

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

Metoder til bestemmelse af tungmetaller i ferskvand

Teknisk notat 2002



Miljøstyrelsens Referencelaboratorium Metoder til bestemmelse af tungmetaller i ferskvand

Agern Allé 11
2970 Hørsholm

Tlf: 70 22 42 30
Fax: 70 22 42 55
E-mail: eurofins@eurofins.dk
Web: www.eurofins.dk

December 2002

Klient Miljøstyrelsen	Klientens repræsentant Janne Forslund
------------------------------	--

Projekt Miljøstyrelsens Referencelaboratorium Metoder til bestemmelse af tungmetaller i ferskvand		Projekt nr. 20038/20			
Forfattere Kirsten Andersen		Dato December 2002			
		Godkendt af			
x	Endelig Rapport	KJA	UOL	UOL	10/1 2003
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato
Nøgleord Tungmetaller, arsen, bly, cadmium, chrom, kobber, kviksølv, nikkel, ferskvand, detektionsgrænser, miljø, analyse		Klassifikation ☒ Åben ☐ Intern ☐ Tilhører klienten			

Distribution		Antal kopier	
Miljøstyrelsen	Janne Forslund	10	
Eurofins:	uol, kja, hgp	3	

INDHOLDSFORTEGNELSE

1	INDLEDNING.....	1-1
2	OMFANG OG METODE FOR PRØVETAGNING OG ANALYSE	2-1
2.1	Omfang	2-1
2.2	Procedure for prøvetagning og analyse.....	2-1
3	VURDERING AF RESULTATER OPNÅET I OVERVÅGNINGEN AF TUNGMETALLER I FERSKVAND I PERIODEN 1999 – 2001	3-1
4	VURDERING AF ANVENDTE DETEKTIONSGRÆNSER OG DETEKTIONSGRÆNSEKRAV	4-1
5	VURDERING AF FORBEHANDLINGSMETODEN	5-1
5.1	Valg af metode.....	5-1
5.2	Fraktionering (filtrat og filterrest)	5-1
5.3	Oplukning af vandprøver	5-3
6	KONKLUSION OG ANBEFALING	6-1
7	REFERENCER	7-1

BILAG

- A. Uddrag af Faglig Rapport fra DMU, nr. 422 "Vandløb 2001"
- B. Omfang og budget

1 INDLEDNING

Nuværende overvågning af tungmetaller i ferskvand i forbindelse med NOVA 2003 er beskrevet i Teknisk Anvisning fra DMU nr. 17, 1999 "Overvågning af miljøfremmede stoffer i ferskvand" og omfatter målinger i landovervågningsprogrammet, vandløb- og kildeprogrammet, samt søprogrammet. Begrebet "miljøfremmede stoffer" omfatter i DMUs tekniske anvisning stofgruppen "tungmetaller".

Anvisningen omhandler prøvetagningsstrategi og -frekvens, procedurer for prøvetagning, rengøring, konservering og opbevaring af vandprøver. Herudover indeholder anvisningen en generel beskrivelse og krav til dokumentation og kvalitetssikring af prøvetagning og analyse i forbindelse med udveksling af data.

I udkast til programbeskrivelse for NOVANA gældende for overvågningen fra 2004 signaleres et uændret program for tungmetallerne, så vidt det angår prøvetagningsstationer og frekvens.

Nærværende notat diskuterer anvendeligheden af den anførte metode for overvågning af tungmetaller, samt anviser mulighed for kvalitetsoptimering af overvågningen af disse stoffer. Der tages udgangspunkt i

- Tekniske Anvisning fra DMU nr. 17, 1999
- Analysedata opnået i overvågningen i perioden 1999 til 2001
- Udkast til programbeskrivelse for NOVANA programmet
- Erfaringer opnået på referencelaboratoriet i forbindelse med gennemførelse af analyse af tungmetaller i bl.a. ferskvand

Notatet indledes med en vurdering af analysekvalitetskravene i forhold til anvendelsen af data, idet der tages udgangspunkt i data opnået indenfor de seneste år. Denne vurdering er nødvendig, idet langt de fleste problemer forbundet med analyse af metallerne i overfladevand er relateret til kravene til detektionsgrænser.

I notatet tages ikke stilling til prøvetagning og usikkerheden forbundet med prøvetagning af tungmetaller i ferskvand, herunder usikkerheden forbundet med udtagning af en partikelholdig prøve.

2 OMFANG OG METODE FOR PRØVETAGNING OG ANALYSE

2.1 Omfang

Overvågning i 5 store vandløb:

I fem store vandløb (Gudenå, Skjern Å, Bygholm Å, Odense Å og Damhusåen) skal der udtages 12 årlige vandprøver, som analyseres for en række tungmetaller i henhold til Miljøstyrelsens stofliste.

Det anføres i Tekniske Vejledning nr. 17: For tungmetaller forventes på sigt gennemført en tidsækvidistant og puljet prøvetagning ved brug af automatisk prøvetager, med henblik på bedst muligt, at kvantificere den totale mængde af tungmetaller, som transporteres i vandløbet. Denne metode kan ikke iværksættes på nuværende tidspunkt, idet det kræver en nærmere testning af problemer omkring konservering, opbevaring mv., som forventes gennemført i løbet af de første 1 – 2 år af programmet”.

Overvågning i 8 søer:

I 2001 og 2003 udtages 6 vandprøver i 8 søer. De 6 prøver udtages med 2 i juni, 2 i juli, 1 i august og 1 i september. Prøvetagning og hvilke fraktioner af tungmetaller, der ønskes undersøgt, er ikke nærmere beskrevet i anvisningen.

Det samlede omfang af analyseprogrammet anført i Teknisk Anvisning nr. 17 udgør således på årsbasis 60 + 48 prøver = 108 prøver. I udkast til NOVANA programmet indgår ikke analyse af tungmetaller i søer, hvorfor der for 2004 forventes udtaget 60 ferskvandsprøver på årsbasis.

Set i lyset af at prøverne af søer og vandløb udtages fordelt over hele året og at prøverne fordeles mellem et antal laboratorier, udgør flow af disse prøver en forholdsvis lille mængde. Ovenstående 60 prøver vil fordelt på ca. 5 laboratorier give anledning til et gennemsnitligt prøveflow på 1 prøve per måned per laboratorium.

2.2 Procedure for prøvetagning og analyse

Prøvetagningsvolumen:

Prøvevolumener angivet i den tekniske anvisning er vejledende. Følgende volumener er anført for tungmetaller:

Tungmetaller minus kviksølv:	2 L i polypropylen/teflon flasker
Kviksølv:	1 L i glasflaske

Opdeling i fraktioner

I 1998/99 udtages stikprøver til analyse for indhold af opløste tungmetaller og partikelbundne tungmetaller. På separate prøver analyseres indhold af suspenderet stof. For kviksølv udtages en separat prøve, hvori det totale indhold af kviksølv bestemmes.

Følgende procedure for fraktionering er anført i Tekniske Anvisning nr. 17:

For prøver til tungmetalbestemmelse (minus kviksølv) skal der snarest muligt efter prøvetagningen, og indenfor samme arbejdsdag, gennemføres en filtrering af prøven gennem 0,45 µm polykarbonat membranfilter. Den filtrerede vandmængde bestemmes ved vejning. Filtret med suspenderet stof placeres med plastpincet i en oplukningsflaske. Filterholderen skylles indvendigt med 10 ml Milli-Q vand, der herefter hældes over i oplukningsflasken sammen med 2 ml koncentreret salpetersyre (suprapur). Oplukningen af filtreret foretages i henhold til DS 259:1982, men med reduceret syremængde.

Konservering af prøverne

Anvisningen anfører, at vandprøver til analyse for tungmetaller konserveres hurtigst muligt efter prøvetagning. Konserveringen skal ske efter foreskreven filtrering.

3 VURDERING AF RESULTATER OPNÅET I OVERVÅGNINGEN AF TUNGMETALLER I FERSKVAND I PERIODEN 1999 – 2001

Resultaterne fra overvågning af indhold af tungmetaller i ferskvand i 2001 er afrapporteret i Faglig Rapport fra DMU, nr. 422 "Vandløb 2001". De opnåede analysedata sammenlignes i rapporten med kvalitetskrav for ferskvand anført i Bekendtgørelse nr. 921 af 09/10/1996 om kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer til vandløb, søer eller havet. Kopi af uddrag af DMUs rapport er gengivet i Bilag 1.

Til supplerung af informationerne angivet i den faglige rapport fra DMU er der foretaget en gennemgang af resultater indtastet i DMUs database for perioden 1999 til 2001. Denne granskning er foretaget for at undersøge laboratoriernes anvendte analysedetektingsgrænser, samt yderligere at få informationer om koncentrationsniveau for tungmetaller i overfladevand. Data herfra er sammenstillet i Tabel 1 og vedrører de totale mængder af tungmetal. Forbehandlingsmetoden og analysemetoden fremgår ikke af materialet. Resultaterne forventes at være baseret på bestemmelse af en oplukket prøve eller på summen af tungmetal i opløst fraktion og partikelbundet fraktion. Der er ikke i undersøgelsen foretaget vurdering af tungmetalinhold i forhold til prøvetagningsstationer eller i forhold til hvilke laboratorier, der har foretaget analyserne. I Tabel 1 er estimeret antallet af data med oplyst og tilfredsstillende detektionsgrænse, idet gældende detektionsgrænsekrav er lagt til grund for denne vurdering. Det er ikke muligt at vurdere, hvorvidt de oplyste detektionsgrænser medtager usikkerheden forbundet med filtrering og oplukning eller blot er udtryk for usikkerheden forbundet med selve analysen.

Tabel 1. Indhold af tungmetaller i ferskvand og opgivne detektionsgrænser vurderet på basis af resultater ind-rapporteret til DMU i perioden 1999 – 2001.

Element	Antal data	Antal data rapporteret som < DL	Indhold af tungmetaller (total indhold) µg/L	Detektionsgrænser, opgivet µg/L	Antal data med oplyst og tilfredsstillende DL (indhold angivet i parentes)
Arsen	116	52	0,3 - 17	0,05 - 3	35 (0,3 – 6,9 µg/L)
Bly	115	49	0,037 - 50	0,02 – 0,4	35 (0,025-50 µg/L)
Cadmium	116	56	<0,005 – 0,45	0,005 – 0,1	11 (<0,005-0,1µg/L)
Chrom	115	42	0,1 - 12	0,04 – 0,3	22 (0,5 – 4,2 µg/L)
Kobber	114	16	< 0,4 - 18	0,04-1	35 (0,5 – 14 µg/L)
Kviksølv	124	83	<0,0002-0,065	0,0002-0,2	48 (<0,0002-0,065 µg/L)
Nikkel	115	19 (DL 1 µg/L)	0,78-38	0,05-1	11 (4 - 6,7 µg/L)
Zink	115	19 (DL 1-10µg/L)	0,7 - 89	0,5 - 10	32 (1,5 – 89 µg/L)

DL - Detektionsgrænsen

Tabel 2 indeholder oplysninger om analysedetektingsgrænsekrav, som de er udmeldt af Miljøstyrelsen, dels angivet i udkast til programbeskrivelse for NOVANA. Desuden er gengivet kvalitetskrav til tungmetaller i ferskvand, jf. Bekendtgørelse nr. 921.

Tabel 2. Detektionsgrænsekrav i henholdsvis NOVA og NOVANAprogrammet, samt Bekendtgørelse nr. 921.

Element	Detektionsgrænsekrav NOVA 2003 µg/L	Detektionsgrænse-krav i NOVANA (forslag for 2004) µg/L	Kravværdi i Bekendtgø- relse nr. 921 µg/L
Arsen	0,05	0,05	4
Bly	0,05	0,02	3,2
Cadmium	0,005	0,005	5
Kobber	0,05	0,04	12
Chrom	0,04	0,04	10
Kviksølv	0,005	0,005	1
Nikkel	0,05	0,03	160
Zink	0,5*	0,05	110

* Detektionsgrænsekrav for søer. Samme for vandløb er 0,05 µg/L.

4 VURDERING AF ANVENDTE DETEKTIONSGRÆNSER OG DETEKTIONSGRÆNSEKRAV

Ved en vurdering af resultaterne gengivet i Tabel 1 ses det i kolonne 5, at analysedata er afrapporteret med anvendelse af metoder, der i forhold til analysedetektionsgrænser på laboratorierne varierer fra en faktor 10 (for chrom) til en faktor 1000 (for kviksølv) og at kun mellem 1/10 og 1/3 af data indrapporteret til DMU i perioden 1999 – 2001 overholder krav til detektionsgrænsen for overvågning af tungmetaller i ferskvand (kolonne 6). Dette er givetvis en medvirkende årsag til, at indholdet af arsen, bly, cadmium, chrom og kviksølv ikke kvantificeres for 42 – 83 % af tilfældene. Det forudsættes i det følgende, at de opgivne detektionsgrænser medtager usikkerhed forbundet med filtrering og oplukning.

De laveste analysedetektionsgrænser afrapporteret for arsen, bly og cadmium ligger på niveau med eller er højere end de aktuelle indhold af tungmetal i ferskvand. De lavest rapporterede detektionsgrænser for disse tungmetaller svarer tilnærmelsesvis til detektionsgrænsekravene. Der er således ikke grundlag for at hæve krav til detektionsgrænse for disse elementer. Set i lyset af de faktisk opnåede detektionsgrænser skønnes det tilsvarende heller ikke hensigtsmæssigt at sænke detektionsgrænsekravene.

For kviksølv er kravene 10 gange højere end faktisk opnåede detektionsgrænser og tilsvarende krav for analyse af grundvand. For kviksølv vurderes det, at analysedetektionsgrænsekravet i forhold til overvågning af kviksølv i overfladevand bør sænkes til f.eks. 0,5 ng/L. Se kommentar herom i afsnit 5.1.

For chrom er kvantificeret et indhold af chrom i alle tilfælde, hvor der er anvendt metoder med detektionsgrænser omkring detektionsgrænsekravet på 0,04 µg/L (svarende til 20 % af data). Kvantificerede indhold svarer til 10 gange detektionsgrænsekravet. Detektionsgrænsekraft på 0,04 µg/L vurderes passende i forhold til indhold af chrom i ferskvand.

For kobber, nikkel og zink ligger indholdet i henholdsvis 16, 19 og 19 % af tilfældene under laboratoriernes detektionsgrænse. I de tilfælde, hvor laboratorierne har anvendt metoder med detektionsgrænser svarende til detektionsgrænsekravene (for zink 0,5 µg/L) kvantificeres alle indhold. Laveste kvantificerede indhold af kobber svarer til ca. 10 gange detektionsgrænsekravet. Detektionsgrænsekravet for kobber vurderes således tilfredsstillende og anbefales opretholdt i forhold til overvågning af kobberindhold i ferskvand. For nikkel kvantificeres et indhold i overfladevand på 4 – 7 µg/L (alle data 0,7 – 38 µg/L). Kun ca. 20 % af data er udført med en detektionsgrænse, der overholder detektionsgrænsekravet på 0,05 µg/L. Det vurderes at være hensigtsmæssig at øge analysedetektionsgrænsekravet for nikkel til 0,1 µg/L. Med de foreliggende informationer om laboratoriernes detektionsgrænser for bestemmelser af nikkel i ferskvand er det ikke hensigtsmæssig af sænke kravet til 0,03 µg/L, som det foreslås i forslag til program for NOVANA. For zink kvantificeres indhold i ferskvand svarende til 3 gange detektionsgrænsekravet for søvand, hvorfor dette krav muligvis er i den høje ende. Det vurderes dog ikke hensigtsmæssigt med nuværende praksis at skærpe kravet for denne parameter svarende til kravet for vandløb og krav i NOVANA, da forbehandling og analyse af

zink er forbundet med store vanskeligheder i forhold til kontaminering. Opfyldelse af et krav for zink på 0,05 µg/L med hensyn til zink kræver betydelige ressourcer og ikke blot almindelig påpasselighed.

Samlet konkluderes, at detektionsgrænsekravene for arsen, bly, cadmium, chrom og kobber i forhold til dataanvendelse til overvågning kan bibeholdes vurderet på nuværende grundlag. Det anbefales, at detektionsgrænsekravet til kviksølv sænkes til 0,5 ng/L og at detektionsgrænsekravet for analyse af nikkel hæves til 0,1 µg/L. På det foreliggende grundlag vurderes en detektionsgrænse på 0,05 µg/L for zink ikke at kunne opnås, hvorfor det foreløbig foreslås at bibeholde det oprindelige krav for søvand på 0,5 µg/L.

Analyse af tungmetaller i ferskvand med detektionsgrænsekrav, der svarer til ønsket om en kvantificering af relevante tungmetaller i hovedparten af prøverne er en specialanalyse, der kræver stor erfaring og omhu omkring prøvetagning, forbehandling såvel som analyse. Det anslåede prøveflow er 60 prøver pr. år, hvilket betyder en eller meget få prøver per måned per laboratorium. Dette betyder at den nødvendige opdatering og udvikling af analysemetoden har et relativt stort omfang i forhold til omfanget af selve analyserne, hvilket bliver særlig mærkbart jo flere laboratorier, der deltager i analysearbejdet. Det samlede omfang giver heller ikke mulighed for at mange laboratorier kan opretholde rutine i analysen.

Kvalitetskravene (krav til maksimalt indhold) til indhold af tungmetaller i ferskvand er til sammenligning angivet i Tabel 2. Kvalitetskravværdierne er, i forhold til indhold i uforurennet ferskvand, høje. For kontrol af disse kan anvendes metoder med højere detektionsgrænser end for overvågning af uforurennet ferskvand.

5 VURDERING AF FORBEHANDLINGSMETODEN

5.1 Valg af metode

Bestemmelse af tungmetalindholdet i vandprøver med detektionsgrænsekrav som tidligere omtalt stiller store krav til forbehandlings- og analysemetoder. Kravene til håndteringen af prøver til analyse af tungmetaller i ferskvand adskiller sig fra samme i grundvand ved, at den stikprøvevis udtagne prøve indeholder suspenderet materiale. (Grundvand filtreres normalt on-line under selve prøvetagningen, hvorved suspenderet materiale er fjernet før udtagning af delprøven).

Partikelholdige vandprøver kan ikke injiceres direkte i normalt anvendt apparatur til bestemmelse af tungmetaller, hvorfor der enten skal ske en fraktionering af prøven (i filteret prøve og filterrest) eller skal foretages en oplukning af prøven (så metaller bundet til partikler bringes i opløsning). I forhold til overvågningen af tungmetaller i ferskvand er den foreslåede fraktioneringsmetode valgt for at drage fordel af mulighederne ved opkoncentrering af det suspenderede stof ved filtrering. En undtagelse herfra er bestemmelse af kviksølv. Denne analyse indbærer en oplukning af prøven uanset partikler i prøven, idet organisk bundet kviksølv skal frigøres og kviksølv skal oxideres før analyse. Bestemmelse af kviksølv i overfladevand adskiller sig ikke betydende fra bestemmelse af kviksølv i grundvand. Analyseteknisk kan derfor sættes et detektionsgrænsekrav for ferskvand svarende til kravet for grundvand.

5.2 Fraktionering (filtrat og filterrest)

Ved forbehandling ved filtrering opnås en værdi for opløste metaller og en værdi, der repræsenterer partikelbunden fraktion af metallerne. Summen heraf repræsenterer totalindholdet af undersøgte tungmetal i prøven. Fraktioneringen indebærer, at der skal foretages dobbelt så mange analyser i forhold til en destruktion af prøven. Men samtidig opnås et udtryk for den opløste fraktion af tungmetallerne. Denne udgør et mere konservativt udtryk for tungmetalindholdet i en vandmængde, idet partikelindholdet (og dermed metalindholdet) i en prøve varierer efter konditionerne på prøvetagningsstedet, hvorimod den opløste mængde (under forudsætning af ligevægtstilstand) antages at være mere konstant. Om opnåelse af en bedre beskrivelse af tungmetalindholdet ved fraktioneringen opleves som en fordel i forhold til omkostningerne ved gennemførelse af analysen, afhænger af, om disse oplysninger ønskes udnyttet i vurderingen af data.

Fraktioneringen og efterfølgende konservering af prøven skal foretages indenfor kort tid efter prøvetagningen og skal foretages samme dag som prøvetagningen er sket, for at undgå tab og forskydninger i ligevægten mellem opløst og partikelbundet fraktion. Den ”opløste” fraktion defineres som den del af tungmetallerne, der kan passere et 0,45 µm filter.

Generelle forholdsregler ved filtrering af vandige opløsninger til tungmetalbestemmelse er beskrevet i DS 2214:1990. Under filtreringen skal der derudover tages hensyn til, at der skal ske en betydelig opkoncentrering af det suspenderede materiale med henblik på

at øge koncentrationen af metaller i den oplukkede filterrest. Det sidste er helt afgørende for at kunne udnytte fordelene ved fraktioneringen fremfor den direkte oplukning af prøven.

Følgende faktorer skal der som minimum tages hensyn til:

1. Udtagning af prøven i specialrengjorte og konditionerede beholdere
2. Udtagning af prøven, således at kontaminering af prøven og prøvebeholder undgås (e.g. anvendelse af plasthandsker, indpakning af prøven i plastposer)
3. Prøvevolumen
4. Tiden fra prøveudtagning til filtrering
5. Opbevaringsforhold under transporten
6. Anvendelse af specialrengjort og konditioneret plast filtreringsudstyr
7. Anvendelse af filtre, der ikke afgiver eller sorberer signifikante mængder af opløst metalfraktion
8. Anvendelse af filtre, der ikke ved efterfølgende destruktion afgiver signifikante mængder tungmetal
9. Filtrering af en tilstrækkelig mængde vand for opkoncentrering af partikelbundet fraktion

Udtagning af en vandprøve og efterfølgende filtrering for bestemmelse af den opløste fraktion kræver stor omhyggelighed for at undgå kontaminering og ligevægtsforskydning. En tilstrækkelig procedure for punkterne 1, 2, (5), 6, 7 og 8 kan delvist kontrolleres af laboratoriet ved at en blindprøve af rensset vand medsendes i tilsvarende rengjorte flaske, eventuelt omhældes på prøvetagningsstedet, og underkastes filtrering svarende til prøverne. Konditioneringsbetingelser af flaskerne og plastudstyr (punkterne 1 og 6) bør fastlægges i metodevalideringen og er generelt gældende for alle prøver af vand til filtrering af opløst metalfraktion.

Optimal maksimal opbevaringstid og opbevaringstemperatur antages at afhænge af det undersøgte element og sammensætningen af matricen. Det er kendt, at pH i en prøve ændres under opbevaring. Da mange tungmetal-ligevægte er særdeles pH afhængige kan alene dette begrunde, at anbefalingen i den tekniske anvisning følges. Filtrering på prøvetagningsstedet vurderes i de fleste tilfælde upraktisk og ikke hensigtsmæssig af hensyn til kontamineringsrisiko.

Undersøgelser på Referencelaboratoriet over forskellige typer membranfiltre har vist, at der er stor variation på filterkvaliteter med hensyn til kontaminering. En sådan kontaminering afsløres ved filtrering af en blindprøve gennem filtersystemet forud for filtrering af prøven. Resultater fra analyse af prøvetagnings- og filtreringsblindprøven bør anvendes til estimering af analysedetektionsgrænsen for den filtrerede prøve (opløst fraktion). Det anbefales, at der sættes krav til afgivelsen af tungmetal fra filtre, der anvendes til analyse af den opløste fraktion af tungmetaller.

Foruden afgivelse af tungmetal under filtreringen af den neutrale vandprøve er det Referencelaboratoriets erfaring, at der er stor forskel på indholdet af syreudvaskeligt tungmetal i forskellige filtertyper. Det har f.eks. vist sig, at visse filtertyper var uanvendelige til analyse af filterrest af chrom på filtre, idet chromindholdet i selve filtret var meget højt (uden nødvendigvis at være uegnet til filtrering af vand for bestemmelse af chrom i filtratet). Andre tungmetaller viste også vanskeligheder. Det anbefales, at der iværksættes en undersøgelse af filtertyper med henblik på anbefaling af disse.

tes en undersøgelse af filtertyper med henblik på anbefaling af disse. Derudover anbefales, at der sættes krav til indhold af syreudvaskeligt tungmetal i filtre, der skal anvendes til bestemmelse af tungmetaller i partikelbundet fraktion.

Fordelen ved den fraktionerede bestemmelse af tungmetaller i ferskvand i forhold til destruktionen ligger i opkoncentreringen ved filtreringen. Det er således helt afgørende, at der filtreres en stor mængde vand og opkoncentreres en stor mængde partikulært materiale. Alternativet opnås ikke mere favorable oplukningsbetingelser end ved almindelig destruktion af prøven. Ved filtrering af 1L prøve vil der opnås en opkoncentrering på 20 gange under forudsætning af at prøven fyldes op til 50 ml efter oplukningen. Anbefalingen om udtagning af 2 L prøve til metalbestemmelse er derfor meget relevant og det anbefales, at der stilles krav til opkoncentreringsfaktoren ved filtreringen.

Krav til renhed for syrekvaliteter som er anført nedenfor gælder også for oplukningen af filterrest.

5.3 Oplukning af vandprøver

Såfremt der ikke er interesse i vurdering af fraktioneringsdata i øvrigt, er en direkte oplukning af ferskvandprøver mest simpel og dermed antageligt billigere at udføre.

I princippet kan anvendes samme oplukningmetode for spildevand og ferskvand. De opnåelige detektionsgrænser for analyse af spildevand for de aktuelle tungmetaller er mellem 10 og 100 gange større end kravene for ferskvand. Derfor er der behov for en optimering af oplukningsmetoden (e.g. DS 2211:1990), såfremt denne skal anvendes til kvantificering af indhold af tungmetaller i ferskvand.

Faktorer med indflydelse på analyseusikkerheden (og dermed detektionsgrænsen) på bestemmelsen af tungmetaller i ferskvand efter oplukning af prøven summeres til følgende:

- syrekvalitet
- syremængde
- kontaminering som følge af utilstrækkelig rengøring af oplukningsudstyr og andet brugsudstyr
- utilstrækkelig kalibrering

Faktorer som kontaminering fra anvendt syre og interferenser fra syre- og syremængden i den oplukkede prøve er baggrunden for, at der i DMUs metode for destruktion af filterrest er anført, at der skal anvendes en mindre mængde syre end foreskrevet for en tilsvarende prøve i DS 259:1982. Kontaminering af brugsapparat og kalibreringsmetodik kan kontrolleres af laboratoriet og bør udgøre en del af metodevalideringen.

Den oftest anvendte kvalitet af salpetersyre (suprapur) for konservering og oplukning for bestemmelse af tungmetaller i f.eks. spildevand har ikke nødvendigvis en tilstrækkelig renhed. I Tabel 3 er anført de specificerede maksimale indhold i en kvalitet af kommercielt salpetersyre (Merch suprapur). Til sammenligning er anført den beregnede maksimale mængde forurening, der tilføres en prøve ved konservering af en vandig

prøve med 10 ml salpetersyre per L prøve. Indhold tæt på det specificerede maksimale indhold i syrekvaliteten giver anledning til problemer alene i forhold til en konservering af prøven for hovedparten af elementerne. Ved oplukning af vandprøver er der normalt tale om større tilsætninger af syre.

Tabel 3. Specifikationer af maksimale indhold af forureninger i Merck, suprapur salpetersyre (koncentreret) sammenlignet med detektionsgrænsekrav for ferskvand. (Beregning foretaget i forhold til konserveringsforskrift med anvendelse af 10 ml salpetersyre per L vandprøve)

Element	Specifikation max. $\mu\text{g/L}$	Forventet tilsat forurening fra syre (ved konservering) 10 ml/L prøve, $\mu\text{g/L}$	DL-krav – Ferskvand $\mu\text{g/L}$	Tilsat forurening fra syre/DL-krav (max)
As	1	0,01	0,05	0,2
Cd	1	0,01	0,005	2
Cr	2	0,02	0,04	0,5
Cu	1	0,01	0,04	0,25
Hg	2	0,02	0,005	4
Ni	5	0,05	0,03	1,7
Pb	1	0,01	0,02	0,5
Zn	5	0,05	0,05	1

Ud fra specifikationer på forskellige kvaliteter af salpetersyre anbefales det, at der foretages en vurdering af, om det er muligt at nedsætte kontamineringsrisici tilstrækkeligt ved anbefaling af anvendelse af andre syrekvaliteter.

Det anbefales, at det generelt undersøges, om den nødvendige syremængde ved oplukningen kan nedsættes i forhold til mængden af syre, der anvendes i DS 259:1982. Dels ville en nedsættelse af syremængden betyde reduceret kontaminering af prøven og dels forventes for flere tungmetaller mindre risiko for fejl ved kalibrering.

Undersøgelsen bør foretages under anvendelse af DS/EN ISO 15587-2, der i princippet indeholder oplukningsmetoden anført i DS 259, men hvor oplukningen kan udføres ved anvendelse af teflonoplukningsudstyr i mikrobølgeovn.

6 KONKLUSION OG ANBEFALING

Ved vurdering af de faktiske indhold af tungmetaller bestemt under overvågningen i perioden 1999 til 2001 tyder det på, at der bør ske en revurdering af nugældende detektionsgrænsekrav og kravene anført i forslag til program for NOVANA. Dette gælder især forslag til detektionsgrænsekrav for kviksølv, nikkel og zink.

Bestemmelse af tungmetaller i ferskvand med detektionsgrænser, der tillader kvantificering af indholdet af relevante tungmetaller i hovedparten af prøverne kræver stor omhyggelighed i forhold til alle led i prøvetagningen, forbehandlingen såvel som analysen. Prøveflow for den konkrete analyse bedømt udfra Teknisk Anvisning nr. 17 fra 1999 er meget beskedent. Alene ud fra en kvalitetsmæssig betragtning vurderes en samling af prøverne på få laboratorier at være hensigtsmæssig.

Det anbefales, at der foretages en analyse af, om det er realistisk alene ved reduktion af syremængde og ændring af syrekvaliteten at overholde krævede detektionsgrænser for alle relevante tungmetaller ved en oplukning af hele vandprøven.

Såfremt en direkte oplukning ikke giver tilstrækkelig lave detektionsgrænser for et eller flere ønskede tungmetaller anbefales, at der foretages en undersøgelse af fraktioneringsmetoden. En undersøgelsen bør omfatte afgivelse af tungmetal fra filtre (både ved filtrering af vand og under oplukningen af filtret), der anvendes til analyse af den opløste fraktion af tungmetaller. Undersøgelsen skal lægge op til en fastsættelse af krav til afgivelsen af tungmetaller under filtreringen/henholdsvis oplukningen af filteret/filterresten.

Såfremt fraktioneringsmetoden skal anvendes for bestemmelse af tungmetalindhold i ferskvand anbefales, at der stilles krav til opkoncentreringsfaktoren, der skal anvendes under givne forhold, evt. relateret til indholdet af organisk stof i prøven.

Det anbefales, at der generelt stilles krav om, at der medtages og eventuelt omhældes en blindprøve af rent vand i felten og at denne behandles ligesom prøverne og anvendes såvel til fastsættelse af blindniveau og dokumentation af detektionsgrænse i laboratoriet.

7 *REFERENCER*

- /1/ Udkast til programbeskrivelse for NOVANA, del 2 og del 3
- /2/ NOVA 2003. Overvågning af miljøfremmede stoffer i ferskvand. Teknisk Anvisning fra DMU, nr. 17. 1999
- /3/ Faglig rapport fra DMU, nr. 422 "Vandløb 2001".

B I L A G

B I L A G A

Uddrag af Faglig Rapport fra DMU, nr. 422 "Vandløb 2001"

B I L A G B

Omfang og budget

Omfang og budget vedrørende undersøgelse af oplukningsmetoder

Analyse af tungmetaller i ferskvand indebærer analyse af prøver med et indhold af suspenderet materiale. Der skal før analyse af prøven foretages en oplukning af det suspenderede stof. Denne oplukning kan foretages direkte på prøven eller oplukningen kan foretages på filterresten efter filtrering af prøven. For at opnå tilstrækkeligt lave detektionsgrænser er en optimering af den hidtil anvendte metode for oplukning af vandige prøver nødvendig. Nærværende beskrivelse vedrører budgettet for gennemførelse af en optimering, idet der tages udgangspunkt i detektionsgrænsekravene for analyse af tungmetaller i ferskvand. Det foreslås, at undersøgelsen faseopdeles, idet Fase A vedrører den direkte oplukning af prøver af ferskvand. Fase B vedrører fraktionering af prøven (i filtreret prøve og filterrest). Budget og omfang af Fase B fastlægges på baggrund af resultaterne for Fase A.

A. Analyse af mulighed for reduktion af syremængde og ændring af syrekvaliteten ved direkte oplukning

A1. Undersøgelse af salpetersyre kvaliteter for anvendelse til oplukning af ferskvand

Teoretisk opstilling og beregning af usikkerhed som følge af opgivne forureninger i kommercielt tilgængelige syrekvaliteter af salpetersyre.

A2. Afprøvning af udvalgt(e) syrekvalitet(er) for elementer, der er omfattet af overvågningsprogrammet NOVANA. Beskrivelse af krav til forbehandling, herunder krav til rensning af udstyr.

Praktisk anvendelse af udvalgt syrekvalitet og oplukning ved anvendelse af teflonudstyr i mikrobølgeovn i henhold til DS/EN ISO 15587-2. Der foretages oplukning af ferskvand fra udvalgt lokalitet svarende til een af de 5 prøvetagningsstationer i monitoringsnettet, dels med uændret mængde ultrarent syre og dels med reduceret mængde syre. De oplukkede prøver analyseres for følgende elementer: arsen, bly, cadmium, kobber, chrom, nikkel og zink.

Resultatet af undersøgelsen udarbejdes som en artikel til NYT fra REFLAB og såfremt arbejdet resulterer i en metodeforskrift udgives denne som REFLAB metode.

Tidsplan (Fase A):

Undersøgelsen kan gennemføres i perioden 1. februar 2003 til 30. april 2003.

Budget (Fase A)

Honorar	75.000 DKK
<u>Udlæg (syrekvaliteter)</u>	<u>7.000 DKK</u>
I alt	82.000 DKK

B I L A G A

Uddrag af Faglig Rapport fra DMU, nr. 422 "Vandløb 2001"

Tabel 6.2. Koncentration og transport i Damhusåen af de hyppigst fundne øvrige miljøfremmede stoffer.

Pesticid	Antal fund	Medianværdi ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Maximale værdier ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Årlig Transport (kg)
Nonylphenoler	7	0,064	0,13	0,523
Trichlorethylen	12	0,255	1,9	2,083
Acenaphthen	6	0,008	0,025	0,061
Benz(b)flouranthener	6	0,009	0,049	0,069
Flouranthen	6	0,008	0,045	0,065
Pyren	9	0,017	0,056	0,135
Lineære alkylbenzensulfonater	6	2,5	12	20,425

Tungmetaller

Der er fundet tungmetaller i 68,5 % af vandprøverne. Der er markante forskelle mellem koncentrationerne i "landbrugsområderne" i Gudenå og Skjern Å og "byområdet" Damhusåen hvor zink og nikkel er dobbelt så høje, og bly ca. 10 gange så stor (tabel 6.3). I 12 tilfælde er kravværdierne overskredet (tabel 6.4). De maksimale værdier ligger 1-15 gange over kravværdierne i Bekendtgørelse 921.

Tabel 6.3. Tungmetaller i 5 store vandløb (medianværdi, $\mu\text{g l}^{-1}$)

Tungmetal	Gudenå	Skjern Å	Bygholm Å	Odense Å	Damhusåen	Gennemsnit af medianværdierne
Arsen	1,000	0,760	<	<	2,200	1,320
Bly	0,230	0,210	<	<	3,400	1,280
Cadmium	0,016	0,062	<	<	0,059	0,046
Kobber	1,000	1,100	0,670	1,100	7,250	2,224
Krom	1,900	2,000	<	1,150	1,050	1,523
Kviksølv	0,002	0,002	<	<	<	0,002
Nikkel	2,900	4,300	<	1,600	7,400	4,050
Zink	7,400	13,000	<	6,400	30,500	14,325

Tabel 6.4. Antal overskridelser af kravværdierne for tungmetaller

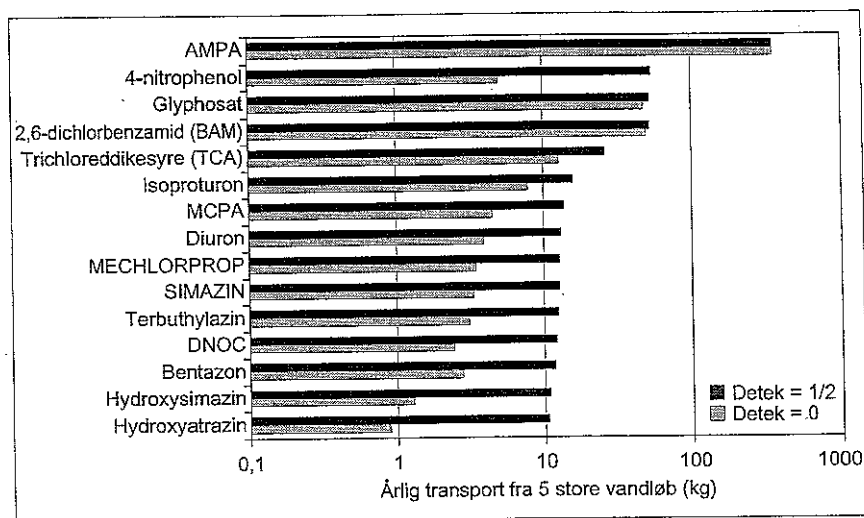
Stof	Antal fund	Antal overskridelser	Maks. konc. ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Kravværdi ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Arsen	36	3	12	4
Chrom	43	1	80	10
Kobber	51	1	14	12
Bly	36	7	50	3,2

De store mængder tungmetaller kommer ved udspredning af gødning og slam fra rensningsanlæg hvor der tilføres bl.a. store mængder kobber, bly og nikkel, og fra trafikken hvor der både er metaller i brændstoffet og i dækkene. Husholdningerne bidrager med meget store mængder zink, kobber, bly og nikkel. Det atmosfærisk nedfald indeholder ligeledes store mængder zink, bly, kobber og nikkel.

6.2 Tilførsel til havet

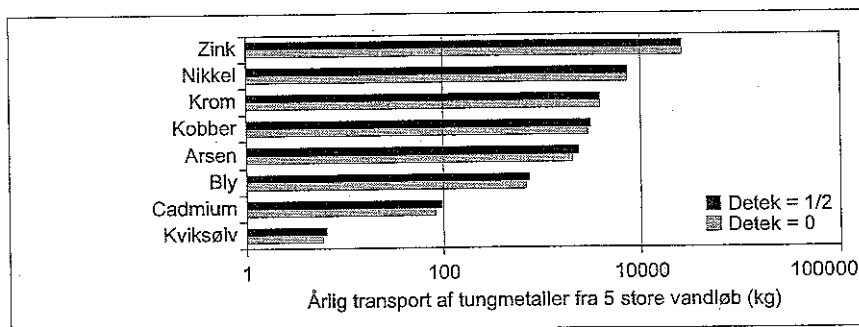
Transporten af miljøfremmede stoffer til havet estimeres ud fra målinger i 5 større vandløb, hvis opland tilsammen dækker 11 % af Danmarks areal. Der er kun beregnet transport for de stoffer som i mindst halvdelen af samtlige vandprøver er fundet i koncentrationer over detektionsgrænsen.

Figur 6.2. Estimeret årlig transport af pesticider som summen af transporten i 5 store vandløb. Der er anvendt 2 beregningsformer. Bemærk den logaritmiske skala.



VA02 - Fig. 6.2

Figur 6.3. Estimeret årlig transport af tungmetaller som summen af transporten i 5 store vandløb. Der er anvendt 2 beregningsformer. Bemærk den logaritmiske skala.



VA02 - Fig. 6.3

Transportberegningerne er baseret på trapezmetoden hvor den daglige koncentration beregnes og multipliceres med vandføringen. Der er beregnet en transport hvor værdier under detektionsgrænsen er sat til den halve detektionsværdi og en minimumtransport hvor værdier under detektionsgrænsen er sat til 0. Jo flere værdier der ligger under detektionsgrænsen, jo større forskel er der på de to beregningsformer. Det kommer især til udtryk for flere pesticider hvor der er op til en potens i forskel, hvorimod det kun får marginal betydning for tungmetallernes vedkommende. Problemet kan løses ved at anvende metoder med lavere detektionsgrænse eller øge prøvetagningsvolumen.