

Styrelsen for Vand- og Naturforvaltnings Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger **NOTAT**

Til: Følgegruppen for Styrelsen for Vand- og Naturforvaltnings Referencelaboratorium

cc:

Fra: Jørgen Andersen

Dato: 23. januar 2017

QA: Stine Kjær Ottsen

Emne: **Opdatering af bekendtgørelse nr. 914 af 27. juni 2016 –
baggrundsdokumentation**
Bilag 1.3 – Kontrol/overvågning af grundvand og bilag 1.4 - Drikkevandskontrol
Perfluorerede alkyisyreforbindelser: Krav til detektionsgrænser og parametre der
kan inkluderes i analysemetode

Problemstilling

I forbindelse med ændring af bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger (BEK nr. 231 af 5. marts 2014) modtog Naturstyrelsen et høringssvar med forslag om at skærpe kravet til detektionsgrænser for perfluorerede alkyisyreforbindelser (PFAS-forbindelser) til 0,001 µg/L for alle måleparametre i gruppen i bilag 1.3 – Kontrol/overvågning af grundvand og bilag 1.4 - Drikkevandskontrol.

Dette notat gennemgår om detektionsgrænser for de PFAS-forbindelser, som er omfattet af bekendtgørelsen, kan opdateres. Desuden undersøges mulighed for at analysere flere PFAS-forbindelser med samme metode som de forbindelser, der i dag er omfattet af bekendtgørelsen.

Baggrund

I bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger er der i dag analysekvalitetskrav til 12 PFAS-forbindelser: PFBS (perfluorbutansulfonsyre), PFHxS (perfluorhexansulfonsyre), PFOS (perfluoroctansulfonsyre), PFOSA (perfluoroctansulfonamid), 6:2 FTS (6:2 fluorotelomersulfonsyre), PFBA (perfluorbutansyre), PFPeA (perfluorpentansyre), PFHxA (perfluorhexansyre), PFHpA (perfluorheptansyre), PFOA (perfluoroctansyre), PFNA (perfluorononansyre) og PFDA (perfluordecansyre).

Detektionsgrænser

Der er et grundvandskvalitetskriterium og et drikkevandskvalitetskrav på 0,1 µg/L for en sum af PFBS, PFHxS, PFOS, PFOSA, 6:2 FTS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA og PFDA. Detektionsgrænsen for summen af PFAS bør ligge på 1/10 af kravværdien. Detektionsgrænsen for summen fordeles ligeligt på hver af de parametre, der indgår i summen. Dette betyder, at behovet for detektionsgrænse for hver enkelt af de tolv perfluorerede alkyisyreforbindelser, der indgår i summen, er 1/10 af kravværdien divideret med 12 svarende til 0,001 µg/L.

I bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger er kravet til detektionsgrænse ikke tilstrækkeligt til at opfylde behovet på 0,001 µg/L for PFBA, PFDA, 6:2 FTS, PFHxA og PFPeA.

De opnåelige detektionsgrænser for de enkelte PFAS-forbindelser må som minimum forventes at være meget afhængige af følgende forhold:

- **Anvendt analyseudstyr.** Det nyeste udstyr giver mulighed for detektionsgrænser, som er betydeligt lavere end på udstyr, som er blot få år gammelt. Da dette er en stor investering, kan den ikke forventes foretaget af alle laboratorier med få års mellemrum.
- **Opkoncentreringsmetode.** Valget vil normalt stå mellem væskeekstraktion og fast-faseoprensning. Disse kan have forskellig effektivitet.
- **Baggrundsværdier i det enkelte laboratorium.** PFAS-forbindelser findes i mange forskellige produkter i det omgivende miljø. Dette kan give anledning til vidt forskellige baggrundsværdier og dermed store forskelle på, hvor langt ned det er realistisk at måle på forskellige lokaliteter, selv med identisk udstyr.
- **Prøvemængde til rådighed.** Teoretisk er detektionsgrænsen omvendt proportional med mængden af prøve til rådighed, hvilket vil sige, at den dobbelte prøvemængde giver den halve detektionsgrænse. I praksis er det dog sjældent praktisk i laboratoriet at have mere end 1000 mL i arbejde. Ligesom større mængder kan give problemer i forbindelse med prøveudtagning, idet der ikke altid er store prøvemængder til rådighed.
- **Prøvens indhold af interfererende stoffer.** I forbindelse med analysen tilsættes interne standarder. Interne standarder er stoffer, der har stor kemisk lighed med de stoffer, som prøven skal analyseres for. Ud fra analyser af rene kalibreringsprøver og blindprøver, opnås kendskab til, hvilket signal de interne standarder forventes at give under analysen. I naturlige prøver ses fra tid til anden, at signalet for en eller flere af de interne standarder er markant lavere end forventet. Dette skyldes, at der i prøven er stoffer, der undertrykker signalet. Et meget lavt signal for interne standarder vil medføre forhøjet detektionsgrænse for den pågældende prøve.

Ved tilføjelsen af PFAS-forbindelser i bilag 1.3 og 1.4 i den historiske bekendtgørelse nr. 1311 af 25. november 2015 blev kravet til detektionsgrænse baseret på data fra Jupiter-databasen samt detektionsgrænser for analyser foretaget af GEUS og DMU /3/.

To danske laboratorier er akkrediterede til de 12 PFAS-forbindelser i grundvand og drikkevand. Ifølge disse to laboratoriers metodelister svarer de anvendte detektionsgrænser til kravet til detektionsgrænser i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger. Oplysninger om opnåelige detektionsgrænser kan derfor ikke baseres på Jupiter-data, da sandsynligheden for, at data herfra vil afspejle krav i bekendtgørelsen, er overvejende.

De to standardiserede metoder US EPA 537 og DIN 38407-42 omfatter hhv. otte og ti af de tolv PFAS-forbindelser. DIN 38407-42 angiver detektionsgrænsen til at ligge i området 10-25 ng/L, hvilket er væsentligt højere end kravet i bekendtgørelsen. US EPA 537 angiver detektionsgrænser for hver parameter i størrelsesordenen 0,5-3,1 ng/L, hvilket er på niveau med kravene i bekendtgørelsen. Et af de danske laboratorier, der er akkrediteret til bestemmelse af PFAS, anvender DIN 38407-42 som metodereference. Laboratoriet har lavere detektionsgrænser end DIN 38407-42, og derfor inddrages DIN 38407-42 ikke i vurderingen om mulige detektionsgrænser.

Hvorvidt detektionsgrænsen for de enkelte stoffer kan sænkes, vurderes derfor ud fra detektionsgrænser i US EPA 537 samt kontrolkortsdata stillet til rådighed af Eurofins Miljø. Kontrolkortsdata er opnået ved at sammenholde allerede analyserede kontrolprøver med tilhørende blindprøver, idet forholdet mellem signalet fra hver enkelt parameter og den omkringliggende støj er vurderet. Prøverne er analyseret på to forskellige apparater: Apparat 1 og apparat 2. Apparat 1 er ældre end apparat 2 og antages at repræsentere gængs analyseteknik. Nedenstående tabel opsummerer, hvad der på baggrund af ovenstående vurderes som

realistiske detektionsgrænser (DL) på de to typer af apparater, som Eurofins Miljø har til rådighed.

Parameter	Krav til DL i BEK nr. 914 (ng/L)	Behov for DL (ng/L)	DL på apparat 1 (ng/L)	DL på apparat 2 (ng/L)	DL US EPA 537 (ng/L)
PFBS	1	1	0,5	0,2	3,1
PFHpA	1	1	1	0,5	0,5
PFHXS	1	1	0,2	0,1	2,0
PFNA	1	1	0,5	0,5	0,7
PFOSA	1	1	1	0,5	
PFOS	1	1	1	1	1,4
PFOA	1	1	1	0,3	1,7
PFBA	2	1	0,5	0,5	
PFDA	2	1	0,7	0,4	0,7
6:2 FTS	5	1	1	1	
PFHxA	5	1	5	1	1,6
PFPeA	5	1	5	2	

For PFDA ses det af ovenstående tabel, at det ifølge kontrollkortsdata og US EPA 537 er muligt at opnå en detektionsgrænse på 1 ng/L. PFBA og 6:2 FTS er ikke inkluderet i US EPA 537, men ifølge kontrollkortsdata fra begge apparater er det muligt at møde behovet for en detektionsgrænse på 1 ng/L. For PFHxA og PFPeA ses, at det kun er muligt at opnå en lavere detektionsgrænse end det nuværende krav på det nyeste apparat (apparat 2). På apparat 1 svarer den opnåede detektionsgrænse til kravet. Generelt ses, at der kan opnås en lavere detektionsgrænse på apparat 2, men dette anses ikke som værende gængs analyseteknik.

Parametre

PFAS-forbindelser er veldefinerede parametre, og der er derfor ikke stillet krav til analysemetode i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger /3/.

Den anvendte analysemetode er enten fastfaseekstraktion eller væskeekstraktion. Ved fastfaseekstraktion suges vandprøven gennem en lille kolonne indeholdende en adsorbent, hvorpå PFAS-forbindelserne bindes. PFAS-forbindelserne kan herefter frigives fra kolonnen ved at gennemskylle denne med organisk opløsningsmiddel.

Ved væskeekstraktion tilsættes vandprøven en mængde organisk opløsningsmiddel. Vandprøven rystes og organiske stoffer opløst i vandet, ekstraheres herved over i det organiske opløsningsmiddel.

Disse metoder er ikke begrænset til at kunne anvendes kun til PFAS-forbindelser, ej heller kun til enkelte af disse, hvorfor der er grund til at formode, at det er muligt at udvide analysemetoderne med flere PFAS-forbindelser.

For at vurdere, hvorvidt det kan være muligt at medanalysere flere PFAS-forbindelser i samme analysegang, som allerede anvendes, tages udgangspunkt i tilgængelige data for følgende standardiserede metoder:

- DIN 38407-42
- US EPA 537

Desuden anvendes oplysninger fra metodelister fra Eurofins Miljø A/S, ALS Denmark A/S, samt Eurofins-laboratorier i Frankrig og Sverige (Lab A, B, C og D).

US EPA 537, DIN 38407-42, lab B og lab D er alle metoder baseret på fastfaseekstraktion. Lab A samt lab C anvender metoder baseret på væskeekstraktion. Nedenstående tabel er en oversigt over de parametre, der indgår i de forskellige metoder. Parametrene med kursiv skrift er de parametre, der indgår i den nuværende bekendtgørelse.

Parameter	Forkortelse	Fastfase-ekstraktion				Væske-ekstraktion	
		US EPA 537	DIN 38407-42	Lab B	Lab D	Lab A	Lab C
Perfluorbutan-sulfonsyre	PFBS	+	+	+	+	+	
Perfluorheptan-syre	PFHpA	+	+	+	+	+	+
Perfluorhexan-sulfonsyre	PFHxS	+	+	+	+	+	+
Perfluor-nonansyre	PFNA	+	+	+	+	+	+
Perfluoroktan-sulfonamid	PFOSA			+	+	+	
Perfluoroktan-sulfonsyre	PFOS	+	+	+	+	+	+
Perfluoroktan-syre	PFOA	+	+	+	+	+	+
Perfluorbutan-syre	PFBA		+	+	+	+	
Perfluordekan-syre	PFDA	+	+	+	+	+	+
6:2 Fluortelomersulfonat	6:2 FTS			+	+	+	
Perfluorhexan-syre	PFHxA	+	+	+	+	+	+
Perfluorpentan-syre	PFPeA		+	+	+	+	+
Perfluordekan-sulfonsyre	PFDS			+	+	+	+
Perfluorundekansyre	PFUnA	+		+	+	+	+
N-ethyl perfluoroktan-sulfonamid eddikesyre	NEtFOSAA	+		+			
N-methyl perfluoroktansulfonamid eddikesyre	NMeFOSAA	+		+			
Perfluordodekansyre	PFDoA/ PFDoDa*)	+		+	+	(+)	+
Perfluortetradekansyre	PFTA/ PFTeDA*)	+		+		(+)	
Perfluortridekansyre	PFTTrDA	+		+		(+)	

Parameter	Forkortelse	Fastfase- ekstraktion				Væske- ekstraktion	
		US EPA 537	DIN 38407-42	Lab B	Lab D	Lab A	Lab C
Perfluorheptan- sulfonat	PFHpS			+	+	(+)	
Perfluorhexa- dekansyre	PFHxDA				+		
2H-2H perflu- ordekansyre	H2PFDA					(+)	
Perfluor-3,7- dimethyloktan- syre	PF-3,7- DMOA				+	(+)	
8:2 Fluortelo- mersulfonat	8:2 FTS			+	+	(+)	
4:2 Fluortelo- mersulfonat	4:2 FTS				+		
7H-perfluor- heptansyre	HPFHpA				+	(+)	

*) Parameteren kan forkortes forskelligt.

(+) betyder, at komponenten er indkørt i metoden, men ikke akkrediteret.

Fastfaseekstraktionsmetoderne (EPA 537, DIN 38407-42, lab B og lab D) dækker alle de ovenfor anførte parametre med undtagelse af:

- H2PFDA

Væskeekstraktionsmetoderne (lab A og lab C) dækker alle de ovenfor anførte parametre med undtagelse af:

- NEtFOSAA
- NMeFOSAA
- PFHxDA
- 4:2 FTS

Gennemgangen viser således, at de to metodeprincipper dækker stort set de samme parametre, hvorfor det vil være muligt at udvide antallet af parametre, der analyseres i én metode.

Da PFAS-stofgruppen er meget stor, vil der med alt sandsynlighed også kunne tilføjes langt flere parametre end de i tabellen viste.

Løsning

Detektionsgrænser

For PFBA, PFDA og 6:2 FTS anbefaler referencelaboratoriet, at kravet til detektionsgrænse og absolut måleusikkerhed (U_{abs}) sænkes til hhv. 0,001 og 0,005 µg/L.

Ved at sænke kravet til detektionsgrænse for PFBA, PFDA og 6:2 FTS opnås, at behovet for detektionsgrænse i forhold til kontrol af grundvandskvalitetskriteriet og drikkevandkvalitetskravet for hver af de tre parametre opfyldes. Detektionsgrænser for PFHxA og PFPeA fastholdes til 0,005 µg/L, og derfor er behovet for detektionsgrænse ved kontrol af sum af de tolv PFAS-forbindelser, som grundvandskvalitetskriteriet og vandkvalitetskravet består af, ikke fuldt ud opfyldt.

Det er referencelaboratoriets vurdering, at detektionsgrænserne kan sænkes for disse tre forbindelser uden, at laboratorierne behøver at nyanskaffe mere følsomt udstyr.

Parametre

Ud over de 12 forbindelser fra drikkevandskontrollen og grundvandskvalitetskriteriet er det muligt at analysere flere PFAS-forbindelser med både fastfaseekstraktion og væskeekstraktion. Ved både fastfaseekstraktion og væskeekstraktion kan PFDS, PFUnA, PFDoA/PFDoDa, PFTA/PFTeDA, PFTTrDA, PFHpS, PF-3,7-DMOA, 8:2 FTS og HPFHpA medanalyseres. Derudover kan NtFOSAA, NMeFOSAA, PFHxDA og 4:2 FTS analyseres med fastfaseekstraktion, og H2PFDA analyseres med væskeekstraktion.

Tilføjes nye PFAS-forbindelser til kontrollen af drikkevand efter drikkevandsbekendtgørelsen eller til grundvandskvalitetskriteriet er det vigtigt at være opmærksom på, at der kræves tid til indkøring af disse i laboratoriernes metoder. Desuden kan der være betydelige udgifter forbundet med hver PFAS-forbindelse, der tilføjes, idet standardstofferne til intern standardisering og kontrolopløsninger kan være meget bekostelige at indkøbe kommercielt. Prisen for perfluorheptansulfonat (PFHpS) er eksempelvis flere tusind kroner for få milligram, der kun rækker til fremstilling af én stamopløsning. Typisk vil en stamopløsning have en holdbarhed på 1-2 år. Såfremt der opstår problemer med analysen, der kan tilskrives usikkerhed om standardstofferne, kan det blive aktuelt at fremstille nye stamopløsninger ud fra nyt standardstof, før den oprindelige udløbsdato nås. For at opnå god analysekvalitet anbefales det i videst muligt omfang at anvende deuterium- eller C13-mærkede stoffer som interne standarder. Det er dog ikke alle PFAS-forbindelser, der findes i mærkede udgaver, f.eks. gør PFHpS ikke.

Forskel fra i dag

Referencelaboratoriet anbefaler, at bilag 1.3 Kontrol/overvågning af grundvand og bilag 1.4 Drikkevandskontrol i bekendtgørelsen om kvalitetskrav til miljømålinger opdateres som vist i nedenstående tabel. Ændringsforslag er markeret med rød skrift og forslag til slettet tekst desuden vist med gennemstregning.

Parameter	Enhed	Krav til analysekvalitet				
		LD	U _{abs}	U _{rel}	A / K	Metode
.....						
PFBS (perfluorbutansulfonsyre), PFHpA (perfluorheptansyre), PFHxS (perfluorhexansulfonsyre), PFNA (perfluornonansyre), PFOSA (perfluoroktansulfonamid), PFOS (perfluoroktansulfonsyre), og PFOA (perfluoroktansyre), PFBA (perfluorbutansyre), PFDA (perfluordecansyre) og 6:2 FTS (6:2 fluortelomersulfonsyre)	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

Referencelaboratoriet konstaterer, at der ved én og samme metode kan måles for flere PFAS-forbindelser end de 12 forbindelser fra drikkevandskontrollen og grundvandskvalitetskriteriet. Ved både fastfaseekstraktion og væskeekstraktion kan PFDS, PFUnA, PFDoA/PFDoDa, PFTA/PFTeDA, PFTTrDA, PFHpS, PF-3,7-DMOA, 8:2 FTS og HPFHpA

analyseres. Desuden kan yderligere PFAS-forbindelser med stor sandsynlighed analyseres ved både fastfaseekstraktion og væskeekstraktion.

Litteratur

- /1/ DIN 38407-42:2011-03 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest- Flüssig-Extraktion (F 42)
- /2/ US EPA Method 537:2009 Determination of Selected Perfluorinated Alkyl Acids in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS).
- /3/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger, 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), Notat 2015.