

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

CC:

Fra: Laila Schou Poulsen

Dato: 7. februar 2017

QA: Stine Kjær Ottsen

Emne: **Opdatering af bekendtgørelse nr. 914 af 27. juni 2016 –
baggrundsdokumentation**
Bilag 1.11 – Kontrol af jord
Tilføjelse af polyaromatiske kulbrinter (PAH)

Problemstilling

Der er jordkvalitetskriterier for polyaromatiske kulbrinter (PAH) i form af et kriterium for hver af enkeltkomponenterne benzo(a)pyren og dibenz(a,h)anthracen samt for en sum af koncentrationerne af benzo(a)pyren, benzo(b+j+k)fluoranthren, dibenz(a,h)anthracen, fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren /1/. PAH i jord er ikke indeholdt i den nuværende bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger /2/. Nærværende notat klarlægger behov for og kommer med forslag til krav til analysekvalitet for de nævnte PAH-forbindelser i jord.

Baggrund

Analyseparametre

Der er jordkvalitetskrav for enkeltkomponenterne benzo(a)pyren og dibenz(a,h)anthracen samt summen af benzo(a)pyren, benzo(b+j+k)fluoranthren, dibenz(a,h)anthracen, fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren ("Sum PAH"), der bestemmes ved en matematisk summering af koncentrationerne af enkeltkomponenterne. Der er derfor behov for analysekvalitetskrav for hver af enkeltkomponenterne benzo(a)pyren, benzo(b+j+k)fluoranthren, dibenz(a,h)anthracen, fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren.

Metodekrav

PAH er veldefinerede parametre, men da forskellige ekstraktionsmetoder giver forskellige ekstraktionsudbytter og dermed forskellige måleresultater, anbefaler Referencelaboratoriet, at der angives et metodekrav.

Jordflytningsbekendtgørelsen /3/ fastslår, at analyse af PAH i jord skal ske i overensstemmelse med Reflab metode 4 /4/, medmindre der er fastsat andre krav i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger.

Seks danske laboratorier er akkrediterede til bestemmelse af benzo(a)pyren, benzo(b+j+k)fluoranthren, dibenz(a,h)anthracen, fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren efter Reflab metode 4. To af disse laboratorier er desuden akkrediterede til analyse af de nævnte PAH ved anvendelse af en ikke-standardiseret metode.

Reflab metode 4 er således den mest udbredte metode til bestemmelse af benzo(a)pyren, benzo(b+j+k)fluoranthren, dibenz(a,h)anthracen, fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren i jord, og Referencelaboratoriet anbefaler derfor at videreføre metodekravet fra jordflytningsbekendtgørelsen i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger om anvendelse af Reflab metode 4 til analyse af de nævnte PAH-forbindelser i jord. Metodekravet indføres i et nyoprettet metodedatablad M070.

Akkreditering

Som anført ovenfor, er mindst seks danske laboratorier akkrediterede til måling af enkeltkomponenterne benzo(a)pyren, benzo(b+j+k)fluoranthren, dibenz(a,h)anthracen, fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren i jord efter Reflab metode 4.

Referencelaboratoriet anbefaler derfor at stille krav om akkrediterede målinger af alle enkeltkomponenter.

Detektionsgrænse

Ud fra de principper, der i øvrigt er anvendt i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger, vil en tilstrækkelig detektionsgrænse være 1/10 af den kravværdi, der skal kontrolleres, dvs. jordkvalitetskriterierne. Jordkvalitetskriteriet er på 0,3 mg/kg TS for hver af komponenterne benzo(a)pyren og dibenz(a,h)anthracen, hvilket medfører et behov for en detektionsgrænse på 0,03 mg/kg TS. Jordkvalitetskriteriet for summen af benzo(a)pyren, benzo(b+j+k)fluoranthren, dibenz(a,h)anthracen, fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren er 4 mg/kg TS. I bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger er anvendt det princip for andre sumparametre, at behovet for detektionsgrænse fordeles ligeligt på hver af de parametre, der indgår i summen. Idet behovet for detektionsgrænse for benzo(a)pyren og dibenz(a,h)anthracen fastholdes på 0,03 mg/kg TS, er behovet for detektionsgrænse for benzo(b+j+k)fluoranthren, fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren på 0,11 mg/kg TS, så summen totalt set opfylder behovet for detektionsgrænse for summen af benzo(a)pyren, benzo(b+j+k)fluoranthren, dibenz(a,h)anthracen, fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren.

Analyseteknisk er der ikke noget, der taler for, at der ikke kan opnås samme detektionsgrænse for fluoranthren, benzo(b+j+k)fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren som for benzo(a)pyren og dibenz(a,h)anthracen. Referencelaboratoriet anbefaler derfor at fastsætte ens krav til detektionsgrænse for alle enkeltkomponenter.

I Reflab metode 4 er anført en detektionsgrænse på 0,005 mg/kg TS for de enkelte PAH-forbindelser omfattet af metoden. Referencelaboratoriet har ved henvendelse til seks laboratorier, der er akkrediterede til bestemmelse af benzo(a)pyren, benzo(b+j+k)fluoranthren, dibenz(a,h)anthracen, fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren efter Reflab metode 4, fået oplyst, at to laboratorier har en detektionsgrænse på 0,005 mg/kg TS for hver enkeltkomponent, og at fire laboratorier har en detektionsgrænse på 0,01 mg/kg TS for hver enkeltkomponent.

Da de seks akkrediterede laboratorier har detektionsgrænser på 0,01 mg/kg TS eller lavere, foreslår Referencelaboratoriet, at krav til detektionsgrænse fastsættes til 0,01 mg/kg TS for hver enkeltkomponent. En detektionsgrænse på 0,01 mg/kg TS er en skærpelse i forhold til behovet for detektionsgrænse baseret på jordkvalitetskriterierne, men svarer til den analysekvalitet, der leveres i dag.

Ovenstående betragtninger er sammenfattet i tabel 1.

Tabel 1 Jordkvalitetskriterier, behov for detektionsgrænse (LD) og forslag til krav til detektionsgrænse.

Parameter	Enhed	Jordkvalitetskriterium	Behov for LD	Forslag til krav til LD
			0,1 x Jordkvalitetskriterium	
PAH				
Benzo(a)pyren	mg/kg TS	0,3	0,03	0,01
Benzo(b+j+k)fluoranthren	mg/kg TS	-	0,11 ^{*)}	0,01
Dibenz(a,h)anthracen	mg/kg TS	0,3	0,03	0,01
Fluoranthren	mg/kg TS	-	0,11 ^{*)}	0,01
Indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg TS	-	0,11 ^{*)}	0,01
Sum af benzo(a)pyren, benzo(b+j+k)fluoranthren, dibenz(a,h)anthracen, fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg TS	4	-	-

^{*)} Behov for detektionsgrænse på 0,4 mg/kg TS til kontrol af summen af benzo(a)pyren, benzo(b+j+k)fluoranthren, dibenz(a,h)anthracen, fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren er fordelt ligeligt på benzo(b+j+k)fluoranthren, fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren efter subtraktion af behov for detektionsgrænse for benzo(a)pyren og dibenz(a,h)anthracen.

Måleusikkerhed

I bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger er der analysekvalitetskrav for PAH i fersk og marint sediment i hhv. bilag 1.12 og 1.13. Analyse af PAH i jord er beslægtet med analyse af PAH i fersk og marint sediment. I fersk og marint sediment er forholdet mellem den ekspanderede usikkerhed som absolut værdi og detektionsgrænsen en faktor 5 for benzo(a)pyren, benzo(b+j+k)fluoranthren, dibenz(a,h)anthracen, fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren. Referencelaboratoriet foreslår at samme faktorforhold anvendes i jord. Ligeledes foreslås krav til den ekspanderede måleusikkerhed som relativ værdi fastsat til 50% af måleresultatet i lighed med analyse af fersk og marint sediment.

Grundet prøvningsmatricens heterogene natur og det væsentlige usikkerhedsbidrag, der hermed følger for naturlige prøver, som ikke er dækket af de usikkerhedsbidrag, der ses ved kvalitetskontrol, vurderer Referencelaboratoriet, at der ikke er grundlag til at foreslå mere skærpede krav til måleusikkerhed for PAH i jord i forhold til fersk og marint sediment.

Ovenstående betragtninger er sammenfattet i tabel 2.

Tabel 2 Forslag til krav til detektionsgrænse (LD), forslag til krav til den ekspanderede usikkerhed som absolut værdi (U_{abs}) og relativ værdi (U_{rel}).

Parameter	Enhed	Forslag til krav til LD	Forslag til krav til U_{abs}	Forslag til krav til U_{rel}
PAH				
Benzo(a)pyren	mg/kg TS	0,01	0,05	50%
Benzo(b+j+k)fluoranthren	mg/kg TS	0,01	0,05	50%
Dibenz(a,h)anthracen	mg/kg TS	0,01	0,05	50%
Fluoranthren	mg/kg TS	0,01	0,05	50%
Indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg TS	0,01	0,05	50%

Løsning

Referencelaboratoriet anbefaler at tilføje analysekvalitetskrav for benzo(a)pyren, benzo(b+j+k)fluoranthren, dibenz(a,h)anthracen, fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren til bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger, bilag 1.11 Kontrol af jord.

Tilføjelse af analysekvalitetskrav for benzo(a)pyren, benzo(b+j+k)fluoranthren, dibenz(a,h)anthracen, fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren i jord vurderes ikke at få særlige konsekvenser for hverken laboratorier eller måleresultater. De pågældende analyser er allerede blevet udført i en lang årrække på flere danske laboratorier med det anbefalede metodekrav, Reflab metode 4. De krav til analysekvalitet for PAH i jord, der er foreslået i dette notat, vurderer Referencelaboratoriet således ikke vil ændre noget på, hvordan analyserne udføres, og kravene vurderes at kunne overholdes af i forvejen akkrediterede laboratorier.

Reflab metode 4 anbefales som metodekrav til analyse af PAH i jord, men Referencelaboratoriet vil gøre opmærksom på, at der er visse udfordringer forbundet med anvendelse af metoden. Reflab metode 4 er oprindeligt udviklet for at muliggøre en samtidig ekstraktion af tunge kulbrinter op til C₄₀, BTEX og PAH og for at muliggøre en skelnen mellem petrogene og naturligt forekommende kulbrinter. I bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger er der efterfølgende kommet krav om, at kulbrinter skal analyseres efter Reflab metode 1 jf. metodetablad M047, og alsidigheden i Reflab metode 4 er derfor blevet begrænset i forhold til, hvad der oprindeligt var tiltænkt.

Det anvendte ekstraktionsmiddel i Reflab metode 4, pentan/acetone, solvatiserer ikke PAH lige så godt som f.eks. dichlormethan eller toluen. Hensyn til miljø- og arbejdsmiljømæssige påvirkninger udelukker imidlertid disse ekstraktionsmidler fra brug. Ved brug af et mindre egnet ekstraktionsmiddel forlænges ekstraktionstiden, og det kan vise sig svært at opnå et tilstrækkeligt ekstraktionsudbytte.

Ved anvendelse af Reflab metode 4 oplever flere laboratorier også problemer med genfindning af tilsat intern standard ved tilstedeværelse af eksempelvis forbrændingsrester som aske, kul og slagge eller ved højt indhold af organisk materiale i jordprøven som f.eks. ved meget humusholdige prøver. Et problem som ikke ses i samme omfang ved anvendelse af metoder med mere egnede ekstraktionsmidler. Jordprøver med indhold af eksempelvis forbrændingsrester kan ikke forventes at kunne analyseres med samme kvalitet i resultaterne som øvrige prøver. Det må således forventes, at en andel af de jordprøver, der analyseres efter Reflab metode 4, ikke vil kunne leve op til de opstillede krav til analysekvalitet. Resultaterne for sådanne prøver må enten udgå eller afrapporteres med forhøjet detektionsgrænse og/eller forhøjet måleusikkerhed. Praksis for hvordan laboratorierne skal forholde sig til målinger med anvendelse af intern standard er beskrevet i et notat udarbejdet af Referencelaboratoriet /5/.

For at undgå at laboratorierne står i den situation, at analyserne ikke er i overensstemmelse med bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger, men ikke kan gøre noget for at afhjælpe problemet, anbefaler Referencelaboratoriet, at der i bekendtgørelsen kun stilles analysekvalitetskrav for målinger uden betydende interferens på den interne standard.

Forskel fra i dag

Referencelaboratoriet anbefaler, at analysekvalitetskrav for benzo(a)pyren, benzo(b+j+k)fluoranthren, dibenz(a,h)anthracen, fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren tilføjes i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger, bilag 1.11 Kontrol af jord, for målinger, hvor der ikke er konstateret betydende interferens på de interne standarder. I nedenstående tabel er de anbefalede tilføjelser vist med **rødt**.

Bilag 1.11 Kontrol af jord

Parameter	Enhed	Krav til analysekvalitet				
		LD	Uabs	Urel	A/K	Metode
PAH						
Benzo(a)pyren	mg/kg TS	0,01 ^{****)}	0,05 ^{****)}	50% ^{****)}	A ^{****)}	M070 ^{****)}
Benzo(b+j+k)fluoranthren	mg/kg TS	0,01 ^{****)}	0,05 ^{****)}	50% ^{****)}	A ^{****)}	M070 ^{****)}
Dibenz(a,h)anthracen	mg/kg TS	0,01 ^{****)}	0,05 ^{****)}	50% ^{****)}	A ^{****)}	M070 ^{****)}
Fluoranthren	mg/kg TS	0,01 ^{****)}	0,05 ^{****)}	50% ^{****)}	A ^{****)}	M070 ^{****)}
Indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg TS	0,01 ^{****)}	0,05 ^{****)}	50% ^{****)}	A ^{****)}	M070 ^{****)}

^{****)} Analysekvalitetskrav gælder for målinger uden betydende interferens på den interne standard.

Referencer

- /1/ Miljøstyrelsen: Liste over kvalitetskriterier i relation til forurennet jord og kvalitetskriterier for drikkevand, Juni 2015.
- /2/ Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger (BEK nr. 914 af 27/06/2016).

- /3/ Bekendtgørelse om anmeldelse og dokumentation i forbindelse med flytning af jord (BEK 1452 af 07/12/2015).
- /4/ Reflab metode 4:2008 Bestemmelse af kulbrinter, BTEX og PAH i jord ved gaskromatografi.
- /5/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger, Tydeliggørelse af emner i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger, Bekendtgørelsens bilag 1.1.6 Kontrol med laboratoriets analysekvalitet, Målinger med anvendelse af intern standard, Notat 2016.