

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

1 Bekendtgørelsens bilag 1.13, Spildevandsslam

Endeligt forslag til kvalitetskrav for nye parametre i bilag 1.13 i bekendtgørelsen ses i bilag A til nærværende notat. Bilag A og de nedenfor viste tabeller er fremkommet ved beregninger, der ses i regneark /2/. 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.

1.1 Basis for første forslag til krav til analysekvalitet

1.1.1 Detektionsgrænse

For alle nye parametre i slam findes krav til detektionsgrænse i NOVANA 2006-2009. Slam indgår ikke i overvågningsprogrammet for 2011 - 2015. Der findes standarder under udarbejdelse fra Horizontal-projektet for alle parametrene i slam og andre faste matricer. De to sæt detektionsgrænser er:

	Detektionsgrænser (mg/kg TS) i	
	Udkast til standarder	NOVANA 2006-2009
Nonylphenol, nonylphenoethoxylater	0,1	0,02
PAH	0,01	0,01
Phthalater, herunder di-(2-ethylhexyl)-phthalat	0,1 – 0,5	0,1
LAS	20	5

For Nonylphenol og nonylphenoethoxylater samt LAS er detektionsgrænserne i udkast til standarder noget højere end detektionsgrænsekrav i NOVANA 2006-2009. Imidlertid vurderes det, at detektionsgrænserne i standard-udkastene er mere realistiske end detektionsgrænsekravene i NOVANA 2006-2009, hvorfor udkastene til standarder er anvendt som udgangspunkt for forslag til detektionsgrænse.

Ved høring af udkast til den reviderede bekendtgørelse blev imidlertid modtaget argumenter for at lempe LD for alle parametre. LD er lempet for phthalater og LAS. Som konsekvens heraf er $s_{T \max}$ også lempet for phthalater, men ikke for LAS, fordi behov for detektionsgrænse ved kontrol af grænseværdier for LAS i slam kun levende rum for begrænset lempelse af kravet.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.6

dato den 22/7-2010

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

Der findes ikke data for slam i kvartalsrapporter til Miljøcentrene, idet kvartalsrapporterne anfører, at der er for få data til evaluering. I stedet er anvendt samme model, som er anvendt ved udledning af detektionsgrænse for eksisterende parametre i bkg. 866: $s_{T \max} = LD$. Forslag til $s_{T \max}$ er således sat til samme værdi som detektionsgrænserne i udkast til standarder, jf afsnit **Error! Reference source not found.** I standarderne findes data fra afprøvning ved interlaboratorieundersøgelse. Afprøvning af standard for PAH har ikke omfattet prøver med tilstrækkeligt lav koncentration til at be- eller afkræfte størrelsesordenen for $s_{T \max}$, men for de øvrige parametre bekræfter metodeafprøvningen, at størrelsesordenen for $s_{T \max}$ er fornuftig.

De oprindelige værdier fremgår af bilag B.

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

Der findes ikke data, der kan benyttes som grundlag for forslag til $CV_{T \max}$. I stedet er anvendt den antagelse, at alle parametre kan analyseres med CV_T på højst 7%. Dette svarer til de krav til $CV_{T \max}$, der findes for de eksisterende parametre i slam i bkg. 866.

Ved høring af udkast til den reviderede bekendtgørelse blev imidlertid modtaget argumenter for at lempe $CV_{T \max}$ for alle parametre. $CV_{T \max}$ er lempet, og som konsekvens heraf er U_{rel} også lempet.

De oprindelige værdier fremgår af bilag B.

1.1.4 Krav til maksimal afvigelse fra korrekt indhold (bias)

Maksimal afvigelse fra korrekt indhold er 5% for alle parametre i slam, der i dag er omfattet af bkg. nr. 866, med undtagelse af tørstof, total nitrogen og total phosphor. Det anbefales at anvende samme værdi for alle nye parametre.

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

De beregnede krav til analysekvalitet er sammenlignet med det ønskelige i forbindelse med kontrol af slam til jordbrugsformål i henhold til bkg. 1650 /1/. For PAH og Phenoler – NPE gælder kravværdien en sum af de nævnte parametre. Det er her antaget, at kravværdien fordeles ligeligt mellem de analyseparametre, der indgår.

Grænseværdier ved anvendelse til jordbrugsformål er sammenlignet med detektionsgrænse og ekspanderet måleusikkerhed som beskrevet i notat 6, idet kvantifikationsgrænsen er beregnet som $3 \cdot LD$.

1.2.1 Detektionsgrænse

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

$s_{T \max}$:	Maksimal total standardafvigelse skønnet på basis af detektionsgrænse, som beskrevet i afsnit Error! Reference source not found.
Krav:	Grænseværdier for slam i bkg. 1650 /1/
1 LD:	Skønnet detektionsgrænse (første forslag) på basis af detektionsgrænse (LD) i udkast til standarder, jf. afsnit 1.1.1.
2 LD:	Afrundet detektionsgrænse (andet forslag)

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.6

dato den 22/7-2010

3 LD: Endeligt forslag til detektionsgrænse

Tabel 1 Spildevandsslam

Sammenligning mellem beregnede detektionsgrænser (LD) og LQ baseret på grænseværdier for affald til jordbrugsformål										
Parameter	Enhed	Overv LD*		Krav		1 LD	2 LD	3 LD	LQ = 3 · LD	0,3 · krav
Phenoler ^{a)}										
Nonylphenoler, sum	mg/kg TS	0,1		3,3		0,10	0,1	0,1	0,3	1
Nonylphenol-monoethoxylater, sum	mg/kg TS	0,1		3,3		0,10	0,1	0,1	0,3	1
Nonylphenol-diethoxylater, sum	mg/kg TS	0,1		3,3		0,10	0,1	0,1	0,3	1
PAH ^{b)}										
Acenaphthen	mg/kg TS	0,01		0,33		0,010	0,01	0,02	0,03	0,1
Fluoranthen	mg/kg TS	0,01		0,33		0,010	0,01	0,02	0,03	0,1
Fluoren	mg/kg TS	0,01		0,33		0,010	0,01	0,02	0,03	0,1
Phenanthren	mg/kg TS	0,01		0,33		0,010	0,01	0,02	0,03	0,1
Pyren	mg/kg TS	0,01		0,33		0,010	0,01	0,02	0,03	0,1
Benz(b+j+k)fluoranthen	mg/kg TS	0,01		0,33		0,010	0,01	0,02	0,03	0,1
Benz(a)pyren	mg/kg TS	0,01		0,33		0,010	0,01	0,02	0,03	0,1
Benzo(ghi)perylen	mg/kg TS	0,01		0,33		0,010	0,01	0,02	0,03	0,1
Indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg TS	0,01		0,33		0,010	0,01	0,02	0,03	0,1
Blødgørere										
Di(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	mg/kg TS	0,1		50		0,10	0,1	2,0	0,3	15
Anioniske detergenter										
LAS	mg/kg TS	20		1300		20,0	20	50	60	390

a) grænseværdien er 10 mg/kg TS for NPE forstået som en sum af nonylphenoler, nonylphenolmonoethoxylater og nonylphenoldiethoxylater. Det er her antaget, at grænseværdien deles med en tredjedel til hver parameter.

b) grænseværdien er 3 mg/kg TS for PAH forstået som en sum af de ni nævnte PAH-forbindelser. Det er her antaget, at grænseværdien deles med en niendedel til hver parameter.

*: Overv LD er reelt detektionsgrænserne i udkast til metodestandarder, og disse værdier er anvendt som grundlag for at fastsætte krav til LD

Andet forslag til detektionsgrænse (kolonne "2 LD") opfylder for alle parametre behovet i forhold til kontrol af slam til jordbrugsformål.

Nonylphenoler og nonylphenolethoxylater: Ved en orientering om udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe LD til 0,5 mg/kg TS. Den foreslåede detektionsgrænse er dels baseret på detektionsgrænse i udkast til en international standard og dels lempelig i forhold til den detektionsgrænse, der var gældende for NOVANA 2006 - 2009. En detektionsgrænse på 0,5 mg/kg TS vil ikke være tilstrækkelig i forhold til kontrol af slam til jordbrugsformål. Detektionsgrænsen fastholdes derfor.

PAH: Ved en orientering om udkast til den reviderede bekendtgørelse blev modtaget argumenter for at lempe LD til 0,02 mg/kg TS. Denne LD er tilstrækkelig i forhold til kontrol af slam til jordbrugsformål, hvorfor det endelige forslag til detektionsgrænse er lempet til 0,02 mg/kg TS.

Di(2-ethylhexyl)-phthalat: Det endelige forslag til detektionsgrænse (3 LD) er lempet som følge af høringsvar (se afsnit **Error! Reference source not found.**).

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.6

dato den 22/7-2010

LAS: Det endelige forslag til detektionsgrænse (3 LD) er lempet som følge af høringssvar (se afsnit **Error! Reference source not found.**).

1.2.2 Måleusikkerhed – kontrolprøver og naturlige prøver

For slam vurderes det med samme argumentation som for parametre i eksisterende bkg. nr. 866 (notat 10.12), at der ikke er behov for at tage højde for store bidrag til måleusikkerheden for naturlige prøver, som ikke er dækket ved de usikkerhedsbidrag, der ses ved kvalitetskontrol. Ekspanderet måleusikkerhed beregnet i første forslag er derfor rundet op uden yderligere øgning. Såfremt den afrundede værdi er meget tæt på den oprindeligt beregnede værdi (mindre end 15% større end den beregnede værdi), er dog rundet et trin længere op.

1.2.3 Ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi)

Tabel 2 viser resultaterne for ekspanderet måleusikkerhed (absolut værdi). Tabellen stammer fra regnearket /2/. De værdier, der er anvendt til beregning af den ekspanderede måleusikkerhed, er vist i bilag B. I tabellen er anvendt følgende forkortelser:

- Krav: Grænseværdier for slam i bkg. 1650 /1/
 1 U_{abs} : Beregnet ekspanderet måleusikkerhed, absolut værdi (første forslag)
 Den anvendte model er: $U_{abs} = 2 \cdot \sqrt{(s_{Tmax})^2 + (Bias)^2 + (u_{ref})^2}$, 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_{Tmax} .
 2 U_{abs} : Afrundet ekspanderet måleusikkerhed, absolut værdi (andet forslag)
 3 U_{abs} : Endeligt forslag til ekspanderet måleusikkerhed, absolut værdi

Tabel 2 Spildevandsslam								
Sammenligning mellem beregnede ekspanderede usikkerheder (U_{abs}) og U_{abs} baseret på grænseværdier for affald til jordbrugsformål								
Parameter	Enhed		Krav	1 U_{abs}	2 U_{abs}	3 U_{abs}		0,5 · krav
Phenoler ^{a)}								
Nonylphenoler, sum	mg/kg TS		3,3	0,30	0,5	0,5		2
Nonylphenol-monoethoxylater, sum	mg/kg TS		3,3	0,30	0,5	0,5		2
Nonylphenol-diethoxylater, sum	mg/kg TS		3,3	0,30	0,5	0,5		2
PAH ^{b)}								
Acenaphthen	mg/kg TS		0,33	0,030	0,05	0,05		0,2
Fluoranthren	mg/kg TS		0,33	0,030	0,05	0,05		0,2
Fluoren	mg/kg TS		0,33	0,030	0,05	0,05		0,2
Phenanthren	mg/kg TS		0,33	0,030	0,05	0,05		0,2
Pyren	mg/kg TS		0,33	0,030	0,05	0,05		0,2
Benz(b+j+k)fluoranthren	mg/kg TS		0,33	0,030	0,05	0,05		0,2
Benz(a)pyren	mg/kg TS		0,33	0,030	0,05	0,05		0,2
Benzo(ghi)perylene	mg/kg TS		0,33	0,030	0,05	0,05		0,2
Indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg TS		0,33	0,030	0,05	0,05		0,2
Blødgørere								
Di(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	mg/kg TS		50	6,00	0,5	10		25
Anioniske detergenter								
LAS	mg/kg TS		1300	60	100	100		650

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.6

dato den 22/7-2010

- a) grænseværdien er 10 mg/kg TS for NPE forstået som en sum af nonylphenoler, nonylphenolmonoethoxylater og nonylphenoldiethoxylater. Det er her antaget, at grænseværdien deles med en tredjedel til hver parameter.
- b) grænseværdien er 3 mg/kg TS for PAH forstået som en sum af de ni nævnte PAH-forbindelser. Det er her antaget, at grænseværdien deles med en niendedel til hver parameter.

Andet forslag til ekspanderet usikkerhed (absolut værdi) (kolonne "2 U_{abs}") opfylder for alle parametre behovet i forhold til kontrol af slam til jordbrugsformål.

Di(2-ethylhexyl)-phthalat: $s_{T \max}$ er lempet som beskrevet i afsnit **Error! Reference source not found.** Som følge heraf er også endelig værdi for ekspanderet usikkerhed (absolut værdi) lempet.

For de øvrige parametre er andet forslag til ekspanderet måleusikkerhed ("2 U_{abs}") også det endelige forslag.

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:

$U_{\text{rel}} = 2 \cdot \sqrt{(CV_{T \max})^2 + (\text{Bias})^2 + (u_{\text{ref}})^2}$, hvor alle bidrag ($CV_{T \max}$, 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 de endelige forslag til analysekvalitet er anført.

Alle forslag til ekspanderede måleusikkerheder som relativ værdi er 50%, og vil derfor også være 0,5 gange grænseværdien ved koncentrationer tæt på grænseværdien. Ingen af forslagene til ekspanderet måleusikkerhed som relativ værdi giver derfor 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/IEC 17025 eller andre tilsvarende internationalt accepterede standarder (vist med et K).

Der er anført A for alle parametre i lighed med de parametre, der allerede er omfattet af den eksisterende bekendtgørelse om analysekvalitet.

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. I det endelige forslag til kvalitetskrav er parametrene samlet i parametergrupper, i den udstrækning ensartethed i kemisk identitet og analysekvalitetskrav gør det muligt.

Navngivning for nonylphenoler og nonylphenoethoxylater er ændret i forhold til den navngivning, der er anvendt i bkg. nr. 1650, således at navnene viser, at hver parameter er en sum af flere stoffer.

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.6

dato den 22/7-2010

2 Referencer

- /1/ Bekendtgørelse nr. 1650 af 13. december 2006 om anvendelse af affald til jordbrugsformål (Slambekendtgørelsen).
- /2/ Bkg_analysequal_bilag_1.13_slam_ny.xls. Filen består af følgende ark:
 - Dataindsamling
 - 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)

jep/uol/lmu

Notater til opdatering af analysekvalitetsbekendtgørelsen

Notat 11.6

dato den 22/7-2010

Bilag A – Endeligt forslag til analysekvalitetskrav, ny parametre

1.13 Spildevandsslam

		Beregnete krav i rev bkg efter afrunding						
Parameter	Enhed	LD	S _{Tmax}		CV _{Tmax}	U _{abs}	U _{rel}	A / K
Phenoler								
NPE, herunder sum af nonylphenoler, sum af nonylphenol-monoethoxylater og sum af nonylphenol-diethoxylater	mg/kg TS	0,1	0,1	**)	10%	0,5	50%	A
PAH								
Polycykliske aromatiske hydrocarboner, herunder acenaphthen, fluoranthen, fluoren, phenanthren, pyren, benz(b+j+k)fluoranthen, benz(a)pyren, benzo(ghi)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg TS	0,02	0,01	**)	10%	0,05	50%	A
Blødgørere								
Di(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	mg/kg TS	2	2		10%	10	50%	A
Anioniske detergenter								
LAS	mg/kg TS	50	20		10%	100	50%	A

**) Krav gælder for hver enkelt komponent

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 11.6

dato den 22/7-2010

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

Parameter	Enhed	S_{Tmax}	CV_{Tmax}	Bias-krav %	U_{ref} %
Phenoler					
Nonylphenoler, sum	mg/kg TS	0,1	7%	5%	10%
Nonylphenol-monoethoxylater, sum	mg/kg TS	0,1	7%	5%	10%
Nonylphenol-diethoxylater, sum	mg/kg TS	0,1	7%	5%	10%
PAH					
Acenaphthen	mg/kg TS	0,01	7%	5%	10%
Fluoranthren	mg/kg TS	0,01	7%	5%	10%
Fluoren	mg/kg TS	0,01	7%	5%	10%
Phenanthren	mg/kg TS	0,01	7%	5%	10%
Pyren	mg/kg TS	0,01	7%	5%	10%
Benz(b+j+k)fluoranthren	mg/kg TS	0,01	7%	5%	10%
Benz(a)pyren	mg/kg TS	0,01	7%	5%	10%
Benzo(ghi)perylene	mg/kg TS	0,01	7%	5%	10%
Indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg TS	0,01	7%	5%	10%
Blødgørere					
Di(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	mg/kg TS	0,1	7%	5%	10%
Anioniske detergenter					
LAS	mg/kg TS	20	7%	5%	10%