

Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Styregruppen for Naturstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Ulla Lund

Dato: 31. januar 2013

QA: Stine Kjær Ottsen

Emne: **Opdatering af bekendtgørelse nr. 900 – baggrundsdokumentation**
Bekendtgørelsens bilag 1.4, Drikkevandskontrol
Om krav til pH, kviksølv, benzo(a)pyren, fluoranthen og benzo(k)fluoranthen

pH

pH blev tilføjet for de relevante prøvetyper i overvågningsprogrammet ved udgivelse af bkg. nr. 900. pH i drikkevand blev ikke tilføjet, fordi drikkevand ikke er omfattet af Vandrammedirektivet og dermed heller ikke var omfattet af formålet med den revision, der førte til bkg. nr. 900. pH er imidlertid en relevant parameter i drikkevand, og Referencelaboratoriets styregruppe har anbefalet, at pH tilføjes.

Referencelaboratoriet vurderer, at de krav til analysekvalitet, der er gældende for grundvand, også er både tilstrækkelige og opnåelige i drikkevand. En undtagelse er dog, at der for drikkevand bør kræves akkrediteret prøvning, jf. generel anbefaling af akkrediteret prøvning for feltparametre i drikkevand /3/. Forslag til tilføjelse af kvalitetskrav for pH:

Parameter	Enhed	Aktionsgrænser ved kvalitetskontrol		Krav til analysekvalitet				
		S _{T max}	CV _{T max}	LD	U _{abs}	U _{rel}	A / K	Metode
pH		0,05	-	-	0,2	-	A	M051

Kviksølv

På et møde med laboratorier den 3. september 2012 blev der fremsat ønske om lempelse af analysekvalitetskravene for kviksølv i drikkevand. I det følgende undersøges, om der er grundlag for at følge denne opfordring.

Krav til analysekvalitet

I Kommissionsdirektiv 2009/90/EF /4/ anvendes følgende sammenhænge til beskrivelse af den nødvendige analysekvalitet:

$$LQ \leq 0,3 \cdot EQS$$

$$U \leq 0,5 \cdot EQS$$

hvor LQ er kvantifikationsgrænsen
U er den ekspanderede måleusikkerhed og
EQS er miljøkvalitetskravet.

Disse principper for vurdering af nødvendig analysekvalitet blev anvendt generelt i forbindelse med forarbejdet til bkg. nr. 900. Bkg. nr. 900 opererer imidlertid ikke med kvantifikationsgrænse, men i stedet med detektionsgrænse, LD. Sammenhængen mellem kvantifikations- og detektionsgrænse er defineret i bkg. nr. 900:

$$LQ = 3 \cdot LD.$$

Det fører til, at den nødvendige detektionsgrænse kan beskrives således:

$$LD \leq 0,1 \cdot EQS.$$

Der findes ikke miljøkvalitetskrav for drikkevand, men det er i stedet relevant at basere minimumskrav til analysekvalitet på kravene til drikkevandskvalitet i drikkevandsbekendtgørelsen /5/.

For drikkevand findes desuden krav til kvaliteten af analyser i Drikkevanddirektivet /1/. Kravene herfra er skrevet ind i nedenstående skema.

Drikkevandskravet for kviksølv er 1 µg/L, dog med en fodnote som anfører, at det bør tilstræbes at levere vand med så lavt indhold af kviksølv som muligt og bedst under 0,1 µg/L.

Krav til analysekvalitet udtrykt som LD og U_{abs} for kviksølv i drikkevand er nedenfor sammenlignet med den nødvendige analysekvalitet for hhv. drikkevandskvalitetskravet og den anbefalede drikkevandskvalitet.

	Enhed	LD	U_{abs}
Krav til analysekvalitet i bkg. nr. 900	µg/L	0,003	0,01
Krav til analysekvalitet i Drikkevandsdirektivet	µg/L	0,2	0,3
Nødvendig analysekvalitet i forhold til drikkevandskvalitetskrav (1 µg/L)	µg/L	0,1	0,5
Nødvendig analysekvalitet i forhold til anbefalet drikkevandskvalitet (0,1 µg/L)	µg/L	0,01	0,05

De gældende krav til analysekvalitet er, som det ses af skemaet, skærpede i forhold til den nødvendige analysekvalitet i drikkevand. Gældende analysekvalitet kan opnås med anvendelse af cold vapor atomfluorescensspektrometri (CV-AFS) eller cold vapor atomabsorptionsspektrometri (CV-AAS) med amalgam opkoncentrering. I begge tilfælde er det udstyr, som er specifikt for kviksølvanalyse, og derfor kræver en separat analysegang for kviksølv.

Den analyseteknik, som generelt anvendes til måling af metaller og sporelementer i lav koncentration, er ICP-MS. Med denne teknik kan de fleste metaller i drikkevandsbekendtgørelsen analyseres i én analysegang.

Den gældende danske standard for ICP-MS-bestemmelse /6/ omfatter ikke kviksølv. Der findes en ældre metode fra US EPA /7/. Heri anføres detektionsgrænsen for kviksølv til 0,2 µg/L. Metoden er imidlertid fra 1994, og der er sket instrumentudvikling siden da. En lidt nyere publikation /8/ anfører en detektionsgrænse på 0,032 µg/L.

Referencelaboratoriet vurderer på denne baggrund suppleret med erfaringer fra eget laboratorium, at en detektionsgrænse på 0,03 µg/L er opnåelig med ICP-MS teknik. Denne detektionsgrænse er fuldt tilstrækkelig til kontrol af drikkevandskvalitetskravet på 1 µg/L, men er ikke tilstrækkelig til kontrol af den anbefalede drikkevandskvalitet på 0,1 µg/L.

Koncentration af kviksølv i drikkevand og omfang af målinger

Naturstyrelsen har trukket information om målte koncentrationer af kviksølv i drikkevand fra de seneste syv år (fra januar 2006 til december 2012) fra Jupiter-databasen. En oversigt herover er vist nedenfor.

Detektionsgrænse (LD) anvendt ved måling, µg/L	Antal målinger		Måleværdier over LD, µg/L
	I alt	Over LD	
LD > 0,1	124	0	
0,01 < LD ≤ 0,1	163	6	0,022; 0,027; 0,073; 0,11; 0,14; 1,1
0,003 < LD ≤ 0,01	170	0	
LD ≤ 0,003	62	7	0,0021; 0,0029; 0,0037; 0,006; 0,009; 0,011; 0,018
I alt	519	13	

Som det fremgår af opgørelsen, er den overvejende del af målingerne udført med detektionsgrænser, der ikke opfylder kravet i bkg. 900 (0,003 µg/L). Det gælder også for målinger udført efter bekendtgørelsen trådte i kraft den 17. august 2011. Det bemærkes også, at en ganske stor andel – næsten $\frac{1}{4}$ – af målingerne er udført med en detektionsgrænse, der er højere end 0,1 µg/L. Disse målinger er dermed ikke tilfredsstillende til kontrol af kravet til drikkevandskvalitet på 1 µg/L. Målinger med detektionsgrænse over 0,1 µg/L er nogenlunde jævnt fordelt i hele tidsperioden og forekommer dermed også efter bkg. 900 trådte i kraft.

Omfanget af måling af kviksølv i drikkevand er begrænset – i gennemsnit godt 50 målinger om året. Koncentrationerne er lave, i de fleste tilfælde under detektionsgrænsen.

Anbefaling vedrørende kviksølv

De målte koncentrationer er lave, de fleste under den anbefalede værdi for drikkevandskvaliteten på 0,1 µg/L og knap halvdelen af målingerne er udført med en detektionsgrænse, der er tilfredsstillende til kontrol af den anbefalede værdi. Dette forhold er ikke ændret væsentligt siden ikrafttræden af bkg. 900, hvor kravet til detektionsgrænse for første gang blev anført eksplicit.

Kravet til detektionsgrænse set i forhold til den anbefalede værdi i drikkevandsbekendtgørelsen er 0,01 µg/L. Denne værdi er lempeligere end det nuværende krav på 0,003 µg/L. Der vil imidlertid ikke være analysetekniske fordele ved at lempe kravet til 0,01 µg/L, da dette krav stadig fordrer anvendelse af udstyr, der er specifikt for måling af kviksølv.

Antallet af målinger af kviksølv i drikkevand er lavt, ca. 50 om året, hvorfor meromkostningerne ved at opretholde et krav til analysekvalitet, som forudsætter anvendelse af udstyr, der er specifikt for måling af kviksølv, samlet set også vil være begrænset.

Referencelaboratoriet anbefaler på den baggrund opretholdelse af det nuværende krav til detektionsgrænse for kviksølv.

Benzo(a)pyren

Kravene til analysekvalitet for benzo(a)pyren er ikke tilstrækkelige i forhold til den ønskelige analysekvalitet ved kontrol af kvalitetskravet til drikkevand /2/. Kravene er netop tilstrækkelige i forhold til Drikkevandsdirektivets krav til analysekvalitet /1/, men de er ikke opnåelige i praksis /2/. Imidlertid giver Drikkevandsdirektivet ikke mulighed for at lempe på kravene til analysekvalitet, når disse ikke kan opfyldes i praksis, og i stedet anvende bedste tilgængelige teknik.

Drikkevandsdirektivets bilag herom er under revision, og det kan ikke udelukkes, at der kan blive åbnet for anvendelse af bedste tilgængelige teknik. Revisionen er imidlertid ikke afsluttet på nuværende tidspunkt, og krav til analysekvalitet for benzo(a)pyren må derfor fastholdes på gældende, uopnåelige niveau.

Referencelaboratoriet anbefaler, at krav til analysekvalitet for benzo(a)pyren i drikkevand revurderes, hvis Drikkevandsdirektivet efter den igangværende revision skulle give mulighed for det, og at de gældende værdier indtil videre fastholdes. Revurdering bør omfatte en opdatering af, hvilken analysekvalitet der er mulig, således at krav til analysekvalitet for benzo(a)pyren i videst muligt omfang er tilstrækkelig til kontrol af drikkevand.

Parameteren "Øvrige PAH"

Parameteren "Øvrige PAH" i bkg. nr. 900 omfatter bl.a. benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(ghi)perylene og indeno(1,2,3-cd)pyren.

Fluoranthen

Fluoranthen indgår i drikkevandsbekendtgørelsen, /5/, som en parameter med selvstændigt krav til drikkevandskvalitet. Parameteren er ved en fejl ikke nævnt blandt de parametre, der bl.a. er omfattet af samlebetegnelsen "Øvrige PAH".

Referencelaboratoriet foreslår at fluoranthen tilføjes i bilag 1.4, på samme måde som beskrevet i /9/ for bilag 1.3.

Benzo(k)fluoranthen

Der er fra laboratorieside stillet det spørgsmål, om benzo(k)fluoranthen skal rapporteres separat, eller om den må måles som en sum af benzo(b+j+k)fluoranthen lige som i sediment.

Referencelaboratoriet anbefaler, at parameteren "Øvrige PAH" udtrykkes som "Øvrige PAH, herunder fluoranthen (jf. ovenstående), benzo(b+k)fluoranthen, benzo(ghi)perylene og indeno(1,2,3-cd)pyren". Begrundelsen herfor er den samme, som nævnt for grundvand i /9/.

Referencer

- /1/ Rådets direktiv 98/83/EF om kvaliteten af drikkevand, 3. november 1998.
- /2/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium og Naturstyrelsen: Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen, notat 10.3 – Bekendtgørelsens bilag 1.4, Drikkevandskontrol, Notat juli 2011.
- /3/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium: Opdatering af parametre i bekendtgørelse nr. 900 – Parametre, hvor der alene er krav til kvalitetsstyring og ikke til akkreditering, Notat september 2012.
- /4/ Kommissionens direktiv 2009/90/EF om tekniske specifikationer for kemisk analyse og kontrol af vandets tilstand som omhandlet i Europa-Parlamentets og Rådets direktiv 2000/60/EF, 31. juli 2009.
- /5/ Naturstyrelsens bekendtgørelse nr. 1024 om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg, 31. oktober 2011.
- /6/ DS/EN ISO 17294-2: Vandundersøgelse – Induktiv koblet plasmamassespektrometri (ICP-MS) – Del 2. Bestemmelse af 62 grundstoffer, 2005.
- /7/ US EPA Method 200.8: Determination of trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma – mass spectrometry, Revision 5.4, 1994.
- /8/ Allibone, J., E. Fatemian & P.J. Walker: Determination of mercury in potable water by ICP-MS using gold as a stabilising agent, J. Anal. At. Spectrom. 14, 235-239, 1999.
- /9/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium: Opdatering af bekendtgørelse nr. 900 – baggrundsdocumentation. Bekendtgørelsens bilag 1.3, Kontrol/overvågning af grundvand, Krav til detektionsgrænse for sulfat og præcisering af parameteren "Øvrige PAH", Notat 23. januar 2013.