

# Måling af organiske stoffer i kyster og fjorde

---

Fagligt notat fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

Dato: 16. februar 2022 | 11



AARHUS  
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

# Datablad

Fagligt notat fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

Kategori: Rådgivningsnotat

Titel: Måling af organiske stoffer i kyster og fjorde

Forfatter: Pia Lassen

Institution: Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab

Faglig kommentering: Martin Mørk Larsen

Kvalitetssikring, DCE: Susanne Boutrup

Ekstern kommentering: Miljøstyrelsen. Kommentarerne findes her:  
[http://dce2.au.dk/pub/komm/N2022\\_11\\_komm.pdf](http://dce2.au.dk/pub/komm/N2022_11_komm.pdf)

Rekvirent: Miljøstyrelsen

Bedes citeret: Lassen, P. 2022. Måling af organiske stoffer i kyster og fjorde. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 9 s. – Fagligt notat nr. 2022|11  
[https://dce.au.dk/fileadmin/dce.au.dk/Udgivelser/Notater\\_2022/N2022\\_11.pdf](https://dce.au.dk/fileadmin/dce.au.dk/Udgivelser/Notater_2022/N2022_11.pdf)

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse

Foto forside: Martin M. Larsen

Sideantal: 9

## Baggrund

Formålet med denne opgave er at tilvejebringe et grundlag for, at Miljøstyrelsen Virksomheder kan fastlægge et prøvetagnings- og analyseprogram for organiske miljøfarlige forurenende stoffer i vandfasen for kyster og fjorde. Miljøstyrelsen Virksomheder har som retning valgt, at de relevante stoffer skal kunne detekteres i vandprøver ved en koncentration lig 1/10 af det gældende generelle miljøkvalitetskrav (MKK) for vand eller lavere, hvis muligt. Dette er på nuværende tidspunkt ikke muligt for alle udvalgte stoffer. Prøvetagningsprogrammet skal indeholde så mange af de ønskede stoffer i bilaget som muligt - udvælgelsen af stofferne vil dog i høj grad afhænge af, hvorvidt det er muligt at analysere for stofferne med detektionsgrænser, der vil give tilstrækkelig viden om, hvorvidt stoffet er i vandfasen i koncentrationer under de fastlagte miljøkvalitetskrav for vand.

## Opgaveløsning

Notatet indeholder en gennemgang af hvilke stoffer, det er teknisk muligt at imødekomme detektionsgrænsekra­vet iht. MKK, samt for de stoffer, hvor kravet ikke kan imødekommes, hvilken detektionsgrænse der kan opnås ved BAT (Best Available Technology). BAT er i dette notat defineret som den analysemetode, der kan opnå laveste detektionsgrænse med en acceptabel usikkerhed. BAT kan enten opnås med anden og forbedret analysemetode eller følsommere/mere avanceret analyseudstyr.

Ved vurderingerne tages primært udgangspunkt i traditionel prøvetagning med et prøvevolumen på op til to liter, da det vil være den billigste og mest operationelle løsning. Endvidere gennemgås alternative prøvetagningsmetoder, herunder de praktiske forhold.

I bilaget er angivet detektionsgrænser ved standard analysemetoder, som typisk opnås ved prøvevolumen på 0,5-1 liter, detektionsgrænser ved forøget prøvevolumen på 2 liter, samt detektionsgrænser for BAT metoder i de tilfælde, hvor standardmetoderne ikke er tilstrækkelige. Eventuelle BAT metoder er ligeledes angivet i bilaget.

Der er i bilaget angivet, om der er krav i analysekvalitetsbekendtgørelsen<sup>1</sup> (KVALBEK) til stoffet. For marint vand i KVALBEK er der krav om akkrediterede analyser for alle angivne stoffer. For enkelte af stofferne i KVALBEK er der angivet RefLab metoder (metodedatabade). Disse metoder er beskrevet i bilaget.

## Tributyltin (TBT)

Miljøkvalitetskravet (MKK) for TBT ekstremt lavt: 0,0002 µg/l (0,2 ng/l), hvilket giver et detektionsgrænsekra­v på 0,02 ng/l.

Detektionsgrænsekra­vet i KVALBEK er 0,001 µg/l (1 ng/l) for marint vand. Dette betyder, at detektionsgræn­sen skal reduceres med en faktor 50 i forhold

<sup>1</sup> Bekendtgørelsen om kvalitetskrav til miljømålinger, nr. 2362 af 26/11/2021

til kravet i KVALBEK for at overholde detektionsgrænsekra­vet i forhold til MKK.

Standard analysemetode for TBT: Prøvevolumen 1 liter. Organotin derivati­seres ved methylering i vandprøven, og ekstraheres med organisk solvent. Ekstraktet analyseres typisk på GC-MS eller GC-PFPF (Pulsed Flame Photo­metric Detection), som er særlig følsom over for tinforbindelser.

Hvis detektionsgrænsekra­vet i KVALBEK har været opfyldt, har der ikke væ­ret motivation for laboratorierne at forbedre metoden med henblik på at opnå lavere detektionsgrænse. Vurderingen er, at det vil være muligt med mindre metodeoptimering og et prøvetagningsvolumen på 2 liter at opnå en detekti­onsgrænse på 0,0002 µg/l (0,2 ng/l), dvs. en faktor 10 over detektionsgrænse­kra­vet ud fra MKK. På grund af akkrediteringskra­vet kan det dog vise sig at være svært at finde laboratorier, der vil påtage sig opgaven.

Alternative analysemetoder:

Med ICP-MS er der gennem de senere år opnået højere følsomhed og anvæn­delsen er udvidet til at omfatte mere end blot grundstofanalyser. Ud fra litte­raturen vurderes det, at der kan opnås en følsomhed på 0,1 ng/L ved analyse af TBT med ICP-MS, dvs. en faktor 5 over kra­vet.

Ved en anden metode anvendes SPME-Headspace-GC-MS (SPME: Solid-Phase-Micro-Extraction). Der udtages 20-40 ml prøve, som methyleres. En SPME fiber, som er en tynd coated fiber, placeres i væsken og hvorved or­ganotin bindes til fiberen. SPME fiberen indsættes i headspace injektionspor­ten på GC-MS, hvorved organotin frigives på GC-kolonnen. Da stofferne ikke "fortyndes" af et solvent, kan der opnås betydelig lavere detektionsgrænser. I henhold til litteraturen vil der kunne opnås detektionsgrænse på 0,03-0,05 ng/l, dvs. tæt detektionsgrænsekra­vet i forhold til MKK. Metoden er stadig på udviklingsstadiet og anvendes ikke rutinemæssigt i Danmark.

## Aromatiske stoffer

Miljøkvalitetskravene (MKK) for aromatiske stoffer ligger på: 0,12-8,0 µg/l, hvilket giver detektionsgrænsekra­vet mellem 0,012-0,8 µg/l.

Detektionsgrænsekra­vene iht. MKK er generelt opnåelige med prøvevolumen på 2 liter og standard analysemetoder.

Der er i KVALBEK et detektionsgrænsekra­vet for naphthalen i marint vand på 0,1 µg/l. MKK for naphthalen er 0,138 µg/l, dvs. kra­vet i KVALBEK er ikke tilstrækkelig lavt. De øvrige stoffer er ikke omfattet af KVALBEK.

Standard analysemetode for aromatiske stoffer, prøvevolumen 1 liter, er ud­rystning med solvent og analyse på GC-MS eller GC-FID, hvilket giver en de­tektionsgrænse på 0,02 µg/l.

1- og 2-methylnaphthalener samt naphthalen kan ikke opfylde kra­vet til detek­tionsgrænse iht. MKK med standard analysemetode. Imidlertid kan der for alle tre stoffer opnås detektionsgrænser, som er mindre end en faktor to fra

kravet, så det burde være muligt at nå kravet for standardmetoder med mindre metodeoptimering, eksempelvis opkoncentrering af solvent. Alternativt kan detektionsgrænserne opnås med 2 liter vand.

## Phenoler

Miljøkvalitetskravene (MKK) for phenoler ligger på: 0,1-0,4 µg/l, hvilket giver detektionsgrænsekraft mellem 0,01-0,04 µg/l.

Der er i KVALBEK krav til 4-nonylphenol, nonylphenoler og pentachlorophenol i marint vand med detektionsgrænsekraft på henholdsvis 0,03, 0,05 og 0,01 µg/L. Octylphenoler og bisphenol A er ikke omfattet af KVALBEK.

Standard analysemetode omfatter udrystning af 1 liter vand med solvent og derivatisering, hvorved OH gruppen omdannes til en ester samt analyse på GC-MS, hvilket giver en detektionsgrænse på 0,01-0,05 µg/l.

Nonylphenoler, octylphenoler og bisphenol A kan ikke overholde detektionsgrænsekraft ved standard analysemetoder. For nonylphenoler er kravet kun en faktor 1,7 lavere, så det vurderes muligt med metodeoptimering eller alternativt et prøvevolumen på 2 liter vand at opnå den krævede detektionsgrænse. For octylphenoler ligger kravet en faktor 100 lavere, mens det for bisphenol A er en faktor 10 lavere end de detektionsgrænser, der kan opnås med standard analysemetoder.

Ved anvendelse af en anden analysemetode, hvor der ved brug af et andet derivatiseringsmiddel sker en silylering af OH grupper (udskiftning af H med silikat) i stedet, kan følsomheden ved MS-detekteringen øges. Kombineres dette med højere prøvevolumen og opkoncentrering af solvent kan der opnås tilstrækkelig lav detektionsgrænse for nonylphenoler og bisphenol A. For octylphenoler forbedres detektionsgrænsen til ca. en faktor 5 over kravet.

Octylphenoler og nonylphenoler er begge et mix af flere isomerer, hvilket giver en udfordring ved kvantificering, da der skal kvantificeres over en sum af toppe, og præcisionen bliver derfor mindre. Typisk vil detektionsgrænsen derfor ligge en faktor 5-15 højere sammenlignet med detektionsgrænsen for enkeltstoffer inden for samme stofgruppe. MKK for nonylphenoler er højere end for de øvrige phenoler, og derfor kan kravet imødekommes for nonylphenoler.

## PAH'er

Miljøkvalitetskravene (MKK) for PAH'erne dækker over et meget bredt måleområde fra 0,00014-1,3 µg/l, hvilket giver detektionsgrænsekraft mellem 0,000014-0,13 µg/l.

Analyse af PAH'er i marint vand er ikke omfattet af KVALBEK.

PAH'er er hydrofobe og har meget lav vandopløselighed. I vandfasen vil stofferne primært være bundet til partikulært materiale eller til opløst organisk materiale (DOM) og i langt mindre grad være frit opløst.

Kun fem ud af 14 PAH'er kan ved standard analysemetode imødekomme detektionsgrænsekra­vet iht. MKK, se bilag.

En standard analysemetode er udrystning af 1 liter prøve med solvent og analyse på GC-MS. Dette give en DL på 0,01 µg/l. Man kan sænke detektionsgrænsen ved at øge vandmængden og opkoncentrere solventet efterfølgende.

Ved ekstraktion af 2 liter og efterfølgende opkoncentrering af solventet kan der opnås detektionsgrænser på omkring 0,0005 µg/l. En anden analysemetode er SPE ekstraktion af PAH på fastfase kolonner. Denne metode vil kunne oprense/ekstrahere PAH'er fra et større prøvevolumen, hvorved detektionsgrænsen kan sænkes yderligere.

Imidlertid ligger detektionsgrænsekra­vet iht. MKK for flere af PAH'erne ekstremt lavt: I området 0,000014-0,00017 µg/l. Med den nuværende teknologi er det begrænset, hvor meget detektionsgrænsen kan forbedres via følsomhed på analyseapparat­ur. Hvis man skal reducere detektionsgrænsen, må det derfor ske ved at vandmængden øges. For flere af PAH'erne vil det kræve et vandvolumen på mellem 60-700 liter, hvilket trods alt vurderes urealistisk. Derfor anbefales det almindeligvis, at PAH'er analyseres i sediment.

SPME-GC-MS, som nævnes for organotin, har været afprøvet for PAH'er løbende gennem de seneste ca. 20 år, men har endnu ikke rigtig indfriet forventningerne om en tilstrækkelig robust metode.

### **Chlorerede opløsninger**

Miljøkvalitetskravene (MKK) for chlorerede opløsninger ligger på: 0,05-10 µg/l, hvilket giver detektionsgrænsekra­v mellem 0,05-1,0 µg/l.

Analyse af stofferne i gruppen af halogenerede alifatiske kulbrinter (chlorerede opløsninger) i marint vand er ikke omfattet af KVALBEK.

En standard analysemetode er udrystning af 0,5 liter prøve med pentan og analyse på GC-ECD eller GC-MS, hvilket giver en detektionsgrænse opnå 0,02 µg/l

Vinylchlorid kan ikke opfylde detektionsgrænsekra­v ift. MKK. Detektionsgrænsen, der kan opnås med standard analysemetoden ligger imidlertid under en faktor 2 fra kra­vet, hvorfor det burde være muligt med mindre metodeoptimering at imødekomme kra­vet. Alternativt kan den lavere detektionsgrænse opnås med 2 liter vand.

Analyse af de øvrige stoffer i gruppen af de chlorerede opløsninger opfylder detektionsgrænsekra­vet med standard analysemetode.

### **Perfluorooctansulfonsyre og derivater heraf (PFOS)**

Miljøkvalitetskravet (MKK) for PFOS er ekstremt lavt med MKK på 0,00013 µg/l (0,13 ng/l) og dermed detektionsgrænsekra­v på 0,013 ng/l.

Analyse af PFOS i marint vand er ikke omfattet af KVALBEK.

Standard analysemetode: Fastfase oprensning af 1 liter vand, analyse på LC-MS-MS. Humusstoffer og andre polære stoffer i overfladevand kan give interferens, som sænker følsomheden. Problemet vil øges ved et større prøvetagningsvolumen. Dette kan der kompenseres for med interne standarder, men det vil reducere følsomheden med omkring ca. 10%. Hvis der indføres yderligere oprensning, kan problemet dog begrænses.

Der er sket en del udvikling inden for følsomheden af analyseapparatet (LC-MS-MS), således at der i dag kan opnås betydelig lavere detektionsgrænse, sandsynligvis 0,1 ng/l. Udfordringen for de perfluorerede stoffer er imidlertid, at de er allestedsværende. Laboratorieblind ligger på minimum 0,03 ng/l, dvs. at man på nuværende tidspunkt ikke kan komme ned på den krævede detektionsgrænse.

Der bør skelnes mellem de "gamle" langkædede PFAS (C8) og de "nye" kortkædede PFAS (C4-C6), som industrien i stigende omfang bruger. De gamle PFAS, som er dem, der p.t. primært bliver målt for, har meget høj bioakkumulering og lav vandopløselighed, hvilket bl.a. afspejler sig i den lave MKK for PFOS. For disse vil den optimale matrice være biota. De kortkædede PFAS er i mindre grad bioakkumulerbare, og undersøgelser fra andre europæiske lande har vist, at de findes i relativt høje koncentrationer i overfladevand.

### **Prøvetagningsmetoder:**

Der er reelt tre mulige former for prøvetagning:

- 1) Den traditionelle "grab" metode, hvor der udtages en prøve (mindre volumen) på én gang.
- 2) In situ solid phase ekstraktion, hvor stofferne fra et større vandvolumen opsamles på en fastfase kolonne i felten og efterfølgende elueres i laboratoriet.
- 3) Passiv sampling, hvor stofferne opsamles på en membran over længere tid.

For alle prøvetagningsmetoder vil det være muligt at analysere en eller flere stofgrupper på den samme opsamlede prøve.

Traditionel vandprøvetagning med en vandprøvetager er den simpleste og billigste metode. Ved denne metode kan der hentes større mængder vand, men rent praktisk kan man nok kun håndtere op til 2 liter. I bilaget er det angivet, hvilke stoffer/stofgrupper, der kan analyseres i den samme prøve, når denne prøvetagningsmetode er anvendt.

Ved in situ solid phase extraction (SPE) er princippet, at man på prøvetagningsstedet pumper større mængder vand gennem en SPE kolonne, som stofferne binder sig til. Fastfase ekstraktion har gennem de senere år gennemgået en stor udvikling og er en mulighed for at opkoncentrere stoffer fra større mængder vand. Udfordringen er, at der ved indløbet til kolonnen vil opsamles partikulært organisk materiale, som kan tilstoppe kolonnen. Det vil derfor

være nødvendigt med et forfilter. Forfiltret skal skiftes med jævne mellemrum. Da MMK er gældende for det totale indhold af de enkelte stoffer, skal disse forfiltre indgå i prøven, når denne ekstraheres efterfølgende på laboratoriet. Der findes flere forskellige SPE kolonner til formålet. Disse er typisk opdelt på  $\log K_{ow}$  værdier af de stoffer, der skal opsamles. Da stofferne på listen over efterspurgte stoffer har forskellige  $\log K_{ow}$  værdier; mellem 1,5-7,1, skal der, hvis denne metode anvendes, nok anvendes minimum to forskellige kolonner. Metoden kræver en pumpe for at trække vandet gennem kolonnen og forventningen er, at det vil tage op til en halv dag pr. prøve. I det tilfælde det er nødvendigt at tilslutte en dieselgenerator for strøm til pumpen, skal man være opmærksom på at overdække prøveopsamlingen, specielt hvis analysen omfatter PAH'erne og de aromatiske stoffer, da afbrænding kan kontaminere prøverne. Denne form for high volume prøvetagning er på nuværende tidspunkt stadig for forsøgsstadiet, og der er ingen kommercielle løsninger tilgængelige. De tyske myndigheder har god erfaring med metoden og kan koncentrere op til 100 liter vand i en prøve. For de mindre prøvelolumener findes der flere kommercielle løsninger, som kan håndtere op til 3-5 liter.

Ved passiv sampling er princippet, at stoffer i vandfasen optages i sampleren/membran. Passive samplere udsættes i vandet på stativer eller i bure for en længere tidsperiode, minimum tre uger og gerne op til 2-3 måneder. Der findes flere typer af passive samplere: de mest almindelige er silikone membraner og POM (polyoxymethylene) membraner, som er velegnet til hydrofobe stoffer med  $\log K_{ow}$  højere end 3,5-4, samt POCIS membraner, som er velegnet til vandopløselige og delvis vandopløselige stoffer. Stoffer optages i membranen fra det vand, der passerer forbi (som er et tyndt kontaklag). Det kan i løbet af tre uger være omkring 5-10 liter afhængig af strømforholdene. Estimering af hvor meget vand der passerer forbi, kan ske ved hjælp af mærkede stoffer, som er spiket i membranen på forhånd, og som frigives fra membranen afhængig af den vandmængde, der passerer. Alle membrantyper opsamler dog primært den frit opløste fase og ikke, det der er bundet til partikler og TOC. For stoffer, som adsorberer til organisk materiale, såsom PAH'erne, vil dette give et skævt billede. Omvendt giver de passive samplere en gennemsnitskoncentration over tid i stedet for et øjebliksbillede, som de andre to prøvetagningsmetoder giver. Metoden er arbejdsmæssig ikke krævende og vil ikke koste mere end almindelig prøvetagning, bortset fra at man skal ud til prøvetagningsstedet to gange. Selve analyserne er relativ simple, idet membranerne blot skal udrystes med solvent, som derefter opkoncentreres. Der skal investeres i membranholder, disse koster 500-2000 kr pr stk.

### **Omkostninger i forbindelse med analyserne**

Kravet om de lavere detektionsgrænser vil generelt øge analyseprisen. I de tilfælde, hvor det kun drejer sig om et større volumen op til 2 liter, og der ikke er krav om akkreditering, vil prisstigningen nok være begrænset. I de tilfælde hvor det er nødvendigt at bruge BAT metoder i stedet for standard analysemetoder antages analyseprisen at kunne blive 3-4 gange højere.



## Konklusion

For langt de fleste stoffer vil traditionel prøvetagning med 2 liter vand være den nemmeste og billigste løsning.

TBT kan ikke opfylde kravet på nuværende tidspunkt, men der er metoder under udvikling, som inden for en årrække vil gøre det muligt. Ud fra BAT vil detektionsgrænsen kunne komme ned på et niveau som er ca. 5 gange over kravet.

For aromatiske stoffer kan seks ud af ni opfylde detektionskravene ved standard analysemetoder og prøvemængde. De sidste tre stoffer vurderes at kunne opfylde kravene ved at øge prøvevolumenet til 2 liter eller en mindre metodeoptimering.

For phenoler kan kun to ud af fem opfylde detektionskravene ved standard analysemetoder og prøvemængde. Ved anvendelse af en lidt anden metode (anden derivatiseringstype) samt øgning af prøvevolumenet til 2 liter er det kun octylphenoler, der ikke kan overholde detektionsgrænsekra­vet, da disse vil have en detektionsgrænse ca. 5 gange over krav.

For PAH'erne kan kun fem ud af 14 opfylde detektionskravene ved standard analysemetoder og prøvemængde. Ved opkoncentrering af solventet og 2 liter prøve vurderes i alt otte PAH'er at kunne opfylde detektionsgrænsekra­vet. For enkelte PAH'er, hvor der kan ikke opnås tilstrækkelig lav detektionsgrænse, kan 'high volume fastfase ekstraktion' være en mulighed, men ikke for dem alle. Generelt anbefales det, at PAH'er analyseres i sediment i stedet for i vand.

For chlorerede opløsninger kan otte ud af ni opfylde detektionskravene ved standard analysemetoder og prøvemængde. Det sidste stof, vinylchlorid, vurderes at kunne overholde kravet ved at øge prøvemængden til 2 liter.

For det perfluorerede stof, PFOS kan kravet ikke opfyldes på nuværende tidspunkt. Det største problem her er blindværdier (laboratorieblind), da perfluorerede stoffer er tilstede overalt, og større prøvevolumen eller alternative prøveopsamlingsmetoder vil ikke kunne løse problemet på nuværende tidspunkt.