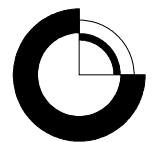


Screening af Beryllium i dansk grundvand

Carsten Langtofte Larsen

Screening af Beryllium i dansk grundvand

Carsten Langtofte Larsen



Indholdsfortegnelse

1. Forord	3
2. Sammenfatning og konklusioner	4
3. Indledning	5
4. Berylliums geokemi.....	6
5. Projektets praktiske gennemførelse.....	8
6. Resultater	9
7. Diskussion	11
8. Kilder til beryllium i dansk grundvand.....	14
9. Sammenfatning.....	15
10. Anbefaling.....	16
11. Referencer.....	17
12. Bilag 1: Analyseresultater	18
13. Bilag 2: Kvalitetsrapport.....	25

1. Forord

Efter ansøgning fra Styringsgruppen for Grundvandsovervågning besluttede Aftaleudvalget for Det Nationale program for Overvågning af Vandmiljøet og Naturen, NOVANA, i december 2004, at iværksætte en screeningsundersøgelse af indholdet af beryllium i dansk grundvand under den statslige pulje for F&U-overvågningsaktiviteter. Projektet har til formål at belyse den naturlige baggrundskoncentration, samt hvorvidt der forekommer koncentrationer, naturlige eller forureningsbetingede, som kan udgøre et problem for drikkevandskvaliteten, og dermed folkesundheden, samt for økologien i vandløb og søer.

På baggrund af resultaterne vurderes det om beryllium fremover bør inddrages i den generelle grundvandsovervågning, eller om fornyet screening skal iværksættes på et senere tidspunkt.

Projektet er udført af en projektgruppe bestående af Lærke Thorling, Århus Amt og Carsten Langtofte, GEUS. Fagdatacenter for boringer og grundvand ved GEUS har varetaget den praktiske gennemførelse af projektet, herunder udarbejdelse af udbudsmateriale, udvælgelse af prøvetagningssteder og kontakt til analyselaboratorium.

2. Sammenfatning og konklusioner

I projektet er der analyseret 200 grundvandsprøver for beryllium ved måling på højtopløsende induktivt koblet plasma massespektrometer (HR-ICPMS). Derudover er der i amtligt regi analyseret 101 grundvandsprøver med samme metode og lave detektionsgrænse samt 4 prøver med en let forhøjet detektionsgrænse.

Der er analyseret grundvandsprøver fra i alt 29 grundvandsovervågningsområder, og der er gjort fund af beryllium i 20 områder fordelt over hele landet. 90 prøver havde et indhold, der var større end detektionsgrænsen på $0,002 \mu\text{g/l}$.

De målbare indhold varierede fra $0,002 \mu\text{g/l}$ til $2,2 \mu\text{g/l}$ med en gennemsnitsværdi på $0,15 \mu\text{g/l}$ og en medianværdi på $0,02 \mu\text{g/l}$.

I 16 prøver var indholdet højere end $0,2 \mu\text{g/l}$, der af De Tyske Vandværkers fællesorganisation (Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V. Technisch-wissenschaftlicher Verein, DVGW) er sat som grænseværdi for drikkevand.

Der er ikke fastsat en dansk grænseværdi for indholdet af beryllium i drikkevand.

De 16 prøver stammer fra en lokalitet i Sønderjyllands Amt, to lokaliteter i Ribe Amt og to lokaliteter i Ringkøbing Amt, i dybder, der varierer fra 6 m. til 18 m. under terræn. Lokaliteten i Sønderjyllands Amt og en lokalitet i Ringkøbing Amt er naturområder, henholdsvis Frøslev Hegn på Tinglev hedeslette og Klosterhede Plantage på Karup hedeslette. De tre sidste lokaliteter er landbrugsområder, nemlig Grindsted og Brande på Grindsted Hedeslette og Bramming-Hunderup på sydvestsiden af Holsted Bakkeø. På disse fem lokaliteter var også gennemsnittet af fund over $0,2 \mu\text{g/l}$.

Der er ikke fundet systematiske variationer imellem områderne, inden for det enkelte område eller i de enkelte boringar med mere end ét indtag, med undtagelse af at fundene er gjort i de øverste indtag.

3. Indledning

Beryllium forekommer naturligt i grundvandet og tilføres desuden fra samfundsaktiviteter som afbrænding af fossile brændstoffer og forbrænding eller deponering af fx elektronikaffald.

Kendskabet til grundvandets indhold af beryllium er særdeles sparsomt, såvel på nationalt som internationalt plan. På baggrund af stoffets humantoksikologiske egenskaber har sammenslutningen af tyske vandværker fastsat en øvre grænse for indholdet i drikkevand på 0,2 µg/l.

Beryllium er optaget som liste II stof i EU direktiverne 76/464 /1/ og 80/68 /2/ om henholdsvis udledning af farlige stoffer til vandmiljøet og om beskyttelse af grundvandet.

Væsentlig kilder til beryllium i miljøet er – uover minedrift - el-produktion baseret på kul og biludstødning. Desuden indgår beryllium f. eks. i elektronik og elektriske produkter. Det vurderes /3/ at typiske indhold udgør 5-15 gram i billedrør og 30g/kg i printplader. Det indgår desuden i flys bremseklodser, navigationssystemer og gyroskoper samt i mikroovne.

4. Berylliums geokemi

Beryllium er et letmetal med lille ionradius, lav massefylde, meget højt smeltepunkt, meget god elektrisk ledningsevne og varmeledningsevne samt gennemtrængelighed for røntgenstråler. I legeringer betinger? Be blandt andet stor styrke, formstabilitet, høj korrosionsmodstand, øget elasticitet og forøget ledningsevne for varme og elektricitet.

I de bjergartsdannende processer (det endogene geologiske miljø) indbygges beryllium på grund af den lille radius kun vanskeligt i de bjergartsdannende mineraler og opkoncentreres derfor i bjergarter og udbrudsprodukter, som dannes sent i de bjergartsdannende vulkanske processer, som f. eks. granitter, pegmatiter og sene siliciumrigt udbrudsprodukter som tuf. Be indgår i ædelstenene smaragd og akvamarin. Be udvindes hovedsageligt fra mineralerne Beryl (op til 4 % Be) og Bertrandit (op til 1 % Be). Verdensproduktionen er ukendt, da Be i stor udstrækning anvendes inden for den strategiske våben-, rum- og nuclearteknologi, men skønnes i 2005 at være ca. 120 tons /6/. Ca. 72 % heraf anvendes i legeringer, især med kobber og ca. 20 % anvendes som frit metal /7/. Resten anvendes som Be-oxid i højtemperaturbestandige keramiske produkter, især inden for elektronikindustrien.

Berylliums store ionpotentiale, som skyldes den lille ionradius, medfører at dets mobilitet generelt er lav i det ydre, forvitringsdominerede miljø (det exogene geologiske miljø, i.e. ca. de øverste 500 m af jordskorpen præget af forholdsvis lave temperaturer, cirkulerende grundvand og forekomst af organisk stof). Her adsorberer beryllium let på ler, sesquioxider, organisk materiale og små partikler. Ved pH lavere end 6 kan beryllium optræde og transporteres som Be^{2+} (evt. i form af Cl^- , SO_4^{2-} eller F^- -komplekser eller vandopløselige organiske komplekser /7/). Dette fører til at koncentrationen af Be i sedimenter er høj i fx. bauxiter og i lerede kystnære marine aflejringer /8/.

Berylliums opførsel i det exogene miljø minder om aluminium og magnesium. På grund af det store ionpotentiale danner Be mere villigt covalente bindinger end magnesium. I lighed med Al kan berylliumoxid (BeO) optræde amfotert. I atmosfæren antages Be at optræde som Be-oxid bundet til partikler < 1 µm. Koncentrationen i atmosfæren i landdistrikter i USA angives til at være 0,03 – 0,06 ng pr. m^3 og i bydistrikter til < 0,1 – 6,7 ng pr. m^3 . Inhalation af Be er langt mere skadeligt end oralt indtag. En væsentlig del af det indtagne Be udskilles forholdsvis hurtigt med urinen, mens en mindre del akkumuleres i skelettet og i lungerne.

Be er særlig fytotoksisk og hæmmer cellernes energistofskifte gennem substitution af magnesium. Be i små mængder er dog vist at kunne fremme planternes vækst /9/. Ved pH under 7 anses Be for toksisk for akvatiske og terrestriske planter. Toksiciteten over for fisk tiltager med aftagende hårdhed i vandet.

Samfundsbetegnede kilder til Be er især afbrænding af fossile brændstoffer. Gennemsnitsindholdet af Be i kul angives til ca. 2 mg Be pr. kg tørvægt med en variation fra < 5 til 15 mg Be pr. kg. Olie kan indeholde op til 100 $\mu\text{g/l}$ /7/. Kulaske kan indeholde op til 100 mg Be pr. kg. Dertil kommer deponering eller forbrænding af elektronik. /10/ Det

vurderes /3/ at typiske indhold udgør 5-15 gram i billedrør og 30g/kg i printplader. Det indgår desuden i flys bremseklodser, navigationssystemer og gyroskoper samt i mikroovne.

5. Projektets praktiske gennemførelse

Projektet er gennemført i forbindelse med amternes øvrige indsamling af feltfiltrerede grundvandsprøver til spormetalanalyser. Berylliumanalyse er foretaget på prøver fra udvalgte indtag i grundvandsovervågningsprogrammet. Der er kun gennemført én analyse pr. indtag. Alle analyser er gennemført på ét laboratorium, udvalgt efter udbud og tilbud. Prøverne er kanaliseret gennem amternes faste kontraktlaboratorier og resultaterne distribueret efter den almindelige gældende praksis for underleverancer laboratorierne imellem. GEUS har desuden modtaget resultaterne fra projektet direkte fra det analyserende laboratorium. Resultaterne af de amtslige undersøgelser er modtaget gennem den normale dataoverførsel via STANDAT fra amterne.

Prøverne er analyseret for beryllium ved måling på højtopløsende induktivt koblet plasma massespektrometer (HR-ICPMS) med en detektionsgrænse på 0,002 µg/l (jvf. Miljø- og Energiministeriets Bekendtgørelse nr. 637)

Analyselaboratoriets originale kvalitetsrapport fremgår af bilag 2. Laboratoriet bemærker at udelukkelse af to analyseresultater må betragtes som acceptabelt, når det tages i betragtning, at det drejer sig om en parameter, der til dette formål er kørt ind til et lavere detektionsgrænse niveau end ellers.

6. Resultater

Der er udtaget grundvandsprøver fra 8 forskellige magasinbjergarter. Resultaterne af analyser over detektionsgrænsen (positive) fremgår af tabel 1.

Bjergart	Prøveantal		Koncentrationsinterval µg/l	Gennemsnit
	I alt	Positive		
Kalkbjergarter				
Bryozokalk	16	4	0,002 – 0,004	0,003
Skrivekridt	32	7	0,002 – 0,011	0,005
Kalksandkalk	10	3	0,003 – 0,004	0,003
Tertiære bjergarter				
Glimmersand	4	1	1,400	-
Kvartssand	9	5	0,019 – 0,140	0,051
Kwartære bjergarter				
moræneler	11	4	0,004 – 0,054	0,028
Diluvialgrus	17	2	0,010 – 0,025	0,018
Diluvialsilt	2	1	0,009	-
Diluvialsand	158	61	0,002 – 2,200	0,194
Senglaciale ferskvandssand	1	1	0,099	-

Tabel 1. Berylliumindhold (µg/l) i danske grundvandsmagasiner fordelt efter magasinbjergart.

Det fremgår af tabel 1 at koncentrationerne af Be generelt er lave i grundvand i kalkmagasiner og at højere koncentrationer forekommer i grundvand i siliciklastiske magasiner, især i magasiner i smeltevandssand.

Der er ikke fundet målbart indhold af beryllium i bjergarterne morænesand, senglaciale saltvandssand og -silt, smeltevandsler, interglaciale ferskvandssand, interglaciale saltvands-sand og -silt eller slamkalk.

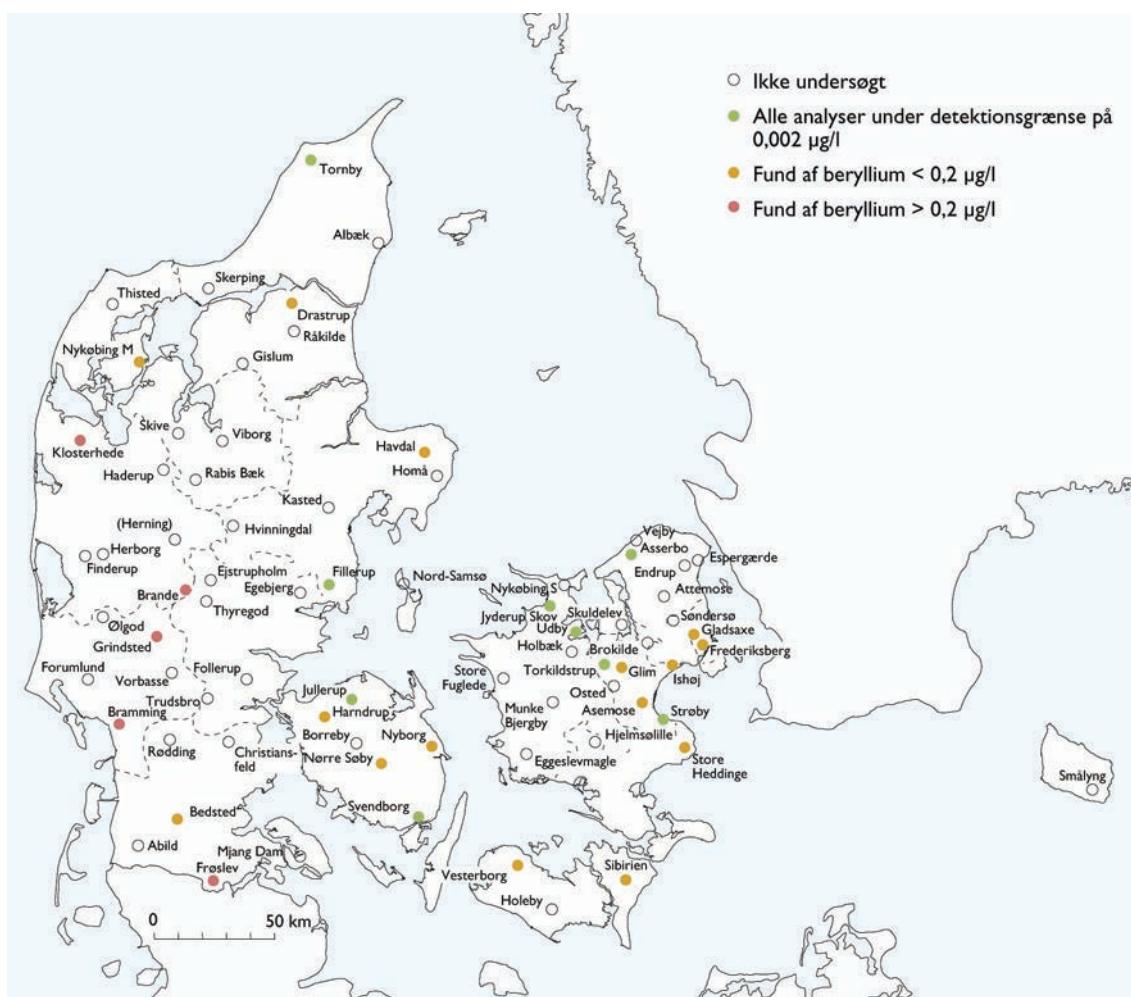
Den landsdækkende fordeling af beryllium fremgår af figur 1. De høje koncentrationer som er fundet vest for den midtjyske højderyd tilskrives disse områders større forvitningsgrad og dermed generelle lave kalkindhold og lavere pH i grundvandet.

Alle resultater fremgår af bilag 1.

I tilknytning til analysekampagnen er der undersøgt tre vandprøver fra afværggeboringerne DGU.nr. 174.183, DGU.nr. 174.179 og DGU.nr. 174.180 ved et deponi ved Kollundbjerg

ca. 1,5 km nordøst for Kollund og knap 2 km fra Flensborg Fjord. Deponiet er etableret i 1979 og omfatter et område på ca. 24 ha. Deponiet er et specialdeponi, der hovedsageligt modtager restprodukter i form af slagter og flyveaske fra kulfyrede kraftværker. Det regionale potentialebillede viser, at deponiet ligger i et område, hvor grundvandets strømningsretning er mod sydøst mod Flensborg Fjord. Dette er bekræftet af pejlinger og en grundvandsmodel opstillet af GEUS i 1981.

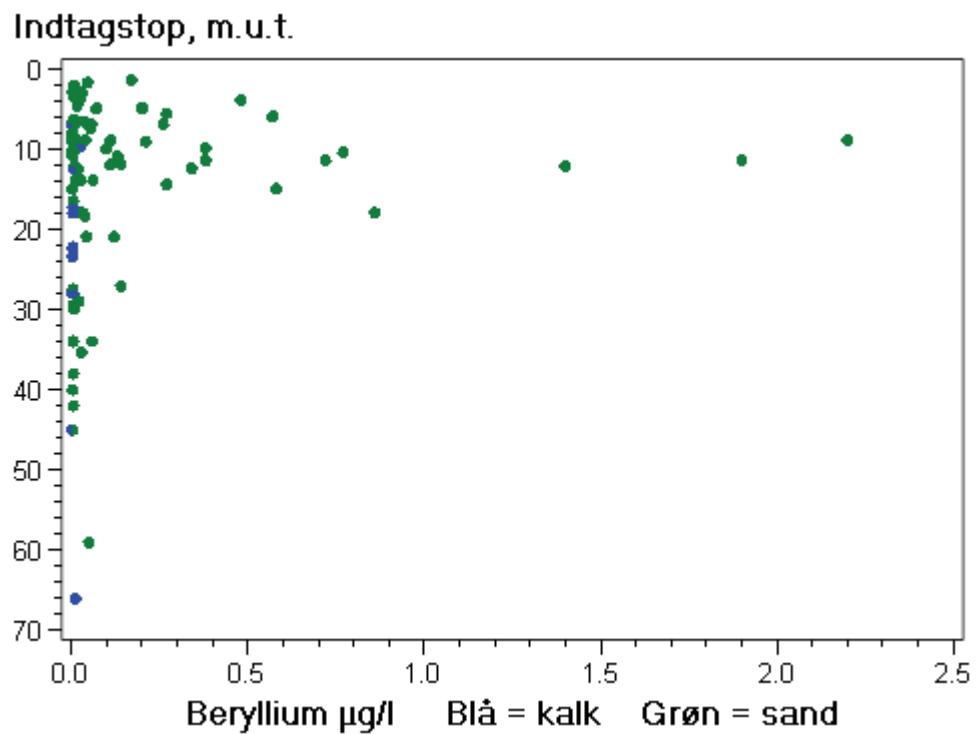
Alle tre berylliumanalyser af vandet i afværgeboringerne var under detektionsgrænsen 0,002 µg/l.



Figur 1. Grundvandets berylliumindhold fordelt på grundvandsovervågningsområder.

7. Diskussion

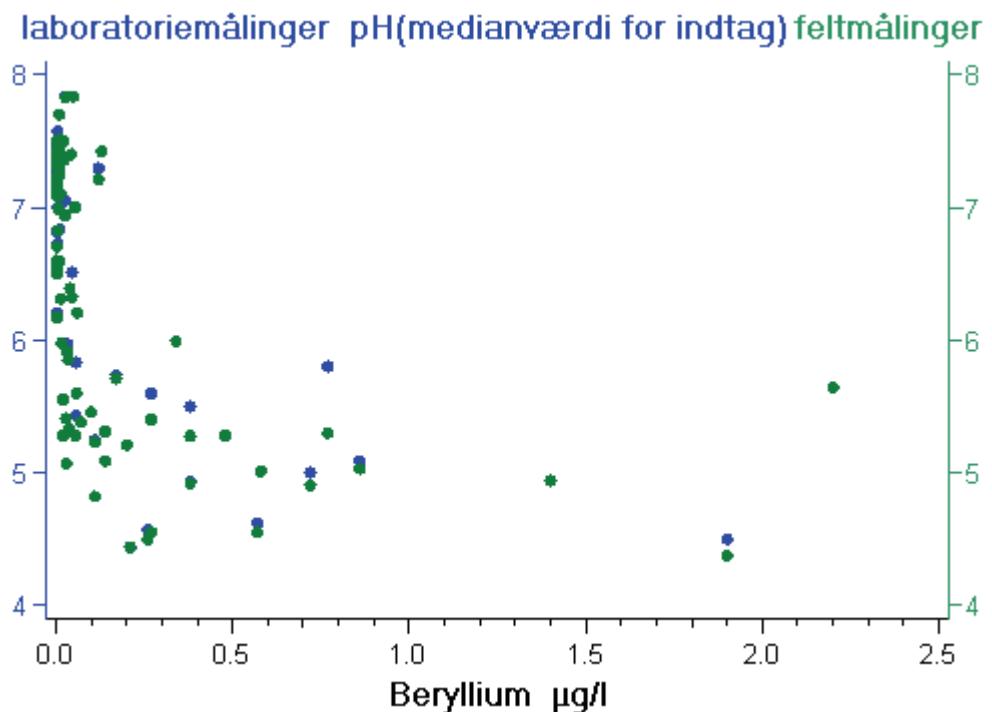
Den overordnede fordeling af analyseresultaterne viser ingen sammenhæng med dybden under terræn. Dog er alle koncentrationer større end 0,2 µg/l begrænset til de øverste 20 meter. Figur 2.



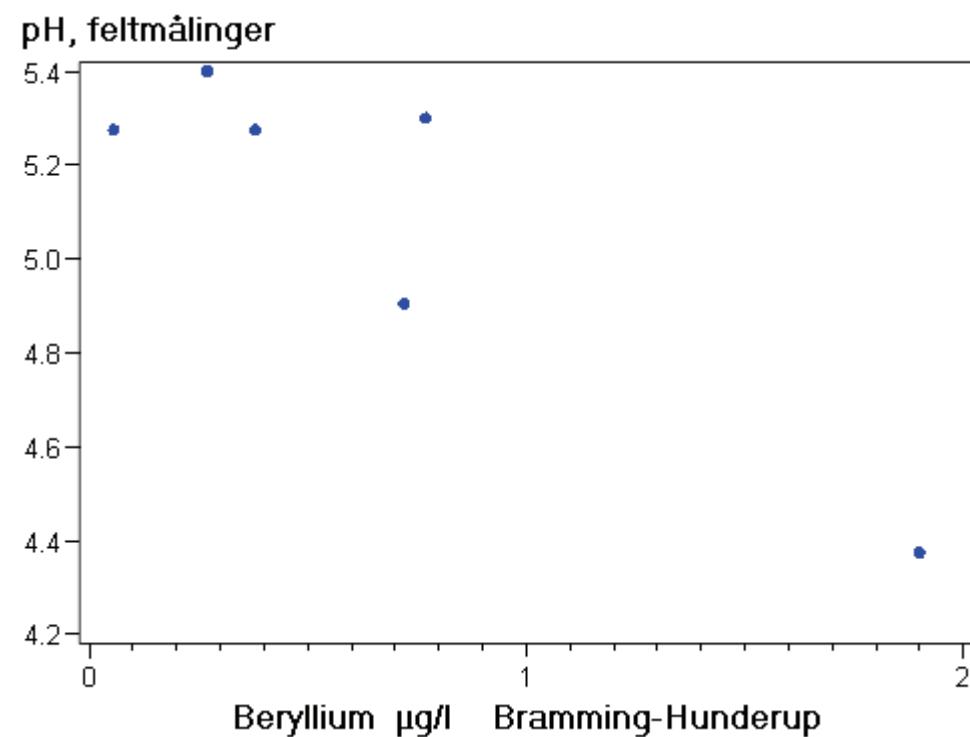
Figur 2. Sammenhæng mellem berylliumkoncentration og dybde under terræn.

Derimod viser resultaterne en afhængighed af grundvandets pH (fig.3), idet høje berylliumindhold forekommer ved pH-værdier under pH 6.

Dette gælder generelt for det samlede resultatsæt og tydeligt i overvågningsområdet Bramming-Hunderup (fig. 4)

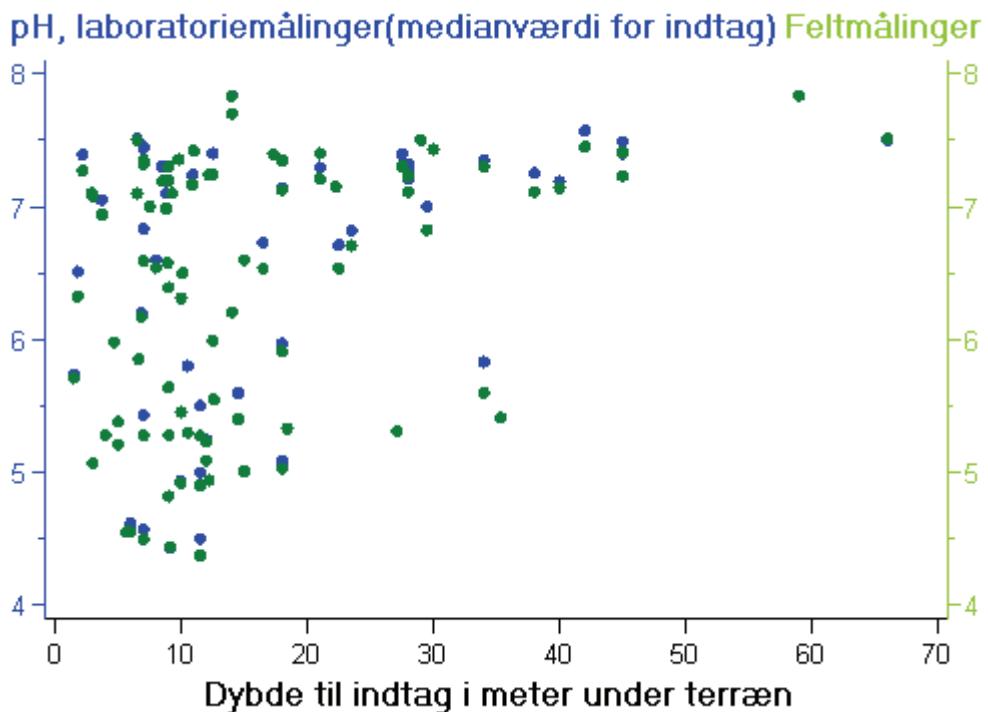


Figur 3: sammenhæng mellem berylliumindhold i grundvandet og grundvandets pH.



Figur 4: Sammenhæng mellem berylliumindhold i grundvandet og grundvandets pH i overvågningsområdet Bramming Hunderup.

I overensstemmelse med pH som en styrende parameter for indholdet af beryllium ses der en sammenhæng mellem beryllium og cadmium, hvis indhold ligeledes stiger med faldende pH.



Figur 5: Sammenhæng mellem grundvandets pH og dets dybde under terræn.

Det fremgår af fig. 2, at høje berylliumskoncentrationer forekommer med en forholdsvis skarp nedre grænse omkring 20 meter under terræn. Det fremgår af fig. 3, at høje berylliumskoncentrationer forekommer ved pH værdier under pH 6. Til afdækning af en mulig covarians er sammenhængen mellem pH og dybde vist på fig.5, hvoraf det fremgår at pH stiger forholdsvis jævnt med tiltagende dybde fra ca. 4,3 få meter under terræn til mellem 7,5 og 8 i 60 til 65 meters dybde. Der observeres dog ingen markant pH-ændring i ca. 20 meters dybde ligesom der forekommer pH-værdier under pH 6 helt ned til ca. 35 meters dybde. Fordelingen af høje berylliumskoncentrationer kan derfor ikke alene tilskrives geokemiske forskelle i grundvandet, men må tillige bero på forskelle i jordlagene.

8. Kilder til beryllium i dansk grundvand

Selv om en forureningsbetinget luftbåren tilførsel af beryllium fra kul/olie-fyrede kraftværker, trafik eller forbrændingsanlæg ikke kan udelukkes på baggrund af screeningsundersøgelsen, synes den ligelige fordeling af høje koncentrationer i såvel landbrugsområder som naturområder, herunder den isolerede beliggende Klosterhede Plantage at tyde på en naturlig kilde for i hvert fald hovedparten af det fundne beryllium.

En sådan naturlig kilde kunne være aflejringen af sure vulkanske udbrudsprodukter fra Eifelområdet i Sydtyskland. Flere udbrud fandt sted i slutningen af istiden og udbrudsprodukter herfra er identificeret så langt væk som på Bornholm. /11/

9. Sammenfatning

Undersøgelsen har afdækket overraskende høje indhold af beryllium i dansk grundvand, op til 10 gange højere end den tyske grænseværdi for drikkevand på 0,2 µg/l.

De høje koncentrationer er alle fundet vest for isens hovedstilstandslinje i sandede forholdsvis terrænnære aflejringer med pH værdier i grundvandet under 6. En enkelt knapt så høj værdi er fundet centralt på Fyn.

10. Anbefaling

På baggrund af den udførte screeningsanalyse af beryllium i dansk grundvand anbefales det, at der tages skridt til at gennemføre en udredning af de toksikologiske og økotoksikologiske konsekvenser af de fundne berylliumkoncentrationer.

Det vurderes at denne undersøgelse ikke giver anledning til at beryllium optages i det landsdækkende grundvandsovervågningsprogram, da høje koncentrationer synes at være begrænset til et mindre, forholdsvis veldefineret område af landet.

Behovet for en eventuel senere screening af beryllium i grundvand vil afhænge af den toksikologiske og økotoksikologiske udredning.

11. Referencer

- /1/ Rådets direktiv 76/464/EØF af 4. maj 1976 om forurening, der er forårsaget af udledning af visse farlige stoffer i Fællesskabets vandmiljø
- /2/ Rådets direktiv 80/68/EØF af 17. december 1979 om beskyttelse af grundvandet mod forurening forårsaget af visse farlige stoffer
- /3/<http://www.affaldsinfo.dk/user/928/4044.doc>
- /4/ <http://www.gtz.de/uvp/publika/English/vol317.htm>
- /5/http://www.clf.org/advocacy/Salem_waste_basin_fact_sheet.pdf
- /6/ Geotimes, juni 2006: Mineral of the month, Beryllium.
<http://www.agiweb.org/geotimes/june06/resources.html>
- /7/ WHO, 1990: International Programme on Chemical Safety, Environmental Health Criteria 106, Beryllium. (<http://www.inchem.org.ducuments/ehc/ehc106.htm>)
- /8/ Wedepohl, K.H., (executive editor), 1969: Handbook of Geochemistry. Springer Verlag.
- /9/ Adriano, D. C., 2001: Trace Elements in Terrestrial Environments, (2. ed.). Springer.
- /10/ Miljøstyrelsen, 2002: Grundstofferne i 2. geled – et miljøproblem nu eller fremover ?, Miljøprojekt nr. 700.
- /11/ Usinger, H., 1977: Bölling-Interstadial und Laacher Bimstuff in einem neuen Spätglazial-Profil aus dem Vallengård Mose/Bornholm. Mit pollengrössestatistischer Trennung der Birken. DGU årbog 1877.

12. Bilag 1: Analyseresultater

gr_nr	Attribut	Be	Labrefnr	Lims nr.	Kilde
Frederiksberg					
13.11.05.01		0.003	22062	921242-02	Eurofins
13.11.05.02		0.005	22061	921242-01	Eurofins
13.11.10.01		0.004		920829-01	Eurofins
13.11.14.01		0.003	19411	920696-01	Eurofins
13.11.14.02	<	0.002	19410	920152-02	Eurofins
13.11.14.03	<	0.002	19408	920152-01	Eurofins
13.11.16.01	<	0.002	20981	920770-03	Eurofins
13.11.16.02	<	0.002	20980	920770-01	Eurofins
13.11.17.02	<	0.002	22064	921399-02	Eurofins
13.11.18.01	<	0.002	22069	921068-02	Eurofins
13.11.18.02		0.002	22068	921068-01	Eurofins
Ishøj					
15.12.01.01		0.002	12170	915210-01	Eurofins
15.12.04.01	<	0.002	12173	915210-04	Eurofins
15.12.04.02		0.007	12172	915210-03	Eurofins
15.12.05.02	<	0.002	12169	915107-04	Eurofins
15.12.07.01	<	0.002	12167	915107-02	Eurofins
15.12.07.02	<	0.002	12166	915107-01	Eurofins
15.12.08.02		0.004	12168	915107-03	Eurofins
Gladsaxe					
15.13.01.01	<	0.002	17474	918973-12	Eurofins
15.13.01.02	<	0.002	17475	918973-13	Eurofins
15.13.02.02	<	0.002	16781	918973-09	Eurofins
15.13.03.01		0.005	16773	918973-03	STANDAT
15.13.04.01	<	0.002	16776	918973-05	Eurofins
15.13.04.02	<	0.002	16777	918973-06	Eurofins
15.13.05.01	<	0.002	16774	918973-04	Eurofins
15.13.06.01		0.005	16771	918973-01	Eurofins
15.13.06.02	<	0.002	16772	918973-02	Eurofins
15.13.07.02	<	0.002	16778	918973-07	Eurofins
15.13.07.03	<	0.002	16779	918973-08	Eurofins
15.13.11.01	<	0.002	16782	918973-10	Eurofins
15.13.11.02	<	0.002	16783	918973-11	Eurofins
Ishøj					
15.14.01.01	<	0.002	12179	915913-02	Eurofins
15.14.02.01	<	0.002	12169	915107-04	Eurofins
15.14.03.01	<	0.002	12180	915912-01	Eurofins
15.14.04.01	<	0.002	12175	915313-02	Eurofins
15.14.05.01	<	0.002	12176	915313-03	Eurofins
15.14.06.01	<	0.002	12174	915313-01	Eurofins
Asserbo					
20.12.02.01	<	0.002	6807/5	912630-01	Eurofins
20.12.03.01	<	0.002	4015/5	911316-02	Eurofins
20.12.03.02	<	0.002	4014/5	911316-01	Eurofins

20.12.04.01	<	0.002	4017/5	911316-04	Eurofins
20.12.04.02	<	0.002	4016/5	911316-03	Eurofins
20.12.05.01	<	0.002	4169/5	911316-08	Eurofins
20.12.05.02	<	0.002	4168/5	911316-07	Eurofins
20.12.06.01	<	0.002	4019/5	911316-05	Eurofins
20.12.07.01	<	0.002	4167/5	911316-06	Eurofins
Torkildstrup					
25.01.11.01	<	0.002			STANDAT
25.01.12.01	<	0.002			STANDAT
Asemose					
25.11.02.01	<	0.002			STANDAT
25.11.14.01	<	0.002			STANDAT
25.11.15.01		0.023			STANDAT
25.11.16.01	<	0.002			STANDAT
25.11.17.01		0.004			STANDAT
Glim					
25.13.01.01	<	0.002			STANDAT
25.13.02.01		0.003			STANDAT
25.13.03.01	<	0.002			STANDAT
25.13.05.01	<	0.002			STANDAT
25.13.06.01	<	0.002			STANDAT
25.13.07.01	<	0.002			STANDAT
25.13.08.01	<	0.002			STANDAT
25.13.10.01	<	0.002			STANDAT
Strøby					
25.14.03.01	<	0.002			STANDAT
Jyderup Skov					
30.15.01.01	<	0.002			STANDAT
30.15.02.01	<	0.002			STANDAT
30.15.03.01	<	0.002			STANDAT
30.15.03.02	<	0.002			STANDAT
30.15.03.03	<	0.002			STANDAT
30.15.04.01	<	0.002			STANDAT
30.15.04.02	<	0.002			STANDAT
30.15.04.03	<	0.002			STANDAT
30.15.07.01	<	0.002			STANDAT
30.15.07.03	<	0.002			STANDAT
30.15.10.01	<	0.002			STANDAT
30.15.11.01	<	0.002			STANDAT
30.15.12.01	<	0.002			STANDAT
30.15.13.01	<	0.002			STANDAT
30.15.14.01	<	0.002			STANDAT
30.15.15.01	<	0.002			STANDAT
30.15.16.01	<	0.002			STANDAT
30.15.17.01	<	0.002			STANDAT
30.15.18.01	<	0.002			STANDAT
30.15.19.01	<	0.002			STANDAT
Udby					
30.16.01.01	<	0.002			STANDAT
30.16.02.01	<	0.002			STANDAT
30.16.03.01	<	0.002			STANDAT

30.16.05.01	<	0.002			STANDAT
30.16.06.01	<	0.002			STANDAT
30.16.07.01	<	0.002			STANDAT
30.16.08.01	<	0.002			STANDAT
30.16.09.01	<	0.002			STANDAT
30.16.10.01	<	0.002			STANDAT
30.16.11.01	<	0.002			STANDAT
Vesterborg					
35.11.01.01	<	0.002	305183		Eurofins
35.11.02.01		0.003	305181		Eurofins
35.11.02.02	<	0.002	305182		Eurofins
35.11.03.01	<	0.002	305184		Eurofins
35.11.04.01	<	0.002	304305		Eurofins
35.11.05.01	<	0.002	33582	920686-01	Eurofins
35.11.06.01		0.002	33583	920686-02	Eurofins
35.11.07.01	<	0.002	31706	919994-01	Eurofins
35.11.08.01	<	0.002	31161	919758-01	Eurofins
35.11.09.01	<	0.002	31346	919919-01	Eurofins
35.11.10.01	<	0.002	30906	919703-01	Eurofins
35.11.11.01	<	0.002	30907	919703-02	STANDAT
35.11.12.01	<	0.002	304306		Eurofins
35.11.12.02	<	0.002	33712	920742-02	Eurofins
35.11.15.01	<	0.002			STANDAT
35.11.16.01	<	0.002			STANDAT
35.11.17.01	<	0.002			STANDAT
35.11.20.01	<	0.002			STANDAT
Sibirien					
35.12.08.01		0.009			STANDAT
35.12.14.01	<	0.002			STANDAT
St. Heddinge					
35.13.01.01	<	0.002	18799	914817-03	Eurofins
35.13.02.01		0.002	17703	914451-01	Eurofins
35.13.02.02		0.004	17704	914451-02	Eurofins
35.13.02.03	<	0.002	17705	914451-03	Eurofins
35.13.03.01	<	0.002	18079	914513-01	Eurofins
35.13.03.02	<	0.002	18080	914513-02	Eurofins
35.13.04.01		0.004	18666	914679-01	Eurofins
35.13.04.02	<	0.002	18667	914679-02	Eurofins
35.13.05.01		0.005	18798	914817-02	Eurofins
35.13.05.02		0.002	18797	914817-01	Eurofins
35.13.06.01	<	0.002	19316	914895-01	Eurofins
35.13.07.01	<	0.002	19317	914895-02	Eurofins
35.13.07.02	<	0.002	19318	914895-03	Eurofins
35.13.08.01	<	0.002	20847	915399-01	Eurofins
35.13.08.02	<	0.002	20848	915399-02	Eurofins
35.13.10.01	<	0.002	18483	914559-01	Eurofins
35.13.10.02	<	0.002	18484	914559-02	Eurofins
Nyborg					
42.01.04.01	<	0.002			STANDAT
42.01.05.01	<	0.002			STANDAT
42.01.07.01	<	0.002			STANDAT

42.01.08.01	<	0.002			STANDAT
42.01.09.01	<	0.002			STANDAT
42.01.10.04	<	0.002			STANDAT
42.01.12.01		0.003			STANDAT
42.01.13.01		0.011			STANDAT
42.01.15.01		0.002			STANDAT
42.01.19.01		0.004			STANDAT
42.01.20.01	<	0.002			STANDAT
42.01.21.01	<	0.002			STANDAT
Svendborg					
42.11.01.01	<	0.002			STANDAT
42.11.02.01	<	0.002			STANDAT
42.11.02.02	<	1.0			STANDAT
42.11.03.02	<	0.002			STANDAT
42.11.05.01	<	0.003			STANDAT
42.11.06.02	<	0.003			STANDAT
42.11.07.03	<	1.0			STANDAT
Nørre Søby					
42.12.01.01	<	0.002			STANDAT
42.12.03.01		0.003			STANDAT
42.12.03.02		0.12			STANDAT
42.12.05.02		0.005			STANDAT
42.12.06.01		0.004			STANDAT
42.12.07.01	<	0.002			STANDAT
42.12.07.02		0.027			STANDAT
42.12.09.01	<	0.002			STANDAT
42.12.10.01	<	0.002			STANDAT
42.12.12.01		0.01			STANDAT
42.12.14.01	<	0.002			STANDAT
42.12.15.01		0.005			STANDAT
42.12.16.01		0.002			STANDAT
42.12.17.01	<	0.002			STANDAT
Harndrup					
42.13.05.01	<	0.002			STANDAT
42.13.06.01		0.005			STANDAT
42.13.06.02	<	0.002			STANDAT
42.13.08.01		0.043			STANDAT
42.13.09.01		0.054			STANDAT
42.13.10.01		0.009			STANDAT
Jullerup					
42.14.01.01	<	0.002			STANDAT
42.14.03.02	<	0.002			STANDAT
42.14.03.03	<	0.002			STANDAT
42.14.05.01	<	0.002			STANDAT
42.14.08.01	<	0.002			STANDAT
Bedsted					
50.11.02.01	<	0.002		919226-01	Eurofins
50.11.02.02		0.025		919467-03	Eurofins
50.11.03.01	<	0.002		919226-02	Eurofins
50.11.03.02	<	0.002		919226-03	Eurofins
50.11.04.01	<	0.002		919226-04	Eurofins

50.11.04.02		0.045		919226-08	Eurofins
50.11.05.01		0.021		919467-01	Eurofins
50.11.05.02		0.004		919467-02	Eurofins
50.11.05.03		0.17		919467-04	Eurofins
50.11.07.01	<	0.002		919226-05	Eurofins
50.11.07.02		0.003		919226-06	Eurofins
50.11.07.03		0.008		919226-07	STANDAT
50.11.09.01		0.01			STANDAT
Frøslev					
50.14.01.01		2.2		920345-06	Eurofins
50.14.02.01	<	0.002			STANDAT
50.14.02.02	<	0.002			STANDAT
50.14.02.03		0.039			STANDAT
50.14.02.04		0.029			STANDAT
50.14.03.01		0.007		920345-02	Eurofins
50.14.03.02	<	0.002		920345-03	Eurofins
50.14.03.03		0.11		920345-04	Eurofins
50.14.03.04		0.07		920345-05	Eurofins
50.14.04.01		0.014		920345-07	Eurofins
50.14.05.01	<	0.002		920345-08	Eurofins
50.14.05.02	<	0.002		920345-09	Eurofins
50.14.05.03	<	0.002		920345-10	Eurofins
50.14.05.04		0.20		920345-11	Eurofins
50.14.06.01	<	0.002		920345-01	Eurofins
Grindsted					
55.01.05.01		0.032	B205-69474-1	18007029	Eurofins
55.01.06.09		0.028	B205-67012-1	18007120	STANDAT
55.01.06.10		0.14	B205-67005-1	18007119	STANDAT
55.01.06.11		0.038	B205-66998-1	18007118	STANDAT
55.01.06.12		0.019	B205-66985-1	18007117	STANDAT
55.01.06.13		0.021	B205-66993-1	18007116	STANDAT
55.01.06.14		0.27	B205-67015-1	18007115	STANDAT
55.01.10.01		0.11	B205-68566-1	18005061	Eurofins
55.01.11.01	<	0.002	B205-68576-1	18005058	STANDAT
55.01.13.01		0.86	B205-67253-1	18005107	Eurofins
55.01.14.01		0.21	B205-67254-1	18005106	Eurofins
55.01.15.01		0.57	B205-67256-1	18005105	Eurofins
55.01.16.01		0.38	B205-68577-1	18005057	Eurofins
55.01.18.04		0.057	B205-69433-1	18007032	Eurofins
55.01.18.05		0.26	B205-68574-1	18005059	Eurofins
Bramming					
55.11.01.01		0.72	B205-87905-1	18379695	Eurofins
55.11.02.01	<	0.002	B205-83700-1	18004736	Eurofins
55.11.03.01		0.38	B205-83704-1	18004735	Eurofins
55.11.04.01		1.9	B205-83696-1	18004737	Eurofins
55.11.05.01	<	0.002	B205-83709-1	18004734	Eurofins
55.11.06.03		0.056	B205-83176-1	18004743	Eurofins
55.11.07.02		0.77	B205-94416-1	18379338	Eurofins
55.11.10.01		0.27	B205-83159-1	18004745	Eurofins
Brande					
65.11.01.03		0.003	B205-52444-1	18006662	Eurofins

65.11.02.04		0.004	B205-52955-1	18006655	Eurofins
65.11.02.05		0.016	B205-52969-1	18006653	Eurofins
65.11.02.06		0.012	B205-52962-1	18006654	Eurofins
65.11.03.05		1.4			STANDAT
65.11.03.06		0.48			STANDAT
Klosterhede					
65.15.01.05		0.34	B205-57529-1	18007672	Eurofins
65.15.03.02		0.14	B205-57531-1	18007671	Eurofins
65.15.04.01		0.049	B205-57957-1	18005573	STANDAT
65.15.04.03		0.58	B205-57939-1	18005574	Eurofins
65.15.05.03	<	0.002	B205-58912-1	18005567	Eurofins
65.15.05.04		0.061	B205-58911-1	18005568	Eurofins
65.15.06.03	<	0.002	B205-59454-1	18005548	Eurofins
65.15.06.04		0.099	B205-59421-1	18005553	Eurofins
Havdal					
70.01.03.01	<	0.002	B205-22718-1	913078-01	Eurofins
70.01.03.03	<	0.002	B205-22724-1	913078-02	Eurofins
70.01.03.04	<	0.002	B205-22730-1	913078-03	Eurofins
70.01.19.01	<	0.002			STANDAT
70.01.20.01	<	0.002	B205-13187-1	911253-02	Eurofins
70.01.20.02	<	0.002	B205-13169-1	911253-01	Eurofins
70.01.21.01	<	0.002	B205-34039-1	915682-01	Eurofins
70.01.24.01	<	0.002	B205-19998-1	912557-01	Eurofins
70.01.25.01	<	0.002	B205-19640-1	912435-01	Eurofins
70.01.26.01	<	0.002	B205-23750-1	913383-06	Eurofins
70.01.27.01	<	0.002	B205-24194-1	913452-01	Eurofins
70.01.27.02	<	0.002			STANDAT
70.01.28.01	<	0.002	B205-20689-1	912628-01	Eurofins
70.01.28.02		0.13	B205-20693-1	912628-02	Eurofins
Fillerup					
70.12.02.21	<	0.002	B205-70522-1	18007003	Eurofins
70.12.03.02	<	0.002	B205-60563-1	18005530	Eurofins
70.12.03.11	<	0.002	B205-55515-1	919645-01	Eurofins
70.12.05.01	<	0.002	B205-60569-1	18005529	Eurofins
70.12.09.01	<	0.002	B205-77620-1	18004858	Eurofins
70.12.14.01	<	0.002	B205-70518-1	18007004	Eurofins
70.12.16.01	<	0.002	B205-70524-1	18007002	Eurofins
70.12.20.01	<	0.002	B205-69946-1	18007022	Eurofins
70.12.20.02	<	0.002	B205-69943-1	18007023	Eurofins
70.12.25.01	<	0.002	B205-81512-1	18004769	Eurofins
Nykøbing M					
76.13.01.01	<	0.002	62005	920598-03	Eurofins
76.13.01.02	<	0.002	62008	920598-01	Eurofins
76.13.01.03	<	0.002	62006	920598-02	Eurofins
76.13.01.04		0.034	62003	920598-04	Eurofins
76.13.02.01	<	0.002	65192	921033-02	STANDAT
76.13.02.02	<	0.002	65193	921033-01	Eurofins
76.13.02.03	<	0.002	65189	921033-03	Eurofins
76.13.03.01	<	0.002	62613	920692-01	Eurofins
76.13.03.02	<	0.002	63092	920760-03	Eurofins
76.13.03.03	<	0.002	63094	920760-02	Eurofins

76.13.03.04	<	0.002	63096	18007392	Eurofins
76.13.04.02	<	0.002	72251	18004988	Eurofins
76.13.14.02	<	0.002	72253	18004987	Eurofins
76.13.16.01	<	0.002	72261	18004986	Eurofins
Tornby					
80.01.03.01	<	0.002	63103	18007389	Eurofins
80.01.03.02	<	0.002	63102	18007391	Eurofins
80.01.10.01	<	0.002	66799	18007123	Eurofins
80.01.10.02	<	0.002	66796	18007124	Eurofins
80.01.11.01	<	0.002	64524	18007335	Eurofins
80.01.11.02	<	0.002	64526	18007334	Eurofins
80.01.11.03	<	0.002	64531	18007333	Eurofins
80.01.12.01	<	0.002	76086	18006935	Eurofins
80.01.13.01	<	0.002	64059	18005341	Eurofins
Drastrup					
80.11.01.01	<	0.002	51825	18006685	Eurofins
80.11.03.01	<	0.002	48725	918696-02	Eurofins
80.11.04.01	<	0.002	48720	918696-01	Eurofins
80.11.05.01		0.011	47297	918481-02	Eurofins
80.11.06.01	<	0.002	47301	918481-03	Eurofins
80.11.07.01	<	0.002	51806	18006688	Eurofins
80.11.08.01	<	0.002	48180	918585-01	Eurofins
80.11.08.02	<	0.002	48191	918585-03	Eurofins
80.11.08.03	<	0.002	48186	918585-02	Eurofins
80.11.09.01	<	0.002	48192	918585-04	Eurofins
80.11.10.01		0.007	52394	18007694	Eurofins
80.11.13.01		0.006	49423	918814-03	Eurofins
80.11.15.01	<	0.002	49421	918814-02	Eurofins
80.11.15.02	<	0.002	49426	918814-04	Eurofins
80.11.15.03	<	0.002	49415	918814-01	Eurofins
80.11.16.01	<	0.002	51148	18007699	Eurofins
80.11.17.01	<	0.002	47295	918481-01	Eurofins
80.11.18.01	<	0.002	51815	18006687	Eurofins

13. Bilag 2: Kvalitetsrapport

endt indhold.

ense.

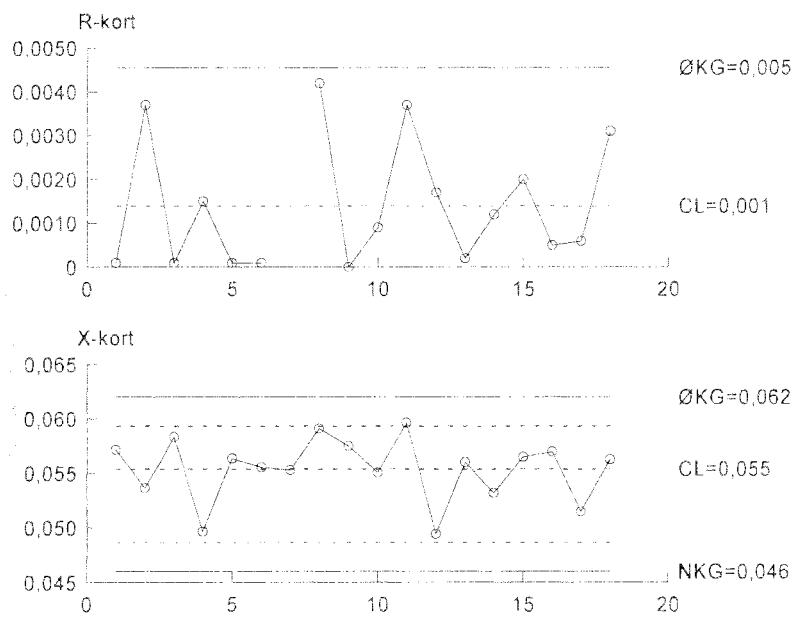
Kvalitet 5

28-06-2006

Variabel: Be 9

Metode: Direkte

Medium: TMRain analyseret x5



Kvalitet 5

28-06-2006

Variabel: Be 9

Metode: Direkte

Medium: TMRain analyseret x5

DATA VEDR. INTERN KVALITETSKONTROL

	Dato	x1	x2	x	R	Bem.
1	12-04-2005	0,057	0,057	0,057	0,000	
	09-06-2005	0,055	0,052	0,054	0,004	
3	24-06-2005	0,058	0,058	0,058	0,000	
	27-06-2005	0,050	0,049	0,050	0,002	
5	30-06-2005	0,056	0,056	0,056	0,000	
	20-07-2005	0,056	0,055	0,056	0,000	
7	26-08-2005	0,055		0,055	M	
	05-09-2005	0,061	0,057	0,059	0,004	
9	15-09-2005	0,058	0,058	0,058	0,000	
	28-09-2005	0,055	0,055	0,055	0,001	
11	07-10-2005	0,062	0,058	0,060	0,004	
	14-10-2005	0,049	0,050	0,049	0,002	
13	21-10-2005	0,056	0,056	0,056	0,000	
	25-10-2005	0,053	0,054	0,053	0,001	
15	04-11-2005	0,058	0,055	0,056	0,002	
	08-12-2005	0,057	0,057	0,057	0,001	
17	12-12-2005	0,052	0,051	0,052	0,001	
	21-12-2005	0,055	0,058	0,056	0,003	

KONSTRUKTION af nye kontrolkort. Udelukkelser under iterationer er markeret således:

*: Udelukket under første iteration

**: Udelukket under anden iteration

*k: Udelukket under k'te iteration

EVALUERING

- a) Konstruktion af kontrolkort for tilfældige og systematiske fejl;
X-kort baseres på brugerdefinerede grænser.

Iteration	N	NKG	R	ØKG	Udelukkede
1	17	0,000	0,001	0,005	0

Iteration	N	NKG	X̄	ØKG	Udelukkede
1	17	0,046	0,055	0,062	0

X̄ er middel af ikke-udelukkede værdier

Kvalitet 5
28-06-2006
Variabel: Be 9
Metode: Direkte
Medium: TMRain analyseret x5

Ved KONSTRUKTION er Centrallinje identisk med denne middelværdi

b) Resultat af Runtest:

Ingen antydning af systematiske fejl

- Ift. midterlinje på X-kort: OK

- Stigninger/fald på X-kort: OK

c) Samlet vurdering, for kontrolperioden 31-12-1989 - 28-06-2006.

Alle 17 punkter ligger inden for kontrolgrænserne.

Runtest antyder ikke systematiske fejl.

Std.afv. indenfor dagen: $s(W) = 0,0012$ $s^2(W)/s^2(T) = 15,5 \%$

Std.afv. imellem dagene: $s(B) = 0,0029$ $s^2(B)/s^2(T) = 84,5 \%$

Total analyseusikkerhed: $s(T) = 0,0031$

Beregnet fraktil i $t(16) = 1,9199$; niveau $p = 0,0729 \geq 0,05$.

Målte gennemsnit 0,055 er IKKE signifikant forskellig fra 0,054.

Genfinding: $0,055/0,054 \times 100\% = 102,6\%$.

Der er mindre end 20 analyser; derfor bedømmes variablen ikke mht. om den er indenfor/udenfor statistisk kontrol.

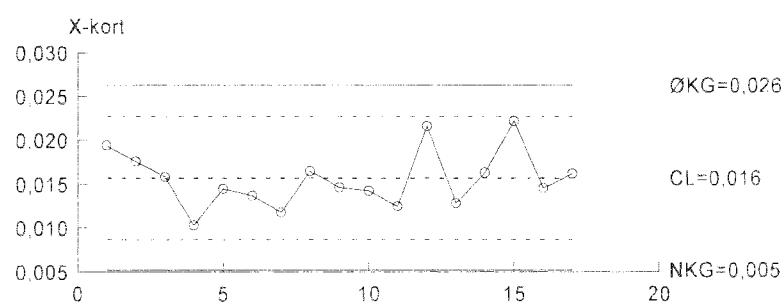
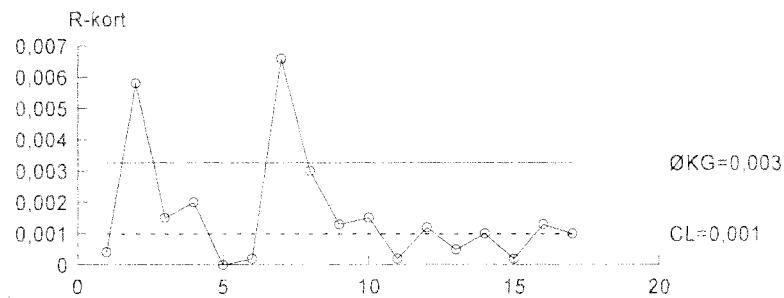
Kvalitet 5

28-06-2006

Variabel: Be 9

Metode: Direkte

Medium: TMRain analyseret x20



Kvalitet 5

28-06-2006

Variabel: Be 9

Metode: Direkte

Medium: TMRain analyseret x20

DATA VEDR. INTERN KVALITETSKONTROL

	Dato	x1	x2	x	R	Bem.
1	12-04-2005	0,019	0,020	0,019	0,000	
	09-06-2005	0,020	0,015	0,018	0,006	U
3	24-06-2005	0,017	0,015	0,016	0,002	
	27-06-2005	0,009	0,011	0,010	0,002	
5	30-06-2005	0,014	0,014	0,014	0,000	
	20-07-2005	0,014	0,014	0,014	0,000	
7	26-08-2005	0,015	0,008	0,012	0,007	U
	15-09-2005	0,015	0,018	0,017	0,003	
9	28-09-2005	0,015	0,014	0,015	0,001	
	07-10-2005	0,015	0,013	0,014	0,002	
11	14-10-2005	0,012	0,013	0,013	0,000	
	21-10-2005	0,022	0,021	0,022	0,001	
13	25-10-2005	0,013	0,013	0,013	0,000	
	04-11-2005	0,017	0,016	0,016	0,001	
15	08-12-2005	0,022	0,022	0,022	0,000	
	12-12-2005	0,015	0,014	0,015	0,001	
17	21-12-2005	0,017	0,016	0,016	0,001	

2 udelukket på R-kort

CHECK af kontrolanalyser mod eksisterende kontrolkort. Udelukkelser er markeret med "U".

EVALUERING

- a) Kontrol af tilfældige og systematiske fejl;
X-kort baseres på variation mellem dagene.

N	NKG	R	ØKG	Udelukkede
17	0,000	0,001	0,003	2

N	NKG	X	ØKG	Udelukkede
15	0,005	0,016	0,026	0

\bar{X} er middel af ikke-udelukkede værdier

Kvalitet 5

28-06-2006

Variabel: Be 9

Metode: Direkte

Medium: TMRain analyseret x20

b) Resultat af Runtest:

Ingen antydning af systematiske fejl

- Ift. midterlinje på X-kort: OK

- Stigninger/fald på X-kort: OK

c) Samlet vurdering, for kontrolperioden 31-12-1989 - 28-06-2006.

I alt 2 ud af 17 punkter måtte udelukkes;

begge to pga. for stor variation inden for dagen.

Runtest antyder ikke systematiske fejl.

$$\text{Std.afv. indenfor dagen: } s(W) = 0,0009 \quad s^2(W)/s^2(T) = 7,4 \%$$

$$\text{Std.afv. imellem dagene: } s(B) = 0,0032 \quad s^2(B)/s^2(T) = 92,6 \%$$

$$\text{Total analyseusikkerhed: } s(T) = 0,0033$$

Beregnet fraktil i $t(14)= 2,0029$; niveau $p = 0,0649 \geq 0,05$.

Målte gennemsnit 0,016 er IKKE signifikant forskellig fra 0,014.

Genfinding: $0,016/0,014 \times 100\% = 112,1\%$.

Der er mindre end 20 analyser; derfor bedømmes variablen ikke mht. om den er indenfor/udenfor statistisk kontrol.