

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Stine Kjær Ottsen

Dato: 17. august 2018

QA: Kim Gerhardt Aakermann

Emne: Ændring af metodedatablad M010 Total nitrogen i vand

Problemstilling

Referencelaboratoriet har gennemført en undersøgelse af sammenligneligheden af DS/EN ISO 11905-1 /1/ og DS/ISO 29441 /2/ til bestemmelse af total nitrogen i marint vand /3/. På baggrund af undersøgelsen anbefaler referencelaboratoriet, at metodekravet for bestemmelse af total nitrogen i marint vand udelukkende skal være DS/EN ISO 11905-1. På den baggrund er formålet at revidere metodedatablad M010.

Baggrund

Metodekrav for bestemmelse af total nitrogen i vand fremgår af metodedatablad M010 /4/. I bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger er der krav om anvendelse af M010 til bestemmelse af total nitrogen i følgende bilag: 1.3 Kontrol/overvågning af grundvand, 1.5 Perkolat fra deponeringsanlæg, 1.6 Kontrol/overvågning af marint vand, 1.7 Spildevand, urensset og rensset, 1.15 Overvågning af jordvand, drænvand m.m. og 1.16 Fersk overfladevand. Den gældende version 3 af M010 /5/ omfatter jævnfør metodedatabladets anvendelsesområde prøvetyperne ferskvand fra søer og vandløb, dambrugsvand, jordvand, drænvand, marint vand, spildevand, perkolat, drikkevand og grundvand. I metodedatabladet er der krav til oplukningsmetode, men ikke til bestemmelse af det nitrat, der dannes ved oplukning. Ferskvand fra søer og vandløb skal oplukkes efter DS/EN ISO 11905-1 eller DS 221:1975 /6/, hvor oxidationen foregår i autoklave. DS 221:1975 blev ophævet som dansk standard i 2001, hvor den blev erstattet af DS/EN 11905-1. For de øvrige prøvetyper er der valgfrihed, om oplukning af prøver skal foretages efter DS/EN ISO 11905-1, DS 221:1975 eller efter DS/ISO 29441, hvor oxidationen foregår on-line ved en kombination af UV-belysning og oxidation under opvarmning og tryk.

Ifølge DANAKs hjemmeside er ALS Denmark A/S, Eurofins Miljø A/S og Højvang Laboratorier A/S den 9. maj 2018 akkrediterede til bestemmelse af total nitrogen med oplukning efter DS/ISO 29441 i forskellige vandige prøvetyper. De tre laboratorier er desuden akkrediterede til bestemmelse af total nitrogen efter enten DS/EN ISO 11905-1 eller DS 221 i næsten de samme vandige prøvetyper. I tabellen nedenfor fremgår det, hvilke prøvetyper anført i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger, laboratorierne er akkrediterede efter DS/ISO 29441 i, og om de er akkrediterede efter DS/EN ISO 11905-1 eller DS 221 i de samme prøvetyper.

	DS/ISO 29441			DS/EN ISO 11905-1			DS 221		
	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 1	Lab 2	Lab 3
Drikkevand	X	X	X		X				X
Ferskvand	X	X	X		X		X		X
Grundvand	X	X	X		X		X		X
Havvand	X	X			X		X		
Perkolat	X	X	X		X		X		X
Spildevand	X	X	X		X		X		X

Lab 1 = ALS Denmark A/S, Lab 2 = Eurofins Miljø A/S og Lab 3 = Højvang Laboratorier A/S

Med undtagelse af ALS Denmark A/S for prøvetypen drikkevand er laboratorierne akkrediterede efter DS/EN ISO 11905-1 eller DS 221 i de samme prøvetyper, hvor de er akkrediterede efter DS/ISO 29441.

Referencelaboratoriet gennemførte i 2012 en sammenligning af resultater fra DS/ISO 29441 og DS/EN ISO 11905-1 for prøver af grundvand, fersk overfladevand, afløbsvand og tilløbsvand fra renseanlæg /7/. På tidspunktet for igangsættelsen af undersøgelsen var formodningen, at der kunne være forskel på de to metoder for prøver med indhold af større partikler /8/. Undersøgelsen dækkede de prøvetyper, der blev anset for relevante i forhold til bekendtgørelsen om kvalitetskrav til miljømålinger. Undersøgelsen bestod af to dele. Første del omfattede grundvand, fersk overfladevand, rensed spildevand og urensed spildevand. Anden del var en opfølgning for prøver, hvor der var indikationer på manglende sammenlignelighed. Prøver til anden del af undersøgelsen var fra de samme lokaliteter, som havde indikeret manglende sammenlignelighed, og et tilsvarende antal prøver, som ikke havde givet vanskeligheder. Analyser af total nitrogen blev i første del af undersøgelsen foretaget af Eurofins Miljø A/S og i anden del af Eurofins Miljø A/S, ALS MILANA A/S og Vandsamarbejdet A/S. For grundvand blev fire prøver analyseret, og der blev ikke fundet en signifikant forskel på metoderne. Grundvand indgik derfor ikke i anden del af undersøgelsen. For fersk overfladevand var der signifikant metodeforskel, og fem ud af 20 undersøgte prøver fra søer og vandløb bidrog særligt til forskellen. I anden del af undersøgelsen gen fandtes den signifikante forskel for tre af prøverne, mens der for to prøver ikke længere var signifikant forskel. For prøver af rensed spildevand blev der fundet signifikant forskel mellem de to metoder for fem af 21 analyserede prøver. I anden del af undersøgelsen gen fandt man kun signifikant forskel i en af prøverne. Det var således ikke i samme omfang muligt at gentage billedet fra første del af forsøget for rensed spildevand som det var for fersk overfladevand. Forskellen mellem de to metoder for de enkelte rensede spildevandsprøver var generelt mindre end for fersk overfladevand. I urensed spildevand var der signifikant forskel på gennemsnittet af målingerne på de fire prøver, men ingen signifikans på de enkelte prøver. Da der ikke var signifikans for de enkelte prøver af urensed spildevand, indgik urensed spildevand ikke i anden del af undersøgelsen.

Mulige årsager til de observerede metodeforskelle blev undersøgt, uden at det var muligt at identificere en entydig årsag. Det blev vurderet, at metodeforskellen ikke skyldtes prøvernes indhold af organisk stof (målt som COD), og sandsynligvis heller ikke prøvernes indhold af suspenderet stof. Der syntes at være en sammenhæng mellem metodeforskel og prøvernes relative indhold af organisk nitrogen, men sammenhængen var ikke entydig. Det blev vurderet, at det kunne tyde på, at oxidationseffektiviteten for DS/ISO 29441 var mindre end for DS/EN ISO 11905-1, og det blev konkluderet, at der manglede dokumentation for

oxidationsevne med DS/ISO 29441. Der var ikke anledning til at forfølge det forhold, at der var metodeforskel for enkelte prøver af fersk overfladevand og rensat spildevand.

I 2014 gennemførte referencelaboratoriet derfor en ny undersøgelse med det formål at tilvejebringe viden om udstyrets evne til oxidation af organiske nitrogenforbindelser /9/. Ved undersøgelsen blev ni ud af 16 nitrogenforbindelser nævnt i bilag B i DS/EN ISO 11905-1 analyseret. Analyserne blev foretaget af ALS Denmark A/S, Eurofins Miljø A/S og FORCE Technology A/S og af leverandøren af det udstyr, der anvendes til DS/ISO 29441. På baggrund af undersøgelsen konkluderede referencelaboratoriet, at genfindingen for total nitrogen bestemt ved DS/ISO 29441 var i overensstemmelse med DS/EN ISO 11905-1. Præstationsprøvningsresultater for bestemmelse af total nitrogen i spildevand blev desuden gennemgået, og det blev vurderet, at der ikke var en væsentlig påvirkning fra de laboratorier, der havde anvendt DS/ISO 29441.

Høring

Forslag til opdatering af M010 og nærværende notat har været i høring ved referencelaboratoriets følgegruppe, Fagdatacenter for Punktkilder, Fagdatacenter for Ferskvand, Det Marine Fagdatacenter, Fagdatacenter for Stofudvaskning fra dyrkede arealer, Agrolab GmbH, ALS Denmark A/S, AnalyTech Miljølaboratorium A/S, Eurofins Miljø A/S, Eurofins Steins Laboratorium A/S, Eurolab Danmark, Force Technology, HOFOR A/S, Højmarklaboratoriet a.s , Højvang Laboratoriet A/S, Jordlab, R. Dons' Vandanalytisk Laboratorium A/S, SYNLAB, Tjekvand, Eurofins VBM Laboratoriet A/S, DANAK, Danske Regioner, Departementet v. Miljø- og Fødevareministeriet, MST Cirkulær økonomi og affald, MST Vandforsyning, MST Vandmiljø & Friluftsliv, MST Pesticider & Biocider, MST Erhverv, MST Virksomheder, MST Storstrøm, FKG Punktkilder, FKG Stoftransport og landovervågning, FKG Grundvand, FKG Sø, FKG Vandløb, FKG Sø og FKG Marin.

Løsning

Referencelaboratoriet er i dialog med Miljøstyrelsen blevet opmærksom på at genoverveje brugen af DS/ISO 29441 for de prøvetyper, der ud over fersk overfladevand og marint vand, er omfattet af M010. Åbningen for anvendelse DS/ISO 29441 blev foretaget for alle prøvetyper i M010 med undtagelse af ferskvand fra søer og vandløb, da der ved undersøgelsen i 2012 var signifikant metodeforskel på prøver fra søer og vandløb. Der var ved referencelaboratoriets undersøgelser af sammenligneligheden af DS/ISO 29441 og DS/EN ISO 11905-1 ikke anledning til at forfølge den bagvedliggende årsag til forskellene observeret på prøver fra søer og vandløb. Siden er der kommet ny viden frem, om at det er sammensætningen af det organiskbundne nitrogen, der giver problemer /10/. Afhængigt af sammensætningen af de organiske nitrogenforbindelser vil der ved samme relative indhold af organisk nitrogen altså være tilfælde, hvor DS/ISO 29441 og DS/EN ISO 11905-1 finder det samme, mens der i andre tilfælde vil findes en forskel. Det sætter referencelaboratoriets undersøgelser i et nyt lys.

Da der blev åbnet for anvendelse af DS/ISO 29441 i december 2014 var det på baggrund af en vurdering af, at genfindingen for total nitrogen for DS/ISO 29441 var i overensstemmelse med DS/EN ISO 11905-1. Undersøgelsen af DS/ISO 29441's oxidationsevne inkluderede ni nitrogenforbindelser nævnt i bilag B i DS/EN ISO 11905-1, men ikke alle organiske nitrogenforbindelser var medtaget. Set i lyset af den nye viden, om at det er kompleksiteten af det organiske nitrogen, der giver problemer, er det sandsynligt, at undersøgelsen ikke har givet et fuldstændigt billede af DS/ISO 29441's evne til at oxidere organiske nitrogenforbindelser.

På baggrund af de samlede resultater fra undersøgelsen fra 2012, oxidationsundersøgelsen og resultater for præstationsprøvninger for spildevand blev det besluttet at åbne for anvendelsen af DS/ISO 29441 for prøver af rensat og urensat spildevand. Set i lyset af den nye viden er resultaterne fra præstationsprøvningerne ikke egnede til at vurdere DS/ISO 29411 mod DS/EN ISO 11905-1. De prøver, der blev benyttet ved præstationsprøvningerne,

blev fremstillet ud fra naturligt spildevand eller var syntetiske prøver. Prøverne var homogene og adskiller sig bl.a. fra normale spildevandsprøver ved ikke at indeholde store partikler. Prøverne blev tilsat nitrogen i form af ammoniumchlorid, kaliumnitrat og EDTA dinatriumsalt. Ammoniumchlorid og EDTA dinatriumsalt bliver ved oplukning med peroxidisulfat omdannet til nitrat, hvorved de vil indgå i bestemmelsen af total nitrogen. DS/EN ISO 11905-1 anfører, at uorganisk nitrogen i form af ammoniumforbindelser oxideres 100 %, og at det samme er tilfældet for en overvejende del af organiske nitrogenforbindelser. Ammoniumchlorid, kaliumnitrat og EDTA dinatriumsalt oxideres lige let af DS/ISO 29441 og DS/EN ISO 11905-1 /9/. En metodeforskel skulle derfor kun kunne findes i de naturlige organiske nitrogenforbindelser. De syntetiske prøver indeholdt ikke naturligt nitrogen. I de naturlige prøver udgjorde naturligt organisk nitrogen kun en lille andel af det totale nitrogen. Afhængigt af hvor stor en andel af det naturlige organiske nitrogen, som DS/ISO 29441 oxiderer mindre effektivt end DS/EN ISO 11905-1, vil metodeforskellen variere. Det tilsatte nitrogen og den andel af det naturlige nitrogen, der oxideres lige effektivt af DS/ISO 29441 og DS/EN ISO 11905-1, udgjorde størstedelen af det totale nitrogen i prøverne, og derfor vil metodeforskellen kunne blive overskygget. De statistiske resultater fra præstationsprøvningerne for spildevand, er derfor sandsynligvis pænere, end man vil se ved naturlige prøver.

For grundvand blev der ikke fundet metodeforskel ved undersøgelsen i 2012. Med den nuværende viden, om at metodeforskel skyldes kompleksiteten af organiske nitrogenforbindelser, kan der stilles spørgsmål ved, om prøverne i undersøgelsen var repræsentative, da de fire prøver, der indgik i undersøgelsen alene var valgt ud fra formodningen om, at partikler kunne forårsage metodeforskel. Prøverne indeholdt ikke organisk nitrogen, og ud fra den nye viden er resultaterne derfor ikke egnede til at bedømme DS/ISO 29441's evne til at oplukke grundvandsprøver. Referencelaboratoriet har fået tilsendt information fra GEUS om organisk nitrogen i grundvandsboringerne i LOOP /11/. Heraf fremgår det, at indholdet af organisk nitrogen varierer i borerne, og at en af borerne indeholder betydeligt mere organisk nitrogen end de øvrige borer.

Der foreligger ikke undersøgelser af jordvand og drænvand. Analyse-mæssigt minder jordvand og drænvand om fersk overfladevand, hvor metodekravet for oplukning er DS/EN ISO 11905-1.

Anbefalinger

Set i lyset af den ny viden om betydningen af indholdet af organisk kvælstof, er det referencelaboratoriets vurdering, at grundlaget ikke er tilstrækkeligt til at kunne konkludere, at genfindingen for total nitrogen for DS/ISO 29441 er i overensstemmelse med DS/EN ISO 11905-1. For spildevandsprøver, hvor åbningen for DS/ISO 29441 blev begrundet med, at der ikke var en væsentlig påvirkning fra de laboratorier, der havde anvendt DS/ISO 29441, er prøverne, der ligger til grund for vurderingen sandsynligvis ikke af en beskaffenhed, der kan klarlægge forskel på de to metoder. På den baggrund anbefales det at revidere metodekravet for bestemmelse af total nitrogen i spildevand til DS/EN ISO 11905-1 (evt. DS 221:1975, ophævet som DS). Når først spildevand er lukket ude, så følger, at metodekravet revideres tilsvarende for perkolat, da perkolat analyse-mæssigt minder om spildevand.

Det kan ikke udelukkes, at der er problemer med det organiske nitrogen i grundvandsprøver, og derfor anbefales det at fjerne muligheden for at anvende DS/ISO 29441 for grundvand.

Da jordvand og drænvand analyse-mæssigt minder om fersk overfladevand, anbefales det at metodekrav for jordvand og drænvand ændres til DS/EN ISO 11905-1 (evt. DS 221:1975, ophævet som DS) svarende til metodekravet for fersk overfladevand.

Referencelaboratoriet anbefaler at opdatere M010, så muligheden for at anvende DS/ISO 29441 til oplukning af marint vand, spildevand, perkolat, grundvand, jordvand og drænvand slettes, hvorved DS/EN ISO 11905-1 (evt. DS 221:1975, ophævet som DS) er eneste mulige

metode for oplukning af disse prøvetyper. Anbefalingen om at slette DS/ISO 29441 til oplukning af marine prøver er i overensstemmelse med anbefalingen i reference /3/.

Det anbefales desuden at justere M010's anvendelsesområde, så det er i overensstemmelse med bekendtgørelsen. "Ferskvand fra søer og vandløb" ændres derfor til "Fersk overfladevand", drikkevand slettes, da der ikke er krav til bestemmelse af total nitrogen i denne prøvetype. Dambrugsvand slettes, da der ikke er et i bilag i bekendtgørelsen, der omhandler dambrugsvand.

Konsekvenser

De tre laboratorier, som i dag er akkrediterede efter DS/ISO 29441 til bestemmelse af total nitrogen i vandige prøvetyper, er derudover akkrediterede efter enten DS/EN ISO 11905-1 eller DS 221 i de samme vandige prøvetyper med undtagelse af ét laboratorium for drikkevand. Da det anbefales at slette metodekravet for drikkevand, er det ikke relevant, at laboratoriet ikke er akkrediteret efter DS/EN ISO 11905-1 eller DS 221 i denne prøvetype. Laboratorierne vil derfor umiddelbart kunne udføre akkrediterede analyser med DS/EN ISO 11905-1 eller DS 221 for de prøvetyper, der er omfattet af bekendtgørelsen, i henhold til den anbefalede opdatering af M010.

Det vurderes, at laboratorierne har behov for at implementere det nye metodedatablad i interne arbejdsgange. Der kan være kapacitetsforskel på apparatur og forskel på krævet personale til DS/EN ISO 11905-1 eller DS 221 i forhold til DS/ISO 29441, hvorfor der sandsynligvis er behov for at ændre arbejdsgange på laboratorierne.

Økonomisk set kan der være forskel på omkostningerne for DS/EN ISO 11905-1/DS 221 og DS/ISO 29441, hvilket kan betyde, at analyseprisen for total nitrogen vil blive ændret for rekvirenten. Laboratorierne skal derfor kontakte deres kunder for at indgå nye aftaler og derefter implementere det i deres systemer. Da ændringen af M010 vedrører flere prøvetyper, er det adskillige aftaler, der skal opdateres.

På den baggrund anbefales det at lade den nye udgave af M010 træde i kraft to måneder efter publicering på referencelaboratoriets hjemmeside.

Hvad høring har givet anledning til

Referencelaboratoriet har modtaget høringssvar fra ALS Denmark A/S, AnalyTech Miljølaboratorium A/S, DANAK, Det Marine Fagdatacenter, Eurofins Miljø A/S, Fagdatacenteret for Punktkilder, FKG Grundvand, FKG Stoftransport og landovervågning, Miljøstyrelsen Cirkulær Økonomi og Affald og Miljøstyrelsen Erhverv. ALS Denmark A/S har ingen indvendinger mod rettelsen af M010. AnalyTech Miljølaboratorium A/S hilser ændringen af M010 velkommen. DANAK har ingen kommentarer til de foreslåede ændringer af M010. Det Marine Fagdatacenter anbefaler den foreslåede ændring for marine prøver i M010. Eurofins Miljø A/S har ingen bemærkninger/kommentarer til ændringen af M010. Fagdatacenteret for Punktkilder og FKG Stoftransport og landovervågning har ikke bemærkninger. FKG Grundvand har ingen bemærkninger. Miljøstyrelsen Cirkulær Økonomi og Affald har ingen bemærkninger til ændring af metodedatablad M010. Miljøstyrelsen Erhverv har ingen kommentarer til ændring af metodedatablad M010.

De modtagne høringssvar giver ikke anledning til ændringer.

Forskel fra i dag

Referencelaboratoriet anbefaler, at metodedatablad M010 opdateres som foreslået i det vedlagte udkast til version 4 af metodedatabladet. Ændringer i forhold til version 3 er angivet med track changes.

Referencer

- /1/ DS/EN ISO 11905-1:1998 Vandundersøgelse. Nitrogen. Del 1: Oxiderende oplukning med peroxodisulfat
- /2/ DS/ISO 29441:2010 Vandundersøgelse - Bestemmelse af total nitrogen efter UV-oplukning - Metode med brug af flowanalyse (CFA og FIA) og spektrometrisk påvisning
- /3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger, Sammenligning af metoder. Total kvælstof i marine prøver. Rapport, 2018.
- /4/ Bekendtgørelse nr. 1146 af 24. oktober 2017 om kvalitetskrav til miljømålinger
- /5/ Metodedatablad M010 Total nitrogen i vand. V03 / 03.12.2014
- /6/ DS 221:1975 Vandundersøgelse. Bestemmelse af nitrogenindhold efter oxidation med peroxodisulfat
- /7/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger, Total nitrogen i vand. Sammenligning af to standardmetoder. Rapport, 2012.
- /8/ By- og Landskabsstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger, Betydning af ny DS/ISO standard – Total nitrogen i vandige prøver 2. Rapport, 2010.
- /9/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger, Total nitrogen i vand. Notat, 2014.
- /10/ Aarhus Universitet, Betydningen af oxidationsmetode for målinger af total kvælstof og total fosfor i marine prøver. Notat, 2018.
- /11/ Mail fra Birthe Jordt til referencelaboratoriet. 15. maj 2018.