

# Notat om evt. kontaminering af sedimentprøver i forbindelse med prøvetagning af MFS i sediment i vandløb, sø og marine områder

Test af prøveudtagningsudstyr

---

Fagligt notat fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

Dato: 03. marts 2025 | 19



AARHUS  
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

## Datablad

Fagligt notat fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

Kategori: Rådgivningsnotat

Titel: Notat om evt. kontaminering af sediment-prøver i forbindelse med prøvetagning af MFS i sediment i vandløb, sø og marine områder. Test af prøvetagningsudstyr.

Forfattere: Pia Lassen og Martin M. Larsen  
Institutioner: Institut for Miljøvidenskab og Institut for Ecoscience, Aarhus Universitet

Faglig kommentering: Patrik Fauser  
Kvalitetssikring, DCE: Iben Boutrup Kongsfelt  
Sproglig kvalitetssikring: Patrik Fauser

Ekstern kommentering: Miljøstyrelsen. Kommentarerne findes her: [Kommentarerne findes her](#)

Rekvirent: Miljøstyrelsen

Bedes citeret: Pia Lassen og Martin M. Larsen. 2025. Notat om evt. kontaminering af sediment-prøver i forbindelse med prøvetagning af MFS i sediment i vandløb, sø og marine områder. Test af prøvetagningsudstyr. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 21 s. -- Fagligt notat nr. 2025 | 19

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse

Foto forside: Colourbox.dk

Sideantal: 21

## Formålet med dette notat

Formålet er at undersøge om prøvetagningsudstyr, der anvendes i NOVANA programmet til prøvetagning af miljøfarlige forurenende stoffer (MFS) i sediment i sø, vandløb og i det marine miljø kontaminerer/kan kontaminere prøverne med MFS. I den forbindelse er der blevet udtaget en række blindprøver med Ottawa-sand og med forskelligt prøvetagningsudstyr, som blev analyseret på et laboratorium i 2023. Miljøstyrelsen har bedt DCE om et opsamlende og forklarende notat om resultaterne.

Resultaterne for metaller fra prøvetagningsforsøgene var svære at forklare, og der var mistanke om, at Ottawa-sandet muligvis ikke var så rent som forventet. Sandet blev derfor analyseret i firedobbelt bestemmelse dels af laboratoriet, som havde foretaget de første analyser, og dels af DCE, begge i 2024. Sandet blev kun analyseret for metaller, da ingen af de organiske parametre var blevet påvist i prøverne for prøvetagningsforsøgene.

## Baggrund

Miljøstyrelsen (MST) ønskede afklaring af, om der er risiko for afsmitning fra prøvetagningsudstyr ifm. prøvetagning af sediment. Der blev derfor udviklet en testplan af DCE for en laboratorietest, hvor forskellige dele af prøvetagningsudstyret blev bragt i kontakt med rent fugtet sand, hvorefter sandet blev analyseret som en ordinær prøve, for at vurdere afsmitningen af prøvetagningsudstyret. Se Bilag 1. Testplan.

## Metode

### Prøvetagningsprøver

Selve prøvetagningen blev udført af MST i henhold til testplanen. Forskellige prøvetagningsudstyr/dele blev sat i kontakt med fugtet sand i laboratorietest og sendt til analyse. Der anvendtes Ottawa-sand som testsubstrat. Ottawa-sand betragtes som meget rent silika-sand. Det overordnede princip var, at sand (ca. 500 g) blev fugtet med ultrarent vand (HPLC-vand) og hældt i en rilsanpose. Prøvetagningsudstyret, se listen nedenfor, blev placeret i sandet og gnedet lidt rundt, hvorefter de henstod 30 minutter i sandet. For kajakrørene blev sandet hældt ned i røret og henstod i 30 minutter. For de præcise detaljer, se bilag 2 for MST's beskrivelse af prøvetagningsforsøgene. Der blev udtaget en prøve for hver.

Alle prøver blev efterfølgende sendt til analyselaboratoriet og analyseret for kontrol-analysepakken for fersk sediment (se bilag 3). Analysepakken indeholder følgende stofgrupper: metaller, aromatiske kulbrinter, phenoler, polyaromatiske kulbrinter (PAH), blødgørere, organotin-forbindelser og støttemetaller. Den fulde programpakke med detektionsgrænser kan ses i bilag 3.

Følgende dele blev undersøgt (listen er angivet af MST):

- 1: 1 par handsker (Handske 1)
- 2: 1 par handsker (Handske 2)
- 3: 2 stk. gamle gule propper (Gul prop)
- 4: 2 stk. nye grå propper (Ny grå prop)
- 5: 2 stk. gamle røde propper (Rød prop)
- 6: 1 stk. ny rågummi prop (Ny rå prop)
- 7: 1 stk. gammelt stempel med gammel gummiprop (Stempel)
- 8: 1 stk. plastikkrave (Krave)
- 9: 2 stk. nye kajakrør med 4 nye grå propper (Ny kajak 1)
- 10: 3 stk. gamle kajakrør + gule propper (Gammel kajak gul)
- 11: 3 stk. gamle kajakrør + røde og gule propper (Gammel kajak rød+gul)
- 12: 2 stk. nye kajakrør med 4 nye grå propper (Ny kajak 2)

### Sandblind

Kontrol af det rene Ottawa-sand: Rent sand (ca. 500 g) blev hældt i en rilsanpose og derefter fugtet med ultrarent vand (HPLC-vand).

Fire prøver blev sendt til analyselaboratorieret og tre prøver blev sendt til DCE. DCE valgte at lave dobbeltbestemmelse på den ene af prøverne.

## Resultater

Resultaterne skulle evalueres i henhold til prøvetagning af fersk og marint sediment. Imidlertid er der forskel på detektionsgrænsekraevne for nogle stofgrupper for fersk og marint sediment. Detektionsgrænserne, som var angivet af laboratoriet for de pågældende analyser, blev derfor gennemgået i forhold til, om de overholdt Analysekvalitetsbekendtgørelsens krav (Miljøministeriet 2023) for begge matricer.

I forhold til Analysekvalitetsbekendtgørelsen (Miljøministeriet 2023) var detektionsgrænsekraevet ikke overholdt for de pågældende analyser i forhold til det marine sediment for phenoler og blødgørere. Det er derfor ikke muligt at vurdere afsmitning for de stoffer, der er angivet i tabel 1 for marin prøvetagning, da marine sedimenter analyseres ved metoder i NOVANA, som overholder de lavere detektionsgrænser for marint sediment. Dette gælder især diisononylphthalat, benzylbutylphthalat nonylphenol, diethoxylater (NP2EO) og 4-n-octylphenol, hvor medianværdierne fra marine sediment prøver i 2025, var under detektionsgrænsen i det anvendte analyselaboratorium. Generelt bør detektionsgrænserne være  $<5 \times$  median-værdien for at en blindværdi kan siges at være fastlagt med nok sikkerhed til at kunne fratrækkes, hvilket betyder, at heller ikke blindværdierne for di(2-ethylhexyl)adipat, dibutylphthalat og nonylphenol-monoethoxylater (NP1EO) ikke kan fastlægges med sikkerhed. Der indgår kun blødgørere og phenoler i det nuværende marine sediment-program under NOVANA, og fundprocenterne for de fleste stoffer ligger mellem 50 % og 96 % (undtagen 4-n-octylphenol, benzylbutylphthalat og di-n-octylphthalat) i perioden 2018-2023 for alle sedimentprøver i VanDa (jf. Lassen et al. (2024) bilag B5.2).

For resten af de målte parametre, overholder laboratoriets analysemetoder detektionsgrænsekraevne i Analysekvalitetsbekendtgørelsen (Miljøministeriet 2023) for både fersk og marint sediment.

Tabel 1 Stoffer, som i de pågældende analyser, ikke overholder detektionsgrænsekraevet for marint sediment ifm. NOVANA analyser.

StanCode nr.(SC1008)	$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS	Marint DL krav	Laboratorie DL	NOVANA 2023
<b>Blødgørere</b>				
101	Di(2-ethylhexyl)adipat	1	10	26 (100%)
102	DEHP	1	10	58 (100%)
107	Diisononylphthalat	10	500	34 (82%)
469	Benzylbutylphthalat	1	10	1,1 (54%)
480	Dibutylphthalat	1	10	12 (100%)
<b>Phenoler</b>				
1064	Nonylphenol-monoethoxylater (NP1EO)	1	10	27 (82%)
1065	Nonylphenol-diethoxylater (NP2EO)	1	10	5,7 (71%)
1425	4-n-octylphenol	0,5	10	<0,5 (0%)
143	Nonylphenoler	1	100	4,7 (71%)

Note: Marint DL krav: Fra Analysekvalitetsbekendtgørelsen (Miljøministeriet 2023). Laboratoriet DL: Laboratoriets angivne detektionsgrænse (bilag 3), og median ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS) og fund% fra NOVANA (Lassen et al, 2024) for marint sediment.

## Organiske MFS

Resultatet af analyserne viste, at alle målte organiske parametre i alle prøver blev målt til under detektionsgrænsen. Der vurderes derfor ikke at forekomme afsmitning under prøvetagning i forhold til organiske MFS i forhold til detektionsgrænsekrauet. For phenoler og blødgørere i marint sediment, kan afsmitning ikke vurderes, da de anvendte laboratoriedetektionsgrænser er i nærheden af eller højere end medianværdien af resultater fra marine sedimenter for flere phenoler og phthalater, se tabel 1.

## Metaller og støtteparametre

### Sandblind

Ottawa-sand består af silika-sand. Den specifikke sammensætning kan dog variere, men det anses generelt for at være et meget rent silika-sand af høj kvalitet. Der er et meget lavt naturligt indhold af metaller i silika-sandet, normalt under eller lige omkring detektionsgrænsen, men tilstedeværelse af metaller kan ikke fuldstændig udelukkes og vil afhænge af den specifikke kilde og behandlingsmetode. Dvs. der kan være forskel afhængig af producent.

Det var derfor ikke forventet at finde højere målbare mængder af metaller i sandet. Imidlertid viste resultaterne fra sandblind, at følgende metaller var til stede i det rene Ottawa-sand i koncentrationer, som komplicerede vurderingen af, om der var afsmitning fra prøvetagningsudstyret: Aluminium, arsen, bly, kobber og nikkel. Cadmium, chrom, vanadium, lithium og zink var også til stede i lave koncentrationer, og værdierne var tæt på eller under detektionsgrænsekrauet i Analyse kvalitetsbekendtgørelsen (Miljøministeriet, 2023). Da detektionsgrænserne er lavere for analyserne fra DCE, er alle metallerne påvist i alle sandblindprøver.

Resultaterne fra de to analyselaboratorier ses i tabel 2 og 3. Prøverne blev udtaget i to separate omgange. En til hvert laboratorium.

Tabel 2 Resultater af sandblind udført af det laboratorium, som foretog analyserne for prøvetagningsprøverne.

Sandblind nr.	1	2	3	4	Middel	Stdev	%stdev	DL
Aluminium	14,0	11,0	11,0	16,0	13,0	2,4	19%	10
Arsen	0,81	0,63	0,26	0,58	0,6	0,2	40%	0,2
Bly	4,6	3,8	3,6	8,7	5,2	2,4	46%	1
Cadmium	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	-	0,01
Chrom	0,21	<0,1	<0,1	0,17	0,2	0,03	15%	0,1
Kobber	7,2	1,3	2,9	1,4	3,2	2,8	86%	2
Nikkel	0,99	0,99	0,91	0,97	1,0	0,04	4%	0,1
Vanadium	0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,3	-	-	0,3
Lithium	<1	<1	<1	<1	-	-	-	1
Zink	<1	<1	<1	<1	-	-	-	1

Note: Stdev er standardafvigelsen mellem prøverne. DL er laboratoriets detektionsgrænse. Resultater er i mg/kg TS.

Tabel 3 Resultater af sandblind udført af DCE.

Sandblind nr.	1a DCE	1b DCE	2 DCE	3 DCE	Middel	Stdev	%stdev	DL
Aluminium	172	121	107	149	137	29,1	21%	0,138
Arsen	0,95	1,34	3,76	0,44	1,6	1,47	91%	0,005
Bly	3,9	2,5	7,1	4,9	4,6	1,91	41%	0,005
Cadmium	0,011	0,002	0,002	0,009	0,006	0,005	79%	0,0003
Chrom	0,52	0,35	0,27	0,44	0,4	0,11	28%	0,063
Kobber	1,8	1,5	2,5	2,7	2,1	0,56	26%	0,046
Nikkel	2,00	0,89	1,77	1,60	1,6	0,48	31%	0,117
Vanadium	0,32	0,21	0,09	0,30	0,2	0,11	46%	0,011
Lithium	0,110	0,109	0,051	0,117	0,1	0,03	32%	0,037
Zink	0,371	0,326	0,173	0,489	0,3	0,13	38%	0,098

Note: Stdev er standardafvigelsen mellem prøverne. DL er laboratoriets detektionsgrænse. Resultater er i mg/kg TS.

På baggrund af glødetab fra de første analyser for prøvetagningsprøverne, var det i første omgang vurderet, at Ottawa-sandet var homogent (glødetab 0,1, standardafvigelse 0,03), se tabel 4a og 4b. Imidlertid viste resultaterne for analyse af metallerne i sandblind, at dette ikke var tilfældet for metalkoncentrationerne, se tabel 2 og 3. Det er derfor ikke muligt "blot" at tage et gennemsnit af værdier for sandblind og fratække det fra resultaterne for prøvetagningsprøverne, som man normalt ville gøre. I stedet er data for prøvetagningsprøverne vurderet i forhold til de højeste værdier, der er fundet for sandblind prøverne.

For nogle metaller ligger koncentrationerne i sandblind betydelig højere for analyser fra DCE i forhold til det andet analyselaboratorium. Dette er specielt tydeligt for aluminium, men også til dels for arsen. Dette skyldes formodentlig en mere effektiv oplukning af sedimentet, dvs. effektiviteten af mikrobølgeovnen, samt for arsen måske en forskel i effektiviteten af masseoverlap-korrekturen for arsen og argon-chlorid. I de tilfælde anvendes blindværdier fra det oprindelige analyselaboratorium ifm. vurdering af resultater.

## Prøvetagningsforsøgene

Resultaterne for prøvetagningsforsøgene kan ses i tabel 4a og 4b.

Tabel 4a Måleresultater fra laboratoriet af Ottawa-sand udsat for prøvetagningsremedier. Værdier markeret med fed er højere end sandblind (tabel 2).

		Handske 1		Handske 2		2 gamle gule propper	2 nye grå propper	2 gamle røde propper	1 ny rå-gummi prop
Tørstof, total	pct	52	71	72	75	80	74		
Glødetab, total	pct TS	0,14	0,16	0,12	0,12	0,19	<0,1		
Aluminium	mg/kg TS	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Arsen	mg/kg TS	0,54	0,61	<b>2,1</b>	<b>2,1</b>	0,38	0,79		
Bly, målt	mg/kg TS	3,4	2,2	2,1	2,8	<b>12</b>	6,3		
Cadmium	mg/kg TS	0,011	<0,01	<0,01	<b>0,014</b>	<0,01	<b>0,021</b>		
Krom	mg/kg TS	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
Kobber	mg/kg TS	<b>14</b>	<0,2	5,4	<0,2	3,6	<0,2		
Nikkel	mg/kg TS	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
Vanadium	mg/kg TS	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3		
Lithium	mg/kg TS	<1	<1	<1	<1	<1	<1		
Zink	mg/kg TS	<1	<1	<1	<1	<1	<1		



Tabel 4b Måleresultater fra laboratoriet af Ottawa-sand udsat for prøvetagningsremedier. Værdier markeret med fed er højere end sandblind (tabel 2).

		Gammelt stempel med gammel gummi-prop (Stempel)	Plastik-krave (Krave)	2 stk. Nye kajrør med 4 nye grå propper (Ny kajak 1)	3 stk. Gamle kajkrør + gule propper (Gam-mel kajak gul)	3 stk. Gamle ka-jakrør + røde og gule propper (Gam-mel kajak rød+gul)	2 stk. Nye ka-jakrør med 4 nye grå propper (Ny kajak 2)
Tørstof, total	pct	76	66	63	68	63	76
Glødetab, total	pct TS	0,11	0,18	0,11	0,14	0,15	<0,1
Aluminium	mg/kg TS	<10	<b>33</b>	<10	<10	<b>20</b>	<10
Arsen	mg/kg TS	<b>1,4</b>	0,73	<0,2	<b>2,5</b>	0,24	<0,2
Bly	mg/kg TS	<b>16</b>	<b>9,2</b>	3,3	4	2,1	5,5
Cadmium	mg/kg TS	<b>0,019</b>	<b>0,043</b>	<b>0,022</b>	0,01	<b>0,027</b>	<0,01
Krom	mg/kg TS	<b>7,2</b>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Kobber	mg/kg TS	<0,2	0,23	<0,2	<b>9,5</b>	<0,2	<b>8,4</b>
Nikkel	mg/kg TS	<b>14</b>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Vanadium	mg/kg TS	<0,3	<b>0,47</b>	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Lithium	mg/kg TS	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zink	mg/kg TS	<1	<1	<1	<1	<1	<1

På baggrund af resultaterne, kan det med sikkerhed konkluderes, at der ingen afsmitning er fra lithium og zink. Cadmium forekommer i en del prøver og lige omkring detektionsgrænsen, hvilket er tilsvarende, hvad der er fundet i sandblindprøverne. Cadmium vurderes derfor heller ikke at give anledning til afsmitning.

Der blev påvist metaller i alle prøvetagningsprøver, mellem to og fem metaller for hver prøve, se tabel 4a og 4b. Bly forekom som det eneste metal i alle prøver. I tabellen er fremhævet (fed) de værdier som ligger over, hvad der er fundet i sandblind.

### Handsker

De to handsker stammer fra to forskellige par, men er af samme mærke. Begge par handsker har været brugt igennem flere år ifm. prøvetagning. De er skyllet i MFS-frit HPLC-vand inden testen. Fra handske 1 blev der detekteret arsen, bly, cadmium og kobber. På handske 2 blev der detekteret arsen og bly. Bortset fra kobber på handske 1, er resten af værdierne inden for samme koncentrationsområde som sandblind. Kobber på handske 1 blev målt til 14 mg/kg i sandet, hvilket er den højeste værdi for kobber blandt prøverne. Handske 1 havde generelt højere værdier sammenlignet med handske 2, men grundet den store spredning i værdierne fra blindsand er det ikke muligt at sige, om forskellen på handskerne er reel. Metaller kan afgives fra forskellige typer gummi, og forskellen mellem de to handsker kan muligvis skyldes, at handske 1 er mere slidt end handske 2, således at der blev afgivet gummipartikler fra handske 1 under testen. Tages der udgangspunkt i handske 2, er der minimal risiko for kontaminering fra handsker, da koncentrationerne af arsen og bly er relativt lave. Det er dog nok en god ide jævnligt at kontrollere handskerne for evt. slid.

Et ældre studie på handsker af Friel et al. (1996) viste, at latexhandsker generelt har langt større afsmitning end vinylhandsker og er derfor mindre velegnet til håndtering ifm. metalanalyser. De fleste gummihandsker indeholder latex. Vinylhandsker gav også afsmitning af metaller, men i mindre omfang.

I litteraturstudiets forsøg, blev handskerne udsat for syre svarende til en mulig kontakttid ved en metalanalyse, og der blev målt for en række metaller, inklusive metallerne i nærværende studie. Litteraturstudiet viste også, at vinylhandsker, der var syrevasket før brug, stort set ikke afgav metaller eller i betydelig lavere koncentrationer efterfølgende. Afgivelsen af metaller varierede en del for vinylhandskerne, både syrevasket og ikke-syrevasket, og afgivelsen var produktafhængigt. Studiet kan ikke helt sammenlignes med en prøvetagningssituation, men er mere taget med som baggrundsinformation. Generelt, kan det dog for gummihandsker ikke anbefales at anvende syrevask før brug, da det typisk påvirker handskens smidighed, så de krakelerer ved efterfølgende brug.

### **Propper**

Der blev målt på gamle røde og gule propper samt nye grå og rågummipropper. For gamle gule propper, blev påvist arsen og kobber. For gamle røde propper blev påvist arsen, bly og kobber. For nye grå propper, blev påvist arsen, bly og cadmium. For rågummiprop, blev påvist arsen, bly og cadmium. Tages der højde for niveauerne i sandblind, er der forhøjede værdier af arsen i de gamle gule propper og de nye grå. For de gamle røde propper, er der forhøjede værdier af bly. Kobber er højere for de gamle propper sammenlignet med de nye, men værdierne ligger dog indenfor koncentrationsområdet af sandblind. Rågummi og de nye grå propper har forhøjede værdier af cadmium ift. sandblind. Der er ikke et klokkeklart mønster, men noget tyder på, at gamle propper afsmitter mere end nye for enkelte metaller, bortset fra cadmium. Dette skyldes sandsynligvis, at propperne bliver "flossede" efter længere tids brug, hvorved mikropartikler i gummiets afsættes i prøven. Det var uventet at rågummiproppen også frigav cadmium, da forventningen er, at metallerne fortrinsvis kommer fra farverne. Cadmium optages dog aktivt i planter, hvorfor det er en mulighed, at det bliver opkoncentreret i gummitræerne.

### **Gammelt stempel**

I denne prøve blev påvist seks metaller: arsen, bly, cadmium, krom og nikkel, med højeste koncentrationer af bly (13,9 mg/kg TS), krom (7,2 mg/kg TS) og nikkel (14 mg/kg TS). For alle tre metaller, ligger værdierne over koncentrationsområdet for sandblind. Endvidere er det den eneste prøve, som krom og nikkel er detekteret i. Udstyret indeholder en møtrik, og det vurderes, at det nok er den, der på en eller anden måde har givet den primære afsmitning, selvom den ikke umiddelbart burde være i kontakt med prøven (sidder ovenpå). Den kan med fordel udskiftes med en teflonmøtrik og skrue for metalprøvetagning. Teflon kan dog give afsmitning i forhold til PFAS.

### **Plastikkrave**

Der blev detekteret seks metaller: aluminium, arsen, bly, cadmium, kobber og vanadium. Der er forhøjede værdier af aluminium, bly, cadmium og vanadium i forhold til sandblind, og det er den eneste prøve, hvor vanadium er påvist. Da det drejer sig om en plastikkrave, er de høje værdier lidt overraskende, dog kan der være spor af forskellige metaller afhængig af plasttype, hvilket muligvis er tilfældet. Vanadium forekommer ofte naturligt i olieprodukter, der måske har været brugt til at lave plastikken, og bly og cadmium anvendtes tidligere som stabilisatorer. Men noget tyder på, at plastikkraven ikke bør anvendes til prøvetagning, hvis den kan undværes.

Hvis der ikke skal måles for PFAS i sedimentet, vil en teflon krave være det bedste alternativ, ellers er en højdensitet klar polyethylenkrave det bedste alternativ

### **Kajakrør**

For kajakrørene er det lidt svært at se en systematik. For både nye og gamle kajakrør ser det ud til, at der frigives kobber, men ikke for alle rør, og det kan ikke rigtigt korreleres til propperne. Arsen frigives kun fra gamle kajakrør. Det gamle kajakrør frigiver muligvis også lidt aluminium, men værdien ligger kun en smule over sandblind. Nye kajakrør med grå propper ser ikke umiddelbart ud til at kontaminere, når der tages højde for sandblind. Overordnet set har de gamle kajakrør dog lidt flere påvisninger af metaller og i lidt højere koncentrationer. Som ved propperne skyldes det sandsynligvis slitage med højere risiko for frigivelse af mikropartikler, ligesom risikoen for carry-over mellem prøver forventes at være større med ridsede kajakrør. Kajakrør er typisk fremstillet af gennemsigtigt akryl rør (plexiglas).

### **Andre studier af plast og gummimaterialer**

Der findes generelt kun få studier i litteraturen.

DANVA gennemførte et studie af afsmitning af gummi, polyethylen og epoxy til drikkevand ved Thomasen (2023). Her blev det påvist, at gummipakninger giver størst risiko for afsmitning, målt på NVOC-indhold i vand som indikator for total afsmitning, med værdier på mellem 0,5 og 27 mg/l NVOC ved et standardiseret afsmitningsforsøg. Der blev endvidere påvist mere end 800 unikke stoffer ved non-target analyse. For polyethylenrør blev fundet 0,05 til 1,74 mg/l NVOC, generelt lavere end for gummi, og der blev påvist 127 unikke stoffer ved non-target analyse. Endelig blev epoxy-belægninger testet med målte NVOC-niveauer på 0,59 aftagende til 0,14 mg/l ved standardiseret migrationstest. Der er altså en betydelig højere risiko for afsmitning fra gummi end polyethylen. De stoffer, der blev påvist, var fortrinsvis bisphenol A og organiske opløsningsmidler, men også phenoler (dog ikke specifikt dem, der analyseres for i NOVANA men mere kortkædede phenoler, som indgår i en standard "plast" analysepakke). Resultaterne viser at der er grund til at være opmærksom på brugen af gummipropper, selvom der ikke var nogen påvisning af organiske forureninger.

Klima- og Forurensningsdirektoratet i Norge fik lavet en undersøgelse af muligt indhold af miljøfarlige stoffer i plastmaterialer af COWI og Dansk Teknologisk Institut (Hansen, 2013). De mest relevante resultater for prøvetagningsudstyr er gennemgået nedenfor.

For lav- og højdensitets polyethylen (LDPE og HDPE) er det kun farvede plastemner samt polyethylen (PE), der anvendes under krav om resistens mod ild, hvori der anvendes miljøfarlige stoffer (farvestoffer eller brandhæmmende stoffer). Dog kan der være tilsat chromium oxid til HDPE, som katalysator ved en specifik polymeriseringsteknik. Generelt forventes der dog ikke at være afsmitning fra PE, og både LDPE og HDPE er godkendt som fødevarerkontaktmateriale. Det lave smeltepunkt (<100 grader) gør, at PE ikke kan steriliseres med damp.

Polypropylen (PP) anvendes også til fødevareremballage og kasser, men er ikke resistent for oxidation og er derfor stabiliseret med antioxidant. Som

for PE kan der desuden være farvestoffer og flammehæmmere tilsat, afhængig af hvad det skal bruges til. Højere smeltepunkt gør, at PP kan dampsteriliseres, men under 10 frostgrader bliver PP mere skørt og kan nemt gå i stykker.

Polystyren (PS) og High Impact Polystyren (HIPS) er ligesom PE varmfølsomt, og HIPS indeholder 2-15 % gummi, som kan give afsmitning. Normalt anvendes PS og HIPS i engangsemballage, og der kan anvendes farvestoffer, som kan indeholde MFS, men der kan også frigive styren monomerer.

Polyvinylchlorid (PVC) anvendes til rør og kan tilføres blødgørere (plasticizer), for elasticitet. PVC indeholder flere potentielt MFS som hjælpestoffer i farvestoffer, blødgørere, stabilisatorer og i sjældne tilfælde brandhæmmere.

Polytetrafluoroethylene (PTFE) teflon har både meget høj temperatur resistens (mindst 260°C), kan holde til nedfrysning samt er utrolig glat i overfladen. Der anvendes PFOA i fremstillingen, så materialet kan ikke bruges til PFAS-prøvetagning, men er perfekt til metaller i vandprøver.

Polymethyl methacrylate (PMMA) Plexiglas/akryl anvendes typisk til kajak rør. Kan indeholde MFS-holdige farvestoffer og frigive acrylamid monomerer.

Potentielle forurenende stoffer i plastik, der kan lække metaller: arsen-forbindelser anvendes som antimikrobiel i op mod 70% af plastik med antimikrobiel funktion, organotin forbindelser (Tri- og di- butyl tin, Triphenyltin) anvendes som stabilisatorer i polyurethan skum og PVC, men må ikke bruges i fødevarekontaktmaterialer. Cadmium anvendes i gule, beige og røde pigmenter og bidrager til lang holdbarhed af farven. Cadmium fungerer også som stabilisator i fortrinsvis PVC. Udfaset i Norden fra 1980 og i EU fra 2011. Kobolt blev brugt til at farve PET flasker lyseblå, og er ved at blive udfaset siden 2010. Chrom indgår som katalysator og i pigmenter (gul, rød og grøn), især i PVC, PE og PP. Chrom indgår også i blychromat-farvestoffer, der blev forbudt i Danmark fra 2000. Bly generelt har været brugt som pigmenter i alle typer plastik og som stabilisator i PVC, som er blevet brugt i mange udendørs PVC-rør samt tagrender. Blypigmenterne havde et typisk blyindhold er 1-3% i de færdige produkter. Blypigmenterne kunne også indeholde molybdæn. Udfaset i Danmark i 1980'erne og i EU fra 2002. Kviksølv blev brugt som antimikrobiel tilsætning i plastik, samt katalysator til polyurethan til fx gulvbelægning. Kviksølvet fordamper langsomt fra plastikemnerne, og er også udfaset i Danmark i 1980'erne.

Generelt bør farvet plastik undgås, og især PVC og polystyren bør ikke komme i kontakt med prøver.

Dette stemmer også overens med prøvetagningsprotokollerne for havvand i Graesshoff et al. (1999), som anbefaler PTFE- eller HDPE-prøvetagningsudstyr for metalanalyser, da det er de plastmaterialer, der bedst tåler syrevask før anvendelse og som ikke giver anledning til afsmitning. Ligeledes bør kun O-ringe af teflon anvendes ved prøvetagningsudstyr til metaller. Akrylestre og polycarbonat beholdere frarådes, da de ikke kan renses med koncentreret syre, og PVC bør helt undgås. For organiske analyser, er glas normalt det sikre valg for de fleste stofgrupper, men for PFAS er anbefalingen PE-flasker, og

der må ikke anvendes teflon, da det kan indeholde ureageret PFOA. For sedimentprøver er rilsanposer også anvendelige og foretrukne i NOVANA-regi, da glasbeholdere kan være usikre at håndtere i hård sø på skibe.

## Sammenligning med målte værdier i miljøet

For at vurdere om de påviste metaller i prøvetagningsudstyret har betydning for målinger er de fundne koncentrationer sammenlignet med sediment data fra søer, i henhold til kontrolprogrammet. Data er hentet fra NOVANA-rapporten Søer, 2021 (Johansson et al. 2022) og MFS NOVANA-rapporten for 2023 (Lassen et al., 2024). Nedenstående tabel 5 angiver minimumsværdien for 2022, og median, fra 2018-2023 samt ratioen mellem højeste værdi i tabel 4 og medianværdien fra 2018-2023. De højeste målte værdier findes for kraven (Al, Cd, V), Stempel (Pb, Ni), propper (As) eller handske (Cu). For bly, krom, kobber og nikkel er forholdet mellem de højeste afsmitninger og medianværdien fra overvågningen af sø-sediment på samme niveau.

Tabel 5 Minimum værdierne er baseret på målte værdier af sø-sediment i kontrolprogrammet 2021; median angiver den laveste værdier fra 2018-2023 i enten kontrolovervågningen (n=79) eller operationel overvågning (n=71).

		Min. værdi 2021	Medianværdi 2018-2023	Median/prøvetagningsblind ratio
Aluminium	mg/kg TS	740	6800	680
Arsen	mg/kg TS	0,24	7,1	<b>3,3</b>
Bly	mg/kg TS	1,2	25	<b>1,6</b>
Cadmium	mg/kg TS	0,023	0,73	<b>17</b>
Krom	mg/kg TS	0,94	13	<b>1,8</b>
Kobber	mg/kg TS	0,94	20	<b>1,4</b>
Nikkel	mg/kg TS	1,5	16	<b>1,1</b>
Vanadium	mg/kg TS	1,5	20	43
Zink	Mg/kg TS	-	110	110

Note: Bemærk at for metaller er fundprocent i sø-sedimenter 99-100%. Prøvetagningsblind til median-ratio angiver den højeste værdi fra tabel 4 divideret med medianværdien, hvis den højeste værdi er større end min. værdien fra 2022 er den markeret med fed.

Sammenligner man med minimumsværdierne, så vil dele af prøvetagningsudstyret i teorien kunne kontaminere prøverne. Imidlertid er der store forbehold overfor den konklusion, da det på baggrund af blandsand prøverne blev konstateret, at Ottawa-sandet havde et variabelt baggrundsindhold af metaller. Endvidere skal det nævnes, at behandlingen af prøveudstyret har været lidt mere "hårdhændet" (en slags worst case) i disse forsøg, samt at Ottawa-sandet muligvis har slidt mere på udstyret end naturligt sediment vil gøre.

Især for arsen, bly og kobber er minimumsværdierne fra søer lavere end koncentrationerne i Ottawa-sand (tabel 2), hvilket indikerer, at kontamineringen ikke generelt har været udslagsgivende på sø-sedimentprøver, men at koncentrationen i Ottawa-sandet måske er højere end de reneste danske sø-sedimenter.

## Konklusion

Alle målte prøvetagningsprøver var under detektionsgrænserne for de organiske MFS. Det betyder dels, at Ottawa-sandet ikke er kontamineret med organiske MFS, samt at det vurderes, at der ikke forekommer afsmitning under prøvetagning fra organiske MFS. Der er dog det forbehold, at phenoler og phthalater i marint sediment ikke kan vurderes, pga. for høje detektionsgrænser i analysemetoderne.

For metallerne viste sandblindprøverne, at Ottawa-sandet dels var kontamineret med metaller og dels tilsyneladende var inhomogent i sin kontaminering. Dette var ikke forventet. DCE anvender selv Ottawa-sand i forbindelse med en række, primært organiske, analyser. Kontrolmåling af det Ottawa-sand, som DCE anvender ifm. analyser, viste signifikant lavere koncentrationer af metaller, enten under eller på niveau med detektionsgrænsekravet i Analyse kvalitetsbekendtgørelsen (Miljøministeriet 2023), bortset fra aluminium, som lå på samme niveau som kravet. Så der er åbenbart forskel på kvaliteten af sand afhængig af leverandør. Metalkoncentrationerne samt inhomogeniteten af det Ottawa-sand, der er anvendt i denne undersøgelse betyder, at der er forbehold på konklusionerne for disse blindtests.

Der blev dog påvist metaller i højere koncentrationer end sandblind, så der er en risiko for, at prøvetagningsudstyret i mindre omfang kan kontaminere prøverne. Specielt stemplet (bly, krom og nikkel) og plastikkraven (aluminium, cadmium og vanadium) gav anledning til forhøjede metalniveauer, mens en handske type så ud til at bidrage med kobber og to typer propper gav bidrag af arsen.

Følgende konklusioner foreslås med lidt forsigtighed.

Det kan dokumenteres, at metal i prøvetagningsudstyret vil give kontaminering, også selv om det ikke er direkte i kontakt med prøven, muligvis ved at opløst metal sætter sig på evt. plastmateriale.

Handsker bør kontrolleres for evt. slid og skader og udskiftes, hvis det er tilfældet. Der bør anvendes vinylhandsker.

Propper og kajakrør bør udskiftes med jævne mellemrum, især hvis de får synlige ridser. Rågummipropper ser umiddelbart ud til ikke at give kontaminering.

Eventuelt kan det overvejes, om man kan undgå visse plasttyper.

## Referencer

Friel, J.K., Mercer, C., Andrews, W.L., Simons, B.R., Jackson, S.E. and Longerich, H.P. 1996: Laboratory gloves as a source of trace element contamination. *Biological Trace Element Research*, Vol. 54. pp 135-142.

Graesshoff, Kremling & Ehrhardt (editors) 1999: *Methods of seawater analysis*. 4rd completely revised and extended edition. Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany

Hansen, 2013: *Hazardous Substances in plastic materials*. Klima og Forurensningsdirektoratet (Norge) TA 3017, 2013.

Johansson, L.S., Søndergaard, M., Andersen, P.M. & Sørensen, P.B. 2023: Søer 2021. Aarhus Universitet, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, 114 s. - Videnskabelig rapport nr. 528. <http://dce2.au.dk/pub/SR528.pdf>

Lassen, P., Larsen, M.M., Kjær, C., Sander Johansson, L., Strand, J., Tairova, Z., Sørensen, P.B., Damgaard, C.F. 2024: *Miljøfarlige forurenende stoffer 2023*. NOVANA. Aarhus Universitet, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, 207s. - Videnskabelig rapport nr. 634.

Miljøministeriet, 2023: *Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger*. BEK nr. 529 af 14/05/2023 (Analysekvalitetsbekendtgørelsen).

Miljøportalen, 2024: <https://miljoedata.miljoportal.dk>

Thomsen, A.H., Karlby, L.T., Christensen, P., Hansen, J.B., Trettenes, U.B., Dideriksen, K., Diera, T., Rosshaug, P.S., Christensen, J.H., & Albrechtsen, H.-J. 2023: *Teknisk rapport: Undersøgelse af afsmitning fra materialer i kontakt med drikkevand - Gummi, polyethylen og epoxy*. Dansk Vand- og Spildevandsforening - DANVA.

# Bilag 1

## Testplan

### MFS-afsmitning ved prøvetagning

MST har ønsket at kontrollere om der sker kontaminering af prøver i forbindelse med prøvetagning i ferskvand.

### Stofgrupper

En eventuel risiko for kontaminering vil komme fra de såkaldte forbrugerprodukt kemikalier, dvs. dem der evt. kan indgå i materialet i selve prøvetagerne eller fra den person der tager prøverne (primært PFAS og evt. LAS). Andre, eksempelvis pesticider og lægemidler, burde ikke være til stede som kontaminering.

For PFAS: Måles kun i biota og spildevand under NOVANA. Grundet stofgruppens fokus, er det måske en meget god ide at kontrollere evt. kontaminering for andre matricer.

Organotin: Måles også kun biota, men studier viser, at det er et problem i plastslanger og -rør. Kan derfor være relevant at medtage.

### Prøvetagning af sediment

Der anvendes Ottawa-sand og særlig rent vand (HPLC grade eller dobbeltdestilleret vand).

Sandet gøres vådt/fugtes. Ca. 20-25% vand er tilstrækkeligt.

Da der anvendes sand, er det ikke muligt at udføre en traditionel prøvetagning.

Det fugtede sand hældes direkte i kajkrøret. Lad sandet stå passende tid (forslag 15-30 minutter).

Derefter gennemføres en efterligning af en almindelig prøvetagning, hvor der sikres, at alle relevante dele kommer i kontakt med sandt. Sandet opsamles i rilsanposer. Hvis der er dele hvor det er svært at sikre kontakt med sandet, ved denne pseudo-prøvetagning, kan disse efterfølgende lægges ned i rilsanposen og gnubbes lidt rundt i sandet.

Rilsanpose med sand vejes og vejetal noteres.

Det anbefales at udtage seks prøver for at kunne lave en statistisk analyse.

Alternativt minimum tre prøver.



### **Test af de store handsker, der bruges i felten**

Fugtet sand (se ovenfor) hældes i rilsanpose. Tag handskerne på og gnub rundt i sand i posen, så sandet kommer i god kontakt med handskerne. Vej posen med sand.

3-6 prøver som ovenfor.

### **For ferskvandssediment**

Anbefalede stofgrupper: blødgørere, alkylphenoler, PFAS, anioniske detergenter\*.

Samt yderligere:

I det tilfælde, at der er metal i prøvetageren, bør der også analyseres for metaller.

I de tilfælde, hvor der PVC i prøvetageren eller bliver brugt plastfilm: Organotin.

I tilfælde af gummislangere/propper: PAH'er og aromatiske kulbrinter.

Mest dækkende analysepakke: kontrolpakken.

\*anioniske detergenter måles kun i vand og derfor overvejes udelukket i sediment.

### **For Marint sediment**

Anbefalede stofgrupper: blødgørere, alkylphenoler, PFAS.

Samt yderligere:

I det tilfælde, at der er metal i prøvetageren, bør der også analyseres for: metaller.

I de tilfælde, hvor der PVC i prøvetageren eller bliver brugt plastfilm: Organotin.

I tilfælde af gummislangere/propper: PAH'er og aromatiske kulbrinter.

Den marine sedimentanalysepakke indeholder Blødgørere og phenoler.

09-11-2023/pla

## Bilag 2

### Beskrivelse af laboratorieforsøg fremsendt af MST

#### Fremgangsmåde ved test af afsmitning

Der anvendes kun Ottawa-sand og HPLC-vand samt rilsanposer.

Ifølge vejledningen fra laboratoriet, skal der afleveres min. 500 gram prøvemateriale (ved en tørstofprocent på min. 4 %) til analysepakken Sø MFS-sedimentkontrolovervågning. Laboratoriet oplyser, at de aldrig vejer det indkomne prøvemateriale ved alm. MFS-analyser i fersk sediment. Ved stikprøvekontroller blev der testet, at det afleverede prøvemateriale til en prøve, var over 500 gram.

#### Test af kajakrør

Prop sættes i bunden af kajakrøret og sand og vand hældes i. Prop sættes i toppen af kajakrøret, som står med blandingen i ca. 30 min. Røret vendes med det fugtede sand ca. 10 gange og blandingen hældes over i rilsanpose.

#### Test af de store handsker, der bruges i felten

Sand og vand hældes i rilsanpose. Handskerne tages på og sandet gnubbes mellem handskerne i ca. 2 minutter i posen. Handskerne skylles rene for sand med vand nede i rilsanposen inden de fjernes. Der anvendes to forskellige sæt handsker af samme type.

#### Test af propper, der bruges i forbindelse med kajakrørene

Sand og vand hældes i rilsanpose. Propperne lægges ned i rilsanposen og posen masseres. Blandingen står i ca. 30 minutter, hvorefter propperne skylles med vand nede i posen inden de fjernes.

#### Test af plastikkrave, der bruges i forbindelse med tømning af kajakrørene

Sand og vand hældes i rilsanpose. Plastikkraven lægges på hovedet ned i rilsanposen, således den store flade er i kontakt med det fugtede sand og posen masseres. Noget af det fugtede sand skubbes op i kraven og blandingen står i ca. 30 minutter, hvorefter kraven skylles med vand nede i posen inden den fjernes.

#### Test af stempel, der bruges sammen med kajakrørene:

Sand og vand hældes i rilsanpose. Stemplet placeres med toppen i rilsanposen og posen masseres. Blandingen står i ca. 30 minutter, hvorefter stemplet skylles med vand nede i posen inden det fjernes.

Stemplet består af en stålstang med en gummiprop inkl. låsemøtrik for enden. Det er kun enden med gummiprop og møtrik er i berøring med sand/vand.

Alle prøver analyseres for parametre indeholdende i kontrolanalysepakken for MFS i søsediment (se vedhæftede fil).

Pga. prisen på kontrolanalysepakken, er der kun foretaget en til to replika af hver type udstyr.

For alle prøver gælder, at prøvematerialet er blandet i rilsanposen, hvorefter en delmængde er overført til to jordglas via en rustfri stålske. Jordglassene er sammen med rilsanposen udleveret af analyselaboratoriet. Al håndtering er sket med brug af nitril-handsker. Propper, kajakrør etc. er for hver 'prøvetagning' kun anvendt én gang. Der er ikke medtaget en prøvetagningsblind af sandet.

## Prøver

---

### Prøver

---

- |     |   |
|-----|---|
| 1:  | 1 par Handsker (Handske 1)  |
| 2:  | 1 par Handsker (Handske 2)  |
| 3:  | 2 stk. Gamle gule propper (Gul prop)                                |
| 4:  | 2 stk. Nye grå propper (Ny grå prop)                                |
| 5:  | 2 stk. Gamle røde propper (Rød prop)                                |
| 6:  | 1 stk. Ny rågummi prop (Ny rå prop)                                 |
| 7:  | 1 stk. Gammelt stempel med gammel gummiprop (Stempel)               |
| 8:  | 1 stk. Plastikkrave (Krave)   |
| 9:  | 2 stk. Nye kajakrør med 4 nye grå propper (Ny kajak 1)              |
| 10: | 3 stk. Gamle kajakrør + gule propper (Gammel kajak gul)             |
| 11: | 3 stk. Gamle kajakrør + røde og gule propper (Gammel kajak rød+gul) |
| 12: | 2 stk. Nye kajakrør med 4 nye grå propper (Ny kajak 2)              |
-

## Bilag 3

### Kontrol analysepakke for fersk sediment, parameterliste

parameter	enhed	DL
Tørstof, total	pct	
Glødetab, total	pct TS	0,1
Carbon, organisk TOC	pct TS	0,05
Aluminium	mg/kg TS	10
Arsen	mg/kg TS	0,2
Bly	mg/kg TS	0,1
Cadmium	mg/kg TS	0,01
Krom	mg/kg TS	0,1
Kobber	mg/kg TS	0,2
Lithium	mg/kg TS	1
Nikkel	mg/kg TS	0,1
Vanadium	mg/kg TS	0,3
Zink	mg/kg TS	1
Monobutyltin	µg/kg TS	1
Dibutyltin	µg/kg TS	1
Tributyltin (TBT)	µg/kg TS	1
Triphenyltin(TPhT)	µg/kg TS	0,1
Naphtalen	mg/kg TS	0,0008
1-Methyl-naphtalen	mg/kg TS	0,0005
2-Methylnaphtalen	mg/kg TS	0,001
Dimethylnaphthalener	mg/kg TS	0,003
Trimethylnaphthalener	mg/kg TS	0,001
1-Methylpyren	mg/kg TS	0,0005
2-Methylphenanthren	mg/kg TS	0,0005
2-Methylpyren	mg/kg TS	0,01
Acenaphthen	mg/kg TS	0,0005
Acenaphthylen	mg/kg TS	0,0005
Antracen	mg/kg TS	0,0005
Benz(a)anthracen	mg/kg TS	0,0015
Benz(a)fluoren	mg/kg TS	0,0005
Benz(ghi)perylene	mg/kg TS	0,001
Benz[a]pyren	mg/kg TS	0,001
Benzfluranthen b+j+k	mg/kg TS	0,0015
Benzo(e)pyren	mg/kg TS	0,001
Crysen/triphenylen	mg/kg TS	0,001
Dibenz(ah)anthracen	mg/kg TS	0,001
Dibenzothiophen	mg/kg TS	0,001
Dimethylphenanthren	mg/kg TS	0,001
Fluoranthen	mg/kg TS	0,003
Fluoren	mg/kg TS	0,0005

Indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg TS	0,002
Perylen	mg/kg TS	0,001
Phenanthren	mg/kg TS	0,0006
Pyren	mg/kg TS	0,003
Di(2-ethylhexyl)adipat	mg/kg TS	0,01
DEHP	mg/kg TS	0,01
Diisononylphthalat	mg/kg TS	0,5
Benzylbutylphthalat	mg/kg TS	0,01
Dibutylphthalat	mg/kg TS	0,01
4-Nonylphenol	mg/kg TS	0,0005
Nonylphenol-monoethoxylater (NP1EO)	mg/kg TS	0,01
Nonylphenol-diethoxylater (NP2EO)	mg/kg TS	0,01
4-n-octylphenol	mg/kg TS	0,01
4-tert-octylphenol	mg/kg TS	0,0005
Nonylphenoler	mg/kg TS	0,1