

Opfølgning på implementering af den ny metode til analyse for olie i jord

Supplerende undersøgelser

Mette Tjener Andersson & Jette Bjerre Hansen

DHI

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

1	BAGGRUND	5
2	DATAINDSAMLING	7
3	SAMMENLIGNING AF ANALYSEMETODER	9
3.1	SAMMENLIGNING UDEN KORREKTION FOR BIOGENE KULBRINTER	9
3.2	SAMMENLIGNING MED KORREKTION FOR BIOGENE KULBRINTER	11
4	LABORATORIERNES VURDERING AF REFLAB METODE 4	15
5	KONKLUSION OG ANBEFALING	17
6	REFERENCER	21
	 Bilag A	 23

1 Baggrund

Der er i 2008 indført en ny metode til analyse af olie i jord (Reflab metode 4 /1/). Behovet for en ny analysemetode skyldtes, at den hidtil benyttede metode (VKI-metoden /2/) var behæftet med tre væsentlige problemer, særligt for jordprøver domineret af højtstående kulbrinter /3;4/.

- Utilfredsstillende præcision
- Utilfredsstillende genfinding for højere kulbrinter fra olieprodukter
- Naturlige kulbrinter medtaget i analysen som olieprodukter

I et projekt for Miljøstyrelsen udvikledes derfor en ny analysemetode med forbedret præcision og genfinding, samt med mulighed for at kompensere resultaterne for en del af bidraget fra naturlige (biogene) kulbrinter /3/.

Udviklingsprojektets analysemetode blev efterfølgende tilpasset rutinemæssig anvendelse, og det eksisterende jordkvalitetskriterium for sum af kulbrinter blev justeret for at sikre, at beskyttelsesniveauet ikke ændredes som følge af metodeskiftet /4/. Ved denne lejlighed blev der indført jordkvalitetskriterier for kulbrinter opdelt i fire fraktioner uafhængig af olieforureningstypen samt for sum af kulbrinter. Der blev endvidere opstillet et forslag til afskæringskriterier for olie i jord. Tabel 1.1 giver en oversigt over jordkvalitetskriterier for olie i jord, baseret på både den ny metode og den hidtil anvendte metode (VKI-metoden /2/).

Tabel 1.1 Jordkvalitetskriterier for olie i jord.

VKI-metode	Fraktion	Kvalitetskriterium
Jordkvalitetskriterier	C ₆ -C ₁₀ :	25 mg/kg TS
	Sum af kulbrinter, C ₆ -C ₃₅ :	100 mg/kg TS
Reflab metode 4 Jordkvalitetskriterier	Fraktion	Kvalitetskriterium
	C ₆ -C ₁₀ :	25 mg/kg TS
	C ₁₀ -C ₁₅ :	40 mg/kg TS
	C ₁₅ -C ₂₀ :	55 mg/kg TS
	C ₂₀ -C ₄₀ :	150 mg/kg TS
Sum af kulbrinter, C ₆ -C ₄₀ :	150 mg/kg TS	
Forslag til afskæringskriterier	C ₂₀ -C ₄₀ :	450 mg/kg TS
	Sum af kulbrinter, C ₆ -C ₄₀ :	450 mg/kg TS

Som det fremgår af Tabel 1.1, har en justering af jordkvalitetskriterierne resulteret i, at kriteriet for sum af kulbrinter er hævet med en faktor 1,5 fra 100 til 150 mg/kg TS. En detaljeret beskrivelse af implementering af den ny analysemetode - RefLab metode 4 - findes i Miljøprojekt Nr. 1225 /4/.

Fra flere sider har der efter overgang til den ny analysemetode været gjort opmærksom på, at nogle jordprøver – analyseret efter den nye metode – viste væsentligt højere indhold af olie end forventet ud fra resultater opnået efter den gamle analysemetode. Med andre ord har der været en indikation af, at de omregningsfaktorer, der er benyttet til justering af jordkvalitetskriteriet, for nogle jordprøver kunne være for lave. Det skal dog bemærkes, at der i disse tilfælde så vidt vides ikke har været foretaget den compensation for indhold af biogene kulbrinter, som den ny metode tillader.

Der blev derfor i efteråret 2008 gennemført en indsamling af erfaringer vedrørende anvendelse af de to analysemetoder. Indsamlingen omfattede analyseresultater for jordprøver, hvor olieindholdet var analyseret efter både den nye og gamle analysemetode (Reflab metode 4 og VKI-metoden), i videst muligt omfang med inddragelse af effekten af kompensation for naturlige kulbrinter. Resultatet af denne dataindsamling blev rapporteret i et notat til Miljøstyrelsen dateret oktober 2008.

I notatet blev det konkluderet, at Reflab metode 4 for det indsamlede datamateriale medførte, at betydeligt flere prøver vurderedes som værende over jordkvalitets-kriterierne, end med den tidligere anvendte analysemetode (VKI-metoden), når korrektion for biogene kulbrinter ikke blev inddraget i vurderingen. Det var ikke muligt at korrigere for biogene kulbrinter, idet denne del af analysen kun var gennemført for to ud af 97 prøver. På den baggrund var det derfor uklart, hvorvidt anvendelsen af hhv. Reflab metode 4 (i fuldt omfang) og VKI-metoden ville medføre forskel i klassificeringen for et betydeligt antal af jordprøverne.

Miljøstyrelsen besluttede derfor at igangsætte en supplerende undersøgelse af ca. 50 jordprøver, som blev analyseret for kulbrinter i henhold til VKI-metoden og Reflab metode 4, inklusiv bestemmelse af indhold af biogene kulbrinter. Dette notat beskriver resultaterne af de supplerende undersøgelser. Notatet indeholder endvidere en opsamling af alle data, som DHI har modtaget i perioden juni til december 2008.

2 Dataindsamling

I perioden juni til september 2008 modtog DHI analyseresultater for 97 jordprøver. Disse resultater blev vurderet og afrapporteret til Miljøstyrelsen i oktober 2008. Siden oktober har DHI modtaget analyseresultater for 63 jordprøver via et udsendt indrapporteringskema. I oktober 2008 iværksatte Miljøstyrelsen endvidere analyse af omkring 50 jordprøver omfattende analyse for indhold af biogene kulbrinter. En oversigt over det samlede datamateriale er vist i Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Oversigt over indkomne anvendte data.

Antal jordprøver i alt*	209
Antal dataleverandører	25
Antal prøver analyseret for biogene kulbrinter i henhold til Reflab metode 4	51

* 10 af jordprøverne – fra det oprindelige datasæt – er analyseret på to forskellige laboratorier, og analyseresultaterne fra begge laboratorier er medtaget i det samlede prøveantal.

I forbindelse med igangsættelsen af de supplerende undersøgelser blev analyselaboratorierne i Danmark kontaktet med henblik på at kortlægge status for implementering af Reflab metode 4 inklusiv analyse for biogene kulbrinter. Det viste sig, at i oktober 2008 havde tre laboratorier indkørt metoden i fuldt omfang. Disse tre laboratorier blev derfor bedt om at udvælge og analysere 13 jordprøver hver efter følgende program:

- Bestemmelse af kulbrinter i jord (resultat for sum af kulbrinter og fraktionerne C_6-C_{10} , $>C_{10}-C_{15}$, $>C_{15}-C_{20}$ og $>C_{20}-C_{40}$) efter Reflab metode 4 inklusiv bestemmelse af biogene kulbrinter til korrektion
- Bestemmelse af kulbrinter i jord (resultat for sum af kulbrinter og fraktionerne C_6-C_{10} , $>C_{10}-C_{25}$ og $>C_{25}-C_{35}$) efter Reflab metode 1 (VKI-metoden)

Desuden blev laboratorierne bedt om hver at sammensætte de 13 prøver på bedste vis ud fra følgende anvisninger:

- Fordeling mellem jordtyper: 2/3 muldprøver og 1/3 andre jordtyper (moræneler, sand eller andet)
- Både prøver, som vides at være forurenede, og prøver der ikke forventes at være forurenede
- For muldprøverne må der gerne være en overvægt af prøver, der forventes at kunne klassificeres som ikke forurenede

Endvidere har enkelte rådgivere leveret jordprøver til analyse efter ovennævnte program, og fem prøver er specifikt udtaget fra en olieforurening.

Af de i alt 51 prøver, der er analyseret for biogene kulbrinter, er 29 prøver karakteriseret som muldjorde, tørvejorde eller jorde med et betydeligt indhold af muld eller organisk materiale. Sytten af prøverne er lerprøver, én prøve består af sand og én er fyldjord. Derudover er der tre prøver, hvor jordtypen ikke er angivet.

Det første datamateriale fra 97 jordprøver stammede fra et begrænset antal lokaliteter, idet flere af prøverne var udtaget fra samme lokalitet. Denne begrænsning er med de seneste analyseresultater elimineret, idet resultaterne er opnået på jordprøver fra mere end 50 lokaliteter.

3 Sammenligning af analysemetoder

3.1 Sammenligning uden korrektion for biogene kulbrinter

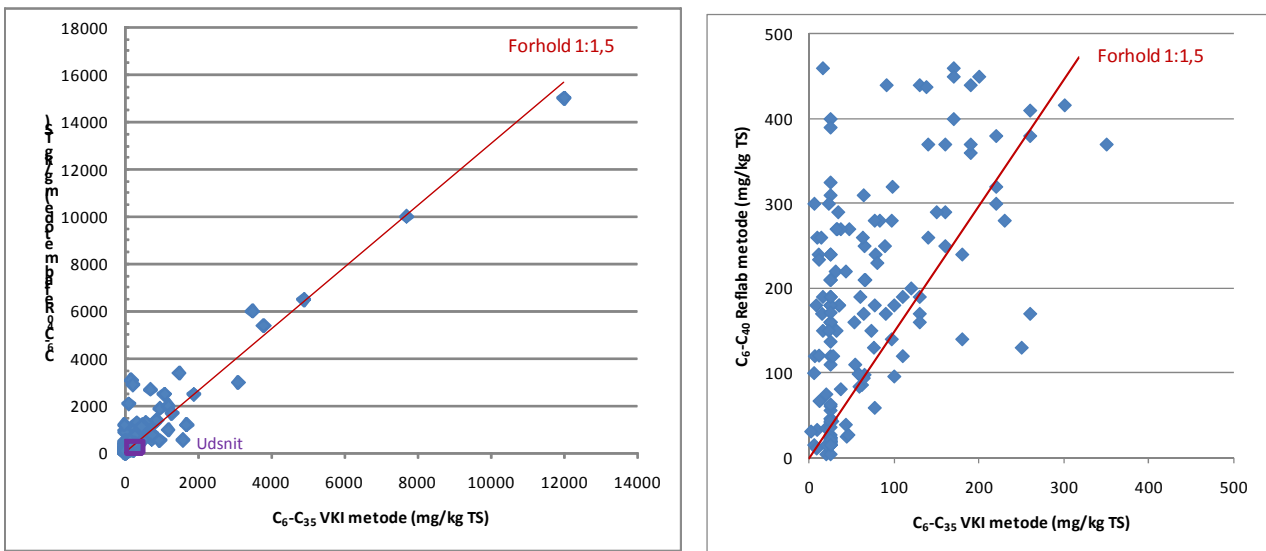
Resultaterne for jordprøverne opnået ved de to analysemetoder er indledningsvis sammenlignet med de tilhørende jordkvalitetskriterier. I Tabel 3.1 ses antal af prøver, der overskrider jordkvalitetskriterierne for de to metoder samt den procentuelle andel.

Tabel 3.1 Antal samt andel af jordprøver, der overskrider jordkvalitetskriterier efter analyse i henhold til hhv. VKI-metode og Reflab-metode

Analysemetode	Antal jordprøver, der overskrider jordkvalitetskriterierne	Procentdel af jordprøver, der overskrider jordkvalitetskriterierne
VKI-metode	88	42%
Reflab metode 4	149	71%

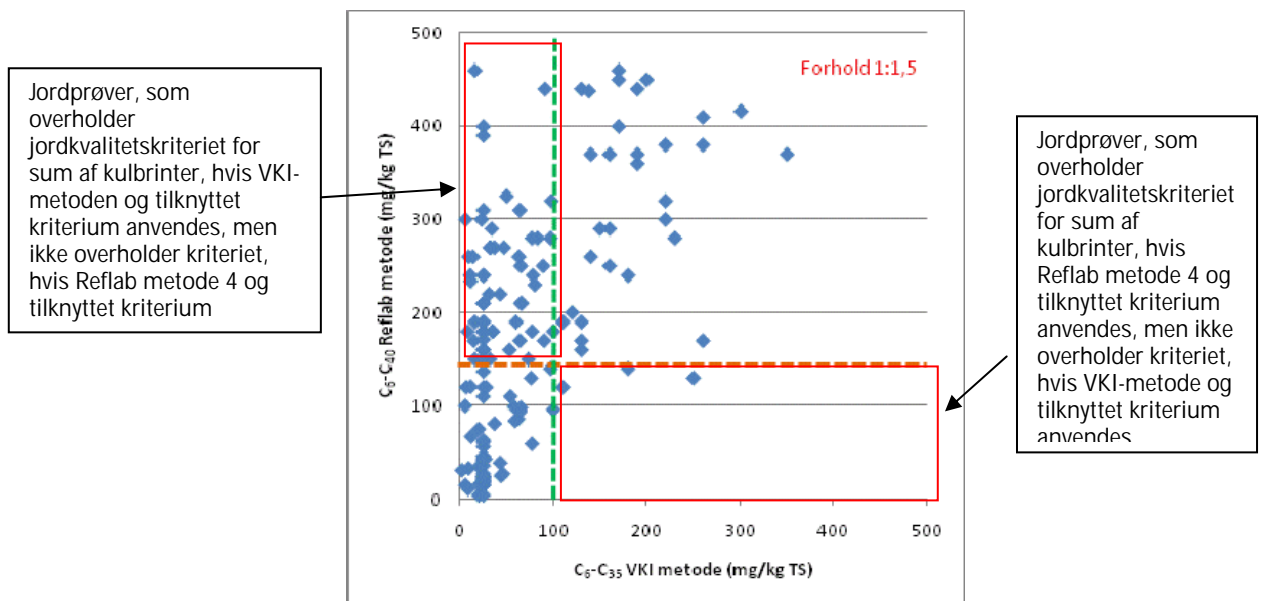
Af Tabel 3.1 fremgår det, at markant flere prøver (i alt 64 prøver) bedømmes til at være over jordkvalitetskriterierne efter Reflab metode 4 og det tilhørende kriterium end med VKI-metoden og tilhørende kriterium. Der er tre prøver, hvor det omvendte er tilfældet.

Afbildes resultaterne for sum af kulbrinter analyseret efter VKI-metoden ($C_6 - C_{35}$) mod resultaterne for sum af kulbrinter analyseret efter Reflab metode 4 ($C_6 - C_{40}$), fremgår det tydeligt for de enkelte resultater, at analyseresultaterne er højere med Reflab metode 4 end med VKI-metoden (se Figur 3.1). Dette er tydeligst for jordprøver med et indhold mindre end 500 mg/kg TS – altså netop i det område, hvor jordkvalitetskriterierne er fastsat og afskæringskriteriet foreslået. Den røde linje i Figur 3.1 er indtegnet med en hældning på 1,5 svarende til den faktor, der er anvendt ved justering af jordkvalitetskriteriet for sum af kulbrinter. Ideelt set skulle punkterne i Figur 3.1 derfor ligge så tæt som muligt på denne linje, i hvert tilfælde for prøver med højtstående kulbrinter ($>C_{20}/C_{25}$) som den dominerende fraktion. Det skal bemærkes, at resultaterne efter de to analysemetoder er opnået for to forskellige prøver, enten to prøver udtaget i felten eller to delprøver udtaget i laboratoriet. Dette vil alt andet lige give en større forskel på resultater opnået med de to metoder, end betinget af analyseforskelle og almindelige analyseusikkerhed. Det kan altså ikke forventes, at resultaterne vil ligge helt tæt på den rette linje, men de skal være jævnt fordelt omkring linjen. Dette ses dog langt fra at være tilfældet, når olieindholdet er mindre end 500 mg/kg TS. Det fremgår samtidig af Figur 3.1, at det ikke umiddelbart er rimeligt at antage, at punkterne samler sig om en ret linje. Det er derfor næppe muligt direkte at beregne en ny og mere anvendelig faktor til justering af jordkvalitetskriterierne ved anvendelse af Reflab metode 4.



Figur 3.1 Total kulbrinter analyseret ved hhv. VKI-metoden og Reflab-metoden. Markeret udsnit i graf til venstre er vist i grafen til højre. For resultater under den analytiske detektionsgrænse er koncentrationen sat lig detektionsgrænsen for den tungeste fraktion.

Figur 3.2 viser det problem, som indførelsen af Reflab metode 4 har medført, idet prøverne i de røde firkanter vil blive bedømt forskelligt afhængig af den anvendte analysemetode. Det fremgår tydeligt af Figur 3.2, at Reflab metode 4 i langt flere tilfælde end VKI-metoden giver anledning til højere resultater og dermed flere kategoriseringer over jordkvalitetskriteriet. Det skal understreges, at ingen af de viste resultater er korrigeret for indhold af biogene kulbrinter.



Figur 3.2 Udsnit af total kulbrinter analyseret ved hhv. VKI-metoden og Reflab-metoden. På grafen ses udelukkende målinger under 500 mg/kg TS. Grøn linje er det tidligere jordkvalitetskriterium for total kulbrinter ved analyse efter VKI-metoden. Orange linje er det gældende jordkvalitetskriterium for total kulbrinter ved analyse efter Reflab metode 4.

3.2 Sammenligning med korrektion for biogene kulbrinter

Der er udført analyse for biogene kulbrinter på 51 jordprøver. I Tabel 3.2 er vist udvalgte nøgletal for analyseresultaterne opnået på disse prøver.

Tabel 3.2 Indhold af total kulbrinter og andel af prøver, der overskrider kvalitetskriterium for prøver, der er analyseret for biogene kulbrinter. Dette er angivet for hhv. alle prøver og for prøver med angivet indhold af muld eller andet organisk materiale.

	VKI-metode	Reflab metode 4	Reflab metode 4 korrigeret for biogene
Total kulbrinter			
Alle prøver (51 stk.)			
Median koncentration (mg/kg TS)	100	240	225
Koncentrationsinterval (mg/kg TS)	6-12.000	15-15.000	15-15.000
Andel over kvalitetskriterium	53%	65%	61%
Prøver med indhold af muld mv. (29 stk.)*			
Median koncentration (mg/kg TS)	50	280	259
Koncentrationsinterval (mg/kg TS)	8-7.700	15-15.000	15-15.000
Andel over kvalitetskriterium	41%	72%	66%
Prøver bedømt som ikke-muldholdige (22 stk.)*			
Median koncentration (mg/kg TS)	145	180	173
Koncentrationsinterval (mg/kg TS)	6-12.000	15-15.000	15-15.000
Andel over kvalitetskriterium	64%	55%	55%

* Det skal bemærkes, at bedømmelsen af om jordprøverne indeholder muld eller ej er foretaget visuelt.

Betragtes resultaterne for alle 51 prøver, vil 8% flere prøver blive klassificeret som forurenede, når Reflab metode 4 inklusiv korrektion for biogene kulbrinter, benyttes frem for VKI-metoden, vurderet ud fra de tilhørende jordkvalitetskriterier. Analysen af biogene kulbrinter viste, at indholdet af de biogene kulbrinter i gennemsnit blev vurderet til at udgøre 7% af prøvernes samlede C_{20} - C_{40} -indhold. For de enkelte prøver udgjorde andelen af biogene kulbrinter mellem 0 og 35% af prøvernes samlede C_{20} - C_{40} -indhold.

Ses der udelukkende på de jordprøver, som indeholder muld eller andet organisk materiale, vil 25% (66%-41%) flere prøver blive klassificeret som værende over jordkvalitetskriteriet, når Reflab metode 4 – inklusiv korrektion for biogene kulbrinter – benyttes i stedet for VKI-metoden. Det ses af Tabel 3.3, at korrektionen for biogene kulbrinter betyder, at 6% (72%-66%) af prøverne bliver klassificeret anderledes end uden korrektion.

For prøver, der visuelt er bedømt til ikke at være muldholdige, vil 9% af prøverne med VKI-metode og tilhørende kriterium blive vurderet til at være over kvalitetskriteriet, hvor de med Reflab metode 4 og tilhørende kriterium vil blive bedømt som værende under kvalitetskriteriet. Det fremgår af nøgletallene i Tabel 3.3, at analyse og korrektion for indhold af biogene kulbrinter ikke har betydning for klassificeringen af denne type af jordprøver.

Resultaterne af de supplerende undersøgelser understøtter således formodningen om, at anvendelsen af Reflab metode 4 med tilhørende kriterium for muldholdige prøver vil betyde, at flere jordprøver vil blive klassificeret som over jordkvalitetskriteriet i forhold til anvendelse af VKI-metode med tilhørende kriterium. For ikke-muldholdige prøver vil Reflab metode 4 og tilhørende kriterium derimod betyde en smule færre prøver klassificerede som over kriteriet.

For muldholdige prøver antyder undersøgelsen således, at det efter korrektion for biogene kulbrinter vil kunne forventes, at omkring 25% af prøverne vil blive klassificeret forskelligt på baggrund af de to analysemetoder og de tilhørende kvalitetskriterier. Resultaterne viser også, at kun for 6% af jordprøverne vil en analyse og korrektion af biogene kulbrinter betyde, at jordprøverne bliver klassificeret anderledes end uden korrektion.

Det skal bemærkes, at jordprøvernes "sande" indhold af kulbrinter af forureningsoprindelse ikke er kendt, samt at karakteriseringen som muldholdig som nævnt er visuel og dermed kvalitativ.

På baggrund af de supplerende undersøgelser står det klart, at det ikke er muligt at bestemme én korrektionsfaktor, som med rimelighed vil kunne antages at give retvisende resultater. Dette skyldes især to forhold, som har afgørende betydning for korrektionen:

1) indhold af organisk materiale i jorden (muld)

For muldholdige jordprøver viser resultaterne, at korrektionsfaktoren burde være højere end for ikke-muldholdige jordprøver, også efter korrektion for biogent indhold bestemt ved Reflab metode 4. Omvendt vil en højere korrektionsfaktor for ikke-muldholdige jordprøver betyde, at korrektionen blive for høj.

2) Koncentrationsniveauet af olie i jord

Bidraget fra biogene kulbrinter til analyseresultatet er relativt set stort for muldjorde med lavt indhold af olie, men lille for alle jorde med højt indhold af olie, særligt for sandjorde. En lineær korrektionsfaktor kan derfor ikke anvendes over et bredt koncentrationsinterval, da en sådan faktor vil være en smule for høj ved højt indhold af olie, og meget for lav for jordprøver uden olie.

Det skal nævnes, at det aldrig har været hensigten med en korrektionsfaktor, at denne skulle kunne anvendes på enkelt resultater til omregning mellem de to analysemetoder. Hensigten med at beregne en korrektionsfaktor har udelukkende været at omsætte jordkvalitetskriteriet fra at være baseret på en metode til at baseres på en anden metode.

Samlet betyder de to forhold, at en fælles korrektionsfaktor anvendt til at omregne jordkvalitetskriteriet bliver for lav for muldjorde med lavt indhold af olie (jorden klassificeres som olieforurenet uden at være det) og for høj for sandjorde med højt indhold af olie (jorden klassificeres som ikke forurenet med olie, selvom den er det). Indtil nu er der benyttet en gennemsnitlig korrektionsfaktor for at minimere disse to forhold. Hvis korrektionsfaktoren ændres for at tage højde for det ene forhold, vil det andet forhold forværres.

Problemstillingen vedrørende biogene kulbrinter, der influerer på analyseresultaterne for olie i jord, var én af de væsentligste årsager til at forkaste VKI-metoden og udvikle Reflab metode 4.

I forbindelse med udarbejdelsen af Reflab metode 4 blev det således forsøgt at adressere problemet ved udarbejdelse af en metode til korrektion, som med disse resultater formentlig har vist sig at være utilstrækkelig for muldholdige jordprøver med et lavt indhold af olie. Skift tilbage til VKI-metoden vil ikke løse dette problem, men resultaterne her viser, at antallet af berørte prøver kan blive reduceret.

4 Laboratoriernes vurdering af Reflab metode 4

De tre laboratorier, der har udført analyser på de 51 jordprøver, som den supplerende undersøgelse omfatter, blev bedt om kort at vurdere Reflab metode 4 med fokus på analysen for biogene kulbrinter. Laboratoriernes kommentarer er vedlagt i Bilag A. Tabel 4.1 indeholder en opsummering af de væsentligste fordele og ulemper ved Reflab metode 4, som påpeges af analyselaboratorierne.

Tabel 4.1 Opsamling på analyselaboratoriernes erfaringer med Reflab metode 4.

Fordele	Ulemper
En ekstraktion frem for to Arbejde med toluen undgås	Analysetekniske problemer (f.eks. renhed af opløsningsmiddel, problemer med ekstraktion, opløsningsmiddel hård ved GC-kolonne) Fortolkningsmæssige vanskeligheder af kromatogram med fastlæggelse af basislinje og adskillelse af toppe Metoden tillader kun korrektion for en mindre andel af biogene kulbrinter ¹

¹Der foreligger dog ingen dokumentation for denne udtalelse.

Det foreslås endvidere at anvende florisil-oprensning af ekstrakterne efter ISO 16703. Det skal hertil bemærkes, at florisil-oprensning har vist sig også at fjerne dele af de petrogene kulbrinter, hvorved korrektionen bliver for høj, og olieindholdet i jorden underestimeres /4/.

5 Konklusion og anbefaling

Der er indsamlet data for i alt 209 jordprøver, der er analyseret for kulbrinter efter henholdsvis Reflab metode 4 og VKI-metoden, heraf er 51 prøver analyseret for indhold af biogene kulbrinter i henhold til Reflab metode 4.

Resultaterne viser, at for det samlede datasæt bliver 29% klassificeret som forurenede, hvis Reflab metode 4 (under korrektion for biogene kulbrinter) og de tilhørende kriterier anvendes, mens de ved brug af VKI-metoden og tilhørende kriterium ikke ville blive klassificeret som forurenede.

I denne supplerende undersøgelse er 51 jordprøver indsamlet og analyseret for olieindhold efter hhv. VKI-metoden og Reflab metode 4, inklusiv analyse for biogene kulbrinter. Jordprøverne blev visuelt bedømt som muldholdige prøver (i alt 29 prøver) eller ikke-muldholdige prøver (i alt 22 prøver). På baggrund af resultaterne er det beregnet, hvor stor en andel af jordprøverne, som vil blive klassificeret forskelligt ved brug af de to analysemetoder og de tilhørende kvalitetskriterier (Tabel 5.1).

Tabel 5.1 Andel jordprøver, som opnår forskellig bedømmelse ved de to analysemetoder med tilhørende kvalitetskriterier. Der er for Reflab metode 4 korrigeret for indhold af biogene kulbrinter.

Vurdering baseret på:	Andel i procent	Metode, der giver højest resultat for nævnte andel
Hele datasættet (51 jordprøver)	8	Reflab metode 4
Muldholdige jordprøver (29 prøver)	25	Reflab metode 4
Ikke-muldholdige jordprøver (22 prøver)	9	VKI-metode

Resultaterne af undersøgelsen understøtter formodningen om, at det primært er for de muldholdige prøver, at de to analysemetoder (inklusive kriterier) giver forskellig bedømmelse af, om jordprøverne overskrider jordkvalitetskriteriet eller ej. Undersøgelsen viser endvidere, at for denne type af jordprøver vil det kunne forventes, at en betydelig andel (omkring 25%) af jordprøverne vil blive bedømt forskelligt ved anvendelsen af de to analysemetoder – over jordkvalitetskriteriet med Reflab metode 4 og under jordkvalitetskriteriet med VKI-metoden.

For jordprøver uden visuelt indhold af muld viser undersøgelsens resultater, at 9% af jordprøverne vil blive bedømt forskelligt efter de to analysemetoder og tilhørende kriterier – denne gang vil flest prøver blive bedømt som værende over jordkvalitetskriteriet efter VKI-metoden med tilhørende kriterium. Analyse af biogene kulbrinter har for denne type af jordprøver ikke betydning for bedømmelsen. For jordprøver uden indhold af muld eller andet organisk materiale vil der altså ikke være behov for at analysere for biogent indhold.

Samlet antyder resultaterne, at anvendelse af en gennemsnitlig korrektionsfaktor ved overgang fra VKI-metoden til Reflab metode 4 med gyldighed for både lavt forurenede muldholdige jorder og forurenede ikke-muldholdige jorder ikke er mulig. Det skal bemærkes, at formålet med analyse for sum af kulbrinter netop er at kategorisere jorden i forskellige forureningskategorier. Endvidere foreligger der ikke en operationel, kvantitativ metode til at opdele jordprøver muldholdige og ikke-muldholdige.

På baggrund af de opnåede resultater ser DHI følgende muligheder for aktion på problemstillingen vedrørende Reflab metode 4. Vi anbefaler, at Miljøstyrelsen nøje overvejer fordele og ulemper for hver af de skitserede muligheder.

Aktion	Fordel	Ulempe
1 Genindføre anvendelse af Reflab metode 4 for alle jordtyper		
<p>Genindføre Reflab metode 4 som den metode, Miljøstyrelsen anviser til analyse af olie i jord</p> <p>Dette vil kræve, at tilliden til metoden genoprettes, for eksempel ved dialog og kommunikation mellem Miljøstyrelsen, Referencelaboratoriet, laboratorierne og aktører</p> <p>Analyseteknisk forbedring og eventuel videre udvikling af metoden til korrektion for biogene kulbrinter vil være nødvendig</p>	<p>Der er opstillet jordkvalitetskriterier for både fraktioner og sum af kulbrinter samt forslag til afskæringskriterium, noget som har været efterspurgt af aktørerne og Miljøstyrelsen</p> <p>Udvidet fraktionsopdeling giver grundlag for mere retvisende risikovurdering i forhold til grundvand</p> <p>Subjektiv klassificering af kulbrinter efter oprindelse (benzin, diesel, etc.) undgås</p> <p>Metoden giver bedre præcision og genfinding end VKI-metoden</p> <p>Metoden reducerer analysefejl for BTEX og reducerer omkostninger ved PAH analyse</p>	<p>Risiko for et forhøjet indhold af kulbrinter i forhold til den hidtil anvendte metode for overflade-/muldjorde – også efter korrektion for biogene kulbrinter</p> <p>For jordprøver indeholdende muld eller andet organisk materiale vil der være behov for at analysere og korrigere for biogene kulbrinter</p>
2. Tilbagetrække Reflab metode 4 permanent og vende tilbage til VKI-metoden for alle typer af jordprøver		
<p>Tilbagetrække Reflab metode 4 permanent og anviser VKI-metoden</p> <p>Indskærpe den rette anvendelse af VKI-metoden, herunder at søjleoprensning ikke må finde sted</p>	<p>Reduktion af utilsigtet deponering af letforurenede muldjord på grund af utilstrækkelig biogen korrektion og problemerne ved fastlæggelse af retvisende korrektionsfaktor</p>	<p>Den utilfredsstillende præcision og genfinding ved VKI-metoden og de manglende kriterier for fraktioner skal accepteres</p> <p>Hvis der skal etableres et et afskæringskriterium, skal dette reformuleres i forhold til VKI-metoden</p> <p>Problemstilling vedrørende biogene kulbrinter er uløst</p> <p>Udgifter til udvikling og implementering af Reflab 4 metoden (hos Miljøstyrelsen og laboratorierne) er tabt</p>
3 Overgå til kriterier baseret på enkeltstoffer		
<p>Beslutte at overgå til kriterier baseret på enkeltstoffer med erkendt skadelig virkning i erkendelse af, at det ikke er muligt at nå frem til en tilfredsstillende metode for sum af kulbrinter.</p> <p>Igangsætte et hurtigt arbejde med henblik på at frembringe et forslag til jordkvalitetskriterier for olie i jord baseret på analyse af enkeltstoffer indenfor en</p>	<p>Kriterier rettet imod de stoffer, som reelt udgør en risiko for arealanvendelse, luft og grundvand, de skadelige stoffer.</p> <p>Ingen utilsigtet undersøgelse, oprydning og deponering af jord uden for højt indhold af skadelige stoffer</p>	<p>Identifikation af og konsensus om skadelige stoffer, samt opstilling af kriterier vil betyde omkostninger og tage tid</p>

fastsat periode. Tilbagetrække Reflab metode 4 og fastholde, at VKI-metoden benyttes, indtil disse kriterier er klar til implementering		
--	--	--

6 Referencer

/1/REFLAB, Bestemmelse af kulbrinter, BTEX og PAH i jord ved gaskromatografi. Reflab metode 4:2008, 2. Udgave. Godkendt 02-01-2008.

/2/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium (VKI), Bestemmelse af olie i jord, Gaskromatografisk metode. Dateret 8. Juli 1998.

/3/ Halling, K., Nielsen, K. B., Madsen, J., Hesselund, L., Klausen, H. S., Weibel, N., Andersen, J., Knudsen, K., and Wendelbo, T. Vurdering af metoder til analyse af olie i jord. 2004. Miljøstyrelsen. Miljøprojekt 905.

/4/ Miljøstyrelsen, Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening, Olie i jord – forslag til analysemetode og justering af jordkvalitetskriterier, samt grundlag for afskæringskriterier. Miljøprojekt Nr. 1225 2008.

Højvang Miljølaboratorium

Kommentar til Reflab4 metoden

Fordele

Én ekstraktion frem for to.

Arbejde med toluen undgås (ved PAH-analysen)

Ulemper

Ekstraktionen er mere tidskrævende.

Det er svært at fremskaffe tilstrækkelig ren acetone (ofte snavs i intervallet C6-C10, der interfererer på totalkulbrinte-analysen).

Faseadskillelse efter ekstraktion er ikke nær så god som tidligere.

GC-MSD analysen for PAH'er er ikke nær så robust som den "gamle" metode, hvor der anvendes toluen som ekstraktionsmiddel.

Store totalkulbrinte-bidrag fra biogene komponenter.

GC-FID analyse for fratrækning af biogene kræver en manuel placering af basislinie, der kan være meget individuel/personafhængig.

Metoden for fratrækning af biogene komponenter fratrækker kun en lille andel af prøvens faktiske biogene indhold.

Evaluering af REFLAB 4:2008.

MILANA A/S har nu arbejdet med REFLAB 4 metoden siden 1. april 2008. Det har været positivt at arbejde med acetone frem for toluen, når man tænker på arbejdsmiljøet og risiko for kontaminering i laboratoriet, hvor der i samme prøver analyseres for toluen. Endvidere opnår man en ekstraktion af kulbrinter og PAH fra samme prøvemateriale.

Igenem 1990'erne har flere laboratorier udført analyse af kulbrinter ved ekstraktion med dichlormethan. Dette blev i 1998 fravalgt som anbefalet ekstraktionsmiddel, da det gav anledning til alt for mange positive prøver for kulbrinter. Stoffets polære egenskaber betyder, at der ved ekstraktion bliver medbestemt en række stoffer som ikke stammer fra petrogene produkter. Når man i dag vælger at benytte et polært stof som acetone, ses denne effekt på tilsvarende vis.

Ved analyse af råjorde/intakt jorde, altså jord der ikke indeholder organisk stof, ses en udmærket ekstraktion af petrogene produkter. Ved analyse af prøver, hvor der er et indhold af organisk stof som f.eks. plantedele/rødder, ses et markant forhøjet indhold af de højtstående kulbrinter.

I REFLAB 4 beskrives to trin til bestemmelse af biogene kulbrinter, i det man vælger at kvantificere indholdet af sitosterol/phytosteroler samt ulige n-alkaner. MILANA har lavet en række analyser, hvor indholdet af biogene kulbrinter er bestemt. Ved analyserne er sitosterol/phytosteroler lokaliseret ved ion 93 på GC/MS og efterfølgende beregnet ved GC/FID. I prøver der indeholder kulbrinter med et mønster der svarer til muld/tørv og stort set ikke indeholder PAH'er eller olieprodukter er det muligt at beregne phytosteroler. I prøver der indeholder PAH'er og/eller olieprodukter er det ikke muligt at beregne indholdet af phytosteroler ud fra GC/FID, idet det ikke er muligt at skelne mellem de enkelte toppe. Denne korrektion vil således kun give mening i prøver der udelukkende består af naturstoffer.

I de prøver, hvor det har været relevant at analysere for biogene kulbrinter, har indholdet af ulige n-alkaner ikke kunne beregnes. Det er uklart for MILANA hvordan ulige n-alkaner kan relateres til naturlige kulbrinter. Ulige n-alkaner findes også i olieprodukter!

MILANA har udført en ekstraktion af spagnum, og beregnet indholdet af sitosterol/phytosteroler ud fra ion 93. Ved beregning ved GC/FID jf. REFLAB 4, kan her bestemmes cirka 30% af indholdet. Det er således MILANAs vurdering, at der ved analyse ved REFLAB 4 er stor usikkerhed omkring prøver, der indeholder organisk stof i form af plantedele/rødder, idet man først får dette med i bestemmelsen og derefter forsøger at korrigere for det.

Økonomisk set vil analyse med REFLAB 4 ikke være en fordel. Analyse ved GC/MS og efterfølgende manuel beregning af prøverne ved GC/FID vil betyde en væsentlig større udgift til analyser. Endvidere vil leveringstiden være væsentlig længere end den nuværende, hvor analyseresultater typisk leveres på 5 dage eller fra dag til dag.

MILANA vil naturligvis stå til rådighed for en videre evaluering og tilretning af metoden.



DHI
Agern Allé 5
DK-2970 Hørsholm

Att. Mette Tjener Andersson

Eurofins Miljø A/S
Ladelundvej 85
DK-6600 Vejlen

Telefon 70 22 42 66
Telefax 70 22 42 55
eurofins@eurofins.dk
www.eurofins.dk

Eurofins erfaring med RefLab 4 metoden

Dato
9. januar 2009
Deres ref.

Metodens ubetingede fordel er at analysen af både kulbrinter og PAH'er kan udføres på samme ekstrakt.

Vores ref. Peter Rerup
Direkte telefon
72187432

Ekstraktion med pentan/acetone fungerer generelt godt, dog opleves en tendens til at meget lerede prøver ikke "opløses" af pentan/acetoneblandingen med samme effektivitet som pentan/pyrofosfatblandingen i Reflab 1 metoden.

Ved Reflab 4 metoden opleves generelt mere udefineret "snask" på kromatogrammerne hvilket kan vanskeliggøre identifikationen af prøvens indhold af kulbrinter.

Det er endvidere vores fornemmelse, at prøverne ekstraheret med pentan/acetone er hårdere ved vores GC-kolonner end prøverne ekstraheret med pentan/pyrofosfat.

En mulig løsning på disse problemer kunne være at oprense pentanekstrakterne med florisil som beskrevet i ISO 16703. En florisil-oprensning af alle prøver vil give både en pænere og nemmere chromatografi samt løse en stor del af problemerne med "naturlige" kulbrinter.

Med venlig hilsen

Eurofins Miljø A/S

Peter Rerup