

Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Naturstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Peter Rerup

Dato: 4. marts 2015

QA: Stine Kjær Ottsen

Emne: Krav til opbevaring af MtBE

Referencelaboratoriet undersøgte i 2012 holdbarheden af miljøfremmede stoffer i spildevand. Resultatet af undersøgelsen blev publiceret i rapporten "Opbevaring af vandige prøver, Miljøfremmede stoffer" /1/. Som opfølgning på rapporten blev der i 2013 udarbejdet metodedatabladet M060 med titlen "Miljøfremmede organiske stoffer i vand" /2/. Baggrunden for dette metodedatablad er beskrevet nærmere i notatet "Baggrund for bestemmelser i metodedatablad M060, Metodedatablad for miljøfremmede organiske stoffer i vand" /2/. I metodedatabladet foreskrives konservering ved syretilsætning af prøver til analyse af en række miljøfremmede organiske stoffer i vand.

Opindeligt var MtBE (methyl-tert-butylether) omfattet af metodedatabladet, men i forbindelse med revision af bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger (BEK nr. 900 af 17/08/2011) modtog Naturstyrelsen et høringssvar, der påpegede problemer i forbindelse med syrekonservering af prøver til MtBE analyse. Høringssvaret påpegede, at MtBE kan hydrolysere ved lav pH, og at tBF (tert-butyl formiat), der er et mellemprodukt ved nedbrydning af MtBE, hydrolyserer næsten omgående ved lav pH. På baggrund af efterfølgende undersøgelser foranlediget af høringssvaret besluttede referencelaboratoriet, at kravet om syrekonservering af vandprøver til analyse for MtBE blev fjernet fra M060.

Dette notat beskriver nærmere forholdene omkring syrekonservering af prøver til MtBE analyse samt mulige konsekvenser hvis prøverne ikke konserveres.

Syrekonserveringens indflydelse på MtBE

MtBE hydrolyserer i surt miljø og forhøjet temperatur til tBA (tert-butylalkohol). Dette beskrives bl.a. af O'Reilly *et al.* /4/. Hydrolysen er afhængig af dels pH og dels temperatur og forløber hurtigere jo højere temperaturen er og jo lavere pH er.

I "Hydrolysis of MTBE in Ground Water Samples Preserved with Hydrochloric Acid" /5/ beskrives et forsøg, hvor deioniseret vand spiket med 500 µg/l MtBE konserveres henholdsvis til pH 1 og pH 2 og opvarmes til 80 °C i ½ time. Ved pH 1 hydrolyserer 61 % af den tilsatte MtBE, mens det ved pH 2 kun er 7 %, der hydrolyserer.

Faktabladet "Analytical Methodologies for Fuel Oxygenates" fra US EPA /6/ beskriver også hydrolyse af MtBE, især hvis prøven opvarmes i forbindelse med analysen.

tBF er et mellemprodukt ved nedbrydning af MtBE. tBF er en ester og hydrolyserer hurtigt (få timer ved sur pH og få minutter ved basisk pH), jf. Env. Toxicol. Chem. 18, 2789 - 2796 (1999) /7/.

En opvarmning af prøven vil typisk ske, hvis der anvendes en headspace metode til analysen, men også ved en Purge & Trap analyse kan der ske en kortvarig opvarmning af prøven. I metoder hvor MtBE ekstraheres fra vandfasen med en væskeekstraktion vil der normalt ikke ske en opvarmning.

Flere kilder underbygger, at MtBE kun hydrolyserer i syrekonserverede prøver der opvarmes, mens prøver der opbevares køligt er stabile. Bl.a. Douthit *et al.* /8/ som beskriver et forsøg, hvor vandprøver spiket med 200 µg/l MtBE opbevares ved 4 °C i op til 31 dage henholdsvis konserveret (pH < 2) og ukonserveret. Forsøget viste ingen ændring af MtBE-indholdet eller dannelse af tBA i hverken syrekonserverede eller ukonserverede prøver.

I "Hydrolysis of MTBE in Ground Water Samples Preserved with Hydrochloric Acid" /5/ beskrives et forsøg, hvor et antal grundvandsprøver indeholdende varierende mængder MtBE konserveres til pH < 2 og opbevares ved 5 °C i henholdsvis 45 dage og 282 dage. Forsøget viste et gennemsnitligt tab på 5,3 % af startkoncentrationen på prøverne, der havde været opbevaret i 282 dage. Det konkluderes, at MtBE i prøver, der opbevares køligt og analyseres indenfor en rimelig tid, ikke vil påvirkes af syrekonservering.

Konsekvens af manglende konservering af vandprøver til MtBE analyse

En række kilder har undersøgt holdbarheden af MtBE i prøver, der ikke konserveres, bl.a.:

"Hydrolysis of MTBE in Ground Water Samples Preserved with Hydrochloric Acid " /5/ refererer til et forsøg hvor podet vand spikes med MtBE og aromater i en koncentration på 50 µg/l og opbevares ved stuetemperatur i 66 dage henholdsvis konserveret ved pH 2, pH 11 og ukonserveret. Der sås i forsøget ikke signifikant forskel på MtBE indholdet i konserverede og ikke konserverede prøver. Genfindingen af MtBE i den ukonserverede prøve lå omkring 90 %.

Rose og Sandstrom /9/ har testet holdbarheden af MtBE og aromater i overfladevand ved både pH 2 og pH 7 ved opbevaring ved 4 °C. Forsøget viser, at både MtBE og aromater er holdbare mere end 46 dage ved både neutral og sur pH. Denne reference anbefaler ikke syrekonservering pga. risikoen for nedbrydning af MtBE til tBA.

I Douthit *et al.* /8/ beskrives et forsøg, hvor vandprøver spiket med 200 µg/l MtBE opbevares ved 4 °C i op til 31 dage henholdsvis konserveret (pH < 2) og ukonserveret. Forsøget viste ingen ændring af MtBE indholdet i de ukonserverede prøver.

Der er ved litteraturgennemgangen i forbindelse med udarbejdelse af dette notat ikke fundet kilder, der beskriver problemer med holdbarheden af MtBE i vandprøver, der ikke er konserveret.

Sammendrag

Ud fra ovenstående kan det konkluderes, at MtBE i syrekonserverede vandprøver kan hydrolysere ved anvendelse af metoder, hvori der indgår opvarmning af prøven. En syrekonservering vil også påvirke muligheden for analyse af prøvens indhold af tBF.

Syrekonservering alene, i prøver der opbevares køligt, påvirker ikke prøvernes indhold af MtBE.

Der er ikke fundet data, der tyder på, at holdbarheden af MtBE i ukonserverede vandprøver er problematisk.

Anbefalinger

På baggrund af ovenstående anbefales følgende muligheder tilføjet i metodedatablad M060:

1. MtBE analyseres på ikke syrekonserverede prøver. Dette vil også indebære mulighed for samtidig analyse af tBF.

På baggrund af holdbarhedsforsøgene refereret ovenfor anbefales, at ikke syrekonserverede vandprøver til MtBE analyse kan opbevares mørkt og koldt ved 1 til 5 °C op til en måned.

2. Da MtBE ofte analyseres samtidigt med andre flygtige organiske forbindelser, der kræver syrekonservering i henhold til Metodeblad M060 /2/, kan dette ske med en metode, hvori der ikke indgår opvarmning af prøven. Hvis der anvendes en metode, hvori der indgår en kortvarig beskeden opvarmning af prøven, skal laboratoriet dokumentere, at dette ikke har indflydelse på MtBE indholdet i den syrekonserverede prøve.

tBF kan i dette tilfælde ikke analyseres.

Hvad høring har givet anledning til

Der er foretaget sproglige rettelser og præciseringer i afsnittet om målemetoder og konservering på baggrund af høringssvar. Desuden er foretaget præcisering af opbevaring, så ordvalget er i overensstemmelse med de øvrige parametre, der er omfattet af metodedatabladet.

Referencer

- /1/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger:
"Opbevaring af vandige prøver, Miljøfremmede stoffer", Rapport 2012
http://www.reference-lab.dk/media/7626730/opbevaring_miljofremmede_stoffer_2012_rev.pdf
- /2/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger:
"Miljøfremmede organiske stoffer i vand", Metodeblad M060, 2013
http://www.reference-lab.dk/media/9265009/m060_mfs_vand_02.pdf
- /3/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger:
"Baggrund for bestemmelser i metodedatablad M060, Metodedatablad for miljøfremmede organiske stoffer i vand", Notat 2013
http://www.reference-lab.dk/media/8353209/m060_version2_baggrund.pdf
- /4/ O'Reilly, K.T., Moir, M.E., Taylor, C.D., Smith, C.A., and Hyman, M.R., 2001, Hydrolysis of tert-butyl methyl ether (MTBE) in dilute aqueous acid. Environmental Science & Technology, v. 35, no. 19, p. 3954-3961.
- /5/ Patrick W. McLoughlin (Microseeps, Inc.), John T. Wilson (U.S. EPA/ORD/NRMRL, R.S. Kerr Environmental Research Center), Dennis Fine (ManTech, R.S. Kerr Environmental Research Center), Robert J. Pirkle (Microseeps, Inc.):
Hydrolysis of MTBE in Ground Water Samples Preserved with Hydrochloric Acid
<https://info.ngwa.org/GWOL/pdf/022676629.pdf>
- /6/ Faktabladet "Analytical Methodologies for Fuel Oxygenates" fra US EPA, April 2003
<http://www.epa.gov/oust/mtbe/omethods.pdf>.
- /7/ Env. Toxicol. Chem. 18, 2789 - 2796 (1999)

- /8/ Timothy L. Douthit, William H. Kramer and Thomas J. Marr: The Importance of Acid Hydrolysis of MTBE to TBA in Properly Handled Groundwater Samples.
<http://iav.broadbrushart.com/Douthitetal2002.pdf>
- /9/ Donna L Rose and Mark W. Sandstrom:
Methods of Analysis by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory - Determination of Gasoline Oxygenates, Selected Degradates, and BTEX in Water by Heated Purge and Trap/Gas Chromatography/Mass Spectrometry
<http://nwql.usgs.gov/Public/pubs/WRIR03-4079/WRIR03-4079.pdf>