

# Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

## NOTAT

Til: Følgegruppen for Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Anders Svaneborg

Dato: 26. maj 2021

QA: Karen Marie Kristensen

Emne: Vurdering af emballagekrav til Hg i jord, slam og sediment

---

### Problemstilling

Metodedatablad M021/1/ omhandler bestemmelse af metaller, herunder kviksølv i jord, slam og sediment. Under krav til prøvebeholder står specifikt for kviksølv; "Prøver til analyse af kviksølv skal opbevares i egnet gastæt beholder, f.eks. glas. Hvis andet materiale end glas anvendes, dokumenteres at der hverken sker tab eller kontaminering".

Referencelaboratoriet er blevet bedt om at vurdere hvorvidt dette krav til emballage, når der skal analyseres for kviksølv er fagligt velbegrundet, eller om der kan lempes på kravet. Kravet skal desuden ses i sammenhæng med praksis på mange laboratorier, hvor prøver til analyse for Hg håndteres "frit", dvs. med åben adgang til omgivende luft.

### Baggrund og diskussion

Der er krav til M021 Hg metaller i jord, slam og sediment i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger/2/ i afsnit 1.10 Kontrol af jord, 1.11 Overvågning af fersk sediment, 1.12 overvågning af marint sediment, 1.13 Kontrol af sediment og oprensnings- og uddybningsmateriale til bypass, nyttiggørelse eller kløpning og 1.14 Spildevandsslam.

#### ***Kviksølv - tilstandsformer i jord, slam og sediment***

Der findes meget litteratur der beskriver kemiske tilstandsformer og ligevægtsmekanismer for kviksølv i jord, slam og sediment. Eksempelvis kan nævnes: /3/, /4/, /5/, /6/, /7/, /8/, /9/ og /10/.

I rapporten Miljøprojekt nr. 1513 fra 2014 med titlen "kviksølvforurening i jord"/3/. findes (side 14) følgende oversigt over kviksølvs tilstandsformer i naturen:

- Gasfase; Metallisk kviksølv ( $\text{Hg}^0$ ) og Dimethyl kviksølv ( $\text{DMEHg}$ )
- Vandfase; Metallisk kviksølv ( $\text{Hg}^0$ ), Methyl kviksølv ( $\text{MeHg}^+$ ), kviksølvsalte og opløste komplekser ( $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ), kviksølv bundet til organisk stof (DOM-Hg)
- Jordfase; Sorberet Hg, Kviksølvulfid ( $\text{HgS}$ ) og metallisk, fri fase kviksølv ( $\text{Hg}^0$ )

De forskellige tilstandsformer er forbundet gennem både kemiske og biologiske ligevægtssystemer. I forhold til tab af flygtigt kviksølv er DMEHg langt mere flygtigt end Hg<sup>01</sup>

### **Relevans af tilstandsform i forhold til emballage og prøvehåndtering**

Ved analyse af kviksølv i jord, slam og sediment ønskes almindeligvis totalindholdet af kviksølv, hvilket også ligger til grund for metodetablade M021. Følgende krav bør derfor stilles til emballage og prøvehåndtering inden analyse:

Krav nr. 1.:

Der må ikke tabes kviksølv (i form af væske eller gas) fra den faste prøve, fra prøvetagningstidspunkt og indtil analysen finder sted.

Krav nr. 2.:

Der må ikke kunne ske krydskontaminering mellem prøver, som følge af at flere prøver opbevares og/eller håndteres i umiddelbar nærhed af hinanden, f.eks. hvis flere prøver opbevares i samme køletaske under transport, opbevares sammen på prøvelager eller ved håndtering i laboratoriet.

Disse to krav er baseret på ønsket om at opnå korrekte resultater for analysen af kviksølv. Dertil kommer et sikkerhedsmæssigt krav, idet håndtering af prøver som indeholder flygtigt kviksølv kan indebære en sikkerhedsmæssig risiko, hvis der anvendes ikke gastæt emballage.

### **Vurdering af mulige tilstandsformer for kviksølv i forhold til emballage og prøvehåndtering**

I forhold til krav nr. 1 indikerer litteraturstudier (/5/,/6/) at andelen af den totale mængde kviksølv som til en given tid forefindes som DMEHg som oftest er meget lille (1- 2 % af den totale mængde kviksølv). Dette kan være et argument for at det ved *håndtering* af prøven i laboratoriet er forsvarligt at håndtere prøven "frit", dvs. med åben adgang til omgivende luft. Dette fordi håndteringstiden er kort (sekunder til minutter), og det er derfor sandsynligt at eventuelt tab af flygtigt kviksølv for langt de fleste prøver vil være neglignibelt i forhold til metodens samlede usikkerhed<sup>2</sup>. Omvendt er transporttiden fra prøvetagning til håndtering i laboratoriet væsentligt længere (timer), og der kan derfor potentielt tabes betydelige mængder flygtigt kviksølv fra en ikke gastæt emballage, selvom DMEHg indholdet ikke på noget tidspunkt overstiger 1-2 %<sup>3</sup>. Dette er et argument for et krav om at prøven (fortsat) skal udtages, transporteres og opbevares i gastæt emballage.

I forhold til krav nr. 2 vil en prøve med højt kviksølv indhold i ikke gastæt emballage kunne give problemer under transport, idet fordampning, af blot en lille andel af den totale mængde kviksølv i en forurenede prøve, vil kunne forårsage en kraftig forurening af en tætved liggende ikke forurenede prøve.

<sup>1</sup> Damptrykket for DMEHg er 6.700 Pa ved stuetemp., hvor Hg<sup>0</sup> har et damptryk på 0,27 Pa/3/. Til sammenligning har Trichlorethylen et damptryk på 9.900 Pa ved stuetemp.

<sup>2</sup> I Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger er Urel kravet til kviksølv i jord 30 %.

<sup>3</sup> De forskellige tilstandsformer af kviksølv indgår i dynamiske kemiske og biologiske ligevægte, hvor f.eks. dannelse af MeHg og DMEHg kan ske kontinuerligt ved mikrobiel aktivitet, i takt med at det fjernes ved fordampning af DMEHg.

Hvis f.eks. en forurennet prøve (prøve 1) har et totalt kviksølv indehold på 100 mg/kg ts, og hvis det antages at bare 0,1 % af denne mængde er gasformig (som Hg<sup>0</sup> eller DMEHg), så vil en tætved liggende ikke forurennet prøve (prøve 2) kunne udsættes for Hg migration gennem emballagen på et niveau svarende til 0,1 mg/kg ts. Hvis totalindholdet af kviksølv i prøve 2 er 0,1 mg/kg ts (svarende til 5 x detektionsgrænse kravet<sup>4</sup>), så ville den potentielle forurening af prøve 2 fra prøve 1 være 100 %.

### ***Vurdering af konsekvenser ved at lempe krav til emballage, for henholdsvis transport og opbevaring, samt prøvehåndtering i laboratoriet***

Transport og opbevaring på prøvelager:

Med baggrund i ovenstående vurderes det at anvendelse af ikke gasttæt emballage potentielt vil kunne forårsage både signifikant tab af kviksølv, samt betydelig krydskontaminering mellem prøver under transport og ved opbevaring på prøvelager.

I forhold til rapportering vil tab af flygtigt kviksølv (krav nr. 1) kunne håndteres ved at rapportere totalt kviksølv med en bemærkning om at eventuelt tab af flygtigt kviksølv ikke kan udelukkes, grundet brug af ikke gasttæt emballage. I forhold til risikoen for krydskontaminering mellem prøver (krav nr. 2) ville en sådan bemærkning ikke kunne forsvare anvendelse af ikke gasttæt emballage, idet prøver med vidt forskellige niveauer kan risikere at ligge med direkte fysisk kontakt til hinanden i en køletaske. Anvendelse af ikke gasttæt emballage ville derfor kræve at risikoen for krydskontaminering mindskes på anden måde, f.eks. ved fysisk adskillelse af prøver ved at der maksimalt må være en prøve per køletaske.

Prøvehåndtering i laboratoriet:

Ved vurdering af risiko for tab af flygtigt kviksølv, samt risiko for krydskontaminering mellem prøver er der taget udgangspunkt i gængs praksis på mange laboratorier, hvor prøver til analyse for Hg ved prøveforberedelse (prøveneddeling og delprøveudtagning) håndteres "frit", dvs. med åben adgang til omgivende luft. I denne situation er det i realiteten irrelevant om prøven før og efter håndtering opbevares i gasttæt emballage.

Mht. vurdering af risiko for tab af flygtigt kviksølv (krav nr. 1) lægges i stedet vægt på at håndteringen er kortvarig (sekunder til minutter), og det vurderes derfor sandsynligt at eventuelt tab af flygtigt kviksølv for langt de fleste prøver ville være ubetydeligt, i forhold til metodens samlede usikkerhed.

Mht. eventuel krydskontaminering mellem prøver under prøvehåndtering (krav nr. 2), som følge af fordampning af flygtigt kviksølv (DMEHg og Hg<sup>0</sup>) vurderes risikoen for dette at være lille, idet dampe af DMEHg og Hg<sup>0</sup> overvejende vil spredes i den omgivende luft, hvoraf kun en begrænset andel vil afsættes på omkringstående prøver. Dampene kan derimod potentielt udgøre et sikkerhedsmæssigt problem for personale, hvilket kan håndteres ved at håndtere prøver under aftræk.

---

<sup>4</sup> I Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger er DL kravet til kviksølv i jord 0,02 mg/kg ts.

## Løsning

Med baggrund i ovenstående vurderes det, at transport og opbevaring af prøver til kviksølvanalyse i ikke gastæt emballage er forbundet med betydelig risiko for tab af flygtigt kviksølv, samt risiko for krydskontaminering mellem prøver. På dette grundlag vurderes det ikke forsvarligt at lempe kravet til at der skal anvendes gastæt emballage til jord, slam og sediment, der skal analyseres for kviksølv.

En undtagelse kan dog være, hvis prøver holdes fysisk adskilt fra hinanden (f.eks. kun én prøve per køletaske), og hvis resultatet for kviksølv rapporteres med en bemærkning om at eventuelt tab af flygtigt kviksølv ikke kunne udelukkes grundet brug af ikke gastæt emballage. I denne og kun denne situation vurderes det umiddelbart forsvarligt at anvende ikke gastæt emballage til jord, slam og sediment.

I forhold til håndtering af prøver i laboratoriet vurderes der ikke at være grundlag for at kræve en ændring af den gængse praksis på mange laboratorier, hvor prøven håndteres "frit", dvs. med åben adgang til omgivende luft. Denne vurdering baseres på at håndteringen er kortvarig, hvorved andelen af kviksølv, der når at fordampe, vil være begrænset og uden signifikat betydning for analyseresultatet.

Den eventuelle fordampning af flygtige kviksølv forbindelser vil afdampe til den omgivende luft, og kun i meget begrænset omfang krydskontaminere andre prøver.

Indeværende notat er baseret på en faglig vurdering ud fra den tilgængelige litteratur om emnet. En underbygning af denne vurdering vil kunne opnås ved laboratorieforsøg, hvor tab af flygtigt kviksølv, samt krydskontaminering mellem prøver undersøges i praksis.

## Forskel fra i dag

Referencelaboratoriet anbefaler at bibeholde kravet til gastæt emballage i metodedatablad M021.

Det anbefales ikke at stille krav til håndtering af prøver under arbejdet i laboratoriet, da tab af flygtig kviksølv ikke vurderes at være relevant i forhold til bestemmelse af totalindholdet.

## Referencer

- /1/ M021 Metaller i jord, slam og sediment (2019)
- /2/ Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger. Bek nr 1770 af 28/11/2020
- /3/ Kviksølvforurening i jord. Et litteraturstudie. Miljøprojekt nr. 1513 (2014)
- /4/ Notat. Vurdering af muligheden for dannelse af metylkviksølv i banegravsdepotet (Litteraturstudium). August 201. Region Syddanmark.
- /5/ Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health. MERCURY (INORGANIC) 1999.
- /6/ Soil Guideline Values for mercury in soil, Science Report SC050021 / Mercury SGV. Environment Agency, Bristol, March 2009.
- /7/ Notat om kviksølvanalyser af jordprøver fra Kærgård Plantage, November 2007. DMU
- /8/ European Commission, Tackling mercury pollution in the EU and worldwide, IN-DEPTH REPORT 15, November 2017

- /9/ Study Plan Soil Treatability Studies, Area IV Santa Susana Field Laboratory, Ventura County, California, Evaluation of Mercury Contamination. Department of Energy Energy Technology and Engineering Center, California. March 2014.
- /10/ Speciation and Mobility of Mercury in Soils Contaminated by Legacy Emissions from a Chemical Factory in the Rhône Valley in Canton of Valais, Switzerland. Robin Sue Gilli 1, Claudine Karlen 1 ID , Mischa Weber 1, Johanna Rüegg 1, Kurt Barmettler 1, Harald Biester 2, Pascal Boivin 3 and Ruben Kretzschmar 1. June 2018, open access article, MDPI.