

Store variasjoner i analyse- resultater mellom kommersielle laboratorier – konsekvenser for miljøtekniske undersøkelser

Av Toril Haugland og Andreas Grimstvedt

Toril Haugland er forsker ved Norges geologiske undersøkelse
Andreas Grimstvedt dr. ing. og forsker ved Norges geologiske undersøkelse

Sammendrag

To laboratorier har analysert polyaromatiske hydrokarboner (PAH) i 195 parallelle jordprøver. Det er en systematisk forskjell i rapportert konsentrasjonsnivå mellom de to laboratoriene, noe som får store konsekvenser når resultatene skal anvendes praktisk. Som kunde bør man få et langt mer bevisst forhold til innkjøp av analyser fra kommersielle laboratorier. Det bør etableres offentlige referansematerialer og en nasjonal veileder for å sikre god kvalitet på analyser som benyttes i miljøtekniske undersøkelser.

Bakgrunn

I 2005 ble det gjennomført en undersøkelse av jordforurensning i 56 barnehager i Oslos mest sentrale områder innenfor Ring 2 (Haugland og medarbeidere 2005a). Prosjektet

ble utført under ledelse fra Oslo kommune i samarbeid med Norges geologiske undersøkelse (NGU). Fra hver barnehage ble det tatt i gjennomsnitt ti jordprøver som ble undersøkt for flere helsefarlige stoffer, blant annet arsen, bly, nikkel, kvikksølv og kadmium samt de organiske forbindelsene PCB (polyklorerte bifenyler) og PAH. De uorganiske analysene ble utført ved NGUs laboratorium i Trondheim, mens de organiske analysene ble analysert ved et kommersielt laboratorium (heretter kalt Lab A). Et sett med tiltaksgrenser (Tabell 1) ble utviklet av Nasjonalt Folkehelseinstitutt i samarbeid med Oslo kommunes egne helsemyndigheter. Det ble anbefalt tiltak i form av tildekking med rene masser i barnehager der analyseverdiene i én eller flere jordprøver overskred tiltaksgrensene.

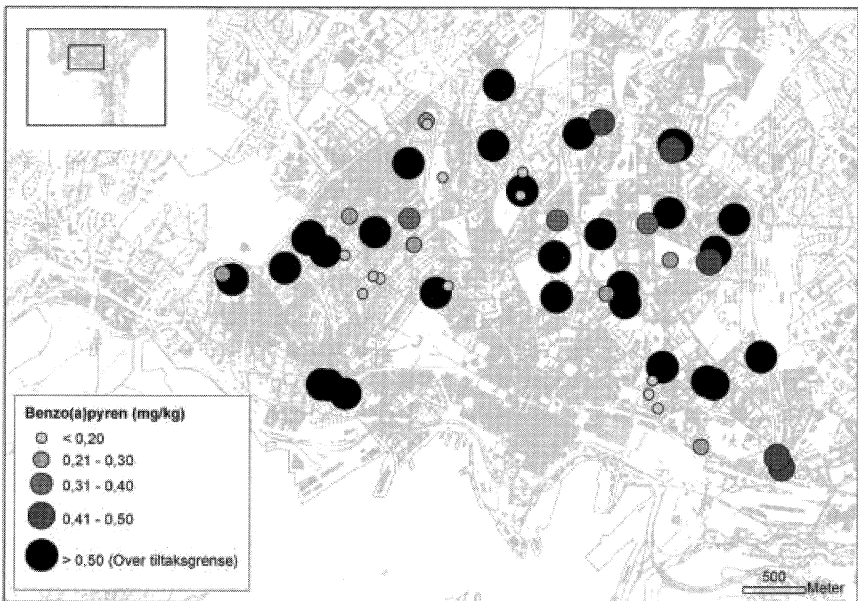
Forbindelse	Tiltaksgrense (mg/kg)
Arsen	20
Bly	100
Kadmium	10
Kvikksølv	1
Nikkel	135
Benzo(a)pyren ¹⁾	0,5
Polyklorete bifenlyer (Sum 7)	0,5

¹⁾ Regnes som den mest kreftfremkallende PAH-kongener. For de andre kongenerne eksisterer det per i dag ingen tiltaksgrense.

Tabell 1. Tiltaksgrenser for ulike miljøgifter i jord i barns lekemiljø.

Da kartleggingen av de 56 barnehagene var avsluttet, viste det seg at PAH-kongeneren **benzo(a)pyren** var den forbindelsen som i flest tilfeller

overskred tiltaksgrensen. Rundt 10 % av alle prøvene lå høyere enn 0,5 mg/kg, og dette medførte tiltak i totalt 54 % barnehager (Figur 1).



Figur 1. Kartskisse som viser høyeste påviste benzo(a)pyrenverdi i hver av de 56 undersøkte barnehagene. De svarte punktene markerer barnehager der det måtte gjennomføres tiltak på grunn av høyt innhold av benzo(a)pyren i jorda.

Oppfølgende undersøkelser

Som en oppfølging ble det bestemt at jorda på 27 lekeplasser spredt over hele Oslo kommune skulle kartlegges etter samme modell (Haugland og medarbeidere 2005b). Fordi oppdragsgiver ønsket snarlig rapportering, viderefremidlet Lab A de organiske analysene til et samarbeidende laboratorium (heretter kalt Lab B).

Da analyseresultatene for lekeplassene forelå, viste det seg at nivået av benzo(a)pyren ikke var som man kunne forvente ut fra den tidligere undersøkelsen av de 57 barnehagene. Ingen av prøvene oversteg tiltaks grensen på 0,5 mg/kg, heller ikke i de mest sentrale områdene som man erfaringsmessig vet er mest forurenset. Det generelle nivået av benzo(a)pyren var påfallende lavt. Dette ble påpekt overfor Lab A, som i første omgang sa seg villige til å reanalysere 10 prosent av prøvene. Da det viste seg at det var en systematisk forskjell mellom resultatene fra de to laboratoriene, besluttet Lab A i samarbeid med oppdragsgiver og NGU at hele datamaterialet måtte reanalyseres, til tross for de forsinkelser dette medførte.

Denne artikkelen gir en nærmere sammenligning av analyseresultatene fra de to laboratoriene og drøfter den generelle problematikken rundt nivåforskjeller mellom kommersielle laboratorier.

Metodikk

Prøveinnsamling

Høsten 2005 ble det samlet inn 195

prøver av overflatejord (0-2 cm) fra 27 lekeplasser spredt over hele Oslo kommune. Prøvene ble tatt med hagespade og oppbevart i hhv. papirposer (for uorganiske analyser) og RILSAN-poser (for organiske analyser). 17 av prøvene var såkalte dublettprøver (prøver innsamlet på nøyaktig samme sted), som ble tatt for å kontrollere reproduserbarheten av resultatene.

Analyser

Prøvene ble umiddelbart videresendt til laboratoriene for analysing. De uorganiske analysene ble gjennomført ved NGUs laboratorium i Trondheim. Prøvene som skulle analyseres for 16 PAH-kongenere og 7 PCB-kongenere ble sendt til Lab A, for deretter å bli videresendt til Lab B. Etter avsluttede analyser hos Lab B, ble det resterende prøvematerialet returnert til Lab A for å bli reanalysert for 16 PAH-kongenere der.

Analysemetode Lab A

Prøve ble tatt direkte ut av prøveemballasje, tilsatt bufferløsning og ekstrahert med ethylacetat/ cyklohexan 1:1 tilsatt internstandarder. Prøvene ble sentrifugert og organisk fase tørket med natriumsulfat. Det ble ikke gjort oppkonsentrering eller ytterligere rensing for å hindre tap av analytt. Organisk fase (ekstraktet) ble så analysert med GC-MS i SIM modus med et hoved-ion og et kontroll-ion.

Metoden er *akkreditert* og spesialisert for 16 EPA PAHer. I alle analyseserier kontrolleres blindverdi ved analyse av glødet sand, i tillegg ut-

føres gjenfinningstest (blank tilsatt kjent mengde analytt). Gjenfinningstestene er basert på konsentrasjoner som ligger midt i kalibreringsområdet (representerer enkeltvis parametere på 0,25 mg/kg.)

Analysemetode Lab B

Prøven ble tilsatt internstandarder, ekstrahert med vann og en blanding av hexan og toluen. Prøven ble sentrifugert og den organiske fasen renses på silicagel kolonne. Fasen ble inndampet for oppkonsentrering. Ekstraktet ble analysert så på GC-MS i SIM modus med et hovedion og et kontrollion.

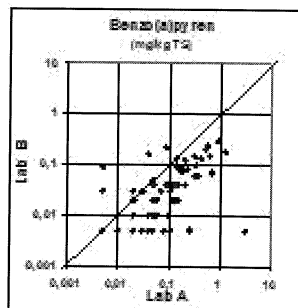
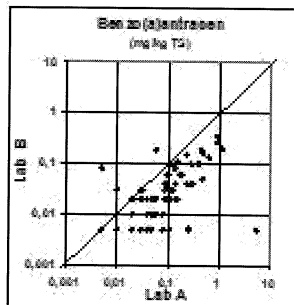
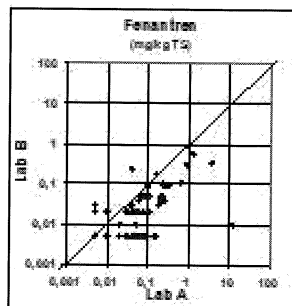
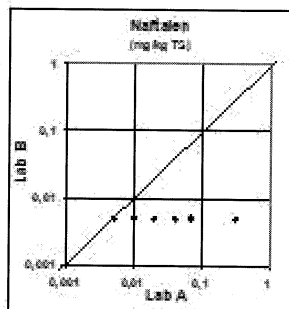
Metoden er *akkreditert* og er en kombinasjonsmetode med PCB. Blindkontroll (analyse av glødet sand) og gjenfinningstest inngår i alle analyseserier.

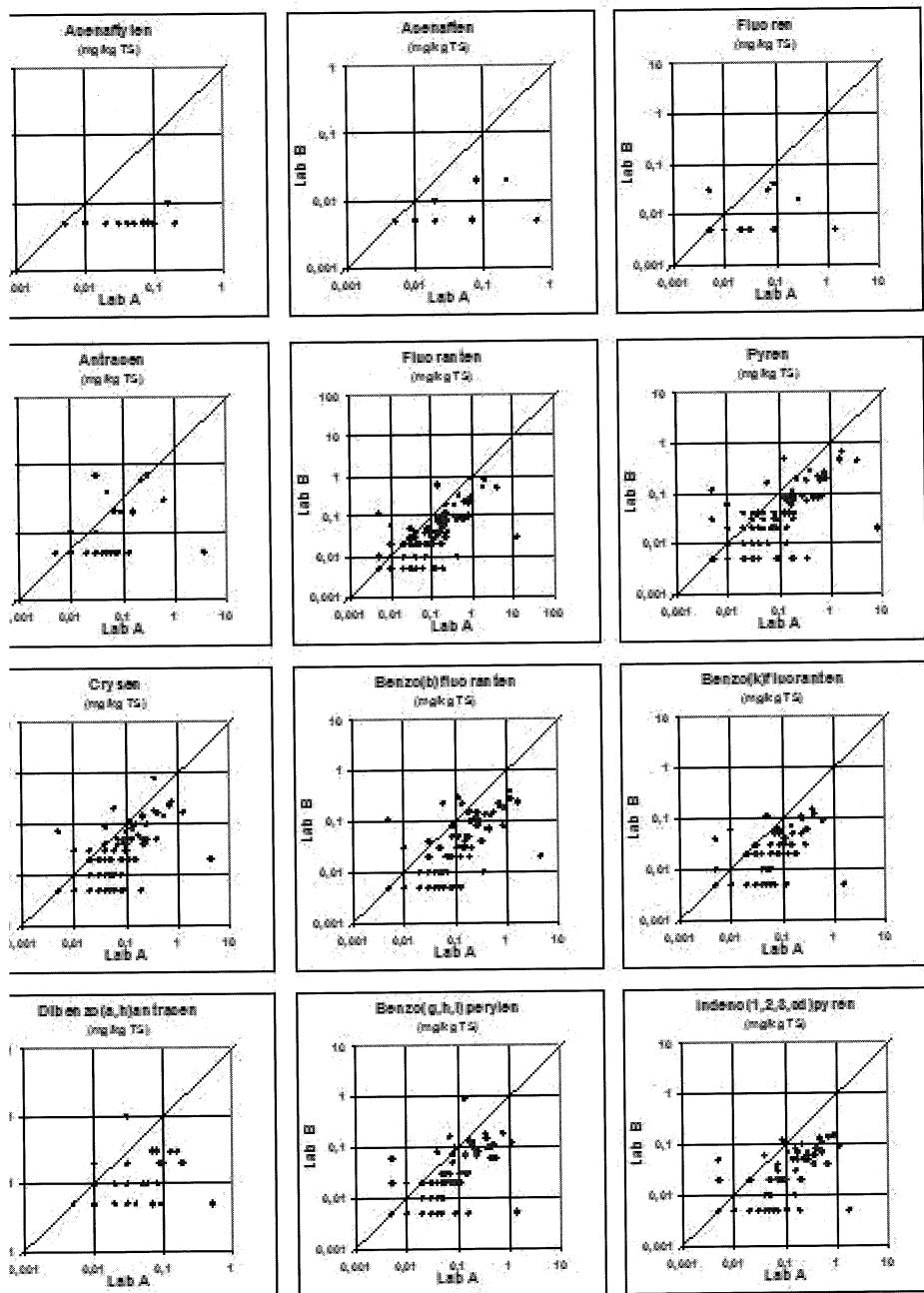
Nedre bestemmelsesgrenser (kvantifiseringsgrenser)

Lab A og Lab B har samme nedre bestemmelsesgrenser i sine metoder for de 16 PAH-kongenerene. I det følgende er halve deteksjonsgrenseverdien benyttet ved framstilling av figurer.

Resultater

I Figur 2 er resultatene fra Lab A og Lab B plottet mot hverandre. Ideelt skulle punktene samlet seg mest mulig rundt de diagonale linjene, mens det spredningsmønsteret som her fremkommer, viser markant høyere verdier av de ulike kongenerene i analysene fra Lab A sammenlignet med Lab B.

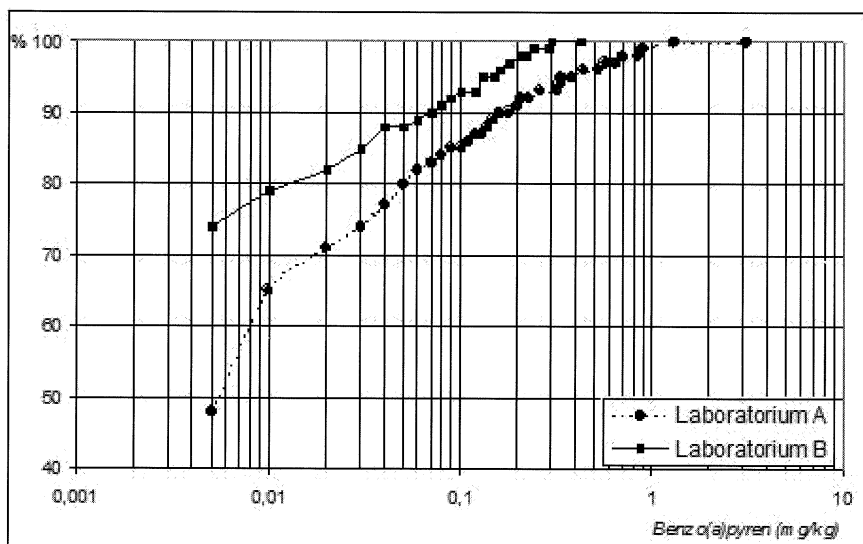




Figur 2. Sammenligning av analyseresultater fra Lab A og Lab B.

Også frekvensfordelingsdiagrammet i Figur 3 viser nivåforskjellen mellom de to laboratoriene. Begge laboratoriene opererer med en deteksjonsgrense på 0,01 mg/kg for benzo(a)pyren, men mens dette gjelder 48 % av prøvene ved Lab A,

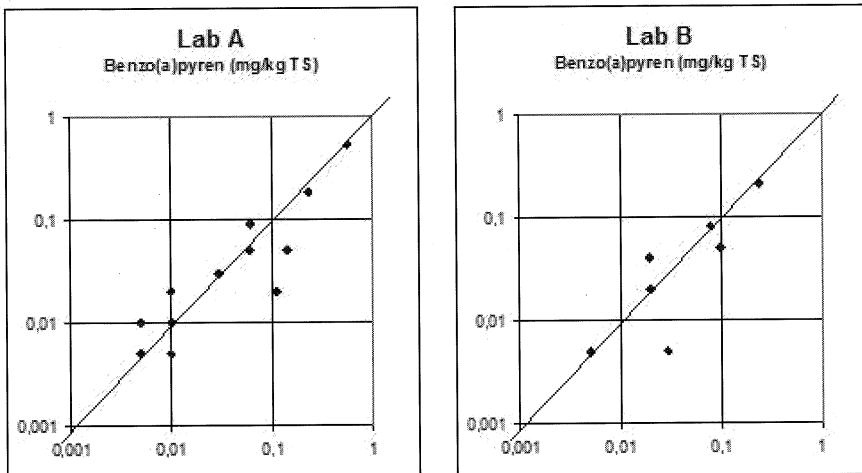
gjelder det 74 % av prøvene hos Lab B. Flere av prøvene som ligger under deteksjonsgrensen hos Lab B, viser tildels høye nivåer av benzo(a)pyren, i et tilfelle 6 ganger over tiltaksgrensen, i resultatene fra Lab A.



Figur 3. Frekvensfordeling av analyseresultatene (benzo(a)pyren) fra Lab A og Lab B.

Forskjellen mellom laboratoriene er så stor og systematisk av det ikke kan skyldes analyseusikkerheten. Figur 4 gir en sammenligning av dublettprøvene som ble analysert og viser at reproduserbarheten er relativt god for

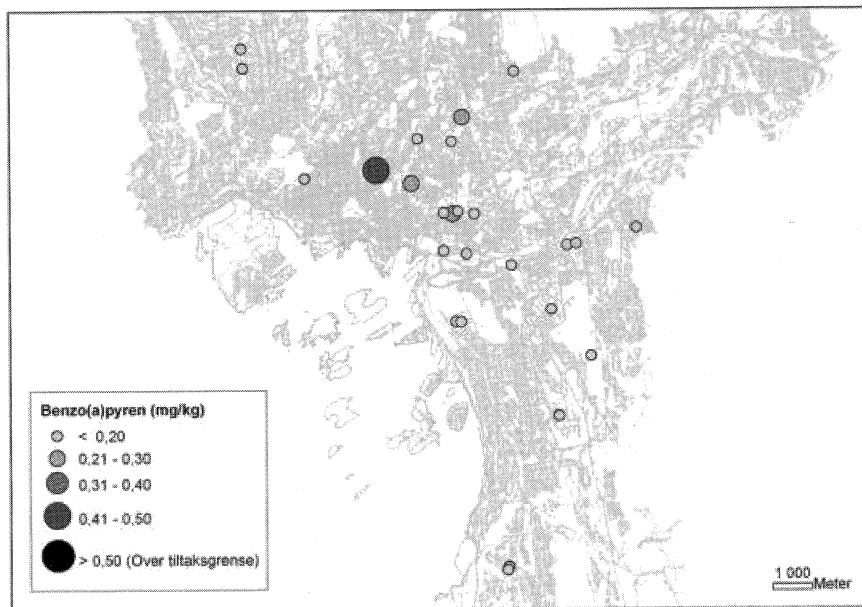
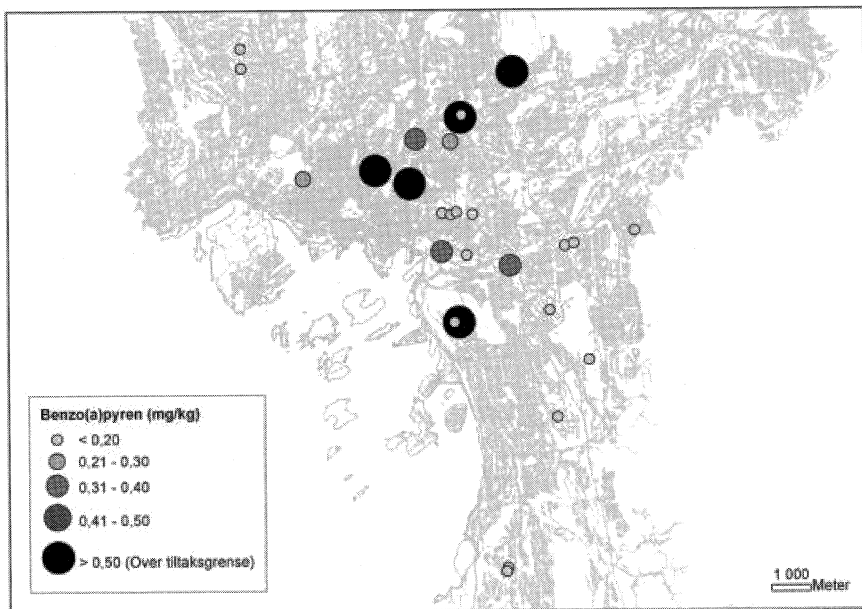
begge laboratoriene. Både Lab A og Lab B oppgir en måleusikkerhet på 15-20 %, noe som er akseptabelt for analyser av organiske forbindelser (SFT 1999).



Figur 4. Variasjon av dublettprøver for Lab A og Lab B.

Kartskissene i Figur 5 viser hvor store konsekvenser forskjellen mellom laboratoriene får når analyseresultatene får praktisk anvendelse. Lab B påviser ingen verdier av benzo(a)pyren som overskrider tiltaksgrensen på 0,5 mg/kg, mens

Lab A derimot finner at dette gjelder 9 jordprøver. Fra at man ut fra de første analyseresultatene ikke ville anbefalt tiltak på noen lekeplasser, anbefales tiltak på fem av lekepllassene etter den andre analyserunden.



Figur 5. En sammenligning av resultatene fra Lab A (øverst) og Lab B (nederst) når de benyttes praktisk til å vurdere tiltak på grunn av forurenset jord. Høyeste påviste verdi på hver enkelt lekeplass er plottet. Mens resultatene fra Lab A resulterer i at man anbefaler tiltak på nesten 20 % av de undersøkte lekeplassene, ville benyttelse av resultatene fra Lab B medført at man ikke anbefalte noen tiltak overhodet.

Diskusjon

Man kan aldri forvente helt ensartede resultater ved analyse av parallelle jordprøver. Manglende homogenitet av prøvemateriale og eventuelt tilslag av partikler med høy andel av analytt ved utveining til analysen vil alltid være en vesentlig usikkerhetsfaktor, som må tas i betraktning ved vurdering og bruk av resultatene.

Her dreier det seg imidlertid om en betydelig systematisk nivåforskjell mellom to ulike laboratorier. Ulikhetene er så store at det får direkte betydning for anvendelsen av resultatene og de tiltak som blir anbefalt.

Forskjellen mellom de to laboratoriene ble avdekket fordi man hadde flere sett med relativt store prøvevolum. De fleste aktører leverer langt færre prøver hver gang, og har dermed liten mulighet til å avsløre feil på denne måten.

Forskjellene mellom Lab A og Lab B kan skyldes flere forhold, der ulike analysemetodikk og ulike standarder trolig er viktige faktorer. Lab A benytter en metode spesialutviklet for PAH, mens Lab B benytter en kombinasjonsmetode for samtidig analyse av PAH og PCB. Det skal her ikke tas noen nærmere stilling til hvilket laboratorium som leverer de mest "sanne" resultatene. Det viktigste er å slå fast at de fleste som leverer prøver til kommersielle laboratorier, stiller uten spesiell kompetanse innen analytisk kjemi og dermed vanskelig kan vurdere ulike metoder mot hverandre.

Det er betydelige kostnader knyttet til kjemiske analyser. Hva kan man som kunde gjøre for å sikre seg at disse holder god kvalitet? En viktig

faktor kan være å undersøke hvordan laboratoriet kommer ut i såkalte ringtester (sammenlignende laboratorieprøvninger (SLP)). For akkrediterte laboratorier er deltagelse i ringtester nærmest et krav. Laboratoriet er ikke pålagt å offentliggjøre resultatene fra disse testene, men mange laboratorier vil likevel være villige til å gi fra seg dette til kunder som er interesserte.

Det beste vil likevel være hyppig bruk av referansematerialer, det vil si materiale der konsentrasjonene er kjent (Skoog og medarbeidere 1996). For best mulig kontroll er det viktig at sammensetningen av referansematerialet ligner på materialet man skal analysere. Skal man for eksempel analysere byjord, bør ideelt sett referansemateriale av byjord anvendes. Ulike typer sertifisert referansemateriale kan kjøpes fra en rekke aktører, men det er ofte svært kostbart, og det kan være vanskelig å finne velegnet materiale. Et alternativ kan være å lage en eget referansemateriale, men dette krever tilstrekkelige kunnskaper og ressurser.

Ved miljøtekniske undersøkelser forholder man seg ofte til tiltaksgrenser eller normverdier. Det er derfor svært viktig at analysemetodene man benytter er så nøyaktige som mulig. Man må også velge metoder som er følsomme nok – nedre bestemmelsesgrense bør være eksempelvis ti ganger så lav som tiltaksgrensen. Ved undersøkelser der man ønsker sammenlignbare resultater, bør samme metode benyttes, aller helst samme laboratorium. Kjemiske analyser er dyre, men

kostnadene er likevel små sammenlignet med det å iverksette – eller ikke iverksette - tiltak på feil grunnlag. Det er derfor svært viktig at pris ikke blir det eneste utslagsgivende når man skal velge blant de kommersielle laboratoriene.

Anbefalinger

Det vil være svært nyttig om man i Norge etablerer *et sett med "offentlige" referansematerialer* fra de miljømessig viktigste prøvematerialer, for eksempel byjord, landbruksjord, havnesedimenter, drikkevann o.l. Disse vil være representative for norske forhold, og bør være svært rimelige ved innkjøp for å sikre hyppig bruk.

Det er lett å stole på at et akkrediteringsbevis er synonymt med at man får den kvaliteten på analysene som man ønsker. Eksempelet i denne artikkelen viser at dette ikke alltid er tilfellet. Det bør derfor utarbeides *en veileder* som kan gi råd om hvordan man best mulig kan sikre god kvalitet ved anskaffelse av analyser. Denne bør inkludere anbefalte analyse-

metoder for ulike typer miljøtekniske undersøkelser – og da aller helst etter nasjonal eller internasjonal standard. I tillegg bør eksisterende veiledere (for eksempel "Risikovurdering av forurenset grunn" (SFT 1999)) gi en noe mer detaljert omtale av problematikken knyttet til analyser.

Litteratur

Haugland, T., Ottesen, R.T., Volden, T. og Jartun, M., 2005a. Jordforurensning i OBY-barnehager innenfor Ring 2. NGU-rapport 2005.064.

Haugland, T., Ottesen, R.T., Volden, T. og Gaut, Sylvi., 2005b. Jordundersøkelser på Friluftsetatens lekeplasser i Oslo. NGU-rapport 2005.072.

Skoog, D.A., West, D.M. og Holler, F.J., 1996. Fundamentals of Analytical Chemistry, 7th Edition. Saunders College Publishing. 870 sider.

SFT 1999. Veiledning 99:01a "Risikovurdering av forurenset grunn". TA 1629/99. Statens forurensningstilsyn.