

Analyse af miljø- fremmede stoffer i kommunalt spil- devand og slam

Intensivt måleprogram for miljø-
fremmede stoffer og hygiejnisk
kvalitet i kommunalt spildevand

Faglig rapport fra DMU, nr.186

Jørgen Vikelsøe

Birthe Nielsen

Elsebeth Johansen

Afdeling for Miljøkemi

Datablad

Titel:	Analyse af miljøfremmede stoffer i kommunalt spildevand og slam	
Undertitel:	Intensivt måleprogram for miljøfremmede stoffer og hygiejnisk kvalitet i kommunalt spildevand	
Forfatter:	Jørgen Vikelsøe, Birthe Nielsen og Elsebeth Johansen	
Afdeling:	Afdeling for Miljøkemi	
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU, nr.186	
Udgiver:	Miljø- og Energiministeriet Danmarks Miljøundersøgelser	
URL:	http://WWW.DMU.DK	
Udgivelsesmåned og år:	April 1997	
Referee:	Anne Smith, Miljøstyrelsen, Torben Lund, RUC	
Laboratoriemålinger:	Birthe Nielsen, Elsebeth Johansen	
ETB:	Maj Britt Ulrich, Birgit Lange, Jørgen Vikelsøe	
Bedes citeret:	Vikelsøe, J., Nielsen, B. & Johansen, E. (1997): Analyse af miljøfremmede stoffer i kommunalt spildevand og slam. Intensivt måleprogram for miljøfremmede stoffer og hygiejnisk kvalitet i kommunalt spildevand. Danmarks Miljøundersøgelser. 63s. - Faglig rapport fra DMU, nr.186	
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse	
Emneord:	Spildevand, slam, miljøfremmede stoffer, dioxin, analyse, PCDD/F	
ISBN:	87-7772-316-3	
ISSN:	0905-815X	
Tryk:	Risø	
Oplag:	100	
Sideantal:	63	
Pris:	kr. 45,- (incl. 25% moms, excl. forsendelse)	
Købes hos:	Danmarks Miljøundersøgelser Frederiksborgvej 399 Postboks 358 DK-4000 Roskilde Tel. +45 46 30 12 00 Fax. +45 46 30 11 14	Miljøbutikken Information & bøger Læderstræde 1 DK-1201 København K Tel. +45 33 92 76 92 (information) Fax. +45 33 37 92 92 (bøger)

Indhold

1 Indledning 8

2 Metodeudvikling 11

- 2.1 Generelt om miljøanalyser 11
- 2.2 Generelt om ekstraktion 11
- 2.3 Generelt om oprensning 12
- 2.4 Generelt om identifikation og kvantisering 13
- 2.5 Udvikling af analyse af miljøfremmede stoffer i spildevand 13
- 2.6 Udvikling af analyse af miljøfremmede stoffer i slam 16

3 Metode for analyse af miljøfremmede stoffer i spildevand 18

- 3.1 Prøve forbehandling 18
- 3.2 Basisk ekstraktion 18
- 3.3 Sur ekstraktion 18
- 3.4 Interne standarder 18
- 3.5 Fortynding 19
- 3.6 Ekstern standardblanding 19
- 3.7 Gaschromatografi 20
- 3.8 Massespektrometri 20
- 3.9 Analysesekvens 21
- 3.10 Påvisning og identifikation af stoffer 22
- 3.11 Beregning af responsfaktorer for stoffer 22
- 3.12 Beregninger af koncentrationer i prøver 23

4 Metode for analyse af miljøfremmede stoffer i spildevandsslam 24

- 4.1 Forbehandling af slamprøve 24
- 4.2 Ekstraktion af slam 24
- 4.3 Basisk ekstraktion 24
- 4.4 Sur ekstraktion 24
- 4.5 Interne standarder 25
- 4.6 Fortynding 25
- 4.7 Ekstern standardblanding 25
- 4.8 Gaschromatografi 27
- 4.9 Massespektrometri 27
- 4.10 Analysesekvens ved GC/MS 28
- 4.12 Beregninger af responsfaktorer 29
- 4.13 Beregning af koncentration i prøver 30

5 Prøver 32

6	Resultater og diskussion projektfase 1	34
7	Resultater og diskussion projektfase 2	47
8	Referencer	57

	Danmarks Miljøundersøgelser	58
--	------------------------------------	-----------

Resumé

Undersøgelsen, der er iværksat af Miljøstyrelsen i samarbejde med DMU og Vandkvalitetsinstituttet, har til formål at undersøge udvalgte organiske og uorganiske miljøfremmede stoffer i kommunalt spildevand og slam i Danmark. I nærværende rapport er analysemetoder og resultater for tungtflygtige organiske stoffer nærmere beskrevet. I analyseprogrammet indgår en vifte af de vigtigste miljøfremmede stoffer. Denne omfatter phenol, cresoler, chlorphenoler, nonylphenol, udvalgte PAH'er, PCB, chlor-phenoxy-syrer og dioctyl-phthalater. I analyseprogrammet for slam indgår desuden dioxiner, som er afrapporteret separat.

Vandkvalitetsinstituttet har stået for bearbejdning, sammenfatning og vurdering af resultaterne, og de endelige rapporter er udgivet som miljøprojekter af Miljøstyrelsen. Derfor rummer nærværende rapport ingen miljømæssig vurdering af resultaterne.

Summary

This investigation has been initiated by Danish Environmental Protection Agency (DEPA) in collaboration with The National Environmental Research Institute (NERI) and the Water Quality Institute (VKI), with the purpose to study selected organic and inorganic pollutants in municipal waste water and sewage sludge in Denmark.

In the present report, analytical methods and results for non-volatile organic substances are described in detail. In the analytical program, a profile of the most important xenobiotics is included. It includes phenols, cresols, chlorophenols, nonylphenol, PAHs, PCB, chlorophenoxy-acids and dioctylphthalates.

The analytical program for sewage sludge furthermore includes dioxins, which is reported separately.

The Water Quality Institute (VKI) has processed and summarized the data, and the final reports are published by DEPA as environmental reports. For this reason, the present report contains no environmental assessment of the results.

1 Indledning

I juni 1992 indledte Danmarks Miljøundersøgelser (DMU), Afdeling for Miljøkemi, Miljøstyrelsen (MST) og Vandkvalitetsinstituttet (VKI) et samarbejde om analyse af miljøfremmede stoffer i kommunalt spildevand og spildevandsslam i projektet: "Intensivt måleprogram for miljøfremmede stoffer og hygiejnisk kvalitet i kommunalt spildevand". Dette projekt var inddelt i to faser, idet første fase omhandlede spildevand og anden fase slam. Analyseprogrammet omfattede såvel flygtige som tungtflygtige organiske stoffer, herunder dioxiner samt grundstoffer i spildevand og spildevandsslam. Der blev ikke målt dioxiner i spildevand, idet koncentrationen skønnedes at være for lav til en nøjagtig måling, og ikke målt flygtige organiske stoffer i slam, idet disse skønnedes at være af mindre betydning i denne matrice.

Formålet med nærværende rapport er at beskrive de analysemetoder der er anvendt ved projekterne, og henvender sig primært til analysekemikere og fagfolk inden for miljøområdet.

Rapporten indeholder detaljerede beskrivelser af de anvendte eksperimentelle metoder for analyse af tungtflygtige organiske stoffer, herunder dioxiner, samt analyseresultaterne med rent analysetekniske kommentarer. Rapporten kan opfattes som et bilag til de nedenfor omtalte Miljøprojekter og giver derfor ingen miljømæssige eller anlægstekniske vurderinger.

Projektet kom til at strække sig over en længere periode, og første fase udkom som Miljøprojekt nr. 278, Miljøfremmede stoffer i renseanlæg, Miljøstyrelsen 1994, og anden fase som Miljøprojekt nr. 325, Miljøfremmede stoffer i spildevand og slam, Miljøstyrelsen 1996.

De flygtige organiske stoffer er afrapporteret i rapport fra DMU 1993, "Analyse af letflygtige organiske forbindelser i kommunalt spildevand". Grundstofanalysen er beskrevet i rapport fra DMU 1995, "Multielement analyser på prøver af kommunalt spildevand".

I forbindelse med projektet udførtes desuden en særlig undersøgelse over phthalater i slam i samarbejde med VKI, DMU, Miljøkemi Galten og Dansk Teknologisk Institut. Denne undersøgelse der blev iværksat på grund af den store interesse for stoffer med østrogenlignende virkning, og er udgivet som Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 54 (1995), "Måleprogram for phthalater på 3 danske renseanlæg", skal ikke omtales nærmere her.

Under første fase af projektet blev analyseret i alt 26 spildevandsprøver, såvel indløb som udløb og rejectvand fra 3 anlæg. Der blev analyseret for en vifte af miljøfremmede organiske stoffer, som omfattede udvalgte PAH, PCB, pesticider, detergenter og blødgørere, phenoler, chlorphenoler og chlorbenzener m.v. Resultaterne forelå august 1993. VKI stod for den videre behandling af data og rapportering.

Ved projektets anden fase analyseredes 3 slamprøver fra de samme anlæg som i projektets første fase. Analyseprogrammet omfattede samme vifte af stoffer som første fase med mindre ændringer. Resultaterne forelå januar 1995 og afleveredes til VKI til videre bearbejdning.

Dioxin-analyse programmet, som hørte under projektets anden fase, udførtes på de samme 3 slamprøver som omtalt ovenfor. Resultaterne forelå maj 1995.

Dioxinanalysen og det tilhørende udviklingsarbejdet er beskrevet i rapporten "Analyse af dioxiner i kommunalt spildevandsslam".

2 Metodeudvikling

Der var behov for en metode, der analyserede bredt for en vifte af de mest kendte miljøfremmede stoffer i spildevand og slam, en slags screening som var hurtig og enkel. Men det viste sig, at det trods dette tiltalende og i princippet enkle koncept var forbundet med betydelige vanskeligheder at finde en praktisk brugbar metode.

2.1 Generelt om miljøanalyser

I litteraturen findes en række metoder for analyse af miljøfremmede stoffer i miljøprøver, der traditionelt er indrettet til bestemte stofgrupper som f.eks PAH, pesticider, phthalater, chlorphenoler, PCB eller dioxiner.

Ved analyse af disse stofgrupper anvendes specielle analysemetoder, der er optimerede til de pågældende stoffer, og som ydermere i mange tilfælde er beregnet til en særlig matrice som f.eks jord, vand, luft eller biologiske prøver. Litteraturen på området rummer et væld af specialiserede analysemetoder som f.eks. PAH i luft, pesticider i grundvand, PCB i biologiske prøver eller dioxiner i røggas.

En analyseprocedure består almindeligvis af flere trin. Først udtrækkes (ekstraheres) de ønskede stoffer fra matricen. Råekstraktet indeholder i mange tilfælde fremmede stoffer, der forstyrrer analysen (urenheder) og som må fjernes ved særlige oprensningsmetoder. Derefter bliver de ønskede stoffer (analysanderne) identificeret og bestemt kvantitativt (kvantisering), og hertil anvendes en adskillelses-(separations-)metode kombineret med en påvisnings-(detektions-)metode. Ofte anvendes gaschromatografi (GC) til separation kombineret med flammeionisations-detektor (GC/FID), elektronindfangnings detektor (GC/ECD) eller massespektrometer (GC/MS).

2.2 Generelt om ekstraktion

Til ekstraktion anvendes i vid udstrækning organiske opløsningsmidler specielt egnet til stofgruppe og matrice. Ved analyse af en bestemt gruppe stoffer er det naturligvis en fordel, at fortrinsvis disse stoffer ekstraheres. Men ved den foreliggende analyseopgave - at ekstrahere mange forskelligartede stoffer i en enkelt operation - må ekstraktionen ikke diskriminere mellem stofgrupper. Dette må undgås, selv om stofferne har meget forskellige syre/base-egenskaber, opløselighed i vand og organiske opløsnings-

midler samt adsorption til faste partikler og overflader. For at kunne analysere stofferne samlet er det naturligvis nødvendigt, at den anvendte metode ekstraherer alle analyserender effektivt.

Stærkt sure stoffer som f.eks. phenoxysyrer må ekstraheres fra surt miljø, idet de ellers forbliver i vandfasen. Desuden skal disse stoffer methyleres, da de ellers ikke er tilstrækkeligt flygtige til at kunne passere GC-kolonnen.

2.3 Generelt om oprensning

Ved traditionel analyse af miljøprøver for bestemte stofgrupper tilstræbes ved oprensningen at fjerne ledsagestoffer fra prøven uden at fjerne kendelige mængder analysander. Ved ledsagestoffer (urenheder eller baggrundsstoffer) forstås stoffer, der følger med ved ekstraktionen, men som der ikke analyseres for. De kan være naturstoffer, syntetiske stoffer eller omdannelsesprodukter m.v. Som oprensningsmetode anvendes ofte væskechromatografi. En meget benyttet fremgangsmåde består i chromatografi på en søjle af silikagel, der elueres med hexan og/eller dichlormetan, idet fortrinsvis højmolekylære aromatiske stoffer bindes til silikagelen. Denne metode anvendes for eksempel som oprensning ved analyse af PCB, idet søjlen tilbageholder forskellige urenheder og lader PCB passere. Men visse stoffer (PAH f.eks.) bindes også til silikagel, hvilket udnyttes som oprensning i PAH-analyse, idet de bundne PAH'er kan elueres fra søjlen med f.eks. dichlormetan. Chromatografi på silikagel vil altså adskille (fraktionere) PCB og PAH. Men denne stofgruppeadskillelse er uønsket ved samtidig analyse af PCB og PAH som ved den foreliggende analyse-opgave, hvorfor det her ikke er forsøgt at oprense på silikagel. Det er i sagens natur umuligt at konstruere en oprensningsmetode, der generelt separerer "ledsagestoffer" fra "miljøfremmede stoffer". Der kræves på forhånd en beslutning om, hvad der skal analyseres for, og kendskab til hvad der er urenheder, for at udvikle en egnet oprensnings-metode. Ved multimetoder som i det foreliggende tilfælde, kan oprensningsproblemet løses ved at inddele stofferne i forskellige grupper, der oprenses og analyseres hver for sig. Men ved egentlige multimetoder kan man vælge en meget bredspektret oprensningsmetode, eller eventuelt undlade oprensning. Analysanderne i nærværende projekt har en række fælles egenskaber:

- menneskeskabte (antropogene)
- fortrinsvis syntetiske
- organiske
- lav, men ikke forsvindende vandopløselighed

- høj opløselighed i organiske opløsningsmidler
- lav, men ikke forsvindende flygtighed
- molekylvægt 90 - 500 masseenheder (μ)

Der eksisterer metoder, som f.eks. gelfiltrering, der adskiller stoffer efter molekylstørrelser, eller destillation, der adskiller stoffer efter flygtighed, men disse metoder er tids- og arbejdskrævende. Af disse grunde blev alene opløseligheden i forskellige solventer og ved forskellige pH lagt til grund for adskillelse.

2.4 Generelt om identifikation og kvantisering

Efter oprensningen skal analysanderne i prøven påvises og identificeres, og mængden skal bestemmes (kvantiseres). Til dette anvendes ofte GC, som er en yderst effektiv metode til mange miljøanalyser, men den kræver, at analysanderne er passende flygtige, og at indholdet af tungtflygtige urenheder i prøven ikke er for stort.

GC anvendes ofte i forbindelse med en uspecifik detektor. Flammeionisations-detektor (FID) påviser alle organiske stoffer, elektron-indfangningsdetektor (ECD) påviser fortrinsvis halogenerede stoffer. Ved brug af uspecifikke detektorer må de forskellige analysander ved gaschromatografien identificeres ud fra deres retentionstider. Såfremt flere analysander har samme retentionstid, kan de ikke umiddelbart skelnes. Som nævnt skal ledsagestoffer ved anvendelse af uspecifikke detektorer være fjernet så godt ved den foregående oprensning, at de ikke maskerer eller forveksles med signalet fra analysanderne. Det første giver falske negative resultater (eller forhøjet påvisningsgrænse), det sidste falske positive.

Massespektrometri (MS) er en detektionsform, der bl.a. er i stand til at analysere for udvalgte stoffer ved at optage signalet fra fremtrædende linier i deres massespektre. Ved denne metode opnås en langt mere stof-specifik detektion end ved FID og ECD, og MS er den eneste idag kendte, der uden forveksling kan analysere mange forskellige stoffer samtidig med tilstrækkelig følsomhed. Der findes såvel lavt- som højt-opløsende MS (LR-MS og HR-MS). LR-MS er i stand til at skelne masser med en afstand på ca 1 masseenhed, mens HR-MS kan skelne ned til 0,01 masseenhed. Det sidste giver en meget stor specificitet, hvilket betyder, at urenheder ikke forstyrrer nævneværdigt.

2.5 Udvikling af analyse af miljøfremmede stoffer i spildevand

I nærværende projekt valgtes det at udvikle en ægte multi-metode ved at analysere alle stofferne i et enkelt ekstrakt med GC/MS.

Ved screening af vand- og perkolatprøver havde laboratoriet gennem en årrække anvendt ekstraktion med dichlormetan fra henholdsvis basisk og sur vandfase (henholdsvis højt og lavt pH). Dichlormethan er et meget effektivt opløsningsmiddel til de fleste organiske stoffer. Der var gode erfaringer med denne metode, og det var naturligt at benytte en videreudvikling af den ved valg af ekstraktionsmetode for spildevand.

Lavt pH er som nævnt nødvendigt for at ekstrahere f.eks. phenoxysyrer fra vandigt miljø, og en nærliggende mulighed er at nøjes med en sur ekstraktion, idet de sure og de pH-neutrale (aprote) stoffer i så fald ville befinde sig i samme ekstrakt.

Der er dog flere ulemper ved denne fremgangsmåde

- Basiske stoffer bliver ikke ekstraheret.
- Fedtsyrerne fælder ud fra sæbeholdige vandprøver og vanskeliggør faseadskillelsen.
- Der skal bruges stort overskud af diazomethan ved methylering af et sådant ekstrakt, der også indeholder de aprotiske stoffer. Dette øger risiko for forurening med phthalater fra diazomethan.
- Flygtige stoffer mistes ved inddampning, som er nødvendig under methyleringen

Disse vanskeligheder undgås ved først at ekstrahere fra basisk, derefter fra surt pH, selv om arbejdet herved forøges. Der udførtes en indledende forsøgsrække på spildevand for at optimere denne metode til opgaven med hensyn til mængder m.v. Der blev ikke udført forsøg med sur ekstraktion alene.

Herved viste det sig, at visse aprotiske stoffer som f.eks. naphthalen, phenanthren og DEHP kunne påvises i både surt og basisk ekstrakt, selv om aprotiske stoffer teoretisk skulle blive ekstraheret fuldstændigt i første ekstrakt (det basiske). Det var nærliggende at antage, at årsagen til dette var utilstrækkelig ekstraktions-effektivitet. Det forsøgtes derfor at forbedre effektiviteten, uden at det lykkedes, ved at forøge ekstrak-

tionernes antal og volumen. Det ser ud til, at en vis del af disse stoffer forbliver i vandfasen under den basiske ekstraktion og først frigives ved lavt pH. Denne effekt fandtes kun i spildevand, ikke i rent vand.

For ikke at miste analysander i den brede vifte af stoffer, blev der ikke indført specifikke oprensningprocedurer f.eks. ved væskechromatografi. Men ved den anvendte fremgangsmåde forbliver de mest polære stoffer fortrinsvis i vandfasen, og det er i mange tilfælde sådanne stoffer der giver problemer ved GC, især ved at forurene kolonnen.

Analysen udførtes i projektets første fase ved lavtopløsende GC/MS, og alle stofferne blev analyseret ved en enkelt GC/MS-analyse af hvert ekstrakt. De basiske og de sure ekstrakter blev analyseret for sig, dels fordi kendskab til fordelingen for et stof er udtryk for syre/base egenskaberne, hvilket udgør et ekstra kriterium ved stof-identifikationen, dels fordi diazomethan præparationen kan indeholde phthalater, der kan forurene prøven. Phthalater er aprotiske stoffer som langt overvejende findes i første ekstrakt, det basiske, der ikke kommer i kontakt med diazomethan. Denne frygt skulle senere vise sig overdreven, og efter projektets afslutning er laboratoriet gået over til at blande de sure og basiske ekstrakter inden GC/MS-analysen.

Ved GC/MS-analysen identificeres og kvantiseres stofferne i prøven ved at sammenligne med en kendt blanding af alle analysanderne, en standardblanding. Denne kaldes ekstern standard, fordi den analyseres for sig ved GC/MS. Prøve og standard tilsættes ("spikes" med) nogle isotopmærkede stoffer, såkaldt spikes eller interne standarder, som har større molekylvægt og som derfor ved MS kan skelnes fra de umærkede analysander. De kaldes interne, fordi de befinder sig i prøven ved GC/MS analysen. Ved beregningen af analyseresultatet benyttes forholdet mellem signalet fra disse spikes og fra analysanderne i både prøve og standard. Herved bliver det muligt at kompensere for tilfældige variationer i injiceret volumen og i MS-signalet.

Ideelt set tilsættes alle analysander i isotopmærket udgave som spikes, idet det i så fald er muligt at udføre en perfekt kompensation. Ved begyndelsen af første projektfase var imidlertid kun nogle få isotopmærkede stoffer med relevans for projektet til rådighed. Af disse udvalgte D_{10} -antracen og D_6 -3,3',4,4'-tetrachlorbiphenyl.

Tilsættes spike-blandingen til prøven inden ekstraktionen, taler man om såkaldte ekstraktions-spikes. Denne fremgangsmåde gør det muligt tillige at kompensere for tab sket under ekstraktion og oprensning, hvilket også kaldes

“korrektion for laboratorieigenfinding”. Men en korrekt kompensation kræver, at de anvendte spikes skal følge analysanderne under de forskellige ekstraktions- og oprensningstrin, hvilket kun kan lade sig gøre, hvis de er kemisk identiske - eller i det mindste kemisk nært beslægtede - med analysanderne. Det var ikke tilfældet for de fleste af analysanderne i projektet.

Ved anvendelse af ekstraktionsspikes er det endvidere vigtigt, at spikemængden på forhånd er tilpasset mængden af analysander i prøven. Hvis analysand-mængden f.eks. er for stor i forhold til spike-mængden, er der risiko for, at prøven skal fortyndes så meget, at spiken ikke kan kvantiseres præcist, eller at den slet ikke kan påvises. I så fald bliver analyseresultatet tilsvarende usikkert. For at afpasse spike-mængden korrekt, skal mængderne af analysander i prøven på forhånd kendes omtrentligt, hvilket imidlertid kræver erfaring med den pågældende prøvetype. Denne erfaring havde man ikke i dette tilfælde, hvor det drejede sig om et pioner-projekt.

En anden mulighed består i at genopløse prøven i spike-blanding efter ekstraktion og oprensning, umiddelbart inden injektionen i GC. Spikes anvendt på denne måde kaldes sprøjte-spikes. Herved kan ganske vist ikke opnås korrektion for laboratorieigenfinding, men det var som omtalt alligevel ikke muligt for hovedparten af stofferne. Fordelen ved denne fremgangsmåde er, at prøven, uanset hvor høj analysand koncentrationen er, vil kunne fortyndes passende med sprøjte-spikemix. Herved holdes spike- koncentrationen konstant under fortyndingen, som derfor kan ske uden tab af spike-signalstyrke. Såfremt prøven fortyndes til omtrent samme analysand-koncentration som standarden, elimineres tillige eventuelle linearitetsfejl. Dette er kun undtagelsesvis muligt ved anvendelse af ekstraktions-spikes.

Af disse grunde anvendtes sprøjte-spikes i projektet.

Ekstrakterne var ikke særlig rene, og under CG/MS-analysen optrådte en del interferens fra urenheder. Især massesporet for phenol havde mange toppe fra ledsage-stoffer. Det var alt i alt ikke en metode, der hvad præcision og specificitet angår var på højde med de specifikke metoder for PAH, pesticider og PCB, men den var anvendelig til den foreliggende opgave.

2.6 Udvikling af analyse af miljøfremmede stoffer i slam

Ved analyse af sediment- og jordprøver havde laboratoriet gennem en årrække anvendt ekstraktion med en blanding af acetone og hexan, og det forventedes, at denne metode kunne tilpasses til slam. Som en forbedring indførtes en forekstraktion med ren acetone, for at udtrække vandet fra slammet og dispergere det i den organiske fase, inden de følgende ekstraktioner med acetone/hexan blanding.

Spildevandsslam er en vanskelig matrix at analysere på grund af høj koncentration af urenheder. For at sikre, at renheden af slam-ekstrakterne kunne sammenlignes med spildevands-ekstrakterne fra første fase i projektet, indførtes en grovoprensning. Denne gik ud på at vaske ekstraktet ved udrystning med vand fra basisk og sur væske, for at fjerne polære urenheder. Udvaskningen skete efter skift af opløsningsmiddel til dichlormethan, for at opløselighedsforholdene skulle svare til første projektfase. Det sure ekstrakt blev derefter methyleret, og de sure og de basiske ekstrakter analyseret hver for sig.

Ved slam-delen af projektet gik DMU over til at anvende højopløsende massespektrometri. Dette viste sig at være en betydelig forbedring ved denne type af ekstrakter, hvor der er høj koncentration af ledsagestoffer. HR-MS har en meget stor specificitet, hvilket praktisk talt eliminerede interferens fra ledsagestoffer - f.eks. udviste phenol-massespektret nu kun få enkelte toppe, hvor det var let at finde toppen svarende til phenol - og den større følsomhed muliggjorde påvisning af stoffer i betydeligt lavere koncentrationer end tidligere. Med anvendelse af HR-MS var den anvendte oprensning fuldt tilstrækkelig.

Men anvendelse af HR-MS sker ikke uden omkostninger. Det er en dyr metode, der i mange henseender er mere kompliceret at anvende. Det kan kun spænde over et forholdsvis begrænset masseområde, hvorfor en del af masserne i MS-programmet måtte ændres. Dette var f.eks. kun muligt ved at anvende en svagere linie i massespektret for dioctyl-phthalater.

Desuden skal masserne være kendt med fuld nøjagtighed, ikke blot den nominelle heltalsmasse som ved LR-MS. Hvis den pågældende ions kemiske formel er kendt, hvilket altid er tilfældet for molekylar-ioner, kan den nøjagtige masse let beregnes. Men for ioner med lavere masse end molekylemassen - de såkaldte datterioner - er ion-formlen ikke altid kendt, og i sådanne tilfælde var det nødvendigt at udføre en eksperimentel bestemmelse af den nøjagtige masse. Dette

sker ved en såkaldt peak-match analyse på massespektrometret, som udførtes for dioctylphthalat og nonylphenol.

En yderligere komplikation ved HR-MS er, at der skal anvendes en såkaldt lockmasse til at korrigere for tilfældig drift af magnetisk feltstyrke. Hertil anvendes en kalibreringsgas (perfluoro kerosene, PFK), som tilføres kontinuerligt under GC/MS-analysen. Som lockmasse anvendes en linie i massespektret for PFK. Ved valg af lockmasse er det vigtigt at sørge for, at denne ikke ligger nær en linie i massespektret for blødning af GC-kolonnen. Dette kan være et problem især sent i GC-programmet, hvor temperaturen er høj og blødningen derfor stor.

Der anvendtes igen sprøjte-spikes, som havde fungeret godt i første projektfase, idet D₅-phenol tilføjedes til spike-mixen. Hexachlor-butadien udgik af analysen fordi det ikke var blevet påvist overhovedet, og trichloreret biphenyl indført, idet det var fundet i biologiske prøver.

3 Metode for analyse af miljøfremmede stoffer i spildevand

3.1 Prøve forbehandling

4 l spildevandsprøve udtaget i 5 l specialrenset glasflaske konserveres straks efter modtagelsen med 100 ml CH_2Cl_2 . Prøverne opbevares i kølerum indtil ekstraktion.

3.2 Basisk ekstraktion

1 l prøve afmåles, pH justeres til 10 med 1-5 ml 4M NaOH, og udrystes med 3×100 ml CH_2Cl_2 . Det samlede CH_2Cl_2 udtræk tørres med 10 g vandfri Na_2SO_4 , inddampes til nogle ml på rotationsfordamper, overføres til dramglas og inddampes under N_2 til næsten tørhed. Inddampningsresten genopløses i 250 μl intern standard.

3.3 Sur ekstraktion

I vandfasen fra basisk ekstraktion justeres pH til 2 med 1-5 ml 4M HCl og den udrystes, tørres og inddampes på samme måde som ved basisk ekstraktion. Efter inddampning til næsten tørhed genopløses i 1 ml peroxidfri ether og methyleres ved tildrypning af diazomethan i ether. Overskud af diazomethan og ether afdampes under N_2 , og inddampningsresten genopløses i 250 μl intern standard.

3.4 Interne standarder

De to anvendte interne standarder er isotopmærkede og kan derfor skelnes massespektrometrisk fra umærkede stoffer i prøve ved identifikation og kvantisering. De anvendes i en opløsning til genopløsning og fortynding af prøve og til preparation af standard.

Tabel 1: Intern standardblanding (sprøjtespike mix)

Stof	Isotop	Konc $\mu\text{g/ml}$
Antracen	D_{10}	0,1
3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl	D_6	0,1
Opløsningsmiddel	CH_2Cl_2	

3.5 Fortynding

Hvis prøven er for koncentreret, fortyndes med sprøjte spike mix fra 10 til 1000 gange.

3.6 Ekstern standardblanding

Der anvendes en ekstern standardblanding til identifikation og kvantisering af de enkelte stoffer, tabel 2.

Tabel 2:

Ekstern standardblanding til analyse af spildevand

Stof	Synonym	µg/ml
Antracen		0,0942
Antracen D ₁₀		0,1
Benz[e]pyren	<i>intern standard, sprøjte spike</i>	0,1054
Biphenyl, tetrachlor-	tetra-PCB, PCB-Cl ₄	0,0339
Biphenyl, D ₆ - 3,3',4,4'-tetrachlor-	<i>intern standard, sprøjte spike</i>	0,1
Biphenyl, pentachlor-	penta-PCB, PCB-Cl ₅	0,4066
Biphenyl, hexachlor-	hexa-PCB, PCB-Cl ₆	1,4230
Chlorbenzen	CB	0,2182
Chlorbenzen, 1,2,4-tri-		0,1110
Chlorbenzen, hexa-	HCB	0,1132
Chlorphenol, 2,4-di-		0,0988
Chlorphenol, penta- *	PCP	0,0997
Hexachlorbutadien		0,1502
Naphtalen		0,0933
Nonylphenol (isomer blanding)	NP	0,4624
Phenantren		0,1136
Phenol		0,1252
Phenol, 2-methyl-	o-Cresol	0,1149
Phenol, 4-methyl-	p-Cresol	0,1329
Phenoxyeddikesyre, (2,4-dichlor-)- *	2,4-D	0,0953
Phenoxyeddikesyre, (4-chlor-2-methyl-)- *	MCPA	0,1005
Phenoxypropionsyre, 2-(2,4-dichlor-)- *	Dichlorprop, DCP	0,1076
Phenoxypropionsyre, 2- (4 - chlor-2-methyl-)- *	Mechlorprop, MCP	0,0905
Phthalat, bis-(2-ethylhexyl)-	DEHP	0,2342
Phthalater, di-(octyl)-	DOP, DiOP	0,2852
Opløsningsmiddel	CH ₂ Cl ₂	

* metyleret

Ved preparation af standardblandingen metyleres først de i tabel 2 med * mærkede komponenter efter samme fremgangsmåde som beskrevet under sur ekstraktion af prøven, hvorefter de øvrige stoffer tilsættes. PCB er tilsat som Aroclor 1260. Der fortyndes til anført koncentration i sprøjte spike blanding.

3.7 Gaschromatografi

Injektion:	2 µl direkte på kolonne. Injektor H-P.
Forkolonne:	2.5 m kvartsglas 0.3 mm indre diameter (Chrompack)
Kolonne:	H-P SE 54. 25 m kvartsglas 0.2mm indre diameter, 5% tværbundet phenyl-methyl silicone 0.33 my filmtykkelse
Bæregas:	Helium, tryk 150 Kpa (22 psi)
Temperaturprogram:	2 min ved 45°C 7°C/min til 290°C 40 min ved 290°C

3.8 Massespektrometri

Instrument:	Finnigan 4500
Ionisering:	Elektron impact 70 elektronvolt, ionkildetemperatur 150°C
Opløsningsevne:	500 (1 masseenhed ved masse 500)
Interface:	290°C direkte til ionkilde
Scan:	1 scan/sek. Der anvendes de 3 massekombinationer anført i tabel 3. Kombinationerne skifter i de angivne retentionstids-vinduer. Masserne er så vidt muligt molekylarion-masser, men hvis signalerne for disse er for svage, anvendes i stedet en fremtrædende linie i massespektret for det pågældende stof.

Tabel 3: Masser og retentionstider ved GC/MS analyse af spildevand.

Vindue min	Stof	Masse m/e	Retentionstid min:sek
3-15	Phenol	94,05	7:45
	o-Cresol	108,06	9:25
	p-Cresol	108,06	9:51
	CB	112,01	4:54
	Naphtalen	128,06	12:23
	2,4-Dichlorphenol	161,97	11:58
	1,2,4-Trichlorbenzen	179,93	12:13
	Hexachlorbutadien	259,81	13:03
15-25	Nonylphenol	149,10	22:07 - 22:53
	Phenantren	178,08	23:23
	Antracen	178,08	23:33
	Antracen, D ₁₀ - (ssp)	188,16	23:29
	MCPA	214,05	19:41
	MCP	228,07	19:23
	2,4-D	234,00	20:52
	DCPP	248,02	20:30
	PCP	279,86	22:25
	HCB	283,81	22:16
25-35	DEHP	149,10	33:25
	DOP	149,10	35:30 - 37:45
	Benz[e]pyren	252,10	37:22
	tetra PCB	291,92	28:18 - 32:51
	tetra PCB-D ₆ (ssp)	297,96	29:20
	penta-PCB	325,88	28:18 - 34:05
	hexa-PCB	359,84	30:01 - 31:27

Tid pr. scan: 1,000 sek.

De anførte retentionstider kan variere

(ssp) Sprøjtespike

Samme MS-program anvendes til de basiske og de sure ekstrakter samt til ekstern standard.

3.9 Analysesekvens

De færdig oparbejdede og fortyndede basiske ekstrakter analyseres i serie ved GC/MS, og de sure ekstrakter analyseres i serie. Der analyseres en ekstern standard hver dag på et tilfældigt valgt tidspunkt.

3.10 Påvisning og identifikation af stoffer

Ved CG/MS-analysen optages ion-kromatogrammer (massespor) som viser signalet for hvert massetal iflg. tabel 3. For påvisning af et stof i den ukendte prøve kræves en veldefineret top på det tilhørende massespor med en tophøjde på mindst 3 gange grundliniestøj svarende til et signal/støj forhold på 3. Toppens retentionstid skal svare til retentionstiden for stoffet i den eksterne standard analyseret samme dag. Der tages hensyn til eventuelle mindre forskelle i retentionstid mellem standarden og prøven, idet der korrigeres med forskydningen af de interne standarder.

Arealet af de således identificerede toppe bestemmes ved manuel kvantificering. De øvrige toppe ses der bort fra.

Stofgrupper bestående af mange enkeltkomponenter vil danne karakteristiske mønstre af toppe på massesporene. Det drejer sig og nonylphenol, dioctylphthalater og PCB. I så fald skal det karakteristiske mønster, eller i hvert fald dettes mest fremtrædende toppe, være til stede. I disse tilfælde kvantiseres de enkelte toppe hver for sig, og summen af deres arealer anvendes i de videre beregninger.

Stofferne fordeler sig mellem de basiske og de sure ekstrakter. Begge ekstrakter analyseres hver for sig.

3.11 Beregning af responsfaktorer for stoffer

Efter hver GC/MS analyse af den eksterne standard tildeles hvert stof en responsfaktor udregnet efter formlen:

$$R_i = \frac{C_{rs}}{C_{is}} \cdot \frac{A_{is}}{A_{rs}}$$

hvor

- R_i = Responsfaktor for det i'te stof
- C_{is} = Koncentration af det i'te stof i ekstern standard (tabel 2)
- C_{rs} = Koncentration af den tilhørende interne standard 1)
- A_{is} = Areal for det i'te stof i extern standard
- A_{rs} = Areal for den tilhørende interne standard 1)

- 1) For første og andet vindue iflg. tabel 3 anvendes D_{10} -Antracen, og for tredje vindue $D_{6-3,3',4,4'}$ -tetrachlorbiphenyl

For nonylphenol, DOP og PCB, hvor der som nævnt findes et antal toppe, anvendes areal-summen ved beregningerne. På denne måde fås 8 faktorer for første vindue, 9 faktorer for andet vindue og 6 faktorer for tredje vindue. For at opnå forbedret præcision, anvendes gennemsnittet af responsfaktorerne fra alle kørsler af den eksterne standard ved beregning af koncentrationerne i de ukendte prøver.

3.12 Beregninger af koncentrationer i prøver

Der anvendes kvantisering efter intern standard metode, idet arealet for de interne standarder i prøven lægges til grund.

Data for det basiske og det sure ekstrakt af den ukendte prøve samles på samme regneark. Koncentrationerne af de forskellige stoffer i prøven ved udtagelsen beregnes efter formlen:

$$C_{ip} = D \cdot \frac{V_u}{M_p} \cdot \frac{C_{ru} \cdot A_{iu}}{R_i \cdot A_{ru}}$$

hvor

C_{ip} = Koncentration af i'te stof i prøven ved udtagelsen

D = Fortyndingsfaktor (x fortynding)

V_u = Volumen af prøve efter oparbejdning (her 250 µl)

M_p = Mængde af prøve ved udtagelsen (her 4 l)

C_{ru} = koncentration af den tilhørende sprøjtespike 1) i ukendt

A_{iu} = Areal for i'te stof i ukendt

R_i = Responsfaktor for i'te stof beregnet fra ekstern standard

A_{ru} = Areal for den tilhørende interne standard 1) i ukendt

- 1) For første og andet vindue iflg. tabel 3 anvendes D_{10} -Antracen, og for tredje vindue $D_{6-3,3',4,4'}$ -tetrachlorbiphenyl ligesom ved beregning af responsfaktorer

4 Metode for analyse af miljøfremmede stoffer i spildevandsslam

4.1 Forbehandling af slamprøve

Prøverne blev modtaget fra VKI nedfrosset i 5 l plastdunke og analyseredes straks efter optøning.

Omkring 500 g vådt slam afvejes i centrifugeglas og centrifugeres i 10 min ved 2500 o/min. Vandfasen dekanteres fra og kasseres. Der udvejes 10 g af bundfaldet, indeholdende omkring 2 g tørstof.

4.2 Ekstraktion af slam

Der tilsættes 40 ml acetone, centrifugeglasset omrystes 1 time. Der centrifugeres 10 min ved 2500 o/min, og acetonefasen dekanteres fra.

Der tilsættes 10 ml acetone og 30 ml n-hexan til slammet. Blandingen omrystes 30 min og centrifugeres 10 min. Væskefasen dekanteres fra, og ekstraktionen gentages.

De samlede acetone og hexan -faser inddampes på vacuum-rotationsinddamper til ca. 5 ml (vand fra slammet). Indholdet overføres til 250 ml skilletragt med 25 ml CH_2Cl_2 .

4.3 Basisk ekstraktion

Der tilsættes 100 ml H_2O , pH i vandfasen justeres til 10 (pH-papir) med 1-5 ml 4M NaOH, og udrystes med 4x50 ml CH_2Cl_2 . Det samlede CH_2Cl_2 udtræk tørres med 5 g vandfri Na_2SO_4 , inddampes til nogle ml på rotationsfordamper, overføres til dramglas og inddampes under N_2 til næsten tørhed. Inddampningsresten genopløses i 1000 μl intern standard.

4.4 Sur ekstraktion

pH i vandfasen fra basisk ekstraktion justeres til 2 med 1-5 ml 4M HCl og den udrystes, tørres og inddampes på samme måde som det basiske ekstrakt. Efter inddampning til næsten tørhed genopløses i 1 ml peroxidfri ether og methyleres ved tildrypning af diazomethan i ether. Ether og

overskud af diazomethan afdampes under N₂, og indampningsresten genopløses i 1000 µl intern standard.

De basiske og sure ekstrakter holdes adskilt under laboratorie-proceduren og analyseres hver for sig.

4.5 Interne standarder

De tre anvendte interne standarder er isotopmærkede for at kunne skelnes massespektrometrisk fra de umærkede stoffer i prøven ved identifikation og kvantisering. Den interne standard-blanding anvendes som sprøjte-spike mix d.v.s. bruges ved genopløsning af prøve.

Tabel 4: Intern standardblanding (sprøjte spike mix) til analyse af slam

Stof	Isotop	µg/ml
Phenol	D ₅ (ring)	0,10
Antracen	D ₁₀	0,10
3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl	D ₆	0,10
Opløsningsmiddel	CH ₂ Cl ₂	

4.6 Fortynding

Hvis prøven er for koncentreret, fortyndes med intern standardblanding fra 10 til 1000 gange.

4.7 Extern standardblanding

Der anvendes en ekstern standardblanding til identifikation og kvantisering af de enkelte stoffer, Tabel 5.

Tabel 5:

Ekstern standardblanding til analyse af slam.

Stof	Synonym	µg/ml
Antracen		0,094
Antracen, D ₁₀ -	<i>intern standard, sprøjte spike</i>	0,1
Benz[e]pyren		0,105
Biphenyl, trichlor-	tri-PCB, PCB-Cl ₃	0,022
Biphenyl, tetrachlor-	tetra-PCB, PCB-Cl ₄	0,528
Biphenyl, 3,3',4,4'-tetrachlor- D ₆ -	<i>intern standard, sprøjte spike</i>	0,1
Biphenyl, pentachlor-	penta-PCB, PCB-Cl ₅	0,421
Biphenyl, hexachlor-	hexa-PCB, PCB-Cl ₆	0,475
Chlorbenzen	CB	0,109
Chlorbenzen, 1,2,4-tri-		0,111
Chlorbenzen, hexa-	HCB	0,113
Chlorphenol, 2,4-di-		0,099
Chlorphenol, penta- *	PCP	0,100
Naphtalen		0,093
Nonylphenol (blanding af isomere)		0,586
Phenantren		0,114
Phenol		0,125
Phenol, 2-methyl-	o-Cresol	0,115
Phenol, 4-methyl-	p-Cresol	0,133
Phenol, D ₅ - (ring)	<i>intern standard, sprøjte spike</i>	0,1
Phenoxyeddikesyre, (2,4-dichlor-)- *	2,4-D	0,095
Phenoxyeddikesyre, (4-chlor-2-methyl)- *	MCPA	0,100
Phenoxypropionsyre, 2-(2,4-dichlor-)- *	Dichlorprop, DCP	0,108
Phenoxypropionsyre, 2-(4-chlor-2-methyl)- *	Mechlorprop, MCP	0,091
Phthalat, bis-(2-ethylhexyl)-	DEHP	5,20
Phthalat, di-(n-octyl)-	DnOP	1,15
Opløsningsmiddel	CH ₂ Cl ₂	

*

methyleret

Ved preparation af standardblandingen methyleres først de i tabel 2 med * mærkede komponenter som beskrevet under sur ekstraktion af prøven. Derefter tilsættes de øvrige stoffer. PCB er tilsat som Aroclor 1248 +1260. Der fortyndes til anført koncentration i intern standardblanding.

4.8 Gaschromatografi

Gaschromatograf: Hewlett-Packard HP 5890 serie II

Bæregas: Helium, tryk 120 Kpa

Forkolonne: Chrompack 2.5 m kvartsglas 0.3 mm i.Ø

Kolonne: Hewlett-Packard HP 5, 25 m kvartsglas 0.2mm i.Ø, tværbundet 5% phenyl-methyl silicone 0.33 µm filmtykkelse

Injektion:	2 μ l split/splitless 250°C purge lukket 30 sek. CTC autoinjector
Interface:	290°C direkte til ionkilde
Temperaturprogram:	2 min ved 45°C 7°C/min til 290°C 40 min ved 290°C

4.9 Massespektrometri

Instrument:	Kratos Concept 1S højtopløsende magnetisk sektor massespektrometer.
Opløsningsevne:	10 000
Ionisering:	Elektron impact 40 elektronvolt ved 290°C.
Interface:	290°C direkte til ionkilde.
Kalibreringsgas:	PFK (perfluoro-kerosene)
Scan:	1,5 sek/scan i Multiple Ion Detektion (MID) mode, d.v.s. massespektrometret er indstillet til at detektere på forhånd udvalgte masser som anført i Tabel 6. Masserne er molekylarion-masser, bortset fra nonylphenol, DEHP og DnOP. Der anvendes 3 vinduer med hver sin massekombination. I alle vinduer anvendes desuden en såkaldt lockmasse til at korrigere for tilfældig drift af magnetisk felt, samt en checkmasse til at dokumentere korrekt masselock, begge linier i PFK s pektret.

Tabel 6: Masser og retentionstider ved HR-GC/MS analyse af slam.

Vindue min	Stof	Masse	Retentionstid min:sek
3-15	Phenol	94,0419	8:57
	Phenol, D ₅ (ssp)	99,0733	8:53
	o-Cresol	108,0575	10:43
	p-Cresol	108,0575	11:13
	CB	112,0080	5:59
	Naphtalen	128,0626	13:56
	2,4-Dichlorphenol	161,9639	13:29
	1,2,4-Trichlorbenzen	179,9300	13:45
	Lock	118,9920	-
	Check	130,9920	-
15-25	Nonylphenol	149,0966	24:08-24:56
	Antracen	178,0783	25:32
	Phenantren	178,0783	25:43
	Antracen, D ₁₀ (ssp)	188,1410	25:39
	MCPA	214,0397	21:36
	MCP	228,0533	21:17
	2,4-D	233,9851	22:51
	DCPP	248,0007	22:28
	PCP	279,8597	24:31
	HCB	283,8102	24:22
	Lock	168,9888	-
	Check	230,9856	-
25-35	tri-PCB	255,9613	26:55-28:45
	tetra-PCB	291,9194	27:59-30:24
	tetra-PCB, D ₆ (ssp)	297,9571	31:36
	penta-PCB	325,8804	29:54-33:07
	hexa-PCB	359,8415	31:34-33:45
	Benz[e]pyren	252,0939	40:30
	DEHP	279,1596	35:39
	DnOP	279,1596	37:54
	Lock	304,9824	-
	Check	292,9824	-

1,000 sek./scan

De anførte retentionstider kan variere
(ssp) Sprøjtespike (intern standard)

Samme MS-program anvendes til de basiske og de sure ekstrakter samt til ekstern standard.

4.10 Analysesekvens ved GC/MS

De basiske oparbejdede ekstrakter analyseres i serie, og de sure oparbejdede ekstrakter i serie. Der analyseres en ekstern standard for hver fjerde prøve.

4.11 Påvisning og identifikation af stoffer

Der optages et ion-kromatogram (massespor) for hver masse iflg. Tabel 6. For at påvise et stof i den ukendte prøve skal en veldefineret top findes på det tilhørende massespor. En sikker påvisning kræver en tophøjde på mindst 3 gange grundliniestøj svarende til signal/støj forhold 3.

Toppenes retentionstider i prøven skal svare til retentionstiderne i den eksterne standard analyseret samme dag. Eventuelle forskelle i retentionstider mellem standarden og prøven korrigeres, idet der som udgangspunkt anvendes forskydningen af interne standarder.

De således identificerede toppe kvantiseres automatisk, hvorefter resultaterne gennemgås, og eventuelle fejl rettes ved at omkvantisere manuelt. Der ses bort fra de øvrige toppe.

4.12 Beregninger af responsfaktorer

For hver top for et umærket stof i hver kørsel af ekstern standard udregnes en responsfaktor efter formlen:

$$R_i = \frac{C_{rs} \cdot A_{is}}{C_{is} \cdot A_{rs}}$$

hvor

R_i = Responsfaktor for det i'te stof

C_{is} = Koncentration af det i'te stof i ekstern standard (tabel 5)

C_{rs} = Koncentration af den tilhørende interne standard i standard

A_{is} = Areal for det i'te stof

A_{rs} = Areal for den tilhørende interne standard i standard

På denne måde fås 7 faktorer for første vindue, 9 for andet vindue og 7 for tredievindue

For at opnå forbedret præcision, anvendes et gennemsnit af disse faktorer fra flere GC/MS-analyser af den eksterne standard ved de videre beregninger.

4.13 Beregning af koncentration i prøver

De basiske og de sure ekstrakter udregnes hver for sig.

Koncentrationerne i den ukendte prøve ved udtagelsen, som er de endelige analyseresultater, beregnes efter formelen:

$$C_{ip} = D \cdot \frac{V_u}{M_p} \cdot \frac{C_{ru} \cdot A_{iu}}{R_i \cdot A_{ru}}$$

hvor

C_{ip} = Koncentration af i'te stof i ukendt

D = Fortyndingsfaktor (x fortynding)

V_u = Volumen af prøve efter genopløsning i intern standardblanding

M_p = Mængde af prøve ved udtagelsen

C_{ru} = Koncentration af tilhørende sprøjtespike i ukendt

A_{iu} = Areal for i'te stof i ukendt

A_{ru} = Areal for tilhørende intern standard i ukendt

R_i = Responsfaktor for extern standards i'te stof

5 Prøver

Prøverne består af spildevand fra indløb og udløb, rejectvand og slam. Identifikationsdata fremgår af tabel 7 og tabel 8.

Tabel 7: Prøveregistrering for projektfase 1.

Anlæg	Station	Periode uge-år	DMU nr	Prøvetype
Avedøre	Indløb	40-1992	2-1268	Spildevand
Avedøre	Udløb	40 -92	2-1269	Spildevand
Avedøre	Indløb	41 -92	2-1270	Spildevand
Avedøre	Udløb	41 -92	2-1271	Spildevand
Avedøre	Indløb	42 -92	2-1273	Spildevand
Avedøre	Udløb	42 -92	2-1272	Spildevand
Avedøre	Indløb	43+44 -92	2-1289	Spildevand
Avedøre	Udløb	43+44 -92	2-1291	Spildevand
Avedøre	Reject		2-1287	Rejectvand
Marselisborg	Indløb	41 -92	2-1276	Spildevand
Marselisborg	Udløb	41 -92	2-1277	Spildevand
Marselisborg	Indløb	42 -92	2-1279	Spildevand
Marselisborg	Udløb	42 -92	2-1278	Spildevand
Marselisborg	Indløb	43 -92	2-1290	Spildevand
Marselisborg	Udløb	43 -92	2-1286	Spildevand
Marselisborg	Indløb	44 -92	2-1284	Spildevand
Marselisborg	Udløb	44 -92	2-1285	Spildevand
Skævinge	Indløb	40 -92	2-1281	Spildevand
Skævinge	Udløb	40 -92	2-1283	Spildevand
Skævinge	Indløb	41 -92	2-1274	Spildevand
Skævinge	Udløb	41 -92	2-1275	Spildevand
Skævinge	Indløb	42 -92	2-1280	Spildevand
Skævinge	Udløb	42 -92	2-1282	Spildevand
Skævinge	Indløb	43 -92	2-1418	Spildevand
Skævinge	Udløb	43 -92	2-1288	Spildevand
Skævinge	Reject		2-1419	Rejectvand

Tabel 8: Prøveregistrering for projektfase 2.

Anlæg	Periode	DMU nr	Prøvetype
Avedøre	okt-nov 1992	2-1421	Spildevandsslam
Marselisborg	okt-nov 1992	2-1422	Spildevandsslam
Skævinge	okt-nov 1992	2-1423	Spildevandsslam

VKI har stået for prøvetagningen, og selve procedurerne er nærmere beskrevet i *Miljøprojekt nr. 278 (1994)*.

6 Resultater og diskussion projektfase 1

Analyseresultaterne fra første fase af projektet omhandlende spildevand er anført i tabel 9 til tabel 17. Resultaterne for basisk og surt ekstrakt samt sum er anført i $\mu\text{g/l}$. Sum er det endelige analyseresultat.

I nogle tilfælde var det vanskeligt at identificere stofferne, og især phenol gav problemer på grund af mange toppe på massesporet. Identifikationen skete derfor ved at sammenligne med forskydningen af retentionstider af andre identificerede komponenter (chlorbenzen, cresol eller naphtalen) i vinduet.

Det fremgår generelt, at DEHP, DOP samt nonylphenol er de stoffer, der forekommer i højest koncentration. Lejlighedsvis forekommer også phenol og p-cresol også i ret høj koncentration, mens de øvrige stoffer forekommer i betydelig lavere koncentration, og i mange tilfælde kan de ikke påvises, hvilket i tabel 9 til tabel 17 er tilkendegivet ved en tom plads. I det følgende en gennemgang af de vigtigste stoffer.

Di-octyl-phthalat er en blanding af forskellige isomere, og er derfor udregnet som summen af enkeltstoffer inden for et retentionstids-område svarende til teknisk di-octyl-phthalat (DOP), der blev anvendt i standardblandingen. Bis(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP) derimod, er et veldefineret enkeltstof, som er udregnet overfor det kemisk rene stof i standarden. I alle tilfælde har di-octyl-phthalaterne den største koncentration blandt de målte stoffer.

Nonylphenol er en blanding af en række enkeltkomponenter, og på chromatogrammerne i denne undersøgelse kan skelnes 5 toppe. Toppene danner et karakteristisk mønster, der er meget ensartet fra prøve til prøve og næsten identisk med mønstret i standarden. Det vil sige, den anvendte standard er repræsentativ for nonylphenol generelt, samt at forholdet mellem komponenterne bevares nogenlunde uforandret, når de udbredes i miljøet. Der er ikke gjort noget forsøg på at identificere de enkelte komponenter, da dette ville kræve et projekt for sig, bl.a. fordi de forskellige enkeltkomponenter ikke er kommercielt tilgængelige i kemisk ren form. I stedet er komponenterne kvantificeret separat og summen anført som resultat. Denne sum giver et meningsfuldt mål for den samlede koncentration netop på grund af det generelle ensartede mønster. Det blev imidlertid foreslået, at man på et senere tidspunkt eventuelt kunne udføre en retrospektiv pattern-recognition undersøgelse af fordelingen af enkeltkomponenterne i miljøet, hvilket vil kunne lade sig gøre da de er kvantiseret hver for sig, selv om de ikke er identificeret.

Undersøgelsen omfatter ikke nonylphenol-ethoxylater, fordi disse stoffer efterhånden nedbrydes til nonylphenol, som derfor ved projektets tilrettelæggelse formodedes at give et rimeligt generelt indtryk af forekomsten af begge stofgrupper i miljøet. Det er imidlertid hensigten at tage analyse af ethoxylaterne op i senere undersøgelser.

Polychlorerede biphenyler (PCB) er en fællesbetegnelse for en række stoffer; der er flere grupper indeholdende fra 1 til 10 chloratomer i formlen, og inden for hver gruppe kan chloratomerne sidde i forskellige positioner i molekylet. Enkeltstofferne kaldes congenere. Resultaterne for de henholdsvis tetra-, penta- og hexa-chlorerede grupper er anført, idet summen af congenere er udregnet for hver gruppe. Den samme praksis anvendes indenfor gruppespecifik dioxinanalyse. Inden for PCB-analyse er det normalt praksis at anføre resultater for et udvalg af PCB-congenere, men denne fremgangsmåde blev fraveget her, fordi der ikke ved projektets start forelå oplysninger om PCB i spildevand (hvorimod der er mange data for biologisk materiale). Congenermønstret var derfor på forhånd ukendt, og summen af congenere formodedes at give et mere fuldstændigt billede end enkelte på forhånd udvalgte congenere.

PCB er målt overfor en *Aroclor* standard. *Aroclor* er varemærkebetegnelse for syntetiske produkter der i sin tid fandt udbredt anvendelse især i elektroindustrien hovedsagelig til trafo- og kondensator-olie. Det er en blanding af mange forskellige congenere, der ved GC/MS analysen danner et karakteristisk mønster på hvert PCB-massespor, *Aroclor-mønstret*. Der kunne påvises PCB i en del af prøverne, og i disse tilfælde var et aroclor-mønster synligt på massesporene. Koncentrationerne var dog meget lave, og mønstret var kun fuldkomment i de stærkeste indløbsprøver. Resultaterne viste imidlertid også, at congenerene med højest koncentration er de samme som der almindeligvis analyseres for ved PCB-analyse.

I tabel 18 findes en oversigt over stoffernes fordeling mellem basiske og sure ekstrakter. Det ses, at stærkt sure stoffer som phenoxysyrer og chlorphenoler næsten udelukkende findes i det sure ekstrakt, hvilket er i overensstemmelse med hvad man ud fra en almindelig kemisk betragtning skulle forvente. Mærkeligere er det måske at visse pH neutrale (aprote) stoffer som f.eks. naphthalen, phenanthren og DEHP kan påvises i både surt og basisk ekstrakt. Umiddelbart ville man forvente, at aprotiske stoffer blev ekstraheret fuldstændigt i første ekstrakt. Under metodeudviklingsarbejdet var man opmærksom på denne effekt, og der blev som omtalt i afsnittet om metodeudvikling udført forsøg for at forbedre effektiviteten i første ekstraktion, uden at det dog lykkedes forøge denne kendeligt. Det ser ud til, at en vis del af disse stoffer forbliver i vandfasen under den basiske ekstraktion og først frigives ved i sur væske. En mulig forklaring på denne fordelings-

effekt kunne være den meget høje koncentration af sæber og andre anion-aktive detergenter i spildevand. Detergenterne kan danne miceller, som er stabile ved højt pH og som fastholder en del af ellers vand-uopløselige stoffer i vandfasen. Ved lavt pH brydes micellerne, idet anionerne neutraliseres og bl.a. fedtsyrerne frigives og fælder ud. Et yderligere tegn på denne virkning blev iagttaget under metodeudviklingsarbejdet, idet effekten ikke var til stede rent vand, men kun i spildevand. Effekten mest udtalt for de lavere, mest vandopløselige PAH'er (naphtalen, antracen og phenantren), og ikke ses for det mere tungtopløselige benz[e]-pyren. Dette kunne skyldes, at de mere vandopløselige PAH'er lettere indgår i miceller.

I tabel 18 er desuden anført laboratorieblind, udført ved ekstraktion af ledningsvand. Det fremgår, at der er en vis blindværdi især for DEHP og DOP, og at denne er forskellig for surt og basisk ekstrakt. Selv om dette ikke er helt tilfredsstillende, er den dog mindre end indholdet i prøverne. Det har uden held været forsøgt at opspore kilden til denne baggrund.

I sidste søjle i tabel 18 er variationskoefficienter på responsfaktorer beregnet ud fra alle GC/MS analyser af den externe standard. Denne variation slår direkte igennem til analyseresultatet. Det ses at variationen for visse stoffer er betydelig, og meget forskellig for de enkelte stoffer. For andre stoffer er der ret lav, hvilket i MS-sammenhæng vil sige 10% eller derunder.

En hel del af variationen skyldes den kemisk/fysiske forskel mellem de interne standarder og analysanderne. Det ses således at variationskoefficienten er mindst for antracen og phenanthren, der er udregnet overfor deutereret antracen som intern standard, og for PCB, der er udregnet overfor deutereret PCB som intern standard.

Kemisk/fysiske forskelle mellem stofferne vil give forskelle i ioniseringsegenskaberne ved elektron impact i massespektrometret, som især afhænger af elektronenergi, elektrontæthed, temperatur, tryk og baggrundsstoffer (kolonneblødning og kontaminering) i ionkilden. Tilfældige variationer i disse størrelser under GC/MS analysen vil påvirke signalerne fra stoffet og den tilhørende interne standard forskelligt, og dermed give variation i responsfaktoren.

Alle responsfaktorer for stofferne i første vindue har stor variationskoefficient, hvilket uden tvivl skyldes at dette vindue mangler en intern standard. Stofferne i første vindue er derfor udregnet overfor den interne standard i andet vindue (deuteret antracen). Variationen i første vindue rummer derfor foruden den ovenfor omtalte kemiske variation yderligere en variation mellem de to vinduer. F.eks har naphtalen meget høj variationskoefficient, selv om det er kemisk nært beslægtet med antracen. Der er derfor

ingen tvivl om, at hvert vindue som minimum bør have sin egen interne standard.

Variationskoefficienten er højest for di-octyl-phthalater (DEHP og DOP), selv om den tilhørende interne standard (deutereret PCB) ligger i samme (tredie) vindue. Dette skyldes sandsynligvis, at phthalater er målt på ion 149 der er en datterion, mens de fleste øvrige stoffer er målt på molekylarioner (phthalater udviser ingen molekylarion). Datterioner har meget anderledes ioniserings-egenskaber ved elektron impact end molekylarioner, og reagerer derfor anderledes på tilfældige variationer i ioniseringsforholdene.

Med hensyn til en spildevandsteknisk og miljømæssig vurdering af resultaterne af første projektfase henvises til *Miljøprojekt nr. 278 (1994)*

Tabel 9: Miljøfremmede stoffer i spildevand

Prøve:	Avedøre indløb uge 40 1992			Avedøre udløb uge 40 1992			Avedøre indløb uge 41 1992		
DMU nr:	2-1268			2-1269			2-1270		
VKI nr:	AI 40			AU 40			AI 41		
Mængde, l:	1,00			1,00			1,00		
µg/l	bas	sur	sum	bas	sur	sum	bas	sur	sum
Naphtalen	1,04	0,22	1,26	0,03	0,09	0,12	0,93		0,93
Phenantren	0,51		0,51	0,02	0,19	0,21	0,35		0,35
Anthracen	0,02		0,02	0,001	0,02	0,02	0,02		0,02
Benz[e]pyren				0,02		0,02			
CB									
1,2,4-Trichlorbenzen	0,02		0,02	0,001		0,001			
HCB	0,003		0,003				0,07		0,07
Hexachlorbutadien									
Phenol		53	53		36	36		78	78
o-Cresol								0,55	0,55
p-Cresol		32	32		32	32		6	6
2,4-Dichlorphenol		0,53	0,53					0,78	0,78
PCP		0,13	0,13		0,10	0,10		0,12	0,12
Nonylphenol	45		45	0,73		0,73			
DEHP	22	41	63	15	22	37	94	20	114
DOP	121	222	343	51	234	285	30	139	168
MCPA		0,03	0,03		0,06	0,06		0,01	0,01
2,4-D								0,71	0,71
DCPP									
MCPP					0,13	0,13		0,17	0,17
tetra-PCB									
penta-PCB	0,08		0,08						
hexa-PCB							0,15		0,15

Tom plads = ikke påvist

Tabel 10: Miljøfremmede stoffer i spildevand

Prøve:	Avedøre udløb uge 41 1992			Avedøre indløb uge 42 1992			Avedøre udløb uge 42 1992		
DMU nr:	2-1271			2-1273			2-1272		
VKI nr:	AU 41			AI 42			AU 42		
Mængde, l:	5,10			4,00			1,00		
µg/l	bas	sur	sum	bas	sur	sum	bas	sur	sum
Naphtalen	0,005	0,01	0,015	1,84	0,07	1,91	0,02	0,02	0,05
Phenantren	0,01	0,01	0,02	0,95	0,07	1,02	0,01	0,02	0,03
Anthracen	0,01		0,01	0,22		0,22	0,002		0,002
Benz[e]pyren	0,01		0,01				0,006		0,006
CB									
1,2,4-Trichlorbenzen	0,001		0,001				0,001		0,001
HCB	0,002		0,002						
Hexachlorbutadien									
Phenol		0,94	0,94		30	30		0,74	0,74
o-Cresol									
p-Cresol		0,16	0,16		28	28			
2,4-Dichlorphenol		0,09	0,09		1,46	1,46		0,19	0,19
PCP		0,07	0,07		0,17	0,17		0,11	0,11
Nonylphenol	0,33		0,33	49		49	0,06		0,06
DEHP	2	4	6	191	10	201	3	9	12
DOP	17	69	86	268	11	279	43	143	186
MCPA		0,01	0,01					0,02	0,02
2,4-D		0,01	0,01		0,27	0,27		0,03	0,03
DCPP		0,01	0,01					0,03	0,03
MCPP		0,03	0,03					0,05	0,05
tetra-PCB									
penta-PCB	0,01		0,01						
hexa-PCB	0,01		0,01	1,95		1,95			

Tom plads = ikke påvist

Tabel 11: Miljøfremmede stoffer i spildevand

Prøve:	Avedøre indløb uge 43+44 1992			Avedøre udløb uge 43+44 1992			Avedøre rejeckt vand 1992		
DMU nr: VKI nr: Mængde, l:	2-1289 AI 43 1,00			2-1291 AU 43 1,00			2-1287 A Reject 1,00		
µg/l	bas	sur	sum	bas	sur	sum	bas	sur	sum
Naphtalen	0,60	0,19	0,78	0,01	0,03	0,04	0,75	0,01	0,76
Phenantren	0,36		0,36	0,01	0,02	0,02	0,24		0,24
Anthracen	0,01		0,01	0,005		0,005	0,02		0,02
Benz[e]pyren									
CB	0,01		0,01						
1,2,4-Trichlorbenzen							0,02		0,02
HCB							0,002		0,002
Hexachlorbutadien									
Phenol		55	55		0,08	0,08		0,44	0,44
o-Cresol								0,07	0,07
p-Cresol								0,35	0,35
2,4-Dichlorphenol									
PCP					0,09	0,09		0,05	0,05
Nonylphenol	38		38	0,22		0,22	52		52
DEHP	102	20	122	48	4	52	14	10	25
DOP	43	47	90	164	15	180	24	143	167
MCPA									
2,4-D					0,24	0,24			
DCPP								0,02	0,02
MCPP		0,04	0,04		0,20	0,20		0,19	0,19
tetra-PCB									
penta-PCB	0,22		0,22						
hexa-PCB									

Tom plads = ikke påvist

Tabel 12: Miljøfremmede stoffer i spildevand

Prøve:	Marselisborg indløb uge 41 1992			Marselisborg udløb uge 41 1992			Marselisborg indløb uge 42 1992		
DMU nr:	2-1276			2-1277			2-1279		
VKI nr:	MI 41			MU 41			MI 42		
Mængde, l:	1,00			1,00			4,00		
µg/l	bas	sur	sum	bas	sur	sum	bas	sur	sum
Naphtalen	0,59		0,59	0,03	0,04	0,07	0,30	0,19	0,50
Phenantren	0,65	0,16	0,81	0,01	0,03	0,03	0,30	0,24	0,54
Anthracen	0,06		0,06				0,05	0,02	0,06
Benz[e]pyren							0,51		0,51
CB									
1,2,4-Trichlorbenzen									
HCB									
Hexachlorbutadien									
Phenol								177	177
o-Cresol								0,57	0,57
p-Cresol								111	111
2,4-Dichlorphenol		0,10	0,10		2,59	2,59			
PCP		0,10	0,10		0,04	0,04		0,12	0,12
Nonylphenol				0,32		0,32	11		11
DEHP	127	20	147	2,9	5,5	8,4	353		353
DOP	42	30	72	74	98	172	93		93
MCPA		0,05	0,05		0,52	0,52		0,09	0,09
2,4-D					0,03	0,03			
DCPP					0,06	0,06			
MCPP		0,13	0,13		0,16	0,16		0,11	0,11
tetra-PCB	0,05		0,05				0,01		0,01
penta-PCB	0,82		0,82				0,06		0,06
hexa-PCB	2,51		2,51						

Tom plads = ikke påvist

Tabel 13: Miljøfremmede stoffer i spildevand

Prøve:	Marselisborg udløb uge 42 1992			Marselisborg indløb uge 43 1992			Marselisborg udløb uge 43 1992		
DMU nr:	2-1278			2-1290			2-1286		
VKI nr:	MU 42			MI 43			MU 43		
Mængde, l:	4,00			1,00			1,00		
µg/l	bas	sur	sum	bas	sur	sum	bas	sur	sum
Naphtalen	0,02	0,01	0,03	0,28		0,28	0,06	0,02	0,08
Phenantren	0,001	0,01	0,01	0,21		0,21	0,01	0,02	0,03
Anthracen							0,00		0,00
Benz[e]pyren				0,47		0,47	0,01		0,01
CB				0,01		0,01			
1,2,4-Trichlorbenzen				0,02		0,02	0,001		0,001
HCB									
Hexachlorbutadien									
Phenol		0,12	0,12					0,54	0,54
o-Cresol		0,02	0,02					0,07	0,07
p-Cresol		0,02	0,02					0,07	0,07
2,4-Dichlorphenol		10,2	10,2					25	25
PCP		0,05	0,05		0,11	0,11		0,13	0,13
Nonylphenol	0,16		0,16	7,9		7,9	0,47		0,47
DEHP	3,5	2,6	6,1	329	33	361	26	3,6	29
DOP	3,8	59	62	33	90	124	75	47	122
MCPA		0,05	0,05					0,02	0,02
2,4-D		0,04	0,04					0,71	0,71
DCPP		0,06	0,06					4,33	4,33
MCP		0,04	0,04		0,10	0,10		0,08	0,08
tetra-PCB									
penta-PCB									
hexa-PCB							0,003		0,003
							0,03		0,03

Tom plads = ikke påvist

Tabel 14: Miljøfremmede stoffer i spildevand

Prøve:	Marselisborg indløb uge 44			Marselisborg udløb uge 44		
DMU nr:	2-1284			2-1285		
VKI nr:	MI 44			MU 44		
Mængde, l:	1,00			1,00		
µg/l	bas	sur	sum	bas	sur	sum
Naphtalen	0,19	0,04	0,23	0,02	0,01	0,03
Phenantren	0,26	0,10	0,36	0,01		0,01
Anthracen	0,02	0,02	0,04			
Benz[e]pyren	0,29		0,29			
CB				0,001		0,001
1,2,4-Trichlorbenzen	0,01		0,01			
HCB						
Hexachlorbutadien						
Phenol		42	42			
o-Cresol		0,03	0,03			
p-Cresol						
2,4-Dichlorphenol		0,14	0,14		13,38	13,38
PCP		0,08	0,08		0,02	0,02
Nonylphenol	10		10	1,4		1,4
DEHP	20	14	34	2,3	2,6	5,0
DOP	16	34	49	14	54	69
MCPA		0,05	0,05		0,02	0,02
2,4-D					0,03	0,03
DCPP		0,02	0,02		0,10	0,10
MCPP		0,10	0,10		0,06	0,06
tetra-PCB						
penta-PCB						
hexa-PCB						

Tom plads = ikke påvist

Tabel 15: Miljøfremmede stoffer i spildevand

Prøve:	Skævinge indløb uge 40 1992			Skævinge udløb uge 40 1992			Skævinge indløb uge 411992		
DMU nr:	2-1281			2-1283			2-1274		
VKI nr:	SI 40			SU 40			SI 41		
Mængde, l:	4,00			1,00			1,00		
µg/l	bas	sur	sum	bas	sur	sum	bas	sur	sum
Naphtalen	0,18	0,12	0,29	0,02	0,03	0,05	0,25	0,06	0,30
Phenantren	0,28	0,31	0,59	0,01	0,01	0,02	0,19	0,12	0,31
Anthracen	0,04		0,04		0,003	0,003			
Benz[e]pyren	0,53		0,53						
CB									
1,2,4-Trichlorbenzen	0,03		0,03						
HCB	0,09		0,09						
Hexachlorbutadien									
Phenol		2,3	2,3		0,28	0,28			
o-Cresol		9,70	9,70					0,01	0,01
p-Cresol		4,7	4,7		0,005	0,005		1,2	1,2
2,4-Dichlorphenol					0,04	0,04		0,18	0,18
PCP		0,29	0,29		0,07	0,07		0,18	0,18
Nonylphenol	84		84	0,22		0,22	1,6		1,6
DEHP	407	67	474	3,5	2,5	6,0	39	19	58
DOP	110	187	297	10	33	42	475	103	578
MCPA					0,003	0,003		0,01	0,01
2,4-D									
DCPP					0,13	0,13			
MCPP					0,03	0,03		0,86	0,86
tetra-PCB									
penta-PCB									
hexa-PCB									

Tom plads = ikke påvist

Tabel 16: Miljøfremmede stoffer i spildevand

Prøve:	Skævinge udløb uge 41 1992			Skævinge indløb uge 42 1992			Skævinge udløb uge 42 1992		
DMU nr:	2-1275			2-1280			2-1282		
VKI nr:	SU 41			SI 42			SU 42		
Mængde, l:	1,00			4,00			1,00		
µg/l	bas	sur	sum	bas	sur	sum	bas	sur	sum
Naphtalen	0,01		0,01	0,20	0,17	0,37	0,003	0,02	0,02
Phenantren	0,02	0,01	0,03	0,26	0,16	0,42	0,001	0,01	0,01
Anthracen	0,001	0,002	0,003	0,04		0,04		0,003	0,003
Benz[e]pyren				0,32		0,32			
CB									
1,2,4-Trichlorbenzen				0,01		0,01			
HCB									
Hexachlorbutadien									
Phenol		0,92	0,92					0,44	0,44
o-Cresol		0,02	0,02		64	64			
p-Cresol		0,01	0,01						
2,4-Dichlorphenol		0,01	0,01					0,03	0,03
PCP		0,07	0,07		0,11	0,11		0,05	0,05
Nonylphenol	0,74		0,74	54		54	0,01		0,01
DEHP	2,8	3,7	6	413	37	450	0,10	2,2	2,3
DOP	8,0	16	24	315	540	855	50	26	76
MCPA		0,001	0,001					0,01	0,01
2,4-D		0,01	0,01						
DCPP		0,05	0,05					0,04	0,04
MCPP		0,04	0,04					0,05	0,05
tetra-PCB									
penta-PCB	0,003		0,003						
hexa-PCB				0,10		0,10			

Tom plads = ikke påvist

Tabel 17: Miljøfremmede stoffer i spildevand

Prøve:	Skævinge indløb uge 43 1992			Skævinge udløb uge 43 1992			Skævinge rejeckt vand 1992		
DMU nr:	2-1418			2-1288			2-1419		
VKI nr:	SI 43			SU 43			S Reject		
Mængde, l:	1,00			1,00			1,00		
µg/l	bas	sur	sum	bas	sur	sum	bas	sur	sum
Naphtalen	0,10	0,14	0,24	0,02	0,02	0,04	0,05	0,01	0,06
Phenantren	0,16		0,16	0,01	0,01	0,02		0,01	0,01
Anthracen	0,01		0,01	0,01		0,01		0,004	0,004
Benz[e]pyren	0,18		0,18						
CB									
1,2,4-Trichlorbenzen	0,01		0,01	0,001		0,001			
HCB							0,01		0,01
Hexachlorbutadien									
Phenol		4,1	4,1		0,11	0,11		2,5	2,5
o-Cresol								0,08	0,08
p-Cresol		0,61	0,61					10	10
2,4-Dichlorphenol		0,56	0,56						
PCP		0,10	0,10		0,04	0,04		0,02	0,02
Nonylphenol	16		16	0,11		0,11			
DEHP	19	68	87	3,7	4,4	8,1	45	2,2	47
DOP	33	241	274	34	75	109	69	3,9	73
MCPA									
2,4-D									
DCPP					0,03	0,03			
MCPP		0,22	0,22		0,07	0,07		0,04	0,04
tetra-PCB									
penta-PCB	0,04		0,04						
hexa-PCB									

Tom plads = ikke påvist

Tabel 18: Fordeling mellem ekstrakter. Blind og variation ved MS af standard

	Fordeling		Blind			Variation CV%
Prøve	påvist i ekstrakt	påvist i ekstrakt	ledningsvand			standard GU-209
Mængde, l:			1,00			-
µg/l	bas	sur	bas	sur	sum	%
Naphtalen	+	+		0,02	0,02	37
Phenantren	+	+	0,02	0,01	0,04	9
Anthracen	+	+	0,02	0,00	0,02	11
Benz[e]pyren	+		0,02		0,02	18
CB	+					16
1,2,4-Trichlorbenzen	+					35
HCB	+		0,01		0,01	15
Hexachlorbutadien						23
Phenol		+		0,02	0,02	51
o-Cresol		+		0,02	0,02	47
p-Cresol		+		0,03	0,03	31
2,4-Dichlorphenol		+		0,15	0,15	36
PCP		+		0,01	0,01	4
Nonylphenol		+	0,05		0,05	11
DEHP	+	+	0,14	0,59	0,73	53
DOP	+	+	1,6	4,5	6,1	30
MCPA		+		0,06	0,06	11
2,4-D		+		0,05	0,05	11
DCPP		+		0,07	0,07	9
MCPP		+		0,05	0,05	7
tetra-PCB	+		0,001		0,001	12
penta-PCB	+		0,01		0,01	8
hexa-PCB	+		0,06		0,06	10

Tom plads = ikke påvist

7 Resultater og diskussion projektfase 2

Resultaterne fra projektets anden fase, udvalgte miljøfremmede stoffer i slam, er anført i tabel 19. Resultaterne for basisk og surt ekstrakt og sum er anført i $\mu\text{g}/\text{kg}$ tørstof. Analyseprogrammet er som nævnt i indledningen modificeret i forhold til første projektfase, idet trichloreret biphenyl er indført og hexachlorbutadien udgået. Analysemetoden er forbedret, dels ved tilføjelse af isotopmærket phenol til de interne standarder, dels ved at anvende en anden ion (279) for di-octyl-phthalater. Men langt den væsentligste forbedring ligger i anvendelsen af højtopløsende massespektrometri.

Det ses af sum-kolonnen i tabel 19, at næsten alle stofferne kan påvises i alle prøver, hvilket er i modsætning til første projektfase, hvor der var mange huller i resultattabellerne. Dette skyldes, at indholdet i slam er betydeligt højere end i spildevand, og at følsomheden ved højtopløsende massespektrometri er betydelig større end ved lavtopløsende.

Det fremgår, at de stoffer, der foreligger i størst koncentration, er phenol, p-cresol, nonylphenol og DEHP, mens koncentrationen af de øvrige er betydeligt lavere. Det er således de samme stoffer som i første projektfase.

For at illustrere analysen nærmere er i Fig.1 - Fig 6 som et eksempel vist chromatogrammerne for spildevandsslam fra Skævinge rensningsanlæg. Hver figur viser chromatogrammerne for det basiske og det sure ekstrakt anbragt over hinanden for at lette sammenligningen.

I Fig 1 a og b ses chromatogrammer (massespor) for (fra neden) phenol, D₅-phenol (intern standard for første MS-vindue), cresol og chlorbenzen. Det ses, at phenol er den eneste top på massesporet, og ligger lidt senere end den interne standard D₅-phenol på sporet over. Det er kraftigst for det sure ekstrakt. Toppen for p-cresol er langt større end fra o-cresol. Chlorbenzen i øverste massespor er analysens flygtigste stof.

Fig 2 viser massespor for naphthalen, dichlorphenol og trichlorbenzen. Trichlorbenzen top ses kun for det sure ekstrakt, dichlorphenol og naphthalen på begge.

Fig 3 viser massespor for de 4 målte phenoxysyrer. Der er kun kendelige mængder MCPA og MCPP og kun for det sure ekstrakt.

Fig 4 viser massespor for nonylphenol, der ses 6 toppe mest udtalt på det basiske ekstrakt. Antracen og phenantren ses på begge ekstrakter. D₁₀-Antracen er intern standard. PCP ses kun på det sure ekstrakt, HCB kun på det basiske.

Chromatogrammerne for PCB er vist i Fig 5. Den større koncentration i slam sammenlignet med spildevand gør sig gældende her, idet et ubrudt *Aroclor-mønster* er synligt på massesporerne for det basiske ekstrakt, fig. 5a, næsten identisk med mønstret for standarden (ikke vist), og til stede i alle tre prøver. Det sure ekstrakt fig. 5b viser et meget svagere mønster. Midterste massespor viser den interne standard 3,3',4,4' D₄-tetrachlor-biphenyl. I første projektfase var et *Aroclor-mønster* ligeledes til stede, men der var kun fuldstændigt i de stærkeste (indløbs-) prøver. Det uforandrede mønster viser, at forholdene mellem de forskellige PCB-congenere bevares under PCBs ophold og transport i miljøet. Mønstret er så karakteristisk for *Aroclor*-lignende produkter, at sådanne må antages at være kilde til dette PCB.

På Fig 6 ses på de øverste massespor benz[e]pyren, meget tydeligere på det basiske ekstrakt. Den følgende top skyldes benz[a]pyren, som det besluttedes at udelade fra analyseprogrammet på grund af dets lysfølsomhed.

På det nederste massespor på Fig 6a ses en enkelt top for DEHP. I spildevandet fandtes som omtalt under resultaterne for første projektfase en blanding af flere isomere di-octyl-phthalater, hvorimod der i slammet kun kan påvises denne ene komponent hvis retentionstid nøjagtigt svarer til DEHP, fig 6a. Massesporet på 279,1596 er specifikt for di-octylphthalater, hvorfor det med sikkerhed må dreje sig om en dioctylphthalat. På Fig 6b er DEHP toppen meget svagere, og der ses flere andre toppe, der formentlig ikke stammer fra phthalater.

For yderligere at bestemme, om det netop drejede sig om DEHP og ikke en anden di-octylphthalat, udførtes et særligt blandingsforsøg. Der tilsattes en phthalat-standard indeholdende kemisk ren DEHP til en pool af oprensede slamprøver, hvorefter blandingen blev analyseret ved GC/MS. De tilsvarende chromatogrammer er vist i Fig 7 (der er anvendt et særligt phthalat MS-program, idet masse 149,0239 er karakteristisk for alle phthalater). Fig 7a viser chromatogrammerne fra slam-poolen, og der ses kun en enkelt top på begge massespor, hvilket viser, at den samme komponent er til stede i alle tre prøver. Såfremt komponenterne i slammet afveg kemisk fra hinanden, ville der næsten sikkert fremkomme flere toppe (eller muligvis en bred eller dobbelt top) i chromatogrammerne. Fig 7b viser chromatogrammer af phthalat-standard. Den største top svarer til DEHP, mens de øvrige toppe svarer til (fra venstre) benzylbutylphthalat, dinonylphthalat og DnOP. Det ses, at det øverste massespor (masse 167,0344) er ret specifikt for DEHP, idet de øvrige phthalater ikke giver kendeligt signal på dette spor. Chromatogrammet for blandingen er vist i Fig 7c, og som det ses, fremkommer stadig kun en enkelt top. Det

må derfor konkluderes, at komponenten i slammet med stor sikkerhed er DEHP.

Med hensyn til en miljømæssig og anlægsteknisk vurdering af resultaterne må henvises til Miljøprojekt nr. 325, Miljøfremmede stoffer i spildevand og slam. Miljøstyrelsen 1996.

Tabel 19: Miljøfremmede stoffer i spildevandsslam

Prøve:	Avedøre Okt-nov 1992			Marselisborg Okt-nov 1992			Skævinge Okt-nov 1992		
DMU nr:	2-1421			2-1422			2-1423		
Mængde, g våd:	10,61			10,02			10,72		
Tørstof %:	38			23			25		
µg/kg TS	bas	sur	sum	bas	sur	sum	bas	sur	sum
Naphtalen	474	47	521	278	48	326	152	48	200
Phenantren	511	450	961	357	74	430	280	52	332
Anthracen	663	118	782	452	57	509	128	76	204
Benz[e]pyren	200	37	237	313	65	378	292	9	301
CB	15	29	44	32		32		13	13
Trichlorbenzen	8,7		8,7	7,8	3,5	11,3	8,4	0,4	8,8
HCB	1,8		1,8	8,7	1,7	10,4	2,4		2,4
Phenol	1850	1970	3800	5800	15200	21000	588	104000	105000
o-Cresol	353	668	1020				560	376	936
p-Cresol	18900	629000	648000	713000	432000	1150000	38500	124000	162000
2,4-Dichlorphenol	84	82	166	91	70	161	68	100	168
PCP	3,2	58	61	6	14	20		26	26
Nonylphenol	524000	12200	536000	383000	387	384000	72600	7040	79600
DEHP	216000	23900	240000	214000	16900	231000	210000	16000	226000
DnOP	745		745	835		835	448	452	900
MCPA	1,8	10	12	2,6	6,1	8,7	1,6	32	34
2,4-D	6,1	1,1	7,1	6,5	3,9	10	4,0	1,2	5,2
DCPP	12,6	29	42	13	5,7	19	6,4	60	66
MCP	1,3	3,7	5,0	2,2		2,2		3,6	3,6
tri-PCB	10,5	3,4	13,9	5,7	1,3	7,0	4,4	0,8	5,2
tetra-PCB	158	34	192	122	52	174	76	32,0	108
penta-PCB	179	13	192	143	17	160	120	9,6	130
hexa-PCB	95	9,7	105	126	22	148	76	3,6	80

Tom Plads = ikke påvist

Fig 1A Slam fra Skævinge Rensningsanlæg, basisk ekstrakt.
Chromatogrammer for chlorbenzen, cresol, D₅-phenol og phenol

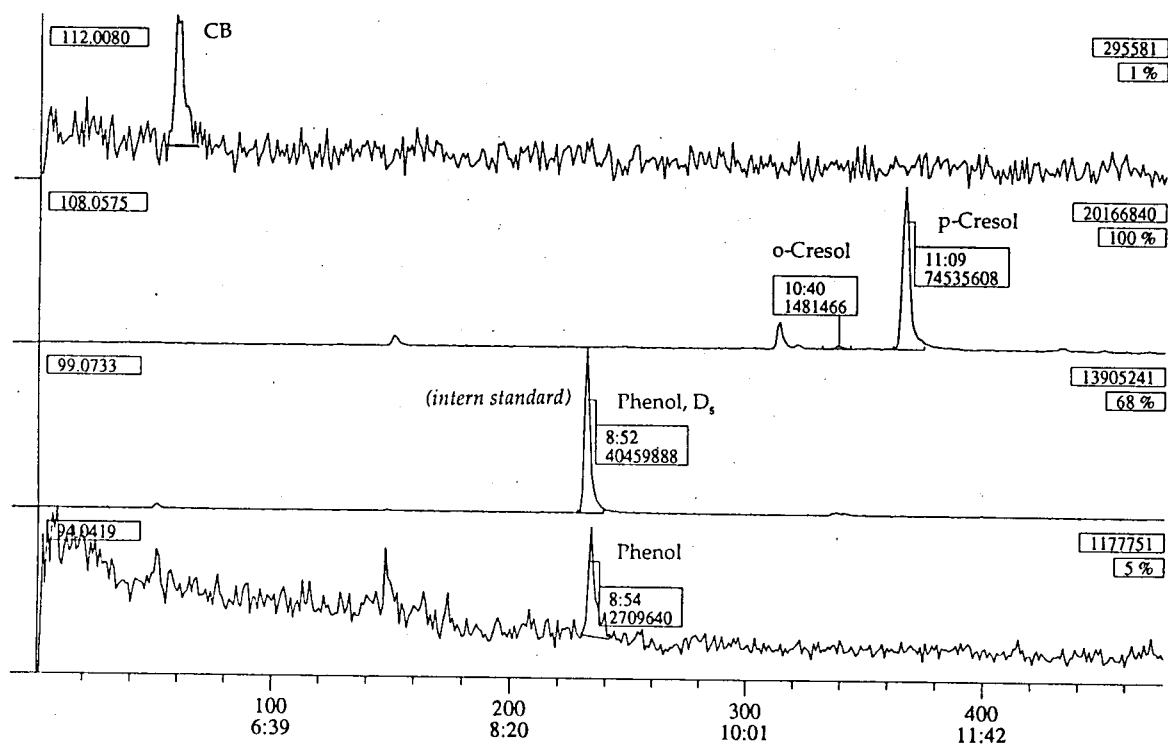


Fig 1B Slam fra Skævinge Rensningsanlæg, surt ekstrakt.
Chromatogrammer for chlorbenzen, cresol, D₅-phenol og phenol

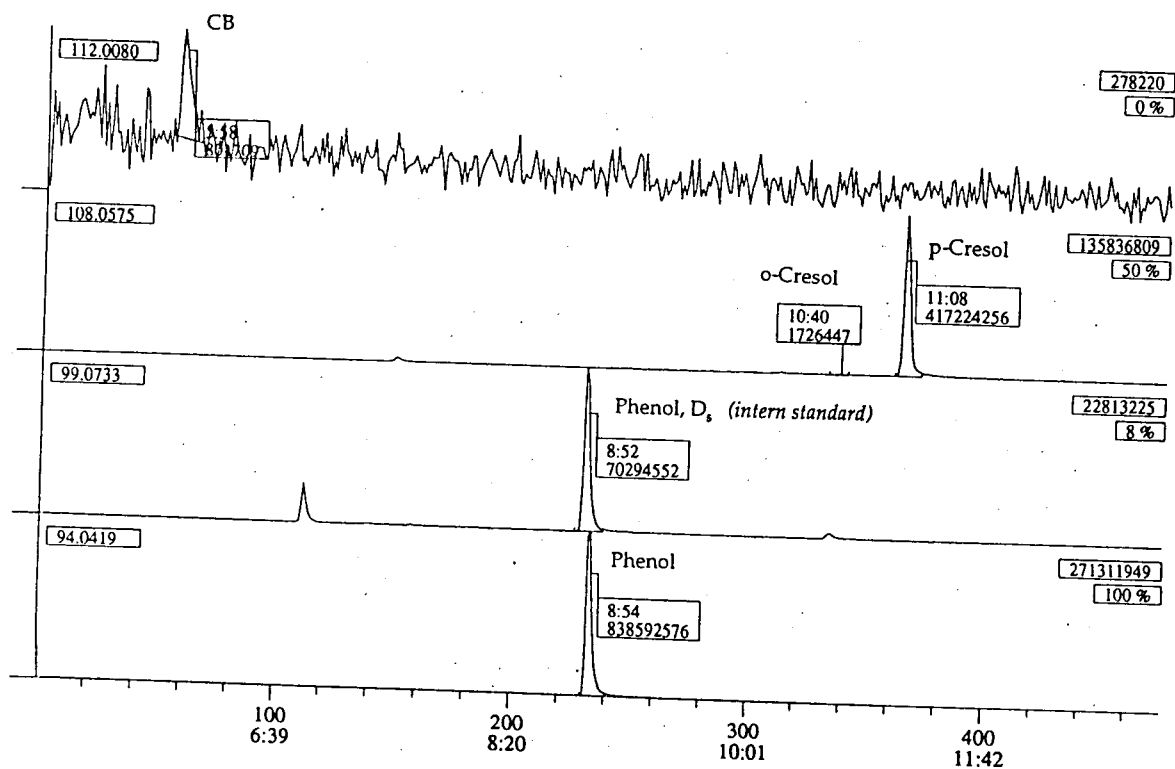


Fig 2A Slam fra Skævinge Rensningsanlæg, basisk ekstrakt.
Chromatogrammer for naphtalen, dichlorphenol og
trichlorbenzen.

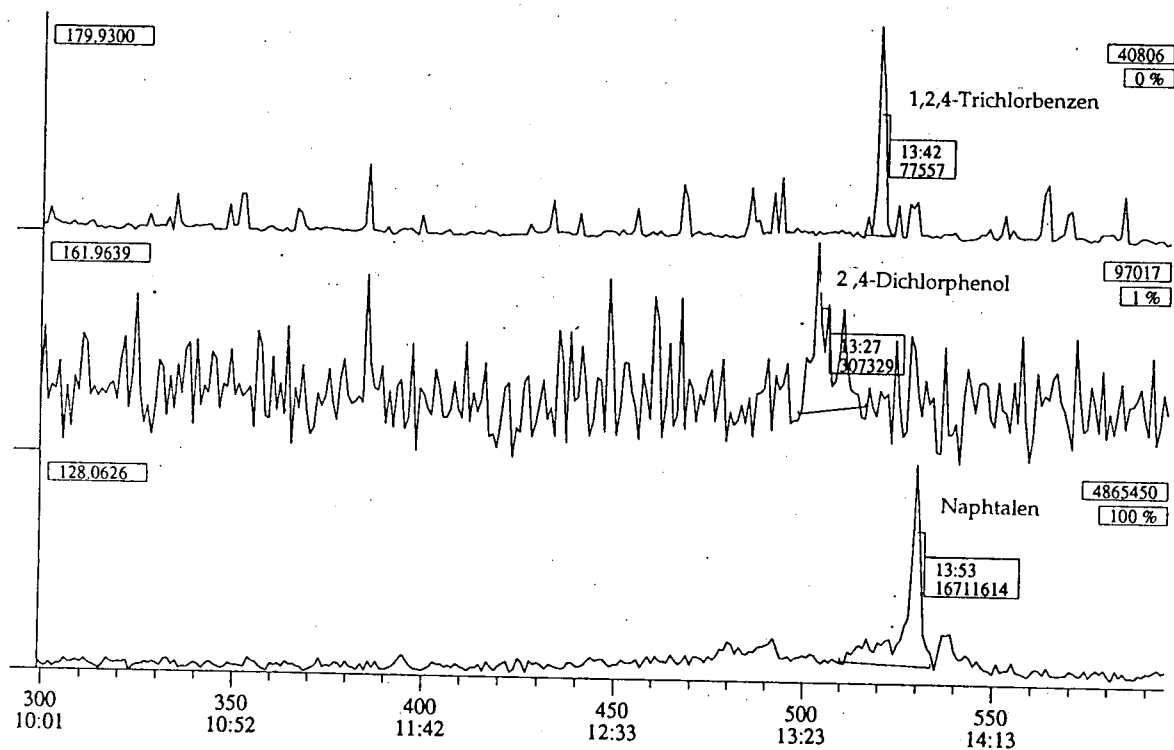


Fig 2B Slam fra Skævinge Rensningsanlæg, surt ekstrakt.
Chromatogrammer for naphtalen, dichlorphenol og
trichlorbenzen.

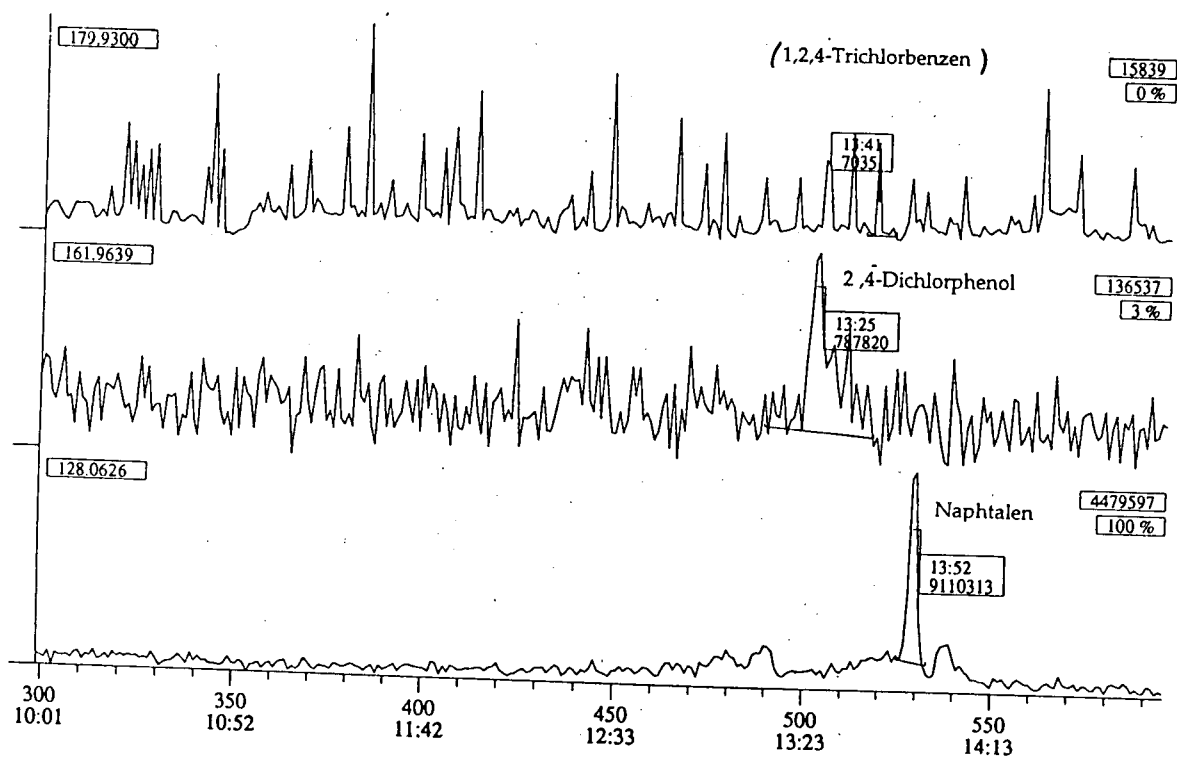


Fig 3A Slam fra Skævinge Rensningsanlæg, basisk ekstrakt.
Chromatogrammer for phenoxyssyrer.

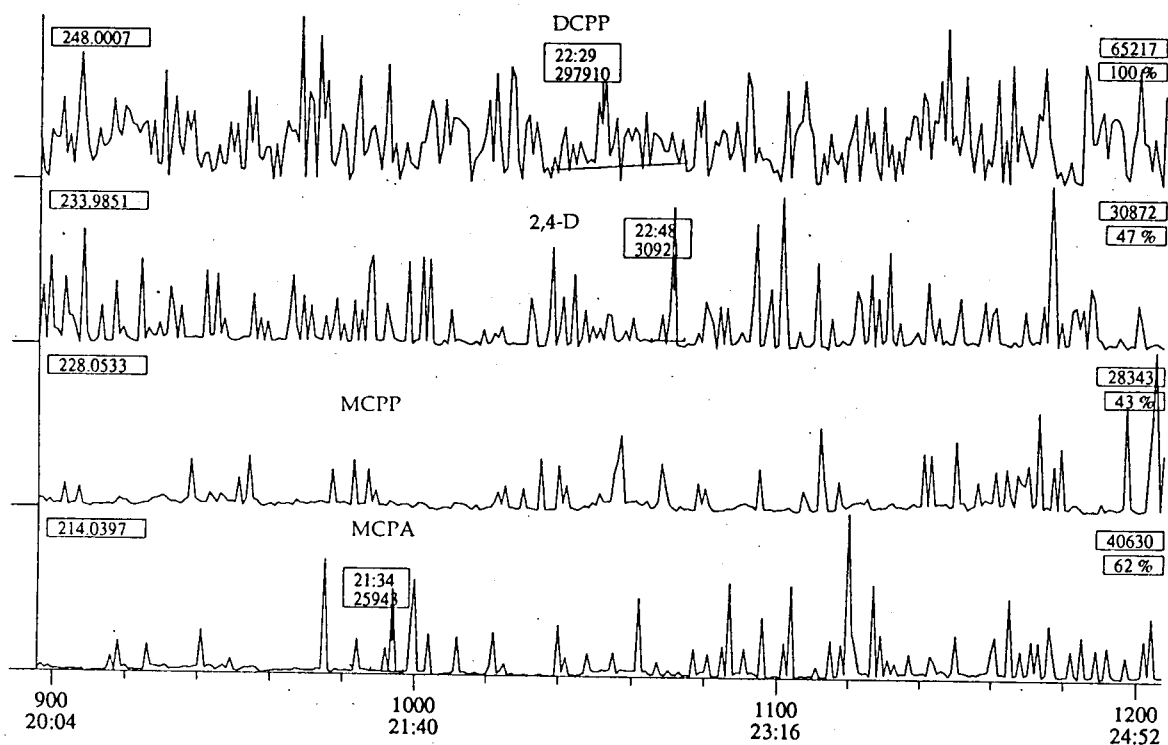


Fig 3B Slam fra Skævinge Rensningsanlæg, surt ekstrakt.
Chromatogrammer for phenoxyssyrer.

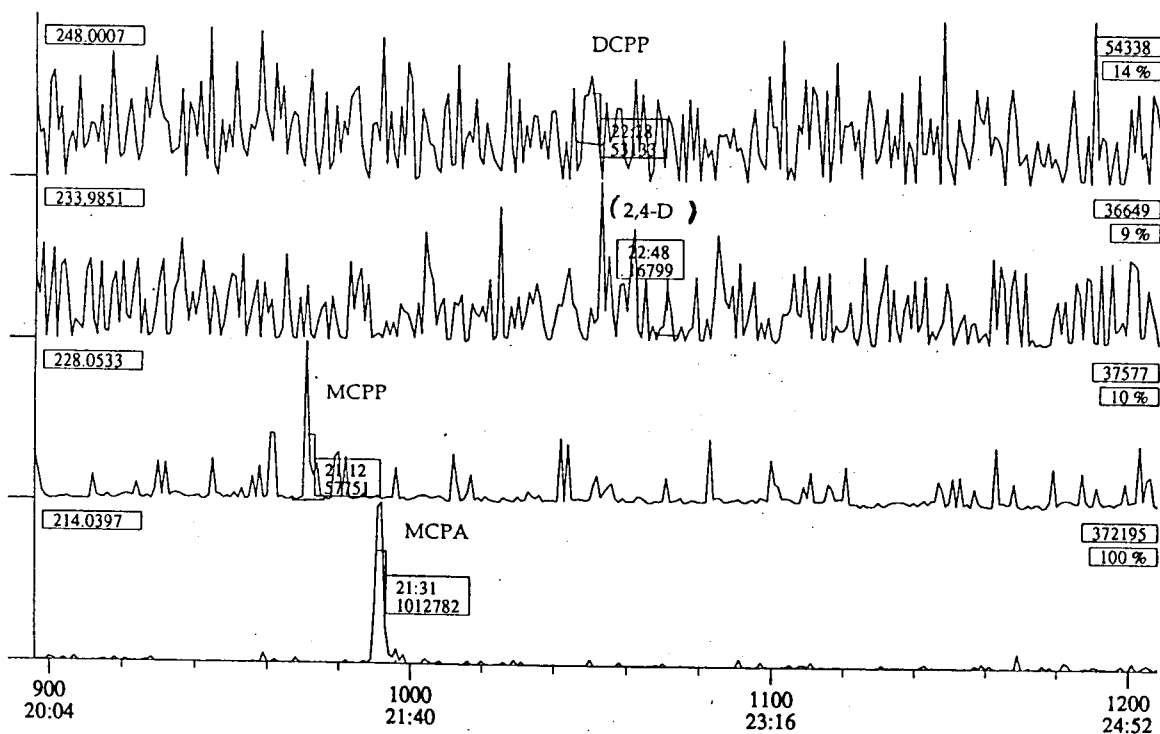


Fig 4A Slam fra Skævinge Rensningsanlæg, basisk ekstrakt.
Chromatogrammer for hexachlorbenzen, pentachlorphenol, D₁₀-
antracen, antracen og phenantren samt nonylphenol.

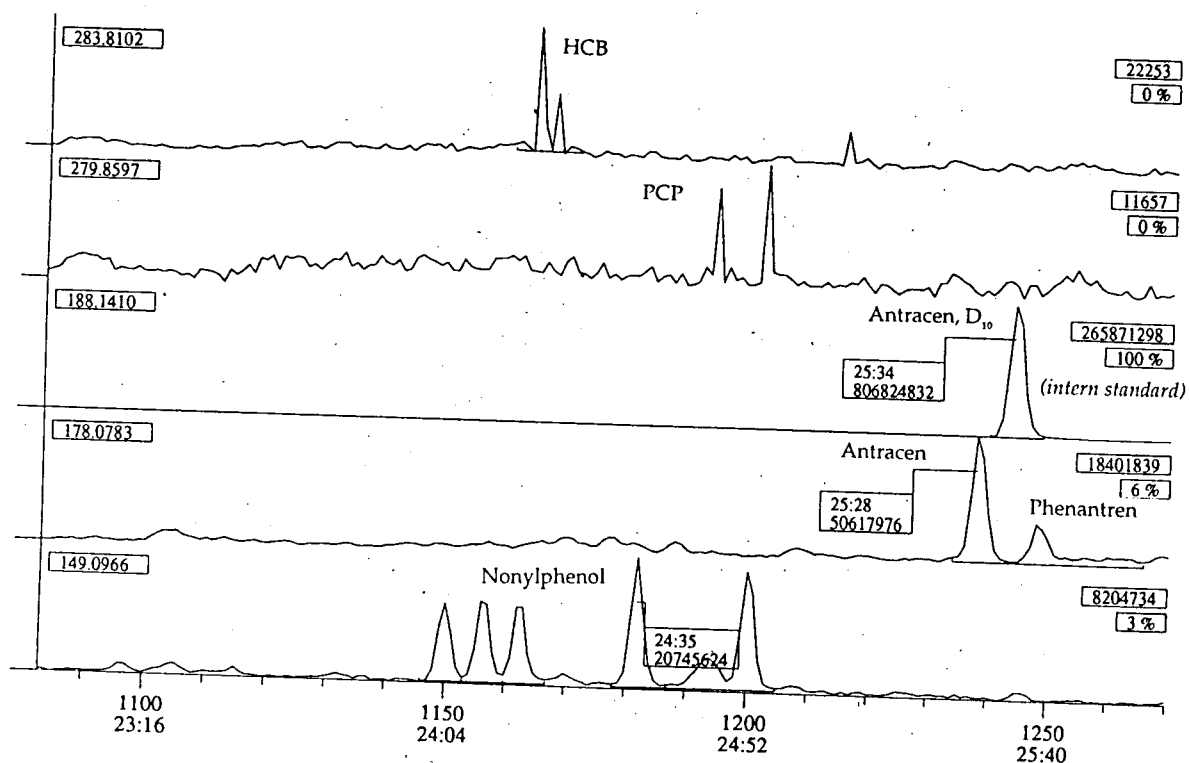


Fig 4B Slam fra Skævinge Rensningsanlæg, surt ekstrakt.
Chromatogrammer for hexachlorbenzen, pentachlorphenol, D₁₀-
antracen, antracen og phenantren samt nonylphenol.

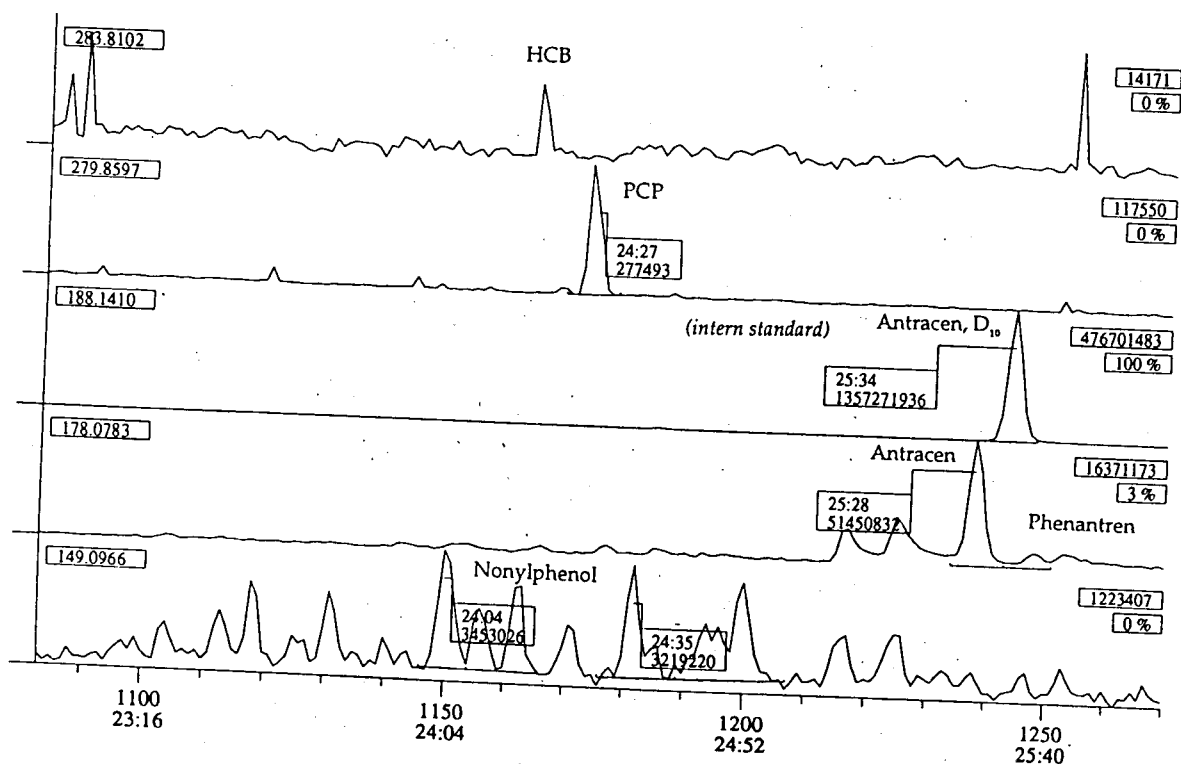


Fig 5A Slam fra Skævinge Rensningsanlæg, basisk ekstrakt.
Chromatogrammer for PCB.

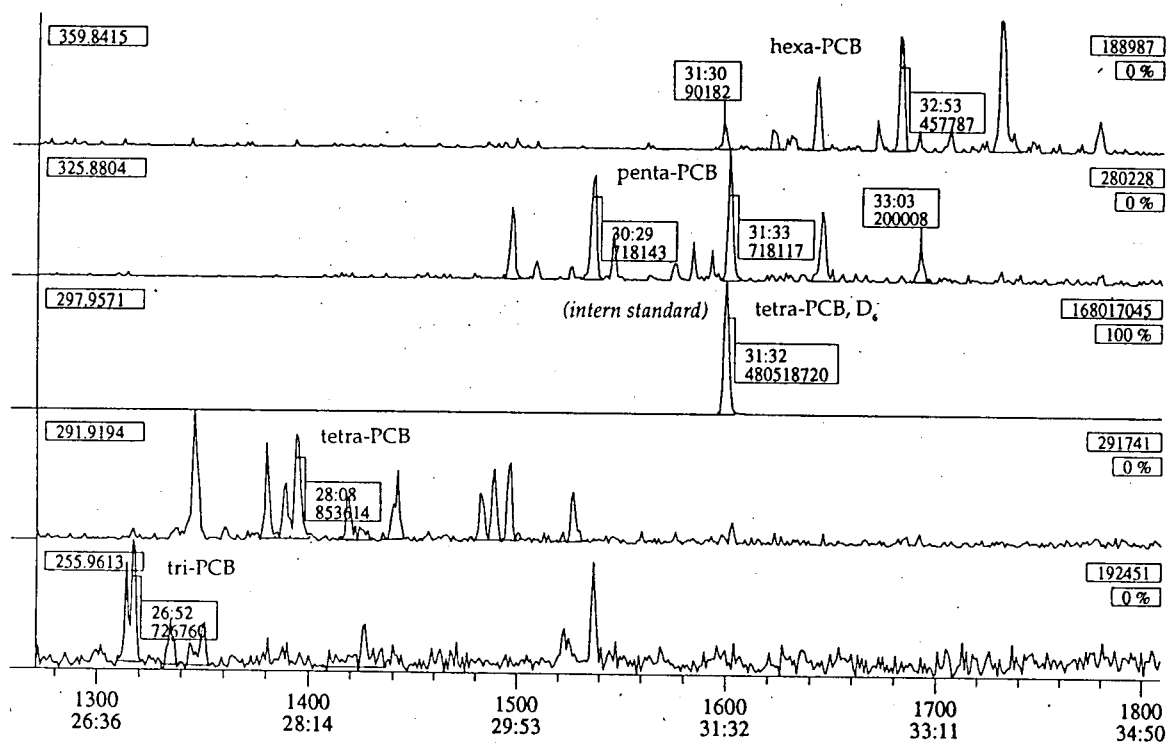


Fig 5B Slam fra Skævinge Rensningsanlæg, surt ekstrakt.
Chromatogrammer for PCB.

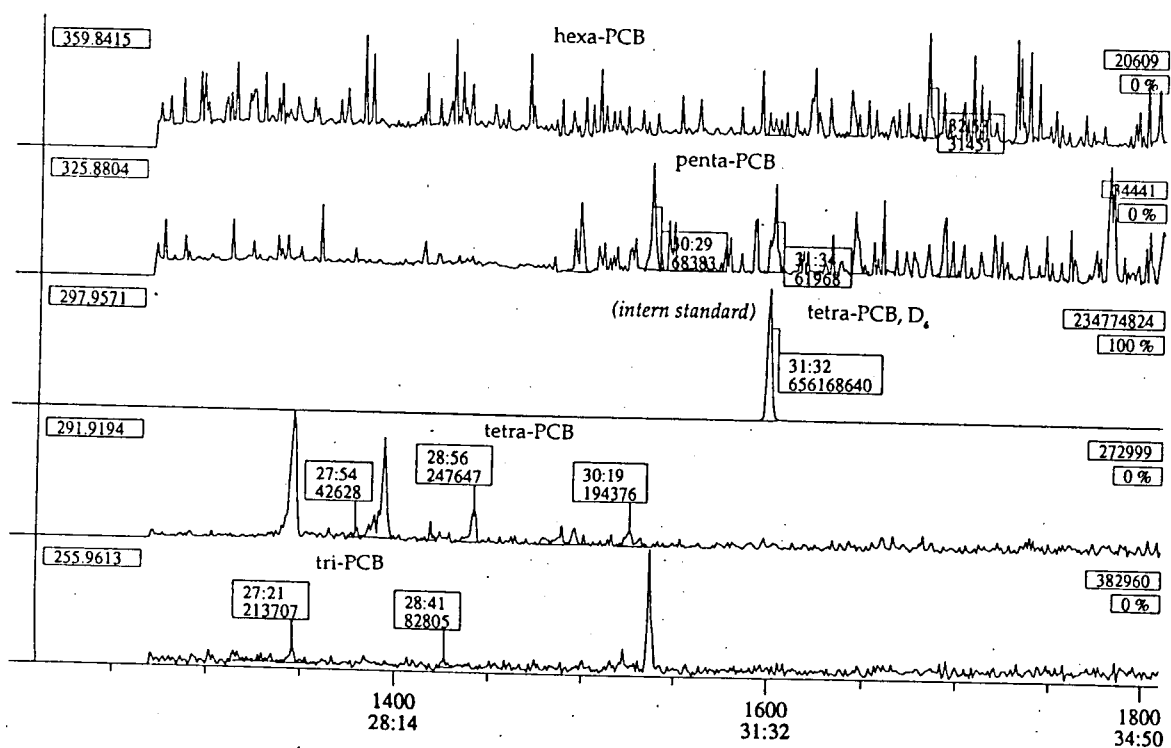


Fig 6A Slam fra Skævinge Rensningsanlæg, basisk ekstrakt.
Chromatogrammer for benz-pyrener og dioctyl-phthalater.

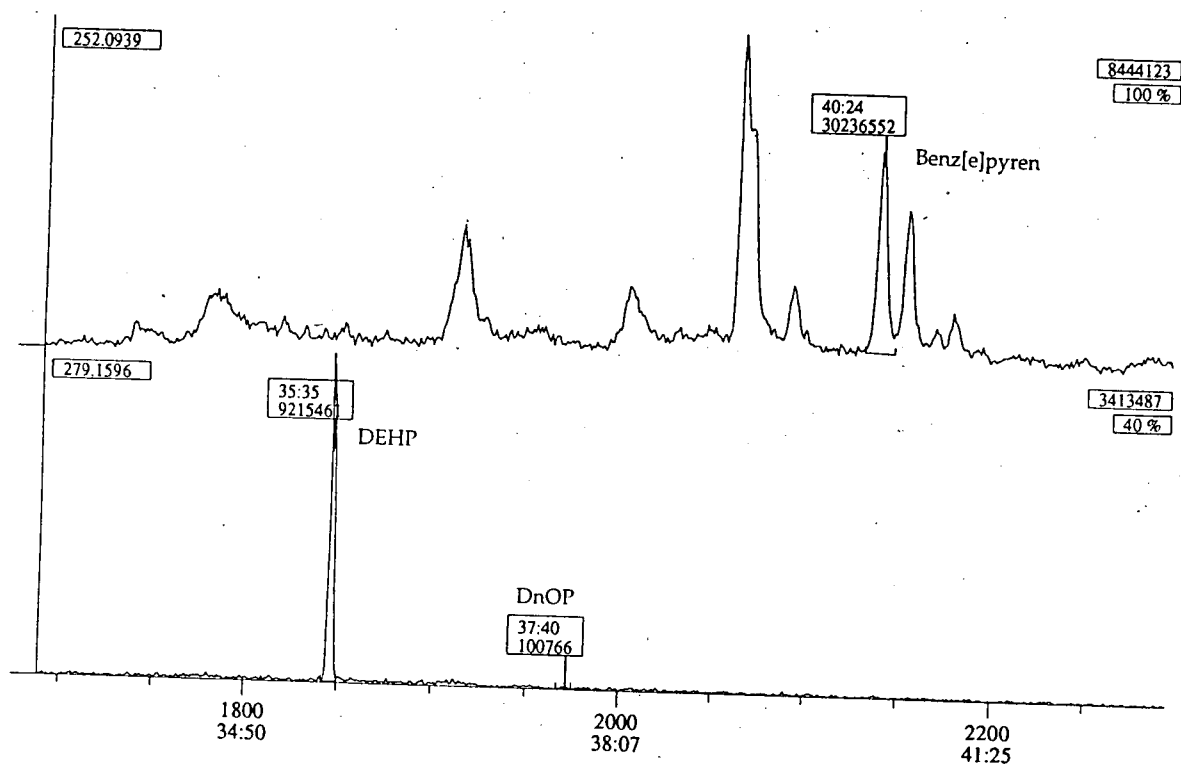


Fig 6B Slam fra Skævinge Rensningsanlæg, surt ekstrakt.
Chromatogrammer for benz-pyrener og dioctyl-phthalater.

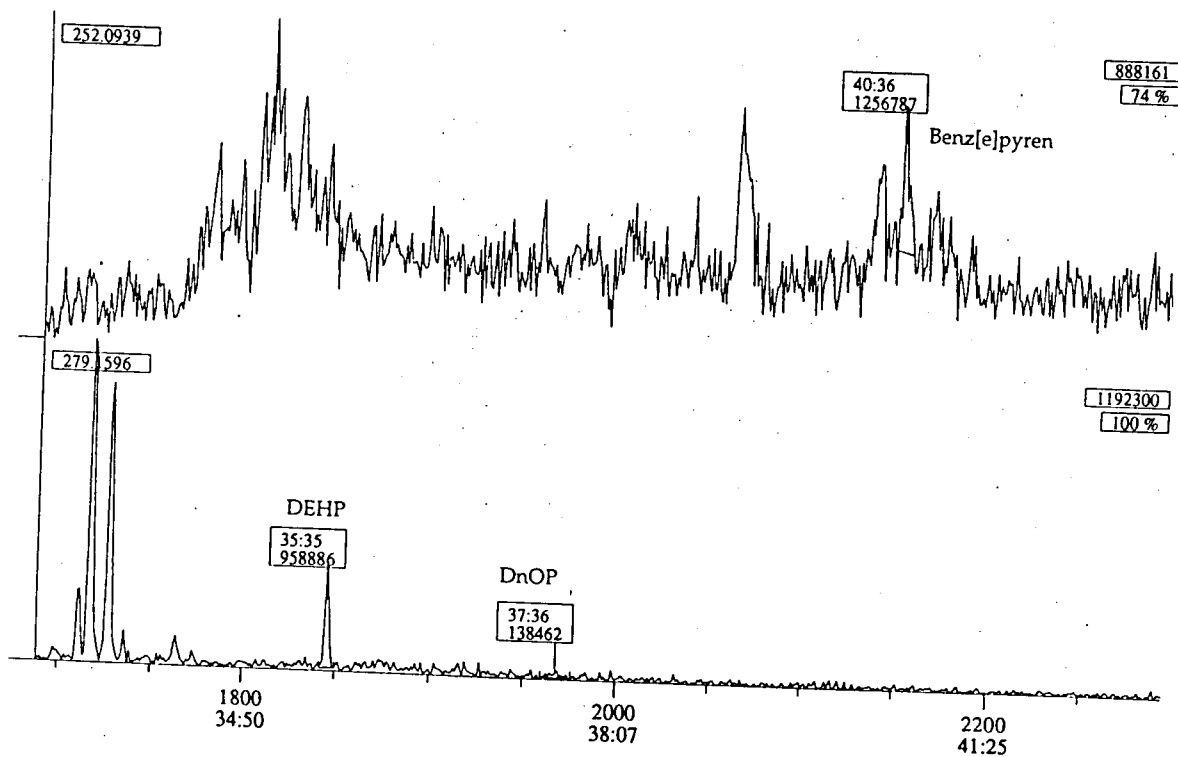


Fig 7A Chromatogrammer for slampool, phthalater.
Beliggenheden af toppen svarer til DEHP

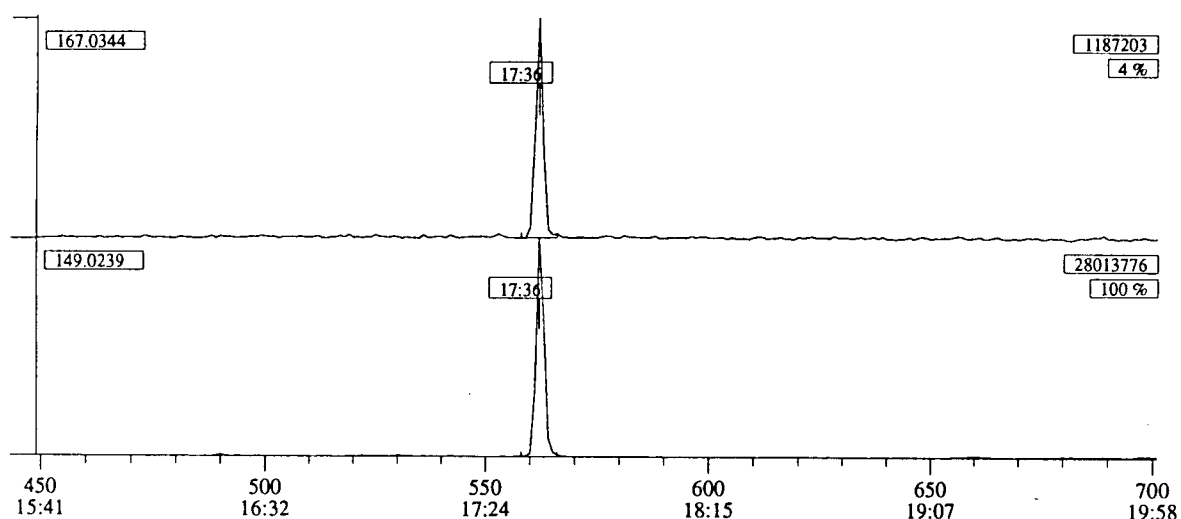


Fig 7B Chromatogrammer af phthalatstandard indeholdende
DEHP, benzylbutylphthalat, DnOP og dinonylphthalat.

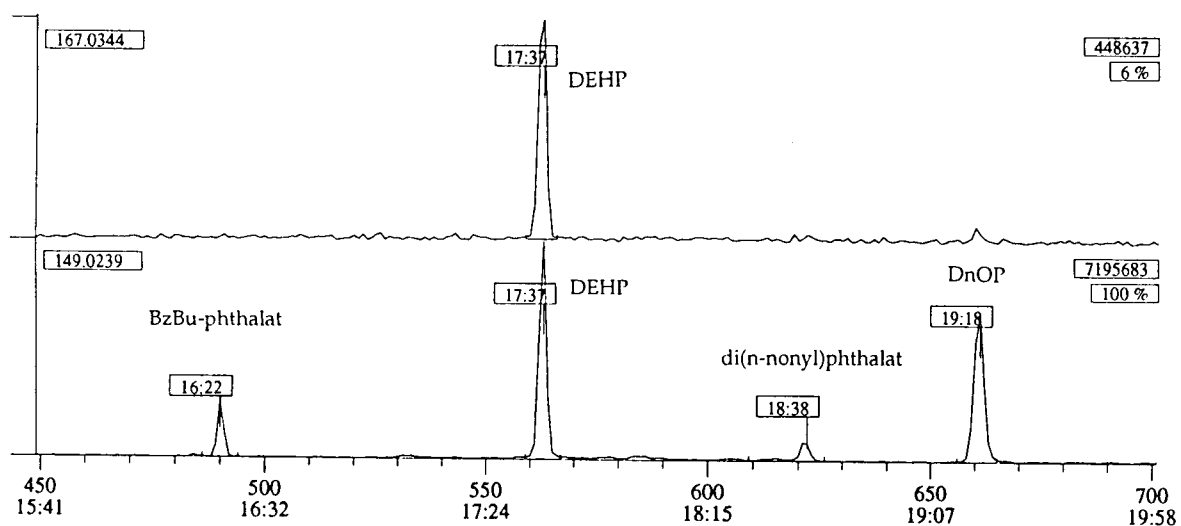
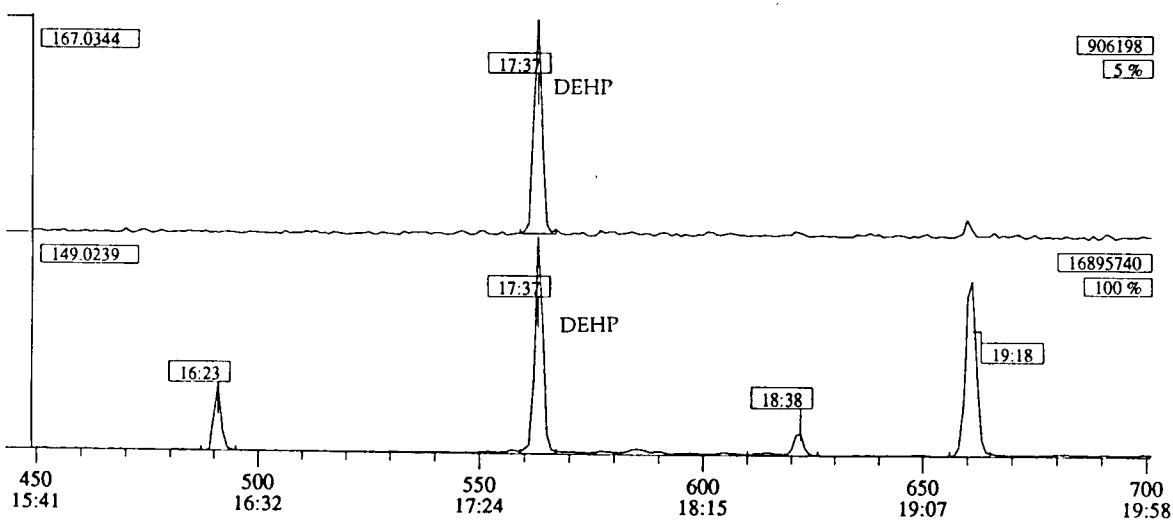


Fig 7C Chromatogrammer af blanding af slamprøve og
phthalatstandard.



8 Referencer

Analyse af letflygtige organiske forbindelser i kommunalt spildevand. Rapport fra DMU 1993.

Multielement analyser på prøver af kommunalt spildevand. Arbejdsrapport fra DMU nr. ??, 1996.

Miljøprojekt nr. 278, Miljøfremmede stoffer i rensesanlæg. Miljøstyrelsen 1994.

Miljøprojekt nr. 325, Miljøfremmede stoffer i spildevand og slam. Miljøstyrelsen 1996.

Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 54 (1995), "Måleprogram for phthalater på 3 danske rensesanlæg".

Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser - DMU- er en forskningsinstitution i Miljø- og Energiministeriet. DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning inden for natur og miljø.

Henvendelse kan rettes til:

Danmarks Miljøundersøgelser	<i>Direktion og Sekretariat</i>
Postboks 358	<i>Forsknings- og Udviklingssektion</i>
Frederiksborgvej 399	<i>Afd. for Systemanalyse</i>
4000 Roskilde	<i>Afd. for Atmosfærisk Miljø</i>
Tlf. 46 30 12 00	<i>Afd. for Miljøkemi</i>
Fax. 46 30 11 14	<i>Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi</i>

Danmarks Miljøundersøgelser	<i>Afd. for Terrestrisk Økologi</i>
Postboks 314	<i>Afd. for Vandløbsøkologi</i>
Vejlsøvej 25	<i>Afd. for Sø- og Fjordøkologi</i>
8600 Silkeborg	
Tlf. 89 20 14 00	
Fax. 89 20 14 14	

Danmarks Miljøundersøgelser	<i>Afd. for Landskabsøkologi</i>
Grenåvej 12, Kalø	<i>Afd. for Kystzoneøkologi</i>
8410 Rønde	
Tlf. 89 20 14 00	
Fax. 89 20 15 14	

Danmarks Miljøundersøgelser	<i>Afd. for Arktisk Miljø</i>
Tagensvej 135, 4.	
2200 København N	
Tlf. 35 82 14 15	
Fax. 35 82 14 20	

Publikationer:

DMU udgiver faglige rapporter, tekniske anvisninger, særtryk af videnskabelige og faglige artikler samt årsberetninger.

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer. Årsberetning samt en opdateret oversigt over årets publikationer fås ved henvendelse til telefon: 46 30 12 00.

Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

1996

- Nr. 150: The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual report 1994. By Kemp, K. et al. 66 p., DKK 80,00.
- Nr. 151: Vandløbsrestaurering - eksempler og erfaringer fra Danmark. Af Hansen, H.O. (red.). 136 s., 100,00 kr.
- Nr. 152: Rådyrjagten i Danmark 1993/94. Af Asferg, T. & Jeppesen, J.L. 40 s., 50,00 kr.
- Nr. 153: Control of Pesticides 1995. By Køppen, B. 26 p., DKK 40,00.
- Nr. 154: Territoriality, breeding ranges and relationship between the sexes in a Danish wild pheasant (*Phasianus colchicus*) population. By Clausager, I. et al. 44 p., DKK 45,00.
- Nr. 155: Fredningen ved Saltholm og risiko for bird-strikes i Københavns Lufthavn. Af Noer, H. & Christensen, T.K. 44 s., 50,00 kr.
- Nr. 156: Oil Exploration in the Fylla Area. By Mosbech, A. et al. 92 p., DKK 100,00.
- Nr. 157: Monitorering af tungmetaller i danske dyrknings- og naturjorder. Prøvetagning i 1992/1993. Af Larsen, M.M. et al. 78 s., 100,00 kr.
- Nr. 158: Fuglelivet omkring Rønland, Harboør Tange. Af Clausen, P., et al. 48 s., 45,00 kr.
- Nr. 159: Kortlægning af tålegrænser for svovl og kvælstof. Af Bak, J. 110 s., 150,00 kr.
- Nr. 160: Miljøundersøgelser ved Maarmorilik 1995. Af Riget, F. et al. 91 s., 100,00 kr.
- Nr. 161: Ammoniak og naturforvaltning. Af Strandberg, M. 58 s., 100,00 kr.
- Nr. 162: Environmental impacts of shipping to and from Citronen Fjord. By Boertmann, D. 35 p., DKK 40,00.
- Nr. 163: Modellering af bygge- og anlægssektorens materialeforbrug. Af Wier, M. 122s., 75,00 kr.
- Nr. 164: BASIS. En konsekvensanalysemodel for forbrug af byggematerialer. Af Wier, M. 109 s., 75,00 kr.
- Nr. 165: Omkostninger ved reduktion af næringsstofbelastningen af havområderne. Af Paaby, H. et al. 187 s., 150,00 kr.
- Nr. 166: Analyse af dioxin og pentachlorophenol i nye tekstiler. Af Vikelsøe, J. & Johansen, E. 46 s., 40,00 kr.
- Nr. 167: Fejlkilder i den danske vildtudbyttestatistik. Af Asferg, T. 27 s., 40,00 kr.
- Nr. 168: Vingeindsamling fra jagtsæsonen 1995/1996 i Danmark. Af Clausager, I. 41 s., 35,00 kr.
- Nr. 169: Effects of fitting dummy satellite transmitters to geese. A pilot project using radio telemetry on wintering Greenland White-fronted geese. By Glahder, C. et al. 38 p., DKK 40,00.
- Nr. 170: Seabird colonies in western Greenland. By Boertmann, D. et al. 148 p., DKK 100,00.
- Nr. 171: Overvågning af odder (*Lutra lutra*) i Karup Å, Hvidbjerg Å/Thy, Ryå og Skals Å, 1985-1994. Af Madsen, A.B. et al. 42 s., 45,00 kr.
- Nr. 172: Overvågning af odder (*Lutra lutra*) i Danmark 1996. Af Hammershøj, M. et al. 43 s., 45,00 kr.
- Nr. 173: Atmosfærisk deposition af kvælstof. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1995. Hovedrapport og bilagsrapport. Af Skov, H. et al. 84 s. + 282 s., 100,00 kr. + 300,00 kr.
- Nr. 174: Atmosfærisk deposition af kvælstof. Målemetoder og modelberegninger. Af Ellermann, T. et al. 56 s., 70,00 kr.
- Nr. 175: Landovervågningsoplande. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1995. Af Grant, R. et al. 150 s., 125,00 kr.
- Nr. 176: Ferske vandområder. Søer. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1995. Af Jensen, J.P. et al. 96 s., 125,00 kr.
- Nr. 177: Ferske vandområder. Vandløb og kilder. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1995. Af Windolf, J. (red.). 228 s., 125,00 kr.
- Nr. 178: Sediment and Phosphorus. Erosion and Delivery, Transport and Fate of Sediments and Sedimentassociated Nutrients in Watersheds. Proceedings from an International Workshop in Silkeborg, Denmark, 9-12 October 1995. Af Kronvang, B. et al. 150 pp., 100,00 DKK.
- Nr. 179: Marine områder. Danske fjorde - status over miljøtilstand, årsagssammenhænge og udvikling. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1995. Af Kaas, H. et al. 205 s., 150,00 kr.
- Nr. 180: The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual Report for 1995. Kemp, K. et al. 55 pp., 80,00 DKK.
- Nr. 181: Dansk Fauna Indeks. Test og modifikationer. Af Friberg, N. et al. 56 s., 50,00 kr.

1997

- Nr. 182: Livsbetingelserne for den vilde flora og fauna på braklagte arealer - En litteraturudredning. Af Mogensen, B. et al. 165 pp., 90,00 DKK.
- Nr. 183: Identification of Organic Colourants in Cosmetics by HPLC-Photodiode Array Detection. Chemical Substances and Chemical Preparations. By Rastogi, S.C. et al. 233 pp., 80,00 DDK.

