

# Styrelsen for Vand- og Naturforvaltnings Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger NOTAT

Til: Følgegruppen for Styrelsen for Vand- og Naturforvaltnings Referencelaboratorium

cc:

Fra: Ulla Lund

Dato: 21. december 2016

QA: Stine Kjær Ottsen

Emne: Måling af total olie i drikkevand

---

## Indledning

Total olie i drikkevand har et krav til drikkevandskvalitet på 5 µg/L ved afgang fra vandværk og i ledningsnettet og 10 µg/L ved forbrugers taphane /1/. Disse krav blev opstillet på et tidspunkt, hvor det var muligt at bestemme olie med IR-spektrofotometri i henhold til DS/R 209:1980 /2/. Denne metode kunne, i det mindste tilnærmelsesvis, opfylde behovet for detektionsgrænse (hhv. 0,5 og 1 µg/L), der er optimalt i forhold til måling af denne parameter. Fra den 1. januar 2002 medførte Montrealprotokollens bestemmelser, at ekstraktionsmidlerne til denne analyse ikke længere måtte anvendes. DS/R 209 blev derfor revideret til ekstraktion med tetrachlorethylen /3/, men med dette ekstraktionsmiddel er detektionsgrænsen (100 µg/L) helt utilstrækkelig til drikkevandsanalyse.

Nærværende notat har til formål at belyse, hvilke målemetoder der anvendes i praksis, idet total olie er en metodeafhængig parameter. Desuden søges information om, hvilken analysekvalitet der kan leveres.

## Fremgangsmåde

Datagrundlaget er et udtræk fra Jupiter-databasen med oplysning om resultat, detektionsgrænse, metode og om muligt måleusikkerhed. Data er hentet for perioden januar 2000 til start september 2016.

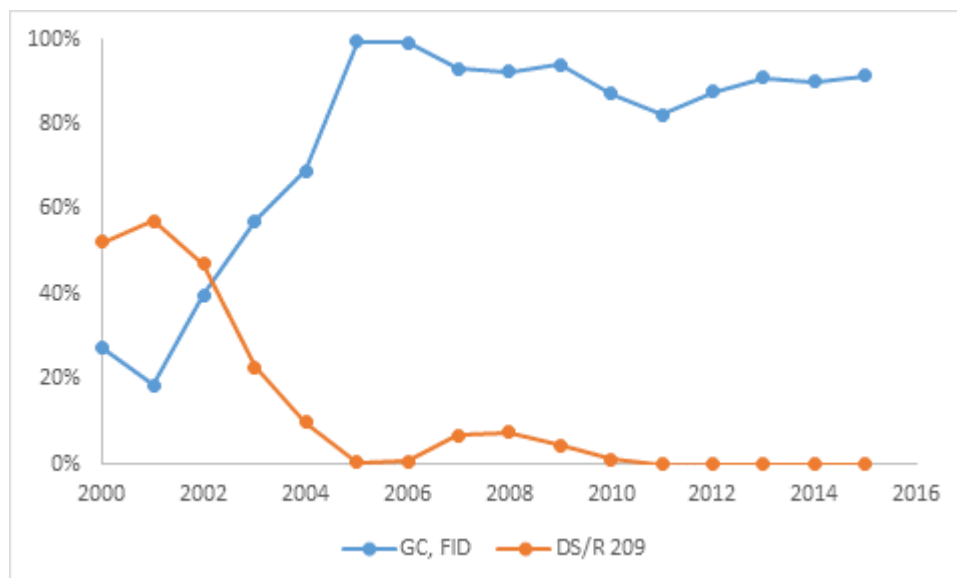
Total olie rapporteres i praksis med anvendelse af forskellige parameterbetegnelser. I Jupiter-databasen er derfor søgt på nedenstående parametre.

Standatkode	Parameterbetegnelse
2552	Olie
9489	Total kulbrinter
9508	C6-C10 kulbrintefraktion
9495	C10-C25 kulbrintefraktion
9496	C25-C35 kulbrintefraktion
9509	C6-C35 kulbrintefraktion
9513	C5-C40 total kulbrinter

## Målemetode

Udviklingen over tid i valg af metode er illustreret i Figur 1.

Som det fremgår af nedenstående Figur 1, er de anvendte målemetoder helt overvejende IR-spektrofotometri og gaschromatografi med flammeionisationsdetektor (GC, FID). De data, som ikke er rapporteret med en af de to metoder, er med få undtagelser rapporteret med metode som "Anden" eller "Ikke oplyst".



Figur 1 Fordeling af data fremkommet ved analyse med IR-spektrofotometri (DS/R 209) eller GC, FID.

Resultater, hvor målemetoden er opgivet som "Anden" eller "Ikke oplyst", er i de fleste tilfælde udført ved GC, hvilket i databasen ses af, at parameteren er angivet som en kulbrinte-fraktion. Ofte er det i kombination med, at der for en given prøve er rapporteret mere end én kulbrinte-fraktion. Den ene fraktion er i Jupiter-databasen registreret med GC, FID som metode og de øvrige fraktioner med "Ikke oplyst". Heraf har det kunnet udledes, at der i de senere år udelukkende er anvendt GC, FID ved analyse af olie/-faktioner i drikkevand.

Baseret på informationen i Figur 1 er det valgt at samle information om analysekvalitet for IR-spektrofotometri for perioden 2000 – 2002. Montrealprotokollens forbud mod anvendelse af de fleste halogenerede opløsningsmidler trådte i kraft den 1. januar 2002. Det er imidlertid tydeligt fra data, at anvendelse af IR-spektrofotometri fortsatte i uændret omfang i hele 2002 og i formindsket grad ind i 2003. Årsagen er sandsynligvis, at de fleste laboratorier havde lager af nu forbudte opløsningsmidler, og derfor ophørte anvendelse af IR-spektrofotometri først, da de lokale lagre var opbrugt. I perioden 2000 – 2002 bidrager 18 laboratorier med data, og fire laboratorier leverer ca. to tredjedele af alle data.

Information om analysekvalitet for GC, FID er samlet for perioden 2010 – 2016. Denne periode er valgt, fordi den repræsenterer de mest aktuelle data. Data for perioden leveres af i alt 14 laboratorier. Et af disse laboratorier bidrager med 85% af alle data, og yderligere tre laboratorier bidrager med tilsammen 13% af alle data. Det vil sige, at fire laboratorier leverer 98% af alle data.

## Valg af analyseparametre

Data analyseret ved DS/R 209 (IR-spektrofotometri) er entydigt rapporteret som "Olie". Ved IR-spektrofotometri medtages alle alifatiske kulbrinter, uanset kædelængde, mens aromatiske kulbrinter (f.eks. benzen, toluen) medtages ikke. Der kan ikke forventes direkte sammenlignelighed mellem resultater med IR-spektrofotometri og GC, FID, og det kan ikke siges generelt, om den ene eller anden metode giver det højeste måleresultat.

Ved analyse ved GC, FID er parametervalget varierende, idet stort set hvert laboratorium har anvendt forskellige måleparametre eller kombination af måleparametre. Parametrene udgør delfraktioner af total olie, f.eks. C6 – C10, eller total kulbrinter, som kan være specificeret som C6 – C35, C5 – C40, eller ikke specificeret nærmere.

I nedenstående oversigt, Tabel 1, er vist, hvordan laboratorierne har rapporteret resultater i perioden 2010 – 2016. Rapporteringen kan for en given prøve bestå af en enkelt parameter, f.eks. C6 – C10 kulbrintefraktion eller en kombination af flere parametre, f.eks. C10 – C25 kulbrintefraktion og C25 – C35 kulbrintefraktion. I oversigten er parametersammensætningen for de enkelte prøver vist i en gruppe afgrænset af stiplede linjer.

*Tabel 1 Anvendte parametersammensætninger ved analyse med GC, FID.*

<b>Parametersammensætninger anvendt ved analyse af en given prøve. De enkelte sammensætninger er afgrænsede af stiplede linjer.</b>	
Delfraktioner	C6 – C10 kulbrintefraktion
	C10 – C25 kulbrintefraktion
	C10 – C25 kulbrintefraktion og C25 – C35 kulbrintefraktion
Delfraktioner og total kulbrinter	C6 – C10 kulbrintefraktion og Total kulbrinter (uspecificeret)
	C6 – C10 kulbrintefraktion og C6 – C35 kulbrintefraktion
	C10 – C25 kulbrintefraktion og C5 – C40 total kulbrinter
	C10 – C25 kulbrintefraktion, C25 – C35 kulbrintefraktion og Total kulbrinter (uspecificeret)
	C10 – C25 kulbrintefraktion, C25 – C35 kulbrintefraktion og Olie (uspecificeret)
	C6 – C10 kulbrintefraktion, C10 – C25 kulbrintefraktion, C25 – C35 kulbrintefraktion og C6 – C35 kulbrintefraktion
Total kulbrinter	C6 – C35 kulbrintefraktion
	Total kulbrinter (uspecificeret)

Som det fremgår, er der mange varianter af rapportering af GC, FID analysen. Variationerne er fra laboratorium til laboratorium eller over tid på det enkelte laboratorium. De enkelte laboratorier anvender dog samme sammensætning af parametre indenfor et kortere tidsrum.

De nærmere detaljer omkring analysen som f.eks. ekstraktionsmiddel, eventuel oprensning eller metode til kalibrering, er ikke oplyst.

## **Standardiseret metode**

Der findes en standardiseret metode til bestemmelse af olie i vand ved GC, FID: DS/EN ISO 9377-2 /4/. Princippet i metoden er vist nedenfor.

Ekstraktionsmiddel	Et kulbrinte-opløsningsmiddel eller en teknisk blanding af kulbrinter med kogepunkt mellem 36°C og 69°C.
Oprensning	Polære forbindelser fjernes ved oprensning med Florisil.
Gaschromatografisk bestemmelse	Kapillar GC med en upolær kolonne og kvantificering med flammeionisationsdetektor.
Kvantificering	Integrering af det samlede areal mellem n-dekan (C10) og n-tetracontan (C40). Ekstern standardisering overfor en blanding af lige dele af to forskellige typer mineralolie med egenskaber, der er defineret i standarden. Det kan f.eks. være en blanding af dieselolie og smøreolie, begge uden additiver.
Resultat	Opgives som hydrocarbon-olie-indeks, hvilket vil svare til C10 – C40 kulbrintefraktion. Det skal bemærkes i rapporten, hvis der er toppe mellem solventtoppen og C10, idet det kan indikere indhold af lavt-kogende forbindelser.

Der er ikke oplysninger om, hvilke opløsningsmidler danske laboratorier anvender, men da de fleste data starter med C6 eller C5, er det sandsynligt, at det anvendte ekstraktionsmiddel er pentan. Pentans kogepunkt er 36°C og vil derfor være i overensstemmelse med DS/EN ISO 9377-2.

Der er ikke information om anvendelse af oprensning på danske laboratorier. I drikkevand forventes imidlertid ikke tilstedeværelse af store mængder polære stoffer, hvorfor det næppe har betydning, om der foretages oprensning.

Ligeledes er der ikke information om, hvilken kolonne der anvendes, men en upolær kapillarkolonne er overvejende sandsynlig. Der er med stor sandsynlighed overensstemmelse mellem DS/EN ISO 9377-2 og dansk praksis.

DS/EN ISO 9377-2 foreskriver kvantificering mellem C10 og C40. En stor del af de danske data starter kvantificering ved C5 eller C6, og mange slutter ved C35. Desuden opdeles en stor del af data i delfraktioner, hvilket DS/EN ISO 9377-2 ikke gør. DS/EN ISO 9377-2 giver kun mulighed for kvalitativ beskrivelse af tilstedeværelse af kulbrinter med kortere kædelængde end C10, mens en stor del af de danske data giver kvantitativt resultat i dette område. Der er således ikke overensstemmelse mellem DS/EN ISO 9377-2 og dansk praksis i forhold kvantificering af måleresultat.

DS/EN ISO 9377-2 foreskriver standardisering i forhold til en blanding af to mineralolier. Det vides ikke, hvordan der er kvantificeret for de danske data.

Samlet set er der væsentlig forskel mellem dansk praksis og definition af måleparameter i DS/EN ISO 9377-2 og muligvis også forskel mellem, hvilke mineralolier eller enkelt-kulbrinter der anvendes til standardisering.

Detektionsgrænse opgives i DS/EN ISO 9377-2 til 0,1 mg/L.

## Analysekvalitet

### Detektionsgrænse

De detektionsgrænser, der er rapporteret i datamaterialet, er vist i Tabel 2.

Tabel 2 Detektionsgrænser rapporteret for IR-spektrofotometri med ekstraktionsmiddel der i dag ikke er tilladt (perioden 2000 – 2002), IR-spektrofotometri med ekstraktionsmiddel, der i dag er tilladt (perioden 2006 – 2010) og for GC, FID (perioden 2010 – 2016).

Metode / parameter	Detektionsgrænse, $\mu\text{g/L}$	Frekvens for resultat > DL
DS/R 209:1980: IR-spektrofotometri med anvendelse af ekstraktionsmiddel, der i dag <u>ikke</u> er tilladt iht. Montrealprotokollen	1 - 2	40%
DS/R 209:2006: IR-spektrofotometri med ekstraktionsmiddel, der er tilladt iht. Montrealprotokollen	100	21%
GC, FID/C6-C10 kulbrintefraktion	1 - 2	4%
GC, FID/C10-C25 kulbrintefraktion	5 - 10	6%
GC, FID/C25-C35 kulbrintefraktion	5 - 10	3%
GC, FID/C6-C35 kulbrintefraktion	5 - 10	5%
GC, FID/C5-C40 total kulbrinter	2 - 5	84% 2010-2014: 94% 2015-2016: 11%
GC, FID/Total kulbrinter (uspecificeret)	2 - 5	25%

Behovet for detektionsgrænse ved drikkevandskontrol er 0,5 eller 1  $\mu\text{g/L}$  afhængig af, om der måles ved afgang vandværk/i ledningsnettet eller ved forbrugers taphane. Som det ses er ingen detektionsgrænser tilstrækkelige til behovet. Til yderligere illustration er undersøgt, hvor ofte der for de enkelte parametre er fundet resultater højere end detektionsgrænsen.

Som det ses, blev der i perioden, hvor detektionsgrænsen for DS/R 209:1980 lå mellem 1 og 2  $\mu\text{g/L}$ , fundet indhold af kulbrinter i 40% af de undersøgte prøver. I en periode mellem 2006 og 2010 er IR-spektrofotometri anvendt med en detektionsgrænse på 100  $\mu\text{g/L}$  pga. anvendelse af andre ekstraktionsmidler, end hvad der tidligere var muligt. Her er andelen af prøver med indhold over detektionsgrænsen 21%. Det kan ikke udelukkes, at der i perioden har været særlige forhold, der betinger den høje andel af resultater over detektionsgrænsen.

Andelen af resultater større end detektionsgrænsen er væsentlig mindre ved GC, FID end ved IR-spektrofotometri. En undtagelse er C5-C40 total kulbrinter, hvor der i hele perioden er fundet resultater over detektionsgrænsen i 84% af de undersøgte prøver. En nærmere granskning af data viser, at flertallet af prøver med resultater over detektionsgrænsen er fra perioden 2010 – 2014, mens der i 2015-2016 er fundet indhold over detektionsgrænsen på nogenlunde samme niveau som for de øvrige fraktioner og definitioner af total kulbrinter. Det tyder på, at der har været særlige forhold i perioden 2010 – 2014, og at andelen i denne periode ikke er generelt gældende.

Det er ikke overraskende, at der er en mindre andel af resultater over detektionsgrænsen for de forskellige parametre ved GC, FID i betragtning af, at detektionsgrænsen for de fleste fraktioner er højere end for IR-spektrofotometri. Det bemærkes dog, at andelen af resultater over detektionsgrænsen for fraktionen C6-C10, hvor detektionsgrænsen er på samme niveau som for IR-spektrofotometri, er væsentlig mindre end ved IR-spektrofotometri. Det skyldes sandsynligvis, at indhold af olie i drikkevand kan befinde sig i andre fraktioner end C6-C10 kulbrintefractionen.

Samlet set viser data, at de detektionsgrænser, der kan opnås ved GC, FID er væsentlig mindre optimale end ved IR-spektrofotometri med anvendelse af ekstraktionsmidler, der ikke

længere er tilgængelige pga. Montrealprotokollens bestemmelser. Data viser også, at olie i drikkevand spreder sig over flere kulbrintefraktioner, hvorfor analyse af den fraktion med mest optimal detektionsgrænse ikke giver et retvisende billede af det totale indhold.

### **Måleusikkerhed**

Måleusikkerhed er kun rapporteret til Jupiter-databasen for drikkevandsanalyser i perioden 2015 – 2016 (se tabel 3), og der er kun information om måleusikkerhed for to af de i alt syv laboratorier, der har rapporteret måleresultater i perioden. Tabel 3 giver derfor ikke et fuldstændigt billede.

*Tabel 3 Måleusikkerhed rapporteret for GC, FID i perioden 2015 – 2016.*

<b>Metode / parameter</b>	<b>Ekspanderet måleusikkerhed</b>
GC, FID/C6-C10 kulbrintefraktion	40%
GC, FID/C10-C25 kulbrintefraktion	50%
GC, FID/C25-C35 kulbrintefraktion	50%
GC, FID/C6-C35 kulbrintefraktion	30%
GC, FID/C5-C40 total kulbrinter	ingen information
GC, FID/Total kulbrinter (uspecificeret)	20%

Data om måleusikkerhed er som nævnt begrænsede og den information, der kan udtrages, er derfor usikker. Måleusikkerheden ved opdeling i fraktioner er større end ved analyse som total kulbrinter (C6 – C35 eller uden specifikation). Det er ikke overraskende, da der knytter sig en usikkerhed til afgrænsning af fraktioner, som undgås ved analyse som total kulbrinter.

### **Sammenfatning**

Informationerne fra data for analyse af olie i drikkevand fra Jupiter-databasen er sammenfattet nedenfor. I de senere år stammer ca. 85% af alle data fra ét laboratorium, hvorfor det er tænkeligt, at data ikke giver et fuldstændigt billede vedrørende målinger udført med gaschromatografi med flammeionisationsdetektor (GC, FID).

Målemetode	<p>I perioden 2000 – 2002 var IR-spektrofotometri med anvendelse af ekstraktionsmiddel, der i dag ikke er tilladt iht. Montrealprotokollen, den mest anvendte metode.</p> <p>I perioden 2010 – 2016 anvendes udelukkende GC, FID.</p> <p>Ved GC, FID er der store forskelle fra laboratorium til laboratorium i valg af analyseparameter, hvilket sandsynligvis har betydning for sammenlignelighed mellem måleresultater for total olie i en given prøve.</p> <p>Der er væsentlige forskelle mellem dansk praksis for udførelse af analyse ved GC, FID og den standardiserede metode for analyse af mineralolie i vand, DS/EN ISO 9377-2. De forskelle, som vurderes at være af størst betydning, er om der anvendes oprensning inden GC-analyse og valg af metode til kvantificering, herunder om letkogende kulbrinter (fraktionen under C10) medtages kvantitativt eller kun kommenteres kvalitativt.</p>
------------	---

---

Analysekvalitet	<p>Detektionsgrænse ved GC, FID er mindre optimal til kontrol af total olie i drikkevand end analyse ved IR-spektrofotometri med anvendelse af ekstraktionsmiddel, der i dag ikke er tilladt iht. Montrealprotokollen. Detektionsgrænsen er som oftest på samme niveau som kravet til drikkevandskvalitet. Det samme er tilfældet for andre parametre, der kontrolleres i drikkevand, f.eks. aggressiv carbondioxid og 1,2-dibromethan, og skønnes derfor ikke at udelukke metodens anvendelighed.</p> <p>Undtagelsen er C6-C10 kulbrintefraktion, hvor der kan opnås samme detektionsgrænse som med IR-spektrofotometri.</p> <hr/> <p>Andelen af resultater over detektionsgrænsen er undersøgt for hver analyseparameter. Fordelingen tyder på, at olie i drikkevand spredes over flere delfraktioner og at det varierer fra prøve til prøve, hvilke(n) fraktion(er), der har indhold over detektionsgrænsen.</p> <hr/> <p>Information om måleusikkerhed er usikker, idet der kun findes data for 2015 og 2016, og i perioden kun fra to laboratorier. Data tyder på, at den bedste måleusikkerhed opnås ved analyse af total kulbrinter (C6-C35 kulbrintefraktion eller total kulbrinter uden specifikation af kulbrinteafgrænsning). Datamaterialet giver ikke information for C5 – C40 total kulbrinter.</p>
-----------------	---

---

## Referencer

- /1/ Bekendtgørelse nr. 802 om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg af 01/06/2016.
- /2/ DS/R 209:1980 Vandundersøgelse. Olie og fedt. Infrarød spektrofotometrisk metode.
- /3/ DS/R 209:2006 Vandundersøgelse - Olie og fedt - Ekstraktion med tetrachlorethylen og måling ved infrarød spektrofotometri.
- /4/ DS/EN ISO 9377-2:2001 Vandundersøgelse - Mineralolie (hydrocarbon olieindeks) - Del 2: Væskeekstraktion og gaskromatografi.