- /7/ Pritzl, G.: Metode for bestemmelse af miljøfremmede stoffer i slam – PAH, DEHP, NPE og LAS, DMU 1997.
- /8/ S. Baran, P. Oleszczuk, (2002) Chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge, soil and sewage-sludge-amended soils, Polish Journal of Environmental Studies Vol. 11, No. 6, 609-615.
- /9/ Song et al. (2002) Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments, Chemosphere 48, 9.

- /10/ EPA method 3550 Ultrasonic Extraction
(<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3550c.pdf>)
- /11/ EPA method 3540C Soxleth Extraction
(<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3540c.pdf>)
- /12/ Horizontal-Workshop "Determination of Organic Micropollutants in Sludge, Soil and Biowaste", CEN 2005
[https://www.ecn.nl/docs/society/horizontal/Horizontal %20Workshop Organic parameters.pdf](https://www.ecn.nl/docs/society/horizontal/Horizontal_%20Workshop_Organic_parameters.pdf)
- /13/ DS/CEN/TS 16182 "Sludge treated biowaste and soil - Determination of nonylphenols (NP) and nonylphenol-mono- and diethoxylates using gas chromatography with mass selective detection (GCMS)" CEN 2012
- /14/ DS/CEN/TS 16183 "Sludge, treated biowaste and soil - Determination of selected phthalates using capillary gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS)" CEN 2012