

ANALYSEKVALITETSKRAV TIL PARAMETRE DER PT. IKKE ER DÆKKET AF BKG. NR. 866

1 Bekendtgørelsens bilag 1.7, Kontroll/overvågning af marint vand

Endeligt forslag til kvalitetskrav for nye parametre i bilag 1.7 i bekendtgørelsen ses i bilag A til nærværende notat. Bilag A og de nedenfor viste tabeller er fremkommet ved beregninger, der ses i regneark /1/. I forhold til bilag i den kommende bekendtgørelse om analysekvalitet mangler forslaget henvisninger til metodedatablade med specifikation af de krævede analysemetoder. Udvikling af forslagene og sammenligning af forslagene med værdier beregnet på basis af miljøkvalitetskrav mv. er beskrevet nedenfor.

Udledning af forslag, beregninger, afrundinger mv. er sket efter de principper, der er beskrevet i notat 11.1, med tilføjelser som beskrevet nedenfor.

1.1 Basis for første forslag til krav til analysekvalitet

I marint vand omfatter det nationale overvågningsprogram ikke kemiske parametre ud over de, der allerede findes i bkg. 866. Programmet omfatter imidlertid chlorofyl a, som er et mål for vandets algeindhold, men da parameteren måles på kemiske laboratorier som akkrediteret teknisk prøvning, er det relevant at supplere bekendtgørelsen med den.

Desuden indeholder bkg. nr. 1022 om miljøkvalitetskrav /3/ prioriterede stoffer, som det kan være relevant at måle i marint vand, f.eks. ved operationel overvågning. Disse stoffer er gennemgået i notat 11.11 /4/, og her anbefales, at pesticider (gruppeparameter), pentachlorphenol, naphthalen, nonylphenoler, sum, og 4-nonylphenol tilføjes. Nedenfor gennemgås pesticiderne enkeltvis i forhold til kvalitetskrav for gruppen af pesticider.

1.1.1 Detektionsgrænse

Der findes ikke krav til detektionsgrænse for chlorofyl a i marint vand i NOVANA 2011-2015. Som udgangspunkt er i stedet anvendt Eurofins' akkreditering for chlorofyl a, som anfører en detektionsgrænse på 0,3 µg/L, og denne værdi er sandsynliggjort som beskrevet nedenfor.

For de tilføjede prioriterede stoffer er detektionsgrænse i marint vand sat identisk med detektionsgrænsen for overvågning af fersk overfladevand.

1.1.2 Total standardafvigelse, absolut værdi, $s_{T \max}$

Der findes ikke stabile kontrolmaterialer for chlorofyl a, hvorfor denne parameter behandles på samme måde som f.eks. opløst ilt, hvor det stilles krav til standardafvigelsen inden for en serie, s_w . Som udgangspunkt er anvendt Eurofins' akkreditering for chlorofyl a. Den overfor anført detektionsgrænse (LD) på 0,3 µg/L svarer til s_w på 0,1 µg/L, idet det antages at formlen $LD = 3 \cdot s_w$ er anvendt. Værdien ses også i bilag B.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.3

dato den 15/9-2011

Krav til måleusikkerhed, som baseres på standardafvigelsen, er sandsynliggjort som beskrevet nedenfor.

Ved beregning af måleusikkerhed anvendes modellen, at s_T svarer til $3 \cdot s_w$.

For de tilføjede prioriterede stoffer er $s_{T \max}$ i marint vand sat identisk med $s_{T \max}$ for overvågning af fersk overfladevand.

1.1.3 Total standardafvigelse, relativ værdi, $CV_{T \max}$

Som udgangspunkt er den foreslåede værdi for $CV_{T \max}$ 5%, som er valgt fordi dette er kravet for flertallet af de parametre, der i dag er omfattet af bkg. nr. 866. Værdien er sandsynliggjort på samme måde som for s_w .

Værdien ses også i bilag B.

For de tilføjede prioriterede stoffer er $CV_{T \max}$ i marint vand sat identisk med $CV_{T \max}$ for overvågning af fersk overfladevand.

1.1.4 Krav til maksimal afvigelse fra korrekt indhold (bias)

Maksimal afvigelse fra korrekt indhold er 2% for alle parametre i marint vand, der i dag er omfattet af bkg. nr. 866. Det anbefales at anvende samme værdi for chlorofyl a.

1.2 Sammenligning af foreslåede krav til analysekvalitet (andet forslag) med værdier baseret på EQS mv.

Der findes ikke miljøkvalitetskrav for chlorofyl a.

I stedet er sammenlignet med de krav til analysekvalitet, der anvendes af programmet QUASIMEME, se www.quasimeme.org, Programme. QUASIMEME opretholder en liste over "Total error", som anvendes ved vurdering af deltagernes resultater. Basis beskrives i QUASIMEMEs program sådan:

" In Quasimeme the total error is estimated independently taking the needs of present-day international monitoring programs as starting point. For each determinand in a particular matrix, a proportional error (PE) and a constant error (CE) have been defined. The total error depends on the magnitudes of these errors and on the assigned value:

$$\text{Total Error} = \text{Assigned Value} \times \text{Proportional Error (\%)} / 100 + 0.5 \times \text{Constant Error}$$

The values for the PE and CE are set by the Scientific Assessment Group and are monitored annually. The values are based on the following criteria:

- Consistency of the required standard of performance to enable participating laboratories to monitor their assessment over time.
- Achievable targets in relation to the current state of the art and the level of performance needed for national and international monitoring programmes.

The assessment is based on ISO 43 as z-scores."

Et Z-score på 2 svarer til et 95% konfidensinterval, hvilket vil sige, at $2 \cdot \text{Total error}$ bør være sammenlignelig med krav til ekspanderet måleusikkerhed.

Som det fremgår af beskrivelsen tager "Total error" hensyn til både det teknisk mulige og behovet i overvågningsprogrammer.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.3

dato den 15/9-2011

For chlorofyl a i havvand anvender QUASIMEME følgende:

Koncentrationsområde: 0,1 – 20 µg/L

Proportional error: 12,5%

Constant error: 0,05 µg/L

Der findes ikke data for chlorofyl a fra kvartalsrapporter til Miljøcentrene.

1.2.1 Detektionsgrænse

Tabel 1 viser resultaterne for detektionsgrænse. Tabellen stammer fra regnearket /1/, siden "LQ smlg TV og sw" og er suppleret med det tilsvarende regneark i /2/. I tabellen er anvendt følgende forkortelser:

EQS: Miljøkvalitetskrav iht. bkg. 1022 /3/

QUAS U: $2 \cdot$ Total error beregnet i henhold til QUASIMEMEs metode som beskrevet ovenfor ved en koncentration svarende til forslag til kvantifikationsgrænse ($= 3 \cdot$ LD).

1 LD: Skønnet detektionsgrænse.

2 LD: Afrundet detektionsgrænse (andet forslag)

3 LD: Endeligt forslag til detektionsgrænse

Data i tabellen illustrerer om den gængse analysekvalitet tyder på, at det er praktisk muligt at opnå den beregnede og afrundede detektionsgrænse (kolonne "2 LD"). Den gængse analysekvalitet er baseret på QUASIMEMES forventninger til acceptabel analysekvalitet og er anført i kolonnen QUAS U.

I nogle tilfælde er den beregnede og afrundede detektionsgrænse større end de værdier, der er ønskelige til overvågning af miljøkvalitetskrav. I disse tilfælde er lagt sværtning over den værdi (baseret på miljøkvalitetskrav), som de umiddelbare beregninger (kolonne "2 LD") ikke kan opfylde. I teksten under tabellen er disse parametre gennemgået, og det er konkluderet, i hvilket omfang det er muligt eller nødvendigt at justere detektionsgrænsen. Konklusionen er udmøntet i kolonnen "3 LD".

Tabel 1 Kontrol/overvågning af marint vand

Sammenligning mellem beregnet detektionsgrænse (LD), LQ baseret på miljøkvalitetskrav (EQS) og forventet ekspanderet måleusikkerhed ved denne koncentration

Parameter	Enhed		EQS			1 LD	2 LD	3 LD	LQ = $3 \cdot$ LD	$0,3 \cdot$ EQS	QUAS U
Chlorofyl a	µg/L					0,30	0,3	0,3	0,9		0,3
Pesticider											
Alachlor	µg/L		0,3				0,01	0,01	0,03	0,09	0,009
Atrazin	µg/L		0,6				0,01	0,01	0,03	0,2	0,009
Chlorfenvinphos	µg/L		0,1				0,01	0,01	0,03	0,03	0,009
Chlorpyrifos (chlorpyrifosethyl)	µg/L		0,03				0,01	0,01#	0,03	0,009	0,009
Diuron	µg/L		0,2				0,01	0,01	0,03	0,06	0,009
Endosulfan	µg/L		0,0005				0,01	0,01#	0,03	0,0002	0,008
Hexachlorcyclohexan	µg/L		0,002				0,01	0,01#	0,03	0,0006	0,008
Isoproturon	µg/L		0,3				0,01	0,01	0,03	0,09	0,009
Simazin	µg/L		1				0,01	0,01	0,03	0,3	0,009

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.3

dato den 15/9-2011

Parameter	Enhed		EQS			1 LD	2 LD	3 LD	LQ = 3 · LD	0,3 · EQS	QUAS U
Trifluralin	µg/L		0,03				0,01	0,01#	0,03	0,009	0,008
Aromatiske kulbrinter											
Naphtalen	µg/L		1,2				0,1	0,1	0,3	0,4	0,09
Phenoler											
Nonylphenoler	µg/L						0,05	0,05	0,2		
4-nonylphenol	µg/L		0,3				0,03	0,03	0,1	0,1	
Halogenerede phenoler											
Pentachlorphenol	µg/L		0,4				0,01	0,01	0,03	0,1	0,02

#: den foreslåede værdi er udtryk for den bedste tilgængelige teknik. Detektionsgrænsen er utilstrækkelig i forhold til overvågning af miljøkvalitetskrav.

Chlorofyl a: Den ekspanderede måleusikkerhed, som i henhold til QUASIMEME er teknisk mulig, er lav i forhold til det forventelige ved kvantifikationsgrænsen ($LQ = 3 \cdot LD$). På kvantifikationsgrænseniveau forventes en ekspanderet måleusikkerhed af mindst samme størrelse som måleværdien. Det tyder således på, at den foreslåede detektionsgrænse er opnåelig og muligvis kan sænkes.

Pesticider: For visse pesticider (chlorpyrifos, endosulfan, hexachlorcyclohexan og trifluralin) er forslag til detektionsgrænse ikke tilstrækkeligt i forhold til miljøkvalitetskravet. Den ekspanderede måleusikkerhed, som i henhold til QUASIMEME er teknisk mulig, er noget lavere end forventeligt ved kvantifikationsgrænsen ($LQ = 3 \cdot LD$). Den ekspanderede måleusikkerhed beregnet i henhold til QUASIMEME er dog ikke så lav, at den ønskelige detektionsgrænse for endosulfan og hexachlorcyclohexan kan forventes opnåelig. Det forventes derfor ikke, at en skærpet detektionsgrænse vil være teknisk mulig for alle pesticider, hvorfor andet forslag til detektionsgrænse også er det endelige forslag. Forslaget er udtryk for bedste tilgængelige teknik (BAT).

1.2.2 Måleusikkerhed – kontrolprøver og naturlige prøver

For marint vand vurderes det, at der næppe findes store bidrag til måleusikkerheden for naturlige prøver, som ikke er dækket ved de usikkerhedsbidrag, der ses ved kvalitetskontrol, idet kvalitetskontrol for denne parameter typisk baseres på dobbeltbestemmelse af naturlige prøver. Ekspanderet måleusikkerhed beregnet i første forslag er derfor rundet op uden yderligere øgning.

1.2.3 Ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi)

Tabel 2 viser resultaterne for ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi). Tabellen stammer fra regnearket /1/ og er suppleret med det tilsvarende regneark i /2/. De værdier, der er anvendt til beregning af den ekspanderede måleusikkerhed, er vist i bilag B.

Til sammenligning med den foreslåede værdi for ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) er anført $2 \cdot$ Total error beregnet i henhold til QUASIMEMEs metode som beskrevet ovenfor ved en koncentration svarende til $10 \cdot$ forslag til detektionsgrænse. Koncentrationsniveauet er valgt, således at det svarer til den metode, der er anvendt ved beregning på basis af kendskab til detektionsgrænse og $S_{T \max}$, som beskrevet i notat 11.1 og notat 4. Her antages det, at ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) vil være gældende op til en koncentration svarende to $10 \cdot S_{T \max}$ eller $10 \cdot LD$. Samme koncentrationsniveau er anvendt her.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.3

dato den 15/9-2011

I tabellen er anvendt følgende forkortelser:

EQS: Miljøkvalitetskrav iht. bkg. 1022 /3/

QUAS U: $2 \cdot$ Total error beregnet i henhold til QUASIMEMEs metode som beskrevet ovenfor ved en koncentration svarende til $10 \cdot$ forslag til detektionsgrænse.

1 U_{abs} : Beregnet ekspanderet måleusikkerhed, absolut værdi (første forslag)
Den anvendte model er: $U_{abs} = 2 \cdot \sqrt{(s_{T \max})^2 + (Bias)^2 + (u_{ref})^2}$, hvor Bias og u_{ref} er angivet i %, og det antages, at U_{abs} skal gælde op til en koncentration svarende til 10 gange $s_{T \max}$.

2 U_{abs} : Afrundet ekspanderet måleusikkerhed, absolut værdi (andet forslag)

3 U_{abs} : Endeligt forslag til ekspanderet måleusikkerhed, absolut værdi

I tabellen er anvendt sværtning på samme måde som i tabel 1, hvor en værdi ikke kan opfyldes med den beregnede og afrundede ekspanderede måleusikkerhed. I teksten under tabellen er disse parametre gennemgået og det er konkluderet, i hvilket omfang den ønskelige ekspanderede måleusikkerhed kan tilgodeses. Konklusionen er udmøntet i kolonnen "3 U_{abs} ".

Tabel 2 Kontrol/overvågning af marint vand

Sammenligning mellem beregnet ekspanderet usikkerhed (U_{abs}), U_{abs} baseret på miljøkvalitetskrav og forventet U_{abs} på basis af QUASIMEMEs vurdering af analysekvalitet								
Parameter	Enhed	EQS		1 U_{abs}	2 U_{abs}	3 U_{abs}	0,5 · EQS	QUAS U
Chlorofyl a	µg/l			0,6	1	1		0,8
Pesticider								
Alachlor	µg/L	0,3			0,05	0,05	0,2	0,03
Atrazin	µg/L	0,6			0,05	0,05	0,3	0,03
Chlorfenvinphos	µg/L	0,1			0,05	0,05	0,05	0,03
Chlorpyrifos (chlorpyrifosethyl)	µg/L	0,03			0,05	0,05	0,02	0,03
Diuron	µg/L	0,2			0,05	0,05	0,1	0,03
Endosulfan	µg/L	0,0005			0,05	0,05	0,0003	0,03
Hexachlorcyclohexan	µg/L	0,002			0,05	0,05	0,001	0,03
Isoproturon	µg/L	0,3			0,05	0,05	0,2	0,03
Simazin	µg/L	1			0,05	0,05	0,5	0,03
Trifluralin	µg/L	0,03			0,05	0,05	0,02	0,03
Aromatiske kulbrinter								
Naphtalen	µg/L	1,2			0,5	0,5	0,6	0,3
Phenoler								
Nonylphenoler	µg/L				0,2	0,2		
4-nonylphenol	µg/L	0,3			0,1	0,1	0,2	
Halogenerede phenoler								
Pentachlorphenol	µg/L	0,4			0,03	0,03	0,2	0,04

#: den foreslåede værdi er udtryk for den bedste tilgængelige teknik. Den ekspanderede måleusikkerhed er utilstrækkelig i forhold til miljøkvalitetskravet

Chlorofyl a: Den foreslåede værdi for ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) er af samme størrelsesorden – identisk efter afrunding – som den, der beregnes ud fra QUASIMEMEs forventninger til tilfredsstillende analysekvalitet, og i sammenhæng

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.3

dato den 15/9-2011

med den foreslåede detektionsgrænse er forslag til ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi) derfor realistisk.

Pesticider: For visse pesticider (chlorpyrifos, endosulfan, hexachlorcyclohexan og trifluralin) er forslag til ekspanderet usikkerhed (absolut værdi) ikke tilstrækkeligt i forhold til miljøkvalitetskravet. Den ekspanderede måleusikkerhed, der kan beregnes ud fra QUASIMEMEs forventninger til analysekvalitet, er imidlertid af samme størrelsesorden, som de foreslåede værdier ($2 U_{\text{abs}}$). Det forventes derfor ikke, at en skærpet ekspanderet usikkerhed vil være teknisk mulig for alle pesticider, hvorfor andet forslag til ekspanderet usikkerhed (absolut værdi) også er det endelige forslag. Forslaget er udtryk for bedste tilgængelige teknik (BAT).

1.2.4 Ekspanderet måleusikkerhed (relativ værdi)

Ekspanderet måleusikkerhed som relativ værdi er fremkommet ud fra de principper, der er beskrevet i Notat 4. Den anvendte model er:

$U_{\text{rel}} = 2 \cdot \sqrt{(CV_{T \text{ max}})^2 + (\text{Bias})^2 + (u_{\text{ref}})^2}$, hvor alle bidrag ($CV_{T \text{ max}}$, Bias og u_{ref}) er angivet i %. De værdier, der er anvendt til beregning af den ekspanderede måleusikkerhed, er vist i bilag B.

Forslag til ekspanderet måleusikkerhed som relativ værdi ses i Bilag A, hvor det endelige forslag til analysekvalitet er anført.

Forslaget til ekspanderede måleusikkerhed som relativ værdi for chlorofyl a er 20%, og forslaget for øvrige parametre er 30%. QUASIMEMEs mål for tilfredsstillende analysekvalitet giver ved koncentrationer henholdsvis 10 og 50 gange over forslag til kvantifikationsgrænsen en størrelse for $2 \cdot \text{Total error}$ på ca. 25% uanset analyseparameter. Dette stemmer rimeligt med de foreslåede 20% hhv. 30%. Begge er også mindre end 0,5 gange EQS ved koncentrationer tæt på EQS. Forslaget til ekspanderet måleusikkerhed som relativ værdi giver derfor ikke anledning til at basere kravet på bedste tilgængelige teknik (BAT).

1.2.5 Akkreditering eller kvalitetsstyring i henhold til EN ISO/IEC 17025

I forslag til kvalitetskrav som vist i bilag A er anført, om der kræves akkrediteret teknisk prøvning (vist med et A), eller om det er tilstrækkeligt, at laboratoriet har et kvalitetsstyringssystem i overensstemmelse med standarden EN ISO/IEC17025 eller andre tilsvarende internationalt accepterede standarder (vist med et K).

Chlorofyl er en laboratoriemåling, hvortil der allerede findes akkreditering på danske laboratorier. Der er krav til akkreditering for pesticider, aromatiske kulbrinter, phenoler og halogenerede phenoler i andre vandige prøvetyper. Det er derfor valgt at anføre A for alle parametre.

1.3 Endeligt forslag til analysekvalitetskrav

Det endelige forslag til analysekvalitetskrav ses i bilag A. Heri findes værdierne for analysekvalitetskrav, for hvilke udviklingen er beskrevet i afsnit 1.1 og 1.2.

2 Referencer

- /1/ Bkg_analysequal_bilag_1.7_mar_v_ny.xls. Filen består af følgende ark:
Dataindsamling
Kvartalsrap

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.3

dato den 15/9-2011

Basis f beregn af U (findes i kopi i bilag B)

Beregning

Efter afrunding

Endeligt forslag (findes i kopi i bilag A)

LQ smlg TV og sw (findes i kopi i tabel 1)

U smlg TV (findes i kopi i tabel 2)

/2/ Prioriterede_stoffer_bilag_1.7_mar_v.xls. Filen består af følgende ark:

Analysekvalitet

LQ smlg TV og sw (indgår i tabel 1)

U smlg TV (indgår i tabel 2)

/3/ Bekendtgørelse nr. 1022 af 25. august 2010 om miljøkvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af forurenende stoffer til vandløb, søer eller havet

/4/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium og Naturstyrelsen: Notat 11.11, Eksisterende, nye og reviderede prioriterede stoffer - betydning for igangværende revision af bkg. om analysekvalitet, Januar 2011.

uol/lmu

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.3

dato den 15/9-2011

Bilag A – Endeligt forslag til analysekvalitetskrav, ny parametre

1.7 Kontrol/overvågning af marint vand

			Beregnete krav i rev bkg efter afrunding						
Parameter		Enhed	LD	S _{Tmax}		CV _{Tmax}	U _{abs}	U _{rel}	A / K
Chlorofyl a	#	µg/L	0,3	0,1	*)	5%	1	20%	A
Pesticider									
Pesticider	£	µg/L	0,01	0,01	**)	5%	0,05	30%	A
Aromatiske kulbrinter									
Naphtalen		µg/L	0,1	0,1		5%	0,5	30%	A
Phenoler									
Nonylphenoler, sum	#	µg/L	0,05	0,05		5%	0,3	30%	A
4-nonylphenol		µg/L	0,03	0,03		5%	0,2	30%	A
Halogenerede phenoler									
Pentachlorphenol		µg/L	0,01	0,01		5%	0,05	30%	A

*) Som følge af de praktiske vanskeligheder med dokumentation af s_{Tmax} dokumenteres i stedet s_w . s_w skal være mindre end den anførte værdi i kolonnen for s_{Tmax} .

**) Krav gælder for hver enkelt komponent

#: analysekvalitetskrav er udtryk for den bedste tilgængelige teknik, idet der ikke er fastsat et miljøkvalitetskrav, jf. Kommissionsdirektiv 2009/90/EF, artikel 4.2

£: analysekvalitetskrav for chlorpyrifos, endosulfan, hexachlorcyclohexan og trifluralin er udtryk for den bedste tilgængelige teknik. Kvantifikationsgrænsen overstiger $0,3 \cdot$ miljøkvalitetskrav for marint vand, og ekspanderet måleusikkerhed som absolut værdi overstiger $0,5 \cdot$ miljøkvalitetskravet.

A: målinger skal udføres som akkrediteret teknisk prøvning

K: målinger skal udføres under et kvalitetsstyringssystem i overensstemmelse med standarden EN ISO/IEC 17025 eller andre tilsvarende internationalt accepterede standarder, men ikke nødvendigvis som akkrediteret teknisk prøvning

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.3

dato den 15/9-2011

Bilag B – Udgangspunkt for beregning af krav til ekspanderet usikkerhed (U_{abs} og U_{rel})

Parameter	Enhed	S_{wmax}	$CV_{\text{T max}}$	Bias-krav %	U_{ref} %
Chlorofyl a	µg/L	0,1	5%	2%	10%

Ekspanderet usikkerhed for pesticider, naphthalen, nonylphenoler, 4-nonylphenol og pentachlorphenol er sat identisk med værdierne for fersk overfladevand. Der henvises til notat 11.7.