

CERTIFIKAT FOR

QC ORGANIC COMPONENTS IN MUNICIPAL SLUDGE

ORGANISK MATERIALE

BATCH: VKI-27-1-0297

ANVENDELSE AF REFERENCEMATERIALET

Beskrivelse, mængde og konservering

Dette referencemateriale består af tørret og findelt slam fordelt i beholdere à ca. 100 g. Certifikatet omfatter dokumentation for analyseparametrene:

PAH (16 stk)	(Polycykliske, aromatiske hydrocarboner)
DEHP	(di(2-ethylhexyl)phtalat)
NPE	(nonylphenol samt nonylphenolmono- og diethoxylater)
C ₁₀ -, C ₁₁ -, C ₁₂ -, og C ₁₃ -LAS	(lineære alkylbenzensulfonater.)

Certificeringsværdierne er både beregnet for enkeltkomponenter samt for summen af komponenterne i henhold til Miljø- og Fødevareministeriets "Bekendtgørelse om anvendelse af affald til jordbrugsformål (Slambekendtgørelsen)" /3/. Referencematerialet er konserveret ved tørring og homogenisering. Hvis prøven ikke udsættes for fugt, er prøvens tørstofindhold større end 97 %.

Anvendelse

Referencematerialet skal anvendes som kontrol af analysers nøjagtighed og præcision. Referencematerialet er typisk beregnet til intern kvalitetskontrol ved analyse af ovennævnte organiske parametre i slam, herunder i forbindelse med anvendelse af slam til jordbrugsformål /3/. Det er vigtigt, at batchnumre på referencemateriale og certifikat er ens.

Analyse

Referencematerialet analyseres samtidig med og på samme måde som øvrige prøver.

Opbevaring og holdbarhed

Prøvematerialet opbevares i prøvebeholderen, som skal være tæt lukket. Certifikatet er gyldigt til **1. oktober 2026** under forudsætning af, at referencematerialet er opbevaret som anbefalet.

Prøven kan efter åbning af dåsen være påvirket af mikrobiel forurening og fugt.

FREMSTILLING AF REFERENCEMATERIALET OG DOKUMENTATION

Fremstilling

Referencematerialet er slam fra Køge Egnens Rensningsanlæg, hvor det er tørret i slamtørningsanlæg, hvor slamaterialet opvarmes til ca. 80 °C. Det er findelt ned til en partikelstørrelse på 63 µm og fyldt på metaldåser.

VKI har ved kvalitetsprocedurer tilstræbt, at fremstillingen og kvalitetskontrollen heraf giver den ønskede kvalitet af referencematerialet.

Dokumentation for indhold

Intern kontrol

VKIs analysekvalitet er kontrolleret og fundet tilfredsstillende ved regelmæssig deltagelse i præstationsprøvnings fra DMU /4, 5/, Danmark.

Eurofins Miljø analysekvalitet er kontrolleret og fundet tilfredsstillende ved regelmæssig deltagelse i internationale præstationsprøvnings

Homogenitet:

Homogeniteten er undersøgt i referencematerialet i forbindelse med to interlaboratorieundersøgelser. Det er sket ved sammenligning af standardafvigelsen mellem beholderne med standardafvigelse for dobbeltbestemmelser på den enkelte enhed (F-test, 95 %). Der er ikke fundet tegn på heterogenitet.

Stabilitet:

Stabiliteten følges ved regelmæssig analyse af alle certificerede indholdsstoffer opbevaret ved 4 °C, ved stuetemperatur og ved 37 °C. Der er ikke fundet tegn på holdbarhedsproblemer ved tidspunktet for udstedelse af dette certifikat.

Ekstern dokumentation

Til den eksterne laboratoriedokumentation er der anvendt danske laboratorier. Laboratorierne er bedt om at analysere referencematerialet i to beholdere i samme analyseserie, den ene som dobbeltbestemmelse. Til kontrol af analysekvaliteten blev der medsendt to kontrolprøver bestående af kendt mængde henholdsvis DEHP, NPE, PAH og LAS, som skulle medbestemmes i analyseserien. Statistikken ved de eksterne kontrolværdier er beregnet i henhold til den internationale standard ISO Guide 35 /1/. På baggrund af laboratoriernes indsendte analyseresultater er der beregnet:

y_{char} : gennemsnit, beregnet i henhold til ISO Guide 35, afsnit A.2.4.

$s(y)$: standardafvigelse mellem laboratorierne, beregnet i henhold til ISO Guide 35, afsnit A.2.5:

$$\sqrt{\frac{\sum (y_i - y_{char})^2}{p-1}}$$

95 % konfidensinterval for beliggenheden af den sande middelværdi for analyseresultaterne:

$$y_{char} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s(y)}{\sqrt{p}}$$

hvor

p : antal laboratorier i beregningerne

v : $p-1$, antal frihedsgrader

$t_{0,025}(v)$: t-værdien på 0,025-niveau ved v frihedsgrader.

Udvælgelse af resultater til certificering er sket på basis af følgende:

- laboratoriets rutine i de pågældende analyser, idet laboratoriet skal have analyseret mindst fem analyserier med den analysemetode, der benyttes
- laboratoriets resultater fra deltagelse i én eller begge præstationsprøvnings for miljøfremmede stoffer i slam arrangeret af DMU i 1997 og 1998 /4, 5/. Kravet vil for hver enkelt parameter være, at laboratoriets resultater ikke afviger mere end ± 1 standardafvigelse eller ± 40 % fra medianværdien
- resultaterne for analyse af ovennævnte kontrolprøver, hvor genfindingen skal være inden for ± 40 % af den nominelle værdi.

Herudover er enkelte resultater udelukket, fordi de er Grubbs eller Cochran outliers /6/, eller fordi en nærmere diskussion med laboratoriet indikerer, at analysekvaliteten ikke er optimal. De statistiske parametre er angivet i nedenstående tabel.

Laboratorier udvalgt til certificering og de data, der indgår i den eksterne kontrol, er angivet i bilag til dette certifikat.

Certificerede værdier

Enkeltkomponenter

PARAMETER	ENHED	GENNEM-SNIT	STANDARD-AFVIGELSE MELLEM LABORATO- RIERNE	95 % KONFIDENS-GRÆNSER PÅ GENNEMSNIET		ANTAL LABORATORIER I BEREKNINGERNE	UDELUKKEDE LABORA- TORIER
				$y_{char} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s(y)}{\sqrt{p}}$			
		y_{char}	$s(y)$	Nedre	Øvre	(p)	
acenaphthen *	mg/kg	(0,112)	(0,049)	(0,051)	(0,172)	5	2
acenaphthylen *	mg/kg	(0,064)	(0,030)	(0,016)	(0,112)	4	2
anthracen *	mg/kg	(0,569)	(0,033)	(0,516)	(0,622)	4	2
benzo(a)anthracen *	mg/kg	(0,52)	(0,16)	(0,32)	(0,72)	5	1
benzo(a)pyren *	mg/kg	(0,40)	(0,16)	(0,20)	(0,59)	5	0
benzo(ghi)perylen *	mg/kg	(0,23)	(0,11)	(0,096)	(0,36)	5	2
benzo(b+j+k)fluor-anthener	mg/kg	0,83	0,39	0,47	1,19	7	0
chrysen *	mg/kg	(0,60)	(0,19)	(0,37)	(0,83)	5	1
dibenzo(a,h)anthracen **	mg/kg	< ca. 0,1					
fluoranthen	mg/kg	1,11	0,26	0,83	1,38	6	1
fluoren	mg/kg	0,29	0,19	0,09	0,50	6	1
indeno(1,2,3-cd)pyren *	mg/kg	(0,34)	(0,13)	(0,14)	(0,55)	4	3
phenanthren	mg/kg	1,01	0,34	0,66	1,36	6	1
pyren	mg/kg	0,92	0,36	0,58	1,26	7	0
di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	mg/kg	26,7	5,78	20,7	32,8	6	1
nonylphenoler	mg/kg	78	27	49	106	6	1
nonylphenol-monoethoxylater *	mg/kg	(5,5)	(2,1)	(3,2)	(8,4)	5	1
nonylphenol-diethoxylater *	mg/kg	(2,4)	(0,71)	(1,5)	(3,3)	5	1
C ₁₀ -LAS	mg/kg	72	38	32	112	6	3
C ₁₁ -LAS *	mg/kg	(520)	(67)	(440)	(600)	5	4
C ₁₂ -LAS	mg/kg	850	100	740	960	6	3
C ₁₃ -LAS	mg/kg	700	90	600	790	6	3

*: Da der er færre end 6 resultatsæt inkluderet i certificeringen, er det valgt at anføre data i parentes.

** : Der er kun 2 af de deltagende 6 laboratorier med resultater over analysedetektionsgrænsen.

Sum af komponenter i henhold til Miljø- og Fødevareministeriets bekendtgørelse /3/

PARAMETER	ENHED	GENNEM-SNIT	STANDARD-AFVIGELSE MELLEM LABORATO- RIERNE	95 % KONFIDENS- GRÆNSER PÅ GENNEMSNIET $y_{cha} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s(y)}{\sqrt{p}}$		ANTAL LABORATORIER I BEREKNINGERNE	UDELUKKEDE LABORA- TORIER
		y_{char}	$s(y)$	Nedre	Øvre	(p)	
LAS ²	mg/kg	2150	160	1960	2430	5-6	3-4
ΣPAH ³	mg/kg	5,24	0,747	4,38	6,10	5-7	0-2
NPE ⁴	mg/kg	86	27,7	53	119	5-6	1
DEHP	mg/kg	26,7	5,78	20,7	32,8	6	1

1 Beregnet ud fra resultater for enkeltkomponenter fra ovenstående tabel

2 Summen af C₁₀, C₁₁, C₁₂, og C₁₃-LAS

3 ΣPAH = Σacenaphten, phenanthren, fluoren, fluoranthen, pyren, benzofluoranthener (b+j+k), benzo(a)pyren, benzo(ghi)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyren

4 Summen af nonylphenoler samt nonylphenolmono- og diethoxylater

Metoder

PAH, NPE, DEHP: Ekstraktion med dichlormethan og analyse ved GC-MS med SIM (single ion monitoring)

LAS: Ekstraktion med basisk methanol og analyse ved reverse phase HPLC med UV-detektion i henhold til "Bestemmelse af miljøfremmede stoffer i slam - PAH, DEHP, NPE og LAS", Miljøstyrelsen 1997 /7/

Brug af de certificerede værdier

For laboratorier, hvis analysekvalitet er på niveau med de laboratorier, der har leveret eksterne kontroldata, gælder følgende:

- 1) Analyseresultatet vil ved enkeltbestemmelse med 95% sandsynlighed ligge i intervallet:

$$y_{char} \pm t_{0,025}(v) \cdot s(y)$$

REFERENCER

- /1/ ISO guide 35:2017. Reference materials - Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- /2/ ISO guide 31:2015. Reference materials - Contents of certificates, labels and accompanying documentation.
- /3/ Bekendtgørelse om anvendelse af affald til jordbrugsformål, nr. 1001, 2018, Miljø- og Fødevareministeriet.
- /4/ Miljøfremmede stoffer i slam. Præstationsprøvning, oktober 1997.
- /5/ PAH, PCB, blødgørere, alkylphenoler og LAS i slam. Præstationsprøvning, november 1998.
- /6/ ISO/DIS 5725-2, 2019, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.
- /7/ Bestemmelse af miljøfremmede stoffer i slam - PAH, DEHP, NPE og LAS, Miljøstyrelsen 1997.

Certifikat udgivet januar 2024.

TEKNISK ANSVARLIG



Rikke Mikkelsen
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

Certifikatets revisionshistorie: Januar 2024 (forlænget udløbsdato; opdatering til gældende standarder); August 2019 (forlænget udløbsdato); Januar 2014 (tilføjet udløbsdato); Februar 2000 (redaktionel revision, tilføjet certificerede værdier for C₁₀- til C₁₃-LAS, sum af PAH og sum af nonylphenoler og nonylphenoethoxylater; September 1999 (dato for første udgave af certifikat)

BILAG TIL CERTIFIKAT QC ORGANIC COMPONENTS IN MUNICIPAL SLUDGE

LABORATORIEMÅLINGER

Acenaphthen		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
0,09	0,00	3
0,18	0,00	3
0,07	0,00	3
0,08	0,01	3
0,14	0,00	3

Acenaphthylen		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
0,04	0,00	3
0,05	0,00	3
0,11	0,00	3
0,06	0,01	3

Anthracen		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
0,61	0,02	3
0,55	0,01	3
0,58	0,01	3
0,54	0,01	3

Benzo(a)anthracen		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
0,42	0,01	3
0,37	0,01	3
0,61	0,00	3
0,76	0,06	3
0,44	0,06	3

Benzo(a)pyren		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
0,27	0,01	3
0,64	0,02	3
0,26	0,02	3
0,36	0,02	3
0,45	0,00	3

Benzo(ghi)perylene		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
0,09	0,01	3
0,21	0,01	3
0,21	0,01	3
0,25	0,04	3
0,38	0,04	3

Benzo(b+j+k)fluoranthener		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
0,21	0,01	3
0,67	0,00	3
1,02	0,03	3
0,53	0,04	3
1,06	0,02	3
1,38	0,04	3
0,95	0,01	3

Chrysen		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
0,51	0,01	3
0,48	0,04	3
0,56	0,03	3
0,93	0,03	3
0,52	0,07	3

Dibenzo(a,h)anthracen		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
<0,01		
<0,02		
0,04	0,01	3
<0,20		
<0,02		
0,12	0,02	3

Fluoranthren		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
0,68	0,02	3
1,24	0,07	3
1,45	0,05	3
0,97	0,01	3
1,11	0,07	3
1,19	0,01	3

Fluoren		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
0,18	0,00	3
0,68	0,02	3
0,19	0,01	3
0,18	0,01	3
0,24	0,02	3
0,28	0,01	3

Indeno(1,2,3-cd)pyren		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
0,28	0,01	3
0,21	0,02	3
0,38	0,02	3
0,51	0,05	3

Phenanthren		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
0,52	0,01	3
1,24	0,01	3
1,01	0,04	3
0,71	0,03	3
1,18	0,02	3
1,40	0,05	3

Pyren		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
0,48	0,02	3
0,98	0,05	3
1,25	0,05	3
0,72	0,04	3
0,57	0,01	3
0,98	0,07	3
1,48	0,03	3

DEHP		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
18,6	0,6	3
25,0	0,6	3
23,5	0,7	3
32,2	2,0	3
26,6	1,5	3
34,3	0,7	3

Nonylphenol		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
73	1,7	3
110	2,4	3
46	0,7	3
76	0,8	3
53	0,9	3
108	3,2	3

Nonylphenol-monoethoxylat		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
5,11	0,09	3
4,86	0,26	3
5,01	0,24	3
4,53	0,19	3
9,57	0,33	3

Nonylphenol-diethoxylat		
m _i mg/kg	S _{ri} mg/kg	n _{ri}
1,68	0,03	3
1,61	0,19	3
2,90	0,44	3
2,85	0,04	3
3,05	0,33	3

C ₁₀ -LAS		
m _i mg/kg	s _{ri} mg/kg	n _{ri}
42	4	3
46	5	3
99	14	3
104	14	3
27	2	2
116	6	3

C ₁₁ -LAS		
m _i mg/kg	s _{ri} mg/kg	n _{ri}
595	30	3
449	7	3
544	17	3
570	15	2
454	2	3

C ₁₂ -LAS		
m _i mg/kg	s _{ri} mg/kg	n _{ri}
905	33	3
988	18	3
717	22	3
862	16	3
890	7	2
745	9	3

C ₁₃ -LAS		
m _i mg/kg	s _{ri} mg/kg	n _{ri}
745	31	3
793	65	3
562	28	3
733	5	3
737		1
605	10	3

m_i : gennemsnit for laboratorium i
 s_{ri} : standardafvigelse for laboratorium i inden for analyseserien
 n_{ri} : antal resultater til bestemmelse af s_{ri}

BILAG TIL CERTIFIKAT QC ORGANIC COMPONENTS IN MUNICIPAL SLUDGE

CERTIFICERENDE LABORATORIER

A/S Analycen, Fredericia
Levnedsmiddelkontrollen, Skovlunde
Miljø- og Levnedsmiddelcentret, Holbæk
Miljø-Kemi, Viborg
MLK-Fyn I/S, Odense
MLK Vestjylland I/S, Holstebro
MLK Østjylland I/S, Silkeborg
Steins Laboratorium, Brørup
VKI, Hørsholm