

Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Styregruppen for Naturstyrelsens Referencelaboratorium

CC:

Fra: Ulla Lund

Dato: 11. juli 2013

QA: Helle Rüz Hansen

Emne: **Opdatering af bekendtgørelse nr. 900 – baggrundsdokumentation**
Bekendtgørelsens bilag 1.3, Kontrol/overvågning af grundvand og bilag 1.4, Drikkevandskontrol
Tilføjelse af parameteren anioniske detergenter

Bekendtgørelse nr. 1024 om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg, 2011, omfatter krav til drikkevandskvalitet for anioniske detergenter, men der har hidtil ikke været krav til analysekvalitet for denne parameter i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger.

Krav til vandkvalitet for anioniske detergenter i bkg. 1024, bilag 1c, er 100 µg/L. Bekendtgørelsen giver ingen krav til analysemetode. Til og med bkg. 1449, 2007, indeholdt bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg en bemærkning om, at kravværdien gælder anioniske detergenter målt som natriumlaurylsulfat. Der er ikke en teknisk grund til, at bestemmelsen ikke længere findes i drikkevandsbekendtgørelse.

Anioniske detergenter defineres i datablad fra Miljøstyrelsen /5/ som summen af lineære alkylbenzensulfonater (LAS), alkylolefinsulfonater (AOS) og alkylsulfater (AS).

Analyse for anioniske detergenter kan komme på tale ved kontrol af drikkevand og ved boringskontrol, jf. bkg. 1024, bilag 7 og 8.

Behov for analysekvalitet

Detektionsgrænse

Ud fra de principper, der i øvrigt er anvendt i bkg. nr. 900, vil en tilstrækkelig detektionsgrænse være 1/10 af den kravværdi, der skal kontrolleres.

Detektionsgrænsen for anioniske detergenter bør ud fra dette princip ikke overstige 10 µg/L.

Ekspanderet måleusikkerhed

Efter de principper, der i øvrigt har været anvendt i bkg. nr. 900 må den ekspanderede måleusikkerhed højst være 50% af den kravværdi, der skal kontrolleres, og 50% af måleresultatet ved højere koncentrationer.

Det betyder, at den ekspanderede usikkerhed (absolut værdi) ikke bør overstige 50 µg/L og den ekspanderede måleusikkerhed (relativ værdi) ikke overstige 50%.

Analysemetode

Anioniske detergenter er en uspecifik parameter, og måleresultatet kan derfor være afhængigt af den anvendte metode. Der er derfor behov for at stille krav til analysemetoden. Kravværdien

i drikkevandsbekendtgørelsen gælder anioniske detergenter. I en ældre ikke-gældende udgave af bekendtgørelsen var det anført, at parameteren skulle måles som natriumlaurylsulfat.

Nuværende analyse- og vandkvalitet

Målinger til borings- og drikkevandskontrol

Oversigt over den nuværende analysekvalitet er baseret på et udtræk fra Jupiter-databasen for analyser til boringskontrol og kontrol af drikkevandskvalitet i perioden 2003 til april 2013, dvs. 10 år og 3 måneder. Det giver mulighed for at se, hvilke detektionsgrænser og analysemetoder der har været anvendt, og hvilke koncentrationer der måles. Dette er vist i oversigt i nedenstående tabel.

		Boringskontrol	Drikkevandskontrol
Antal målinger i alt for perioden 2003 - 2013		3435	1382
		Andel af alle målinger	
Detektionsgrænse			
	3 µg/L	79%	71%
	10 µg/L	3%	10%
	20 µg/L	2%	2%
	50 µg/L	1%	0%
	ikke oplyst	15%	17%
Analysemetode			
	DS 237	-	99%
	DS/EN 903	-	0,1%
Måleresultater			
	Andel af målinger > LD	58%	46%
	Median (µg/L) for målinger >LD	5,2	4,8
	95% fraktil (µg/L) for målinger >LD	13	11
	Andel af målinger mellem 50 og 99 µg/L	0,0%	0,1%
	Andel af målinger > 100 µg/L	0.1%	0%

Oversigten viser, at langt de fleste målinger er rapporteret med en detektionsgrænse på 3 µg/L og med anvendelse af DS 237 som analysemetode.

Cirka halvdelen af målingerne har givet resultater under detektionsgrænsen, og de øvrige målinger er kun lidt højere, medianværdi knap 2 gange højere end den laveste rapporterede detektionsgrænse på 3 µg/L og 95% af målingerne under ca. 4 gange detektionsgrænsen.

Der er kun ganske få målinger med værdier over kravet til drikkevandskvalitet på 100 µg/L: ingen ved drikkevandskontrol og 0,1% ved boringskontrol. Det svarer til i alt tre målinger, hvoraf de to (hhv. 6000 og 7000 µg/L) sandsynligvis skyldes fejl i enheden. Der er ligeledes meget få målinger, der ligger under, men i nærheden af kravværdien: 0% for boringskontrol og 0,1% for drikkevandskontrol. Det svarer til i alt to målinger, én for hver prøvetype.

Akkrediteringer

I henhold til DANAKs hjemmeside er fire laboratorier akkrediteret til bestemmelse af anioniske detergenter. I henhold til hhv. SWEDACs og DAKKS' hjemmesider er et af de to udenlandske laboratorier, der rutinemæssigt udfører analyser i Danmark akkrediteret til bestemmelse af anioniske detergenter. Disse fem laboratorier anvender følgende analysemetoder:

DS 237:1976: 3 laboratorier

DS/EN 903:1994: 1 laboratorium

DIN 38409-23:1980: 1 laboratorium. Udgaven fra 1980 er erstattet i 2010, og anioniske detergenter er ikke længere omfattet.

Analysemetoder

Som det fremgår ovenfor, er det overvejende flertal af målinger foretaget med DS 237:1976 /2/ som metode. Det er samtidig den metode, som tre ud af fire danske laboratorier er akkrediteret til. Imidlertid er metoden udgået som dansk standard og erstattet af DS/EN 903:1994 /3/.

Tilsvarende er DIN 38409-23:1980 udgået som standard for anioniske detergenter og erstattet af DIN EN 903:1993. DIN EN 903:1993 er identisk med DS/EN 903:1994. DIN 38409-23 eksisterer stadig, men er nu alene standard for bestemmelse af nonioniske detergenter og derfor ikke relevant i denne sammenhæng.

Der findes yderligere en dansk standard til bestemmelse af methylenblåt aktive forbindelser, DS/EN ISO 16265:2012 /4/. Standarden anvender bestemmelse ved flowanalyse (CFA, continuous flow analyser). Metoden anvendes så vidt vides ikke i Danmark i dag.

Sammenligning af fremgangsmåder

Proceduren i DS 237, DS/EN 903 og DS/EN ISO 16265 er sammenlignet nedenfor.

	DS237	DS/EN 903	DS/EN ISO 16265
Parameternavn	Anioniske overfladeaktive stoffer	Methylenblåindeks (MBAS)	Methylenblåindeks (MBAS)
Prøvekonservering	Ingen, prøverne analyseres så hurtigt som muligt	Mætning med kloroform (holder 8 dage)	Ved opbevaring over 24 timer bør konservering overvejes. Konserveringsmiddel: formaldehyd
Måleområde	0,025-100 mg/l	0,05 – 5 mg/L	0,05 – 5 mg/L
Kalibreringsstandard	Natriumdodecylsulfat (C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S, M = 288)	Natriumdodecylbenzensulfonat (methyl dodecylbenzensulfonat, M = 340)	Natriumdodecylsulfat (C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S, M = 288)
Kalibrering	Kalibreringskurve af dodecylsulfat Hver gang	Kalibreringskurve af MBAS F1 omregningsfaktor fra ester til MBAS benyttes. 1-2 gange/måned eller når ny batch tages i brug	Kalibreringskurve af dodecylsulfat Kalibrering verificeres mindst ved start og slutning af hver analyseserie
Bølgelængde	652 nm	650 nm	650 nm ± 10 nm
pH af prøve sikres ved	Phenolphthaleinindikator (omslag v 9-10)	Karbonat buffer pH 10	Boratbuffer pH ca. 10
Methylenblåopløsning (MB)	30 mg/L i fosfatbuffer	350 mg/L i vand Stabil i 2 uger	70 mg/L i i boratbuffer Friskfremstilles
Vaskeopløsning	Svovlsyre i fosfatbuffer	Vand + sur methylenblåt	Sur methylenblåt
Prøveforberedelse	+ NaOH, phenolphthalein indikator, + svovlsyre	Ingen (da pH styres ved tilsætning af buffer)	Ingen (da pH styres ved bufferindhold i MB-opløsning)
Analyse	100 ml prøve, 25 ml MB + 10 ml kloroform. Rystes i 30 sek Tap kloroform ned i skilletragt 2. Ekstraher i skilletragt 1 med yderligere 2x8 ml kloroform som tappes ned i skilletragt 2. I skilletragt 2 vaskes med 50 ml vaskeopløsning Filtrer kloroformlag ned i 50 ml målekolbe. Vaskeopløsningen i skilletragt 2 ekstraheres med 2 x 10 ml kloroform. Kloroformfaserne tappes ned i samme 50 ml målekolbe. Der fyldes op til mærket med kloroform.	100 ml prøve, 5 ml MB, 10 mL carbonatbuffer pH 10 + 15 ml kloroform. Rystes i 1 min Tap kloroform ned i skilletragt 2, som indeholder 110 ml vand + 5 ml sur MB. Ryst 1 min Filtrer kloroformlag ned i 50 ml målekolbe 2 x 10 ml kloroform ekstraktion af skilletragt 1 ned i skilletragt 2 som løbende rystes og tappes ned i samme 50 ml målekolbe. Der fyldes op til mærket med kloroform.	Flowanalyse (CFA): Prøve (0,83 mL/min) plus MB (0,23 mL/min) ekstraheres med kloroform (1,8 mL/min). Kloroformfasen vaskes med sur MB (0,80 mL/min).
Resultat	Fra kalibreringskurven	Fra kalibreringskurve	Fra kalibreringskurve

	DS237	DS/EN 903	DS/EN ISO 16265
	Anioniske overfladeaktive stoffer beregnet som natriumdodecylsulfat	MBAS, som er methylenblå-taktive stoffer beregnet som natriumdodecylbenzensulfonat	MBAS, som er methylenblå-aktive stoffer beregnet som natriumdodecylsulfat

Den mest iøjnefaldende forskel mellem de tre standarder er, at de kalibrerer og beregner indholdet af anioniske detergenter overfor forskellige stoffer: DS 237 og DS/EN ISO 16265 kalibrerer over for natriumdodecylsulfat (i daglig tale kaldet natriumlaurylsulfat), og DS/EN 903 kalibrerer over for natriumdodecylbenzensulfonat (også kaldet C₁₂-LAS). Det vil i sig selv betyde, at DS/EN 903 må forventes at give 20% højere resultater end DS 237 og DS/EN ISO 16265. DS 237 og DS/EN ISO 16265 beregner anioniske detergenter på den måde, der tidligere var forudsat i drikkevandsbekendtgørelsen.

Ekstraktionsprocessen starter i alle tre standarder med en ekstraktion af anioniske detergenter som ionpar med methylenblåt. Ekstraktionen sker fra basisk opløsning med kloroform som ekstraktionsmiddel.

Ekstraktionen vil medtage de tre grupper af stoffer, der er omfattet af begrebet anioniske detergenter i Miljøstyrelsens datablad /5/ (LAS, AOS, og AS), samt eventuelt andre, der danner ionpar med methylenblåt under disse omstændigheder, f.eks. naturlige anioniske stoffer. Med-ekstraktion af naturlige og evt. andre anioniske stoffer er et vilkår ved en uspecifik analysemetode. Procedurerne for de tre standarder giver ikke grund til at antage, at der vil være væsentlig forskel mellem metoderne for så vidt angår med-ekstraktion af stoffer, der ikke er anioniske detergenter.

Den første ekstraktion følges af vask af kloroformekstraktet. I DS 237 foregår det med en sur fosfatbuffer, mens den i DS/EN 903 og DS/EN ISO 16265 sker ved ekstraktion med en sur methylenblåopløsning.

Fremgangsmåderne indebærer mindre pH-forskelle under ekstraktion og vask af ekstrakt. Desuden er der ved DS/EN 903 og DS/EN ISO 16265 overskud af methylenblåt under vask af ekstraktet, hvilket ikke er tilfældet ved DS 237. Det er ikke muligt alene på basis af beskrivelserne at se, om forskellene i procedurer vil medføre betydende forskelle i resultat.

Nedre ende af måleområdet opgives kun lidt forskelligt i de tre standarder: 25 µg/L for DS 237 og 50 µg/L for DS/EN 903 og DS/EN ISO 16265. Ud fra de målinger, der er registreret i Jupiter-databasen, kan en væsentligt lavere detektionsgrænse på 3 µg/L opnås i praksis, jf. oversigten over nuværende analyse- og vandkvalitet ovenfor. Ingen af resultaterne i databasen er imidlertid opnået ved flowanalyse svarende til DS/EN ISO 16265, og det er derfor mindre sikkert, at denne metode kan give lavere detektionsgrænse end angivet i standarden.

Forslag til krav til analysekvalitet

Detektionsgrænse

Som vist ovenfor vil 10 µg/L være en tilstrækkelig detektionsgrænse i forhold til kravet til drikkevandskvalitet på 100 µg/L. Det fremgår også, at langt de fleste målinger i praksis er udført med en detektionsgrænse på 3 µg/L. Det fremgår ligeledes, at den overvejende del af målinger har resultater, der ligger under 10 µg/L, hvorfor detektionsgrænsen bør ligge lavere end 10 µg/L.

Et af de principper, der hidtil har styret udvikling af krav til analysekvalitet i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger, har været ønsket om at fastholde den gældende analysekvalitet.

Ud fra dette hensyn anbefaler referencelaboratoriet som udgangspunkt et krav til detektionsgrænse på 3 µg/L. Målingerne er imidlertid for hovedpartens vedkommende udført med DS 237, hvilket vil sige kalibrering i forhold til natriumdodecylsulfat. Kun én måling er udført med DS/EN 903. Denne måling er udført med en detektionsgrænse på 3 µg/L. Hvis metodekrav

fastlægges som anbefalet nedenfor, kan der for de laboratorier, som hidtil har benyttet DS 237, forventes en stigning i måleværdierne, hvis DS/EN 903 i stedet for anvendes, pga. ændret kalibrering. Vi har i Danmark ingen erfaring med, hvad der måtte være opnåelig detektionsgrænse ved målinger udført med DS/EN ISO 16265, men detektionsgrænsen må forventes at ligge på niveau med målinger udført med DS 237 pga. ens kalibrering. Referencelaboratoriets endelige forslag til detektionsgrænse er derfor 5 µg/L, således at der er rum til anvendelse af DS/EN 903. Forskellen mellem 3 µg/L og 5 µg/L er 67% og dermed større end den forventelige øgning i måleresultatet på 20%. Det er derfor muligt, at der fremover vil være en større andel af målinger med resultater under detektionsgrænsen, med mindre laboratorierne i praksis opnår en bedre detektionsgrænse end den krævede.

S_{T max} og ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi), U_{abs}

Referencelaboratoriet anbefaler, at aktionsværdien for S_{T max} sættes til samme værdi som kravet til detektionsgrænse, dvs. 5 µg/L. Det anbefales desuden, at kravet til ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) beregnes herudfra med anvendelse af de samme værdier for bias (2%) og usikkerhed på referenceværdi ved biasbestemmelse (10%), som har været anvendt for LAS ved udvikling af krav til måleusikkerhed i bkg. 900.

CV_{T max} og ekspanderet måleusikkerhed (relativ værdi), U_{rel}

Referencelaboratoriet anbefaler at anvendes samme aktionsværdi for CV_{T max} som anvendt for LAS i bkg. 900, dvs. 7%. Ekspanderet måleusikkerhed (relativ værdi) kan beregnes herudfra med anvendelse af de ovenfor nævnte værdier for bias og usikkerhed på referenceværdi ved biasbestemmelse.

Akkreditering / kvalitetsstyring

Referencelaboratoriet anbefaler at kræve akkreditering til bestemmelse af anioniske detergenter. Det bør være uproblematisk i betragtning af, at der i dag findes fire til fem laboratorier, der opererer på det danske marked, der har akkreditering til bestemmelsen. Dog skal det bemærkes, at kun et af disse laboratorier har akkreditering til én af de to metoder, som nedenfor anbefales som krævet metode. De metoder, der er akkrediteret på fire af de fem laboratorier, som rutinemæssigt udfører analyser i Danmark, og nedenfor anbefalede metode (DS/EN 903) adskiller sig ikke principielt fra hinanden, og det vurderes derfor, at indkøring og validering af ny metode kan udføres i løbet af forholdsvis kort tid. Ét laboratorium er akkrediteret til analyse iht. DS/EN 903 og vil derfor ikke have behov for ændring. DS/EN ISO 16265, som er den anden af de nedenfor anbefalede metoder, anvender samme princip, men er i kraft af anvendelse af flowanalyse teknisk forskellig. Valg af denne metode kan betyde noget længere indkøring.

Analysemetode

DS/EN 903 vil med sikkerhed give højere resultater end DS 237 alene på grund af, at de to standarder beregner resultatet i forhold til forskellige stoffer. De øvrige metodeforskelle giver også mulighed for forskellige resultater, men det er ikke muligt at vurdere størrelsen alene på baggrund af metodebeskrivelserne.

DS/EN ISO 16265 beregner i forhold til samme standardstof som DS 237, men der er lige som for DS/EN 903 metodeforskelle, som giver mulighed for forskellige resultater, hvis størrelse ikke kan forudses på det nuværende grundlag.

Alle tre metoder analyserer de anioniske detergenter (LAS, AOS, AS) som skal omfattes iht. Miljøstyrelsens datablad /5/.

DS 237 er udgået som dansk standard og erstattet af DS/EN 903. Alene af den grund bør DS/EN 903 foretrækkes frem for DS 237 som foreskrevet metode. DS/EN ISO 16265 er den nyeste af de tre metoder og indebærer i kraft af flowanalyseprincippet et lavere forbrug af

kloroform og mindre kontakt med kloroform under analysegangen end de to andre metoder. Der er derfor både miljømæssige og arbejdsmiljømæssige fordele ved denne metode.

Hvis de laboratorier, der hidtil har benyttet DS 237, skifter til DS/EN 903 vil de med stor sandsynlighed fremover få højere måleresultater. Det vil imidlertid ikke betyde, at der vil være væsentligt flere kontrolresultater, der overskrider kravet til drikkevandskvalitet, idet der kun sjældent måles værdier, der er i nærheden af drikkevandskvalitetskravet. Valget af DS/EN 903 indebærer også en forskel i forhold til tidligere version af drikkevandsbekendtgørelsen, hvor det var anført at anioniske detergenter måles som natriumlaurylsulfat. Denne bemærkning findes imidlertid ikke i den nuværende drikkevandsbekendtgørelse, og der er derfor ikke konflikt med gældende regler. Hvis et laboratorium vælger at skifte metode fra DS 237 til DS/EN ISO 16265, vil det sandsynligvis resultere i uændrede måleværdier.

Referencelaboratoriet anbefaler, at analyse for anioniske detergenter kan udføres med enten DS/EN 903 eller DS/EN ISO 16265. Dette indebærer sandsynligvis forskelle i måleresultater mellem de to metoder af størrelsesorden 20%. Denne forskel vurderes imidlertid som acceptabel, fordi måleresultaterne i praksis ligger langt under kravet til drikkevandskvalitet, og den potentielle forskel er mindre end det nedenfor anførte forslag til ekspanderet måleusikkerhed.

Metodekravet skal indarbejdes i et metodedatablad, som ikke findes på nuværende tidspunkt. Det vil derfor være nødvendigt, at Referencelaboratoriet udarbejder et metodedatablad inden krav til anioniske detergenter kan indføres i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger. I metodedatabladet bør den sandsynlige forskel i måleresultater mellem DS/EN 903 og DS/EN ISO 16265 beskrives.

Udkast til bilag til bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger

Bilag 1.3 Kontrol/overvågning af grundvand og Bilag 1.4 Drikkevandskontrol

Parameter	Enhed	Aktionsgrænser ved kvalitetskontrol		Krav til analysekvalitet				
		S_{Tmax}	CV_{Tmax}	LD	U_{abs}	U_{rel}	A / K	Metode
Anioniske detergenter	µg/L	5	7%	5	20	30%	A	DS/EN 903, DS/EN ISO 16265

A: målinger skal udføres som akkrediteret teknisk prøvning

K: målinger skal udføres under et kvalitetsstyringssystem i overensstemmelse med standarden EN ISO/IEC17025 eller andre tilsvarende internationalt accepterede standarder, men ikke nødvendigvis som akkrediteret teknisk prøvning

Metodereferencerne skal i bekendtgørelsen erstattes af nummeret på det endnu ikke udarbejdede metodedatablad.

Referencer

- /1/ By- og Landskabsstyrelsens Referencelaboratorium og By- og Landskabsstyrelsen: Analysekvalitet efter ny model for parametre, der p.t. er indeholdt i bkg. nr. 866 – Generelle principper, Notat 14. september 2011.
- /2/ DS 237: Bestemmelse af anioniske overfladeaktive stoffer. 1976.
- /3/ DS/EN 903: Vandundersøgelse. Bestemmelse af anioniske overfladeaktive stoffer. Måling af methylenblåindeks, MBAS. 1994.
- /4/ DS/EN ISO 16265: Vandundersøgelse – Bestemmelse af methylenblåindeks (MBAS) – CFA-metode. 2012.
- /5/ Miljøstyrelsen: Detergenter, anioniske, Datablad december 2002 ENI/IFSE