



Miljø- og  
Fødevareministeriet  
Miljøstyrelsen

# Teknisk redegørelse vedrørende passiv opsamling af TVOC på ATD-rør og ORSA-rør

Miljøprojekt nr. 2060

December 2018

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Christian Juncher Jørgensen og Karsten Fuglsang, FORCE Technology

ISBN: 978-87-7038-022-5

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at indlægget udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

# Indhold

<b>Resumé</b>	<b>4</b>
<b>1. Indledning</b>	<b>5</b>
<b>2. Formål</b>	<b>6</b>
<b>3. Baggrund</b>	<b>7</b>
<b>4. Definitioner og metoder</b>	<b>8</b>
4.1 TVOC	8
4.2 Flygtighedsklassifikation af VOC'er	8
4.3 Anbefalede retningslinjer for bestemmelse af TVOC	9
4.4 Særlige forhold i forbindelse med TVOC måling i indeluften	11
4.5 Spørgsmål til Miljøstyrelsen	12
4.6 Videnindsamling fra USEPA	14
<b>5. Analysemetoder - termisk desorption og solvent ekstraktion</b>	<b>16</b>
5.1 TVOC analyser hos Eurofins	17
5.2 Solvent ekstraktion vs. termisk desorption	19
<b>6. Koncentrationsberegning og uptake rates</b>	<b>21</b>
6.1 Koncentrationsberegning ved passiv prøvetagning	21
6.2 Uptake rates	22
6.3 Korrektion af ideelle uptake rates	23
6.4 Usikkerhedsvurdering	24
<b>7. Vurdering af måledata</b>	<b>25</b>
7.1 Sammenligningsstudier af ATD- og ORSA-metodik til VOC opsamling	25
7.2 Parallelmåling med ATD- og ORSA-rør	25
7.3 Mulige årsager til afvigelse mellem ATD <sub>C6-C18</sub> vs ORSA <sub>C6-C35</sub>	27
7.3.1 Vurdering af potentiel opsamlingsbias	27
7.3.2 Vurdering af potentiel analytisk og beregningsmæssig bias	28
<b>8. Diskussion og konklusion</b>	<b>30</b>
<b>9. Anbefaling vedr. passiv prøvetagning af TVOC i indeklima</b>	<b>32</b>
<b>10. Litteratur liste</b>	<b>33</b>
<b>Bilag 1. Anbefalet definition af TVOC (ECA-IAQ, 1997)</b>	<b>36</b>
<b>Bilag 2. ATD-ORSA. Følgegruppens kommentarer</b>	<b>38</b>

# Resumé

I denne tekniske redegørelse er de metodiske forskelle på passiv opsamling af TVOC (summen af totale flygtige kulbrinter) ved brug af henholdsvis ATD-rør med Tenax-TA og ORSA-rør med aktivt kul belyst ved gennemgang af relevant faglitteratur, metodegennemgang og data-analyse.

I valget mellem forskellige metoder til passiv opsamling af TVOC i indeklime anbefales den metode, der har mindst risiko for negativ bias ved prøvetagningen, videst mulig udbredelse og anbefaling i faglitteraturen. Med udgangspunkt i både international litteratur- og metodegennemgang, samt måleteknisk evaluering af anvendte analysemetoder anbefales brug af adsorptionsrør til termisk desorption (ATD-rør) med dertil egnet adsorbent af typen "porous organic polymers" (f.eks. Tenax-TA) og/eller "graphitized carbon blacks" (f.eks. Carbopack X) til passiv prøvetagning af VOC'er i indeklime og udeluft. Anbefalingen af termisk desorption baseres blandt andet på en rapport fra EU-kommissionen (ECA-IAQ, 1997), som anbefaler adsorptionsrør til termisk desorption til opsamling af TVOC i inde- og udeluft. Dette skyldes primært de anvendte adsorbenters meget begrænsede følsomhed over for vanddampsinterferens.

Med mindre den relative fugtighed under opsamlingen er høj, kan ORSA-rør anvendes til passiv opsamling af TVOC i indeklime. Adsorptionsmediet i ORSA er aktivt kul, som i særlig grad kan påvirkes af vanddampsadsorption ved høje luftfugtigheder over prøvetagningsperioden. Desuden kan det på grund af den meget kraftige adsorptionsevne i aktivt kul være svært at desorbere tungere VOC'er fra kullene, hvilket kan medføre en negativ bias i forbindelse med den kemiske analyse, såfremt man ønsker, at kulbrinter i området  $>C_{18}$  skal omfattes af TVOC analysen. Ved eventuel fremtidig anvendelse af ORSA-rør anbefales det, at der gennem hele prøvetagningsperioden kontinuert måles og logges data for lufttemperatur og relativ luftfugtighed. Disse data kan efterfølgende benyttes til vurdering af risikoen for, at prøvetagningen er foretaget under sub-optimale miljøforhold, med deraf følgende risiko for negativ bias og underestimering af den reelle TVOC koncentration på prøvetagningslokaliteten.

Det vil være ønskværdigt at få igangsat et sammenlignende studie med gentagne, replicerede parallelmålinger og udvidet enkeltstofbestemmelse. Derved kan den adsorbent-specifikke måleusikkerhed identificeres for en række udvalgte adsorbenter og prøvetagningsmedier til termisk desorption, f.eks. Tenax TA, Carbopack B eller Carbopack X samt belyse, hvilken type adsorbent, der er optimal til opsamling af lige præcis den kulbrintefraktion, man ønsker prøvetaget. Såfremt ORSA metoden fortsat ønskes anvendt, anbefales denne metode testet parallelt i samme studie.

Det anbefales, at afdampningskriteriet for TVOC ændres fra at omfatte  $C_6$ - $C_{35}$  kulbrinter til kun at omfatte intervallet  $C_6$ - $C_{18}$ . Denne ændring vurderes at kunne foretages, fordi den forventede andel af TVOC  $>C_{18}$  i praksis vil være ubetydelig ift. den samlede masse af TVOC i inde/udeluften, og ændringen vil simplificere metodevalget betydeligt, og medføre en ensartet og sammenlignelig rapportering af de målte resultater.

Kommentarer til redegørelsens anbefalinger fra følgegruppen til projektet er præsenteret i et bilag til rapporten.

# 1. Indledning

FORCE Technology har for Region Sjælland udarbejdet en teknisk redegørelse vedrørende passiv opsamling af TVOC på ATD-rør og ORSA-rør i indeluft. Redegørelsen er udført i henhold til Region Sjællands projektbeskrivelse af 28. august 2017.

Vurderingen er foretaget af Force Technology ved Ph.d. Christian Juncher Jørgensen og akademiingeniør Karsten Fuglsang. Projektansvarlig og hovedforfatter er Christian Juncher Jørgensen.

Følgegruppen til projektet har ikke været enig i alle rapportens anbefalingerne. Følgegruppens kommentarer er indsat som bilag i rapporten.

## 2. Formål

Region Sjælland ønsker at iværksætte en teknisk redegørelse med det formål at belyse grunden til forskellen i resultaterne ved opsamling af TVOC (summen af totale flygtige kulbrinter) ved passiv opsamling på henholdsvis ATD-rør med Tenax-TA og ORSA-rør med aktivt kul. Endvidere ønskes en vurdering af, hvilken opsamlingsmetode, der er mest hensigtsmæssig at benytte.

Redegørelsen har indeholdt følgende aktiviteter:

- Videnindsamling vedr. metodevalg og prøvetagningsstrategi til TVOC måling i indeluften, herunder kontakt til nøglepersoner i Danmark og udlandet (herunder USEPA)
- Videnindsamling vedr. ATD (Tenax polymeradsorbent) og ORSA (aktivt kul) adsorbenter i relation til C<sub>6</sub>-C<sub>35</sub> kulbrinter
- Indhentning af analysedata og rapporter vedr. TVOC målinger foretaget for regionerne, herunder indhentning af baggrundsviden om de foretagne analyser fra laboratorierne
- Udarbejdelse af rapport indeholdende:
  - Baggrund
  - Definitioner (TVOC, ATD, ORSA)
  - Prøvetagningsstrategi og metodevalg (DK/international) til måling af TVOC i indeluft (passiv vs. aktiv sampling, referencemetode)
  - Vurdering af effekten af adsorbent specifikke uptake rates og deres betydning for målingen af TVOC
  - Vurdering af effekten af henholdsvis termisk desorption og kemisk ekstraktion for kvantificeringen af TVOC
  - Vurdering af betydningen af valg af modelstoffer for kvantificeringen af TVOC
  - Vurdering af måleusikkerheder
  - Afsøgning af Miljøstyrelsens begrundelser for opstilling af relevante kriterier og metodevalg
  - Diskussion og konklusion/anbefalinger

### 3. Baggrund

Danske regioner og kommuner træffer hvert år mange afgørelser på baggrund af risikovurderinger baseret på indeklimatemålinger for total-kulbrinter (TVOC). Begrundelsen for afgørelserne beror oftest på en sammenligning af de målte resultater overfor Miljøstyrelsens afdampningskriterium for "kulbrinter fra olie og/eller benzinprodukter – sum af kulbrinter C6-C35" (kilde: Miljøstyrelsen, 2015. Liste over kvalitetskriterier i relation til forurenede jord og kvalitetskriterier for drikkevand, opdateret juni 2015).

Prøvetagning af TVOC i indeklimaet foretages rutinemæssigt ved passiv prøvetagning med ATD-rør og/eller ORSA-rør. Ved en typisk måling opsættes prøvetagningsmediet i indeklimaet i ca. 14 dage, hvorved en tidsmid-let gennemsnitskoncentration af luftbårne kulbrinter opnås ved efterfølgende analyse af de opsamlede kulbrinter. Som prøvetager er der i dag frit valg imellem ATD- og ORSA-rør som prøvetagningsmedie for TVOC i indeklimatemålinger. Regionerne anvender primært ORSA-rør, idet ORSA-rør har både prismæssige og anvendelsesmæssige fordele ift. ATD-rør. I den nuværende laboratorieaftale har regionerne indgået en aftale, som omfatter ORSA-rørs analyser, og ikke ATD-rørs analyser. Miljøstyrelsens afdampningskriterium for TVOC6-C35 er gældende uafhængigt af, om prøvetagningen er foretaget med ATD- og/eller ORSA-rør.

Som opfølgning på et tidligere pilotstudie (Steen et al., 2012) har Region Sjælland i samarbejde med DMR i 2016 gennemført undersøgelser af TVOC i indeklimaet med det formål at sammenligne resultater opnået ved hjælp af ATD- og ORSA-rør. Undersøgelserne er foretaget ved parallelmålinger med de to metoder, og resultaterne viste, at der kan være væsentlige forskelle på de resulterende koncentrationer af TVOC i den samme indeluft alt afhængigt af, om der er benyttet henholdsvis ATD- og ORSA-rør som prøvetagningsmedie. Disse forskelle har vist sig at kunne være afgørende for, om en indeklimatemåling er højere eller lavere end Miljøstyrelsens afdampningskriterium for "kulbrinter fra olie og/eller benzinprodukter – sum af kulbrinter C6-C35".

Da Afdampningskriteriet som udgangspunkt er lig Luftkvalitetskriteriet, er det således vigtigt at få redegjort for og belyst de faktorer, der kan yde indflydelse på slutresultatet af TVOC i indeklimaet ved brug af passiv prøvetagning, således at myndighedernes afgørelser kan træffes på et sundhedsmæssigt forsvarligt grundlag.

**"Afdampningskriteriet** er beregnet ud fra, at den mest følsomme anvendelse af arealet (bygningen) er sundhedsmæssigt forsvarlig. Afdampningskriteriet udtrykker det bidrag, som afdampning fra jorden maksimalt må udgøre ved påvirkning af indeklimaet eller udeluft. Der er tale om en *bidrags-værdi* og altså ikke en *total-værdi*. Afdampningskriteriet er som udgangspunkt lig Luftkvalitetskriteriet."

**"Luftkvalitetskriteriet** er den højeste koncentration af kemikaliet i luft, som mennesker kan blive udsat for uden at få skadelige effekter på sundheden. Luftkvalitetskriteriet skal forebygge skader på mennesker og miljø, der vedvarende er udsat for et kemisk stof i luften". (Kilde: <http://mst.dk/kemi/kemikalier/graensevaerdier-og-kvalitetskriterier/graensevaerdier-for-luft/>).

# 4. Definitioner og metoder

## 4.1 TVOC

Det samlede indhold af volatile organic compounds (VOC'er) eller flygtige organiske forbindelser i indeluft betegnes typisk for total volatile organic compounds (TVOC) (ECA-IAQ, 1997).

Betegnelsen TVOC dækker over en bred række organiske stoffer med forskellige egenskaber, kogepunkter og toksicitet, herunder:

- Aromatiske kulbrinter (f.eks. benzen, toluen, ethylbenzen, xylener, C9-C10 kulbrinter)
- Alifatiske kulbrinter (f.eks. n-C6 til n-C35 + isomerer)
- Cycloalkaner
- Terpener
- Alkoholer
- Glykoler
- Aldehyder
- Ketoner
- Halocarboner
- M.fl.

I videnskabelige udgivelser, faglitteratur og rapporter kvantificeres den totale mængde organiske stoffer i gas-fasen ofte som en sum under betegnelsen TVOC. Denne nomenklatur har den fordel, at en sammenligning af en enkelt parameter ved forskellige målinger bliver simpel og hurtig. Anvendelse af TVOC som samlet parameter indeholder imidlertid også den risiko, at man ikke sammenligner koncentrationen af de samme stoffer og derved risikerer en fejltolkning. Dette gælder især, når der sammenlignes resultater af målinger udført med forskellige opsamlings- og/eller analysemetoder. For at opnå størst mulig grad af sammenlignelighed mellem TVOC målinger fra forskellige lokaliteter og prøvetagningsmedie anbefales det, at man i størst mulig udstrækning specificerer, hvilke stoffer der indgår som identificerede stoffer i beregningen af TVOC (ECA-IAQ, 1997). Udover udvælgelsen af stoffer til kvantifikationen af TVOC spiller andre faktorer ind på bestemmelsen, såsom anvendt adsorptionsmedie, prøvetagningshastighed og prøvetagningsvolumen samt den analytiske metode og måleprincip, der anvendes til bestemmelse af de opsamlede forbindelser.

## 4.2 Flygtighedsklassifikation af VOC'er

En ofte anvendt underopdeling og klassifikation af VOC'er vist i Tabel 2. Grupperingen af VOC'er er defineret af WHO og foretaget på baggrund af stoffernes kogepunkt og deraf følgende flygtighed. De mest flygtige komponenter er kendt som VVOC (very volatile organic compounds). Selvom en klar og international accepteret definition stadig mangler, dækker VVOC typisk over en meget bred gruppe VOC'er med færre end 6 kulstof atomer (Salthammer, 2016). Prøvetagning af VVOC med passiv prøvetagning er vanskelig grundet risiko for back-diffusion fra adsorptionsrøret til atmosfæren, og Dräger anbefaler således ikke prøvetagning af VOC'er med færre end 6 kulstof atomer på ORSA-rør.



Category	Description	Abbreviation	Boiling-point range*	Sampling media typically used in field studies
1	Very volatile (gaseous) organic compounds	VVOC	<0 to 50–100	Batch sampling; adsorption on charcoal
2	Volatile organic compounds	VOC	50–100 to 240–260	Adsorption on Tenax, graphitized carbon black or charcoal
3	Semivolatile organic compounds	SVOC	240–260 to 380–400	Adsorption on polyurethane foam or XAD-2
4	Organic compounds associated with particulate matter or particulate organic matter	POM	>380	Collection on filters

\* Polar compounds appear at the higher end of the range

**Tabel 1. WHO's definition og inddeling af kulbrinter efter flygtighed (Kilde: Mølhavet al, 1997.)**

Gruppen af flygtige organiske stoffer, der typisk udgør den målgruppe, man søger prøvetaget med passiv prøvetagning, ligger indenfor kategorierne *volatile organic compounds* (VOC) og *semivolatile organic compounds* (SVOC). Disse stofgrupper er karakteriseret ved at have kogepunkter mellem benzen (kogepunkt 80 °C) og n-C<sub>16</sub> hexadecane (kogepunkt 287 °C) men indeholder både alifatiske (n-C<sub>6</sub> til n-C<sub>18</sub>) og aromatiske kulbrinter (C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub>) samt en lang række andre stoffer (Mølhavet al, 1997).

Stoffer med mere end 25 kulstofatomer, f.eks. n-C<sub>25</sub> Pentacosane (kogepunkt 401 °C) opfattes typisk som ikke flygtige under normale miljømæssige forhold og vil typisk forekomme i meget små mængder og derfor udgøre en minimal andel (<1 %) af TVOC (Brewer et al, 2013).

Af den gruppe kulbrinter, der potentielt er mulige at prøvetage med ATD- og ORSA-rør, vil de alifatiske kulbrinter i intervallet C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> og de aromatiske kulbrinter i intervallet C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> kunne karakteriseres som VOC'er. De alifatiske kulbrinter i intervallet C<sub>13</sub>-C<sub>18</sub> og de aromatiske kulbrinter i området C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub> vil kunne karakteriseres som SVOC'er, jfr. WHO's definition (Mølhavet al, 1997, Brewer et al, 2013).

#### 4.3 Anbefalede retningslinjer for bestemmelse af TVOC

I en rapport fra EU-kommissionen omhandlende TVOC i indeklimaet er en række anbefalinger og pragmatiske retningslinjer angivet som forslag til en mere veldefineret anvendelse af begrebet TVOC og efterfølgende kvantifikation (ECA-IAQ, 1997).

Kort opsummeret er hovedpointerne i anbefalingen som følger (se Bilag 1 for komplet beskrivelse):

1. Typen af forbindelser, der skal inkluderes i TVOC-værdien, bør være klart defineret.
2. TVOC bør så tæt som muligt repræsentere den samlede koncentration af VOC'er i en luftprøve. Dette betyder, at en væsentlig del af forbindelserne i en luftprøve skal identificeres og kvantificeres under anvendelse af deres respektive responsfaktorer (dvs. de faktorer, som hvert enkelt identificeret stof i princippet skal korrigeres for i forbindelse med den kemiske analyse, hvor f.eks. rene alkaner kan have en forskellig respons ift. substituerede kulbrinter).
3. TVOC-værdien skal defineres på en måde, der på bedst mulig måde favoriserer dets anvendelighed i evalueringen af indendørs luftkvalitet.

Ovennævnte overvejelser tages i betragtning ved efterlevelse af følgende krav:

- Identifikation af så mange forbindelser som muligt og minimum 10 af de mest dominerende stoffer i en luftprøve.
- En forskrift for, hvilke stoffer og forbindelser, der skal indgå i TVOC beregningen. Dette omfatter definitionen:
  - af et "analytisk vindue" på kromatogrammerne og
  - af en liste over forbindelser, som repræsenterer de vigtigste kemiske klasser af VOC, der forekommer i luften.

I forhold til prøvetagning af VOC'er anbefales det i rapporten, at der enten benyttes Tenax-TA som adsorbent eller tilsvarende alternativer, såfremt disse har samme eller bedre tilbageholdelses- og frigivelses karakteristika som brug Tenax-TA og termisk desorption (ECA-IAQ, 1997). Det skal bemærkes, at ORSA rør som kommercielt produkt ikke blev direkte inddraget i den undersøgelse, der lå til grund for ECA-IAQ rapporten fra EU-kommissionen. Undersøgelsen blev baseret på en generel vurdering af egnede adsorbenter - herunder aktivt kul. Da aktivt kul anvendes som adsorbent i ORSA rør, findes undersøgelsens konklusioner valide ift. de kommercielt tilgængelige passive samplere, der er på markedet (Dräger ORSA, 3M Organic Vapor Diffusion Monitor, SKC 575-001 Passive Sampler).

I forhold til det "analytiske vindue" anbefales den del af kromatogrammet, der ligger mellem n-hexane (n-C<sub>6</sub>) og n-hexadecane (n-C<sub>16</sub>).

I rapporten bliver definitionen af TVOC i indeluft foreslået som:

$$TVOC = S_{id} + S_{un}$$

Hvor  $S_{id}$  er sum af identificerede kulbrinter i kulstofspændet n-C<sub>6</sub> til n-C<sub>16</sub> og  $S_{un}$ , er summen af uidentificerede kulbrinter i kulstofspændet n-C<sub>6</sub> til n-C<sub>16</sub>.

Anbefalingen lyder således, at man bør tilstræbe at kvantificere så mange komponenter som muligt i størrelsesfraktionen mellem n-C<sub>6</sub> til n-C<sub>16</sub> og benytte de individuelle stoffers responsfaktor om muligt. Ved ikke-identificerede komponenter anbefales det, at responsfaktoren for toluen benyttes til kvantifikation. Tabel 2 viser en oversigt over det antal stoffer og forbindelser, som man ifølge anbefalingen som minimum bør analysere for i en TVOC analyse (Mølhav et al, 1997).

Chemical Compound	Cas No.	Boiling Point [°C]	Chemical Compound	Cas No.	Boiling Point [°C]
<b>AROMATIC HYDROCARBONS</b>			<b>ALCOHOLS</b>		
Benzene	71-43-2	80.1	2-Propanol	67-63-0	82.4
Toluene	108-88-3	111	1-Butanol	71-36-3	118
Ethylbenzene	100-41-4	136.2	2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	182
m/p-Xylene	108-38-3/106-42-3	139.1/138.3	<b>GLYCOLS/GLYCOLETHERS</b>		
o-Xylene	95-47-6	144	2-Methoxyethanol	109-86-4	124-25
n-Propylbenzene	103-65-1	159	2-Ethoxyethanol	110-80-5	135
1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	169.4	2-Butoxyethanol	111-76-2	171
1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	165	1-Methoxy-2-propanol	107-98-2	118
2-Ethyltoluene	611-14-3	165.2	2-Butoxyethoxyethanol	112-34-5	231
Styrene	100-42-5	145.2	<b>ALDEHYDES</b>		
Naphthalene	91-20-3	218	Butanal	123-72-8	76
4-Phenylcyclohexene	31017-40-0	251.3 <sup>1</sup>	Pentanal	110-62-3	103
<b>ALIPHATIC HYDROCARBONS</b>			Hexanal	66-25-1	129
n-C6 to n-C16			Nonanal	124-19-6	190-2
n-Hexane	110-54-3	69	Benzaldehyde	100-52-7	179
n-Heptane	142-82-5	98.4	<b>KETONES</b>		
n-Octane	111-65-9	125.7	Methylethylketone	78-93-3	80
n-Nonane	111-84-2	150.8	Methylisobutylketone	108-10-1	116.8
n-Decane	124-18-5	174.1	Cyclohexanone	108-94-1	155.6
n-Undecane	1120-21-4	196	Acetophenone	98-86-2	202
n-Dodecane	112-40-3	216.3	<b>HALOCARBONS</b>		
n-Tridecane	629-50-5	235.4	Trichloroethene	79-01-6	87
n-Tetradecane	64036-86-3	253.7	Tetrachloroethene	127-18-4	121
n-Pentadecane	629-62-9	270.6	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	74.1
n-Hexadecane	544-76-3	287	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	173
2-Methylpentane	107-83-5	60.3	<b>ACIDS</b>		
3-Methylpentane	96-14-0	63.3	Hexanoic acid	142-62-1	202-3
1-Octene	111-66-0	121.3	<b>ESTERS</b>		
1-Decene	872-05-9	170.5	Ethylacetate	141-78-6	77
<b>CYCLOALKANES</b>			Butylacetate	123-86-4	126.5
Methylcyclopentane	96-37-7	71.8	Isopropylacetate	108-21-4	85
Cyclohexane	100-82-7	81	2-Ethoxyethylacetate	111-15-9	156.4
Methylcyclohexane	108-87-2	101	TXIB (Texanolisobutyrate)	6846-50-0	
<b>TERPENES</b>			<b>OTHER</b>		
3-Carene	13466-78-9	167	2-Pentylfuran	3777-69-3	>120 (2-tert-butylfuran)
alpha-Pinene	80-56-8	156	THF (Tetrahydrofuran)	109-99-9	67
beta-Pinene	181172-67-3	164			
Limonene	138-86-3	170			

Tabel 2. Liste over anbefalede stoffer til TVOC analyse (Kilde: Mølhav et al., 1997)

Identifikation og kvantifikation af alle individuelle VOC'er, som forekommer i indeluft er meget vanskeligt, hvis overhovedet muligt. Derfor har den mere pragmatiske måde med at summere både kendte og ukendte kulbrinte-fractioner sammen til en samlet TVOC-værdi vundet indpas med de potentielle faldgrupper, der ligger i denne tilgang.

#### 4.4 Særlige forhold i forbindelse med TVOC måling i indeluften

Som nævnt udfører danske regioner og kommuner hvert år mange risikovurderinger på baggrund af indeklimamålinger for totalkulbrinter (TVOC). Disse vurderinger indebærer, at der træffes afgørelser med begrundelse i Miljøstyrelsens afdampningskriterium defineret i forhold til benzin og oliekomponenter i størrelsesfraktionen C<sub>6</sub>-C<sub>35</sub>.

Benzin og oliekomponenter er karakteriseret ved primært at være sammensat af forskellige ligekædede kulbrinter (alifater) samt en andel aromatiske kulbrinter (Brewer et al, 2013), se Tabel 3. Sammensætningen af kulbrinter i benzin vil typisk være domineret af varierende mængder toluen, xylener samt C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> alifater og C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> aromater, mens dieselolie typisk vil være domineret af alifater over C<sub>9</sub> samt end mindre andel aromatiske kulbrinter. Desuden ændres sammensætningen af en olieforurening i jord over tid, dels ved nedbrydning, dels fordi de letteste kulbrinter vil afdampe i højere grad end de tunge kulbrinter.

Stof/gruppe	Benzin	Diesel	Motor/smøre olie
Benzen	0.1-4.9%	0.003-0.1%	0.06-0.1%
Toluene	1-25%	0.007-0.7%	0.1-0.2%
Ethylbenzene	0.1-3%	0.007-0.2%	i.a.
Xylener	1-15%	0.02-0.5%	0.2-0.3%
Napthalene	<1%	0.01-0.8%	i.a.
C5-C8 alifater	45%	<1%	<1%
C9-C18 alifater	12%	35%	<1%
C19+ alifater	<1%	43%	75%
C9-C12+ aromater	43%	22%	25%

Tabel 3. Typisk kulbrintesammensætning i benzin, diesel og motor/smøreolie. (Modificeret efter Brewer et al., 2013)

I forbindelse med indeklimamålinger i blandt andet boliger eller anden bebyggelse på forurenede grunde er den primære målsætning ofte at få belyst en TVOC koncentration i indeluften, hvor den formodede kilde er relateret til en tidligere kendt eller potentiel olieforurening. Ved brug af passiv prøvetagning med enten ATD- eller ORSA-rør vil afdampningsprodukter fra den faktuelle eller potentielle olie- eller benzinforurening blive opsamlet. Afdampningsprodukterne vil være naturligt fraktionerede således, at de lettest fordampelige VOC'er afdamper først og derfor udgør den højeste andel af den TVOC, der trænger ind i indeluften fra en jordforurening. Sammensætningen af VOC'er vist i Tabel 3 afspejler derfor ikke nødvendigvis den TVOC sammensætning, der optræder i indeklimaet.

Brug af ATD- og ORSA-rør medfører ikke en selektiv adsorption af f.eks. afdampningsprodukter fra olie- og benzinrelaterede kilder. Rørene vil også opsamle andre tilstedeværende VOC'er i indeklimaet, se f.eks. Tabel 2. En delmængde af den beregnede TVOC værdi vil i større eller mindre kunne bestå af stoffer, der stammer fra afgang fra møbler, inventar, husholdningsprodukter mv. og vil således ikke være direkte relateret til afdampning af benzin og/eller oliekomponenter.

Affinitet og uptake rate for disse ekstra stoffer vil typisk ikke være den samme for henholdsvis ATD-rør med Tenax-TA og ORSA-rør (aktivt kul), og det er derfor en risiko, at der ved selve prøvetagningen kan ske en større eller mindre grad af fraktionering af de stoffer, der optages på adsorptionsrøret. Dertil kommer det forhold, at de opsamlede stoffer i både desorptions- og analysefasen kan give forskellig respons alt afhængigt af, hvilken metode der benyttes. Dette kan give anledning til divergerende resultater, selv om de to forskellige adsorptionsrør har været ophængt med identisk kildeeksponering på samme lokalitet i den samme tidsperiode, da det på grund af de metodiske forskelle muligvis ikke er en præcis identisk kulbrinte fraktion, der er blevet opsamlet, desorberet, detekteret og kvantificeret.

#### 4.5 Spørgsmål til Miljøstyrelsen

For at opnå valide målinger af TVOC koncentrationer i indeklimaet er det væsentligt at afklare, hvilke definitioner og målemetoder, der ligger til grund for Miljøstyrelsens "Afdampningskriterium for kulbrinter fra olie- og/eller benzinprodukter C<sub>6</sub>-C<sub>35</sub> – 0,1 mg/m<sup>3</sup>"<sup>1/</sup>. Derfor er der i forbindelse med dette projekt taget kontakt til Miljøstyrelsen med spørgsmål vedrørende baggrunden for afdampningskriteriet for TVOC og de tilhørende målemetoder. Miljøstyrelsen har givet dette svar (*kursiv*) på de følgende stillede spørgsmål:

<sup>1</sup> Jfr. "Liste over kvalitetskriterier i relation til forurenede jord og kvalitetskriterier for drikkevand, Miljøstyrelsen, opdateret juni 2015".

- 1) På forespørgsel om, hvilket opsamlingsmedie Miljøstyrelsen anbefaler til passiv opsamling af TVOC, således at måleresultatet retvisende kan sammenholdes med "Afdampningskriterium for kulbrinter fra olie- og/eller benzinprodukter C<sub>6</sub>-C<sub>35</sub> – 0,1 mg/m<sup>3</sup>", jfr. "Liste over kvalitetskriterier i relation til forurenede jord og kvalitetskriterier for drikkevand, Miljøstyrelsen, opdateret juni 2015" svarer Miljøstyrelsen (mail pr. 25-01-2018):

*"Miljøstyrelsen anbefaler ikke nogen specifik metode".*

- 2) På forespørgsel om hvornår og på hvilket referencegrundlag afdampningskriteriet på 0,1 mg/m<sup>3</sup> for kulbrinter fra olie- og/eller benzinprodukter C<sub>6</sub>-C<sub>35</sub> blev fastsat, svarer Miljøstyrelsen (mail pr. 25-01-2018):

*"Afdampningskriteriet på 0,1 mg/m<sup>3</sup> for kulbrinter fra olieprodukter optræder første gang i Vejledning fra Miljøstyrelsen, nr. 6, 1998: Oprydning på forurenede lokaliteter – Hovedbind. Det er nævnt, at kriteriet er fastlagt på grundlag af akut/subakut effekt (der er tale om lugt). Kriterieværdien er identisk med B-værdien for dieselolie og motorbenzin (lugtbaseret)."*

- 3) På forespørgsel om hvilke metodiske og analysetekniske overvejelser, der blev lagt til grund for fastsættelsen af afdampningskriteriet for kulbrinter fra olie- og/eller benzinprodukter C<sub>6</sub>-C<sub>35</sub> svarer Miljøstyrelsen (mail pr. 25-01-2018):

*"Ingen."*

- 4) På forespørgslen om baggrunden for at inkludere de højtstående oliekomponenter i inddelingen C<sub>6</sub>-C<sub>35</sub>, når det gælder afdampningskriteriet, svarer Miljøstyrelsen (mail pr. 25-01-2018):

*"For systematikens skyld (se Miljøstyrelsens liste over kvalitetskriterier i relation til jordforurening). Hvad angår afdampning giver det nok ingen forskel, om de højtstående stoffer regnes med, da disse ikke vil findes i koncentrationer af betydning i luften."*

Det fremgår således af Miljøstyrelsens svar, at afdampningskriteriet for TVOC er fastsat uden yderligere overvejelser omkring målemetoder til TVOC, samt at kriteriet er fastlagt ud fra B-værdien for dieselolie og motorbenzin.

I "Vejledning om B-værdier" (Miljøstyrelsen, 2016) er der for dieselolie og motorbenzin angivet at:

- "B-værdien er 0,1 mg/m<sup>3</sup>
- Stoffets lugtterskel har været afgørende for fastsættelse af B-værdien
- Stofferne tilhører hovedgruppe 1, der omfatter kemiske stoffer, om hvilke det vides, at de er særligt farlige for sundheden (kræftfremkaldende, mutagene, eller reproduktionstoksiske (CMR-stoffer), eller sensibiliserende ved indånding) eller som er særligt skadelige for miljøet.
- Årstallet for fastsættelse af B-værdier for begge stoffer er 1995.

Derudover fremgår det af Miljøstyrelsens svar, at inkluderingen af kulbrinteintervallet C<sub>6</sub>-C<sub>35</sub> er udført for at bevare systematikken med kulbrinteintervallet fra metoden ved bestemmelse af olie i jord. Denne analysemetode er beskrevet i Ref. Lab. metode 1:2010 "Bestemmelse af olie i jord, Gaskromatografisk metode", der kan anvendes til at bestemme indholdet af pentanekstraherbare olieforbindelser i jord ved gaskromatografi med flammeionisationsdetektor (GC-FID). Metoden bestemmer indholdet af enkeltforbindelser som benzen, toluen, ethylbenzen og xylener (3 isomere) samt indholdet af sammensatte produkter som olie, fuelolie og nogle smøreolier, svarende til et kogepunktsinterval fra 80 °C til 490 °C og begrænses af benzen og n-C<sub>35</sub>-alkan, pentacosan (Ref. Lab., 2010). Metoden til bestemmelse af olie i jord er baseret på brugen af GC-FID, idet denne detektor er karakteristisk ved, at alle kulbrinter principielt giver den samme respons for ikke-substituerede kulbrinter. Ifølge metoden vil GC-MS også kunne

anvendes til bestemmelse af f.eks. BTEX, og der vil her kunne opnås større sikkerhed i identiteten og dermed også kvantificeringen. Beregning af indholdet af kulbrinter udføres for 4 fraktioner (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>; C<sub>15</sub>-C<sub>20</sub> og C<sub>20</sub>-C<sub>35</sub>), hvor der for hver fraktion benyttes udvalgte specifikke modelstoffer til brug for kvantificeringen (Ref. Lab., 2010).

#### 4.6 Videnindsamling fra USEPA

Der er i projektet taget kontakt til det amerikanske miljøagentur "US Environmental Protection Agency" (USEPA). På spørgsmålet om, hvilken type opsamlingsrør og analysemetode USEPA anbefaler til passiv opsamling af TVOC i indeluft lyder svaret (mail korrespondance med Dr. Karen Oliver m.fl. 25-01-2018):

"In our VOC laboratory here at EPA/ORD/NERL/EMMD in Research Triangle Park, NC, we are performing speciated measurements with Carbopack X diffusive monitoring tubes (EPA Method 325) or using whole air canister sampling techniques. We ourselves do not do TVOC analyses. We have colleagues who determine TVOC using canister samples, but we are not aware of any EPA colleagues to refer you to who are using diffusive long-term sampling to measure TVOC."

Som kommentar til de observerede overensstemmelser mellem enkeltstofanalyser i Region Sjællands studie (Loll, 2017; Loll & Jannerup, 2017) og den samtidige uoverensstemmelse imellem TVOC bestemmelser på ATDC6-C18 vs ORSAC6-C35 nævnes:

"We are not surprised about the results indicating that speciated analyses align whereas TVOC do not since the mechanisms for compound recovery from the sampling media are fundamentally different with the techniques of thermal desorption and solvent elution."

Desuden svares (mail korrespondance med Dr. Raymond Merrill m.fl. 25-01-2018):

"With regard to your questions, we have preliminary information from a wide range of volatile organic material used to evaluate the performance of the Carbopack X diffusive monitoring tubes. We apply method 325 to measure specific VOC in ambient and near source air. We find from our preliminary (unpublished) work that the very volatile organic compounds<sup>2</sup> do not show consistent uptake rates, based, we believe on temperature dependent back diffusion. We also find that some of the higher molecular weight organic compounds do not give consistent results, and we believe these lower volatility compounds are not released reproducibly from the high capacity, tenacious Carbopack X sorbent. I caution you that these results are preliminary, but they lead to a possible conclusion that there is a range of compound volatility (vapor pressure) for each sorbent and/or sorbent/cartridge configuration where the passive measurement generates dependable data. I don't personally believe that any one sorbent to date can cover the wide range of volatility that you allude to in your tests."

Opsummerende kan man således sige, at USEPA tilnærmelsesvist anbefaler brugen af ATD-rør med Carbopack X i kombination med EPA-metode 325 til bestemmelse af BTEX'er og andre enkeltstoffer, mens det vurderes tvivlsomt, om man ved brug af et enkelt passivt adsorptionsmedie kan opnå at kunne prøvetage den fulde molekylebredde fra C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> til C<sub>35</sub> som angivet i Miljøstyrelsens afdampningskriterie. For at løse denne udfordring er der ved andre studier anvendt aktiv prøvetagning med multi-bed adsorptionsrør, hvor 2-3 forskellige typer adsorbent anvendes i serie i samme adsorptionsrør med hver deres karakteristiske adsorptionsoptimum og karakteristisk (se Brown & Shirey for guide til valg af optimal adsorbent type).

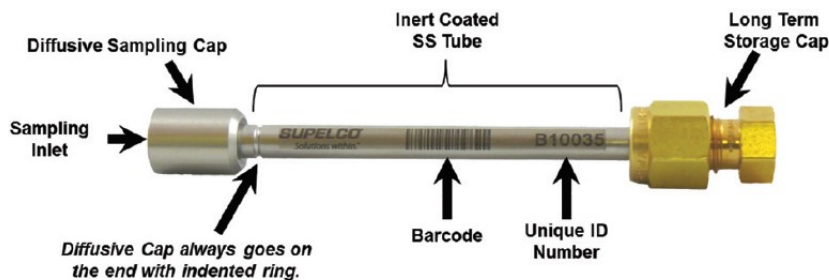
---

<sup>2</sup> For USEPAs definition af VVOC, VOC og SVOC henvises til: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds#classifications>

Kortfattet består EPA metode 325 af to dele, nemlig:

- 325A - "VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM FUGITIVE AND AREA SOURCES: Sampler Deployment and VOC Sample Collection" (EPA Method 325A).
- 325B - "VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM FUGITIVE AND AREA SOURCES: Sampler preparation and analysis" (EPA Method 325B).

Det skal understreges, at der i hverken USEPA metode 325A eller 325B er anvisninger om bestemmelse af TVOC. Imidlertid sigter metode 325 mod at opsamle et bredt spektrum af VOC'er til brug for bl.a. målinger i udeluften omkring raffinaderier, og metoden findes som valideret metode til passiv sampling af VOC'er derfor relevant i denne sammenhæng. Ved passiv prøvetagning over 14 dage med EPA-metode 325 benyttes ATD-rør med en særlig inert coating på indersiden. ATD-røret er pakket med adsorbenten "Carbopack™ X (MilliporeSigma, St. Louis, MO)", som er en "graphitized carbon black" med et specifikt overfladeareal på 240 m<sup>2</sup>/g (se Billede 1. ATD-rør med Carbopack X adsorbent til passiv prøvetagning af udvalgte VOC'er ifølge EPA-metode 325 (kilde: PerkinElmer, 2016)). Carbopack X er en hydrofob adsorbent og derfor velegnet til prøvetagning selv ved høj relativ luftfugtighed (PerkinElmer, 2016; Eurofins Air Toxics), og adsorbereede stoffer frigives ved termisk desorption.



**Billede 1. ATD-rør med Carbopack X adsorbent til passiv prøvetagning af udvalgte VOC'er ifølge EPA-metode 325 (kilde: PerkinElmer, 2016).**

Mere information om passiv opsamling af VOC'er på Carbopack X kan ses i det tidligere studie af McClenny et al. (2005) med deltagelse af de kontaktede eksperter hos USEPA.

# 5. Analysemetoder - termisk desorption og solvent ekstraktion

Passiv prøvetagning har været en vidt udbredt metode til prøvetagning af organiske og uorganiske forbindelser i både luft, vand, jord og sediment over det seneste århundrede (Namiesnik et al., 2005). I et internationalt perspektiv er der til passiv prøvetagning af aromatiske og alifatiske kulbrinter, alkoholer og estere i luft i de seneste tre årtier benyttet en vifte af forskellige prøvetagningsfabrikater og adsorbenttyper (Harper, 2000; Namiesnik et al., 2005, Ras et al, 2009; Krol et al, 2010), f.eks.:

- OVM 3000/OVM3500 fra 3M (aktivt kul baseret)
- ORSA-rør fra Dräger (aktivt kul)
- Perkin-Elmer rør med Tenax-GR,
- ATD-rør med for eksempel Tenax-TA eller Carbopack X
- Radiello sampler (aktivt kul)
- m.fl.

Typerne af anvendt adsorptionsmateriale kan inddeles i 2 overgrupper (EPA, 2015):

- A. Meget kraftige sorbenter der kræver solvent ekstraktion (f.eks. aktivt kul).
- B. Relativt svagere sorbenter der kan desorberes med termisk desorption (f.eks. porous organic polymer (f.eks. Tenax TA), graphitized carbon blacks (Carbopack), eller carbon molecular sieves).

Fordelen ved brug af meget kraftige sorbenter til prøvetagning af TVOC er, at det meget høje specifikke overfladeareal (SSA) på aktivt kul (SSA på coconut charcoal: 1070 m<sup>2</sup>/g; Brown and Shirey) medfører meget effektiv adsorption af mange VOC'er, høj adsorptionskapacitet og minimal back-diffusion af stoffer både i kategorierne VOC og SVOC (EPA, 2015). Ulempen er, at det kan være svært at få de tungere kulbrinter ekstraheret inden analysen, og at man derfor risikerer at underestimere mængden af de tungeste molekyllfraktioner, når man anvender kraftige adsorbenter som f.eks. aktivt kul (ORSA).

Thermal Desorption Sorbent Type	Example Sorbents
Porous Organic Polymers	Tenax TA, Chromosorb 106
Graphitized Carbon Blacks	Carbopack B, Carbograph 1TD, Anasorb GCB1, Carbograph 4TD, Carbopack X, Carbograph 5TD
Carbon Molecular Sieves	Carboxen 1016

**Tabel 4. Oversigt over adsorbent typer til termisk adsorption og deres salgsnavne. (kilde: EPA, 2015)**



Adsorbenter, der anvendes til termisk desorption, er karakteriseret ved at have lavere specifikke overfladearealer (f.eks. SSA på Tenax-TA: 24 m<sup>2</sup>/g; Brown and Shirey). Et lavere overfladeareal kan give en bedre genfindingsgrad og derved forbedret kvantitativ VOC bestemmelse (EPA, 2015). Ofte anvendte adsorbent typer til termisk desorption er "porous organic polymers", "graphitized carbon blacks" og "carbon molecular sieves", se Tabel 4.

Et værktøj til at vælge den rette type og/eller kombination af adsorbenter til et givent stof eller stofgruppe kan ses i Brown & Shirey "A Tool for Selecting an Adsorbent for Thermal Desorption Applications".

## 5.1 TVOC analyser hos Eurofins

Eurofins Miljø udbyder i Danmark to teknikker til passiv opsamling af flygtige forbindelser, se **Billede 2**. Passiv prøvetagning og opsamling af kulbrinter i inde- og udeluft tilbydes udført med enten ATD- eller ORSA-rør, der baserer sig på adsorption af TVOC på enten "porous organic polymers" (Tenax-TA i ATD-rør) eller på aktivt kul (coconut charcoal i ORSA).

Forud for analysen af BTEX, C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> aromater og TVOC på GC/MS eller GC/FID skal den opsamlede prøve frigives fra opsamlingsmediet, hvilket foregår ved termisk desorption for ATD-rør og solvent ekstraktion for ORSA-rør. Ifølge Eurofins Danmark benyttes følgende desorptions- og analysemetoder ved TVOC analyse på ATD- og ORSA-rør (Mail korrespondance med Signe Vork, 02.01.2018).

*"TVOC opsamlet på Dräger ORSA analyseres efter en husmetode, som bygger på principperne i NIOSH 1500. Prøverne udrustes med svovlkulstof og analyseres ved GC-FID. Der afreporteres i kulbrinte intervaller fra benzen-C<sub>25</sub> (C<sub>35</sub> efter ønske fra Danske Regioner).*

*TVOC opsamlet på ATD-Tenax analyseres efter ISO 16000-6 (Indoor air Part 6: Determination of volatile organic components in indoor and test chamber air by active sampling on TENAX TA sorbent, thermal desorption and gaschromatography MS/FID), ISO 16017-1 og EN 14662-1. Prøverne desorberes termisk og analyseres ved GC-MS. Der afreporteres i kulbrinte intervallet fra benzen til C<sub>18</sub>."*

Kilde: <https://www.eurofins.dk/miljoe/vores-ydelser/luft-og-stoej/arbejdsmiljoe-og-indeklima/passiv-opsamling-af-luft/>

## Måling af indeklima og udeluft - Passiv opsamling

### Eurofins Miljø tilbyder to teknikker til passiv opsamling af flygtige forbindelser - ATD-rør og ORSA-rør.

Teknikkerne er forskellige - specielt i den efterfølgende analyse i vores laboratorium. ATD-røret desorberes ved opvarmning, hvor komponenterne elueres fra ORSA-røret med et organisk solvent. Begge teknikker giver som regel sammenlignelige resultater.

Eurofins Miljø har mange års erfaring i begge teknikker og har også deltaget med teknikkerne i direkte sammenligninger. Vi kan anbefale begge teknikker, men der er forskellige fordele ved håndteringen af teknikkerne. Detektionsgrænserne og akkrediteringsstatus på parametrene er forskellige. Forskellene fremgår af tabellen nederst på siden.

Detektionsgrænserne for analyse af selve røret er meget forskellige, mens detektionsgrænserne ved 14 dages opsamling er meget ensartede. Forskellene kan henføres til forskelle mellem desorption (ATD) og ekstraktion (ORSA) - samt forskelle i rørens optagelsesrater (toluen 0,32 ml / min og 5,72 ml / min for henholdsvis ATD og ORSA).

En væsentlig forskel mellem teknikkerne er muligheden for at bestemme TVOC. ATD teknikken gør det kun muligt at måle op til C18, mens ORSA måler op til C25. Så Eurofins anbefaler ORSA teknikken, når man skal måle TVOC op til C25.

På enkeltparametre er det erfaringen fra direkte sammenligninger, at teknikkerne giver meget ens resultater på 14 dages opsamlinger. Alligevel anbefaler Eurofins, at der ikke skiftes vilkårligt mellem teknikkerne; dette gælder specielt monitoringer / projekter med flere prøvetagningsrunder fordelt over tid og steder.

	ATD		ORSA	
	DL (µg)	DL ved passiv opsamling i 14 dage (µg/m <sup>3</sup> )	DL (µg)	DL ved passiv opsamling i 14 dage (µg/m <sup>3</sup> )
Kulbrinter, aromatiske				
Benzen	0,001	0,2	0,01	0,1
Toluen	0,001	0,2	0,05	0,4
Ethylbenzen	0,001	0,2	0,01	0,1
m-/p-xylen	0,001	0,2	0,01	0,1
o-xylen	0,001	0,2	0,01	0,1
sum af C9-aromater	0,005*	0,5*	0,03	0,3
sum af C10-aromater	0,005*	0,5*	0,03	0,3
TVOC C6-C18	0,5*	80*		
TVOC C6-C25		>C18 ikke muligt	5	43

\* Ikke omfattet af akkrediteringen

### Billede 2. Eurofins beskrivelse af passiv opsamling af aromatiske kulbrinter og TVOC.

(kilde: <https://www.eurofins.dk/miljoe/vores-ydelser/luft-og-stoej/arbejdsmiljoe-og-indeklima/passiv-opsamling-af-luft/>; aktivt link per 08-02-2018)

## 5.2 Solvent ekstraktion vs. termisk desorption

De to desorptionsmetoder har hver deres fordele og ulemper, og dette bør indgå i en vurdering af metodens egnethed i forhold til prøvetagning af en given stofgruppe. Forskellene på de to metoder har både betydning for analysefølsomhed og nedre detektionsgrænser (se Billede 2), samt behovet for prøvetagningsvolumen og prøvetagningstid (EPA, 2015).

Frigivelse af TVOC adsorberet på aktivt kul foretages typisk med svovlkulstof (CS<sub>2</sub>) på grund af dets høje adsorptionsevne på aktivt kul, hvormed andre adsorberede stoffer udbyttes og frigives samt den høje effektivitet i at opløse ikke-polære stoffer (Ramires et al, 2010). Fordelen ved at benytte solvent ekstraktionsmetoden med CS<sub>2</sub> er, at den er simpel, kompatibel med stoffer med højmolekylær masse og termisk ustabile komponenter, har en meget lav response på FID samt, at metoden muliggør en opkoncentrering af store luftvoluminer (Ramirez et al, 2010). Ud over, at CS<sub>2</sub> er toksisk og derfor skal anvendes med forsigtighed i laboratoriet, er den største ulempe ved at anvende CS<sub>2</sub>, at prøven bliver fortyndet med solventen (f.eks. brug af 1 ml CS<sub>2</sub> som solvent, hvoraf kun 1 µl prøve injiceres på GC/MS eller GC/FID, Ramirez et al, 2010), hvilket har betydning for metodens nedre detektionsgrænse. Opsamling med solvent ekstraktion kræver typisk prøvetagning af et stort luft-volumen som enten kan opnås ved lange prøvetagningsperioder ved passiv sampling eller højere luftflow ved aktiv prøvetagning. Derudover har metoden den egenskab, at polære og reaktive komponenter ofte har en ringere desorptionseffektivitet, der kan variere betydeligt ved tilstedeværelsen af andre polære komponenter eller vanddamp (Ramirez et al, 2010). En anden udfordring ved brug af aktiveret kul er, at det har tendens til at adsorbere vanddamp i den mikroporøse struktur i adsorbtionsmaterialet. Da vanddamp ikke blot optager de aktive sites i kullene men også vil kunne udbytte adsorberede VOC'er fra aktive sites, kan den samlede adsorbtionskapacitet nedsættes og/eller andre adsorberede stoffer udbyttes. Denne problemstilling er særligt udtalt ved opsamling af lavt-kogende VOC'er og ved længere tids eksponering i prøvetagningsmiljøer med høj relativ luftfugtighed. Som generel regel anbefales det, at man er særligt opmærksom på potentiel vanddampsinterferens på prøvetagningen og analysen, når passiv prøvetagning foretages i luft med en relativ luftfugtighed over 65 % (ASTM, D 6196-3, ISO-16017-2). Optag af vanddamp kan blive et prøvetagningsmæssigt problem, når den relative luftfugtighed overstiger 50 % (Harper, 2000). En nedsættelse af tilbageholdelseskapaaciteten med op til en faktor 10 er observeret i miljøer ved en relativ luftfugtighed på 80-90 % (Woolfenden, 2010). Udeluftens indhold af vanddamp vil typisk være > 60-70%, med store variationer over døgnet. Den typiske relative fugtighed vil i indeklima være afhængig af, om luften opvarmes (som det typisk vil ske i beboede ejendomme om vinteren), og om der tilføres vanddamp fra kilder i bygningen. Den relative luftfugtighed vil reduceres ved opvarmning og vil i opvarmede bygninger således i vinterhalvåret typisk være < 50-60%. I uopvarmede lokaler (kælderlokaler, krybekældre osv.), kan den relative fugtighed imidlertid være betydeligt højere, også om vinteren.

Ved termisk desorption frigives TVOC adsorberet på syntetiske adsorbenter, som f.eks. Tenax TA, ved en opvarmning af adsorbentret. De adsorberede komponenter frigives ved denne proces fra adsorptionsretet til en inert bæregas, der ledes til en cryo-fælde, hvor komponenterne opkoncentreres og efterfølgende injiceres ved "flash-heating" til separationskolonnen på gaskromatografen. Fordelen ved denne metode er, at man opnår en høj analytisk følsomhed, da prøven ikke fortyndes, samt at der ikke er nogen solvent, der potentielt kan interferere eller overskygge komponentsignalerne på selve kromatogrammet. Metoden er desuden kompatibel med både termisk stabile polære og ikke-polære komponenter. De metodiske ulemper ved termisk desorption knytter sig både til en højere pris på separationsudstyret i forhold til kemisk ekstraktion, samt, at metoden ikke er velegnet til komponenter, der er termisk ustabile og vil kunne nedbrydes til andre stoffer ved opvarmning, samt komponenter med høje kogepunkter (over 300 °C) grundet en nedsat desorptionseffektivitet for denne type komponenter (Ramirez et al, 2010). En ulempe ved termisk desorption i forhold til solventekstraktion er, at man for hver prøve kun kan udføre én analyse. Man har derfor ikke mulighed for at udføre gentagne analyser på samme prøve.

Desorptionsmetoderne adskiller sig således væsentligt fra hinanden ved at være baseret på forskellige fysiske og kemiske processer. Afvigelser i afrapporterede TVOC koncentrationer baseret på de 2 forskellige separations metoder er derfor hyppigt forekommende og til en vis grad forventeligt (Mølhavet al, 1997; ECA-IAQ, 1997, personlig kommunikation med US-EPA).

Forklaringen på de observerede afvigelser i afrapporterede TVOC værdier i kulstofspændet C6-C18/25, hvor koncentrationen af det samlede indhold af VOC'er og SVOC'er er bestemt ved forskellige metoder, kan ofte søges i følgende forhold, der alle kan have indflydelse på det beregnede slut resultat (Mølgaard et al, 1997):

1. Prøvetagningsforløbet varighed og miljøforhold (temperatur, luftfugtighed og vind)
2. Prøveopbevaring efter prøvetagning
3. Desorption af prøve fra valgt adsorbent
4. Overførsel af prøve til det analytiske system
5. Prøveseparation, dvs. kromatografisk separation på anvendt kolonne
6. Stofspecifik identifikation på analytisk detektor (f.eks. GC-FID, GC-ECD eller GC-MS)
7. Kvantifikation af identificerede stoffer (herunder anvendelse af responsfaktorer)

Valget af detektionssystem, der efterfølger GC-kolonnen, har betydning for, hvilke stoffer der kan detekteres. Anvendelsen af uspecifikke FID detektorer til gaschromatografisk analyse indebærer, at man ved GC-FID i praksis kun kan kvantificere omkring ca. 50 VOC'er. Ved brug af stofspecifikke detektorer som f.eks. masse-spektrometer (MS) efter separationskolonnen kan man få mere specifik information om de individuelle VOC'er og dermed identificere og kvantificere et langt større antal VOC'er/SVOC'er. Men selv med et godt GC-MS-system er man typisk ikke i stand til at identificere og/eller kvantificere alle komponenter i en prøve (Mølhavet al, 1997).

Under ideelle forhold vil den bedste metode til at bestemme en TVOC koncentration være først at identificere alle VOC'er i luftprøven. Dernæst vil man bestemme deres absolutte koncentration ud fra en stofspecifik responsfaktor for til sidst at summere alle de individuelt kalibrerede stoffer i prøven op (ECA-IAQ, 1997). Oftest er denne ideelle metodiske tilgang enten ikke mulig af tekniske eller økonomiske årsager og/eller nødvendig i forhold til den aktuelle problemstilling. En metode til at udregne en TVOC koncentration for en prøve indeholdende en række både identificerede og uidentificerede enkeltstoffer er at kombinere det samlede areal under den kromatografiske kurve med en responsfaktor for et udvalgt modelstof, f.eks. n-hexane eller toluene (Mølgaard et al, 1997).

## 6. Koncentrationsberegning og uptake rates

Under de rette betingelser er passiv prøvetagning muligt for en bred række VOC'er og SVOC'er i både inde- og udeluft (EPA, 2015). En vigtig forudsætning for, at passiv prøvetagning kan blive udført på tilfredsstillende vis, er brugen af velkalibrerede "uptake rates" (UR), der beskriver raten, hvormed et givent stof adsorberes på et givent prøvetagningsmedie. Uptake rate kan som beskrevet i afsnit 6.1 efterfølgende omregnes til en gennemsnitskoncentration for den tidsperiode, som adsorptionsrøret har været eksponeret i.

### 6.1 Koncentrationsberegning ved passiv prøvetagning

Ved passiv prøvetagning udnyttes det forhold, at en given adsorbent, f.eks. aktivt kul eller carbon molecular sieve, har en høj affinitet for et givent stof, hvorved der vil etableres en koncentrationsgradient i luften umiddelbart over det aktive overfladeareal af adsorbenten og koncentrationen i luften på den pågældende lokalitet (EPA, 2015). Denne koncentrationsgradient vil medføre en diffusiv transport af stoffet fra inde- og/eller udeluften til adsorbenten hvis prøvetagningshastighed kan beskrives ud fra Fick's Lov:

$$\frac{m}{t \cdot A} = \frac{D \cdot (C_a - C_f)}{L}$$

hvor m er massen af det stof, som opsamles over perioden ( $\mu\text{g}$ ), t er prøvetagningsintervallet (s), A er arealet af den diffusive tværsnit ( $\text{cm}^2$ ), D er diffusionskoefficienten for stoffet i luft ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C_a$  er koncentrationen af stoffet i luften ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $C_f$  er koncentrationen af stoffet over adsorptionsmediet (antages at være lig nul) and L er diffusionslængden mellem luften og overfladen af adsorbenten (cm).

Antager man, at adsorbenten opfører sig som en ideel adsorbent ( $C_f=0$ ), kan ligningen reduceres til:

$$\frac{m}{t \cdot C_a} = \frac{D \cdot A}{L}$$

hvor  $m/(t \cdot C_a)$  beskriver optagelsesraten eller prøvetagningsraten under antagelse af at koncentrationsgradienten er konstant (Ras et al, 2009).

I praksis oplyser de forskellige producenter af passive samplers (Dräger, 3M, SKC, Supelco m.fl.) en opsamlingshastighed (uptake rate) for det givne rør. Denne uptake rate er typisk empirisk bestemt og kan anvendes for et givent temperaturinterval, og gennemsnitskoncentrationen vil derefter beregnes ud fra:

$$C_a = \frac{m}{UR \cdot t}$$

Hvor  $C_a$  er koncentrationen af stoffet i luften ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ), m er massen af det stof som opsamles over perioden ( $\mu\text{g}$ ), UR = uptake rate ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ), og t er prøvetagningsintervallet (min).

## 6.2 Uptake rates

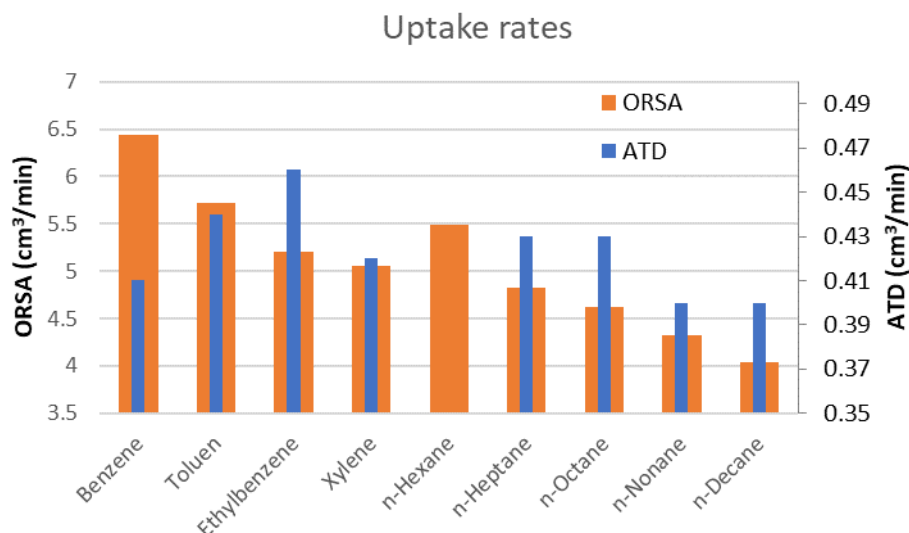
Eksperimentelle uptake rates kan for en lang række stoffer findes i de internationale standarder "ISO 16200-2" for solvent ekstraktion og "ISO 16017-2" for termisk desorption. Disse uptake rates er som hovedregel angivet for betingelser ved standard temperatur og tryk (25 °C, 101 kPa) og bestemt som enten en teoretisk uptake rate baseret på diffusionsberegning ved en given geometri af prøvetagningsrøret eller brug af empiriske uptake rates.

Et faktum er, at der ikke findes en adsorbent, der opfører sig som en perfekt sink (dvs. at koncentrationen umiddelbart over adsorbentens overflade er nul), eller som kan fungere lige effektivt for alle stofgrupper. Prøvetagning under in situ forhold udenfor laboratoriet opfylder sjældent betingelserne for steady-state optag, og flere forhold kan spille ind og medføre uhensigtsmæssig bias på den beregnede TVOC værdi (EPA, 2015):

- **Starvation/ VOC scrubbing.** Negativ bias påført i en situation, hvor prøvetagningsmediet optager et givent stof fra den luft, der findes ved prøvetagningsmediets åbning mod atmosfæren med en højere rate, end stoffet bliver tilført til denne zone fra den omkringliggende opblandede luft. Derved kan der opstå en zone lige omkring prøvetagningsrøret med en kunstigt reduceret netto-koncentration af VOC'er i forhold til koncentrationen af VOC'er i den fuldt opblandede rumluft. Dette vil medføre, at der vil blive optaget for lidt VOC på røret i forhold til den reelle rumkoncentration. Samme forhold kan også opstå, hvis luftbevægelsen ved prøvetagningsmediet er for lav, og luftopblandingen er utilstrækkelig. Et generelt krav til for luftbevægelse ved passiv prøvetagning er derfor en lufthastighed ved prøvetagningsmediets åbning på minimum 0,1 m/s (ISO 16200-2).
- **Ringe tilbageholdelse/back-diffusion.** Negativ bias påført ved at særligt flygtige stoffer desorberes fra prøvetagningsmediet over selve prøvetagningsperioden. Kan skyldes enten valg af for svag adsorbenttype til et givent stof eller ved vanddampsrelateret udbygning af adsorberede stoffer ved høje relative luftfugtigheder (særligt for aktivt kul baserede prøvetagningsmedier), eller i perioder, hvor koncentrationen af VOC er meget lav.
- **Ringe genfindingsgrad.** Negativ bias påført ved at det adsorberede stof eller stofgruppe ikke desorberes tilfredsstillende fra prøvetagningsmediet på grund af valg af for kraftigt adsorptionsmedie til den ønskede stofgruppe, eller fordi eluenten (ekstraktionsmidlet) ikke er tilstrækkeligt effektivt til at frigive den pågældende VOC fra adsorptionsmediet.
- **Forurenede blindprøver.** Positiv bias påført ved forurening af ueksponerede adsorptionsrør enten ved fremstilling, opbevaring, forsendelse eller håndtering af prøvetagningsmediet. Dette kan f.eks. ske ved opbevaring af prøver i dårlig forsegling og/eller opbevaring i et miljø, der er forurenede med VOC (f.eks. bagagerum i en bil).

En udfordring ved brug af passiv prøvetagning til bestemmelse af TVOC består i, at de diffusive uptake rates kun er blevet eksperimentelt bestemt for en begrænset undergruppe af VOC'er (Jia & Fu, 2017). I forhold til ATD- og ORSA-rør er der således kun bestemt eksperimentelle uptake rates til og med n-decane for alifatiske kulbrinter i kulbrintespændet n-C6 til n-C35.

Figur 1 viser en oversigt over listeførte uptake rates for BTEX og relevante alifater for både ATD- og ORSA-rør.



**Figur 1. Oversigt over uptake rates for BTEX og ligekædede kulbrinter fra n-C<sub>6</sub> til n-C<sub>10</sub> for ORSA-rør (orange søjler, venstre y-akse) og ATD-rør (Tenax-TA, blå søjler, højre y-akse). (Kilde ISO-16200 / ISO -16017)**

Til beregning af passivt opsamlet TVOC anvendes typisk en standard uptake rate for toluen for samtlige af de opsamlede VOC's (Mølhav et al., 1997). På forespørgsel om hvilke uptake rates, der bliver benyttet til beregning af TVOC på ATD-rør (C6-C18) og ORSA-rør (C6-C35) oplyser Eurofins, at (mail fra Signe Vork, 03-01-2018):

- Ved ORSA-rør: "der benyttes altid uptake rate for toluen for alle fraktioner, som gælder for 14 dages opsamling"
- Ved ATD-rør (Tenax-TA): "benyttes en uptake rate for toluen, som er bestemt ved 14 dages opsamling (0,32 ml/min)."

### 6.3 Korrektion af ideelle uptake rates

For en specifik VOC kan den ideelle optagelse  $UR_{ideal}$  udregnes ud fra Fick's 1. lov (Jia & Fu, 2017):

$$UR_{ideal} = D \cdot \frac{A}{L} \times 60$$

Hvor  $D$  er stoffets diffusionskoefficient ( $cm^2 s^{-1}$ ),  $A$  er arealet af adsorbtorbrørets åbning ( $cm^2$ ),  $L$  er afstanden mellem adsorbtorbrørets overflade og prøvetagningsenden af røret ( $cm$ ) og 60 er en omregningskoefficient for at omregne fra  $ml s^{-1}$  til  $ml min^{-1}$ . Under virkelige prøvetagningsforhold kan den effektive uptake rate  $UR_{eff}$  afvige betydeligt fra  $UR_{ideal}$  på grund af forhold vedrørende de prøvetagne stoffers flygtighed, adsorbtorbrørets grad, back-diffusion og adsorbtorbrørets mætning over tid.  $UR_{eff}$  vil således udgøre en vis andel af  $UR_{ideal}$  og denne andel kan procentuelt betegnes som prøvetagningseffektiviteten  $\epsilon$  (Jia & Fu, 2017):

$$UR_{eff} = \epsilon \cdot UR_{ideal}$$

Korrekt fastsættelse af  $\epsilon$  for en given måleperiode (f.eks. 8 timer eller 14 dage) vil således være af afgørende betydning for beregningen af en retvisende stofkoncentration.

I en nyligt udgivet forskningsartikel af Jia & Fu (udgivet 5. december 2017) blev det foreslået, at en 7 dages  $\epsilon$  koefficient (7d- $\epsilon$ ) for et udvalgt af alkaner, aromater og andre VOC'er opsamlet på Tenax-TA kan beregnes via en empirisk formel ud fra stoffets specifikke kogepunkt (BP):

$$7d-\varepsilon = 0.3626 \times \ln(\text{BP}) - 1.2324 \quad (R^2 = 0.8474)$$

Benytter man denne effektivitetsberegning på modelstoffet toluen (BP = 111°C), der har en  $UR_{\text{ideal}}$  på 0.65 ml/min (Jia & Fu, 2017), fås et  $UR_{\text{eff-7day}}$  på 0.32 ml/min (svarende til den værdi, der er opgivet for toluen på ATD-rør over en 14 dages opsamling på Eurofins hjemmeside, se **Billede 2**). Nøjagtigheden af dette beregnede estimat, samt hvorvidt denne tilgang kan adapteres direkte til prøvetagning over 14 dage, er indtil videre ukendt. Som tidligere påvist i Tolnai et al (2000) illustrerer dette eksempel, at resultatet og usikkerheden af en given TVOC kvantifikation afhænger væsentligt af præcisionen af den benyttede uptake rate.

## 6.4 Usikkerhedsvurdering

En udtryk for den samlede måleusikkerhed på en måleprocedure kan udtrykkes som en procentuel faktor, der kombinerer både målebias og måleujagtighed (HSE, 1997):

$$\text{Overordnet usikkerhed: } \frac{(\Delta X_n - X_{\text{ref}}) + 2s_n}{X_{\text{ref}}} \times 100$$

Hvor  $\Delta X$  er middelværdien af  $n$  antal gentagne målinger,  $X_{\text{ref}}$  er den sande reference koncentration og  $s$  er standardafvigelsen på  $n$  antal gentagne målinger. I tilfælde, hvor koncentrationmålingen holdes op mod en grænseværdi, accepteres en overordnet usikkerhed på mindre eller lig 50 % for prøver i koncentrationsintervallet på 0.1 til 0.5 gange grænseværdien, mens den overordnede usikkerhed bør være på mindre eller lig 30 % i koncentrationsintervallet på 0.5 til 2.0 gange grænseværdien (HSE, 1997).

Usikkerhed på måleresultatet kan også opstå på grund af variationer i lufttemperatur på prøvetagningsstedet, hvilket har betydning for diffusionsraten af et givent stof. Antager man ideel adsorption ( $C_f = 0$ , se 6.1), vil variationen på masseoptaget variere med kvadratroden af den absolutte lufttemperatur, hvilket svarer til ca. 0,2 % per grad Celcius (EPA, 2015). Lufttemperaturvariationerne ved typiske indeklimasager er dog ofte så begrænsede, at den påførte måleusikkerhed på grund af temperaturvariationer er negligerbar.

Som nævnt i punkt 5.2 kan optag af vanddamp blive et prøvetagningsmæssigt problem, når den relative luftfugtighed overstiger 50 %. Som beskrevet er en nedsættelse af tilbageholdelseskapaaciteten med op til en faktor 10 observeret for aktivt kul i miljøer ved en relativ luftfugtighed på 80-90 %, men en funktionel og verificeret vanddampskalibreringsfunktion med udspecificeret usikkerhed er ikke at finde i den videnskabelige litteratur.



# 7. Vurdering af måledata

## 7.1 Sammenligningsstudier af ATD- og ORSA-metodik til VOC opsamling

I et sammenligningsstudie af passiv prøvetagning af TVOC i luft, hvor der blev benyttet aktivt kulbaserede OVM3500-badges og ORSA-rør (GC/ECD-FID), blev det konkluderet, at begge typer prøvetagningsmedie var effektive og pålidelige i forhold til prøvetagning af inde- og udeluft under in situ forhold (Begerow et al, 1999). Studiet konkluderede, at prøvetagning med OVM3500 var mere favorabel end det tilsvarende ORSA-rør på grund af OVM-3500-mediets større eksponerede overfaldeareal, hurtige optagsrater og lavere detektionsgrænse i sammenligning med ORSA-5 (Begerow, 1999). Sammenligning med andre typer prøvetagningsmedier og/eller typer af adsorbenter blev ikke foretaget i dette studie.

I et andet studie blev pålideligheden af forskellige typer ATD-rørs samplere evalueret i forhold til passiv prøvetagning af BTEX over varierende tidsperioder (Tolnai et al., 2000). Som adsorbent blev typerne Tenax-TA, Tenax-GR og Carbopack B (graphitized carbon) anvendt over prøvetagningsperiode på mellem 0.5 og 7 dage i et udendørs bymiljø. Af de tre testede adsorbenter viste studiet, at mest egnede adsorbent til måling af BTEX var Carbopack B, efterfulgt af Tenax-TA og Tenax-GR. Studiet viste derudover, at et fundamentalt krav for alle tre adsorbenter var, at en kritisk minimumseksponering koncentration var nødvendig, førend de tre prøvetagningsmedier gav konsistente og reproducerbare resultater (Tolnai et al., 2000). Studiets hovedkonklusion vedrørende prøvetagningsusikkerhed var dog følgende:

“It was concluded that the **main source of uncertainty** in environmental applications of diffusive sampling was **the use of uptake rates determined in the laboratory**. Although the uptake rates seem to be stabilized when the critical exposure limit is exceeded, their **determination requires field comparison with a standard reference method.**”

## 7.2 Parallelmåling med ATD- og ORSA-rør

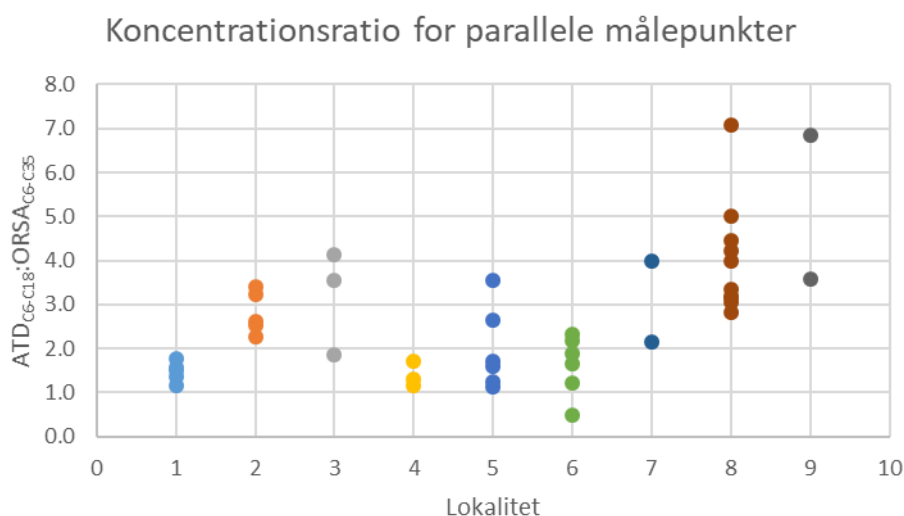
I perioden 15/11/2016 - 01/02/2016 har DMR A/S for Region Sjælland parallel ophængt ATD-rør med Tenax TA og ORSA-rør i forbindelse med en indeklimapulje på i alt 10 lokaliteter, indeholdende 80 målepunkter i indeklimaet på de 10 lokaliteter samt 10 udereferencepunkter. En komplet beskrivelse af målekampagnen og kvalitativ beskrivelse af resultater er nævnt i Loll (2017) og Loll & Jannerup (2017) og søges ikke gengivet i denne tekniske redegørelse.

Hovedkonklusionen af undersøgelsen var, at der ved enkeltstofbestemmelserne i BTEX fraktionen samt for summen af C9-C10 aromater var acceptabel overensstemmelse mellem måleresultater opnået ved de to forskellige målemetoder, mens der for TVOC målingerne var signifikante afvigelser mellem de to målemetoder, som i det følgende afsnit vil blive benævnt ATDC6-C18 vs. ORSAC6-C35.

Grundet undersøgelsens overordnede design med individuelt isolerede ophængte målepunkter uden målepunkts replikater (dvs. 2,3 eller flere simultane målinger af samme målepunkt) er en egentlig kvantitativ statistisk analyse og generel usikkerhedsberegning på den summerede målenøjagtighed per prøvetagningssted ikke umiddelbart mulig. Beregnede middelmålinger og anden deskriptiv statistik opgjort per lokalitet vil følgelig give meget begrænset mening. Den mest præcise analyse givet omstændighederne vil således blive at behandle koncentrationsforholdet af TVOC målt med ATD- og ORSA-rør ved hvert parallel sæt målinger som individuelle og uafhængige entiteter uden hverken indbyrdes påvirkning eller antagelse om at kunne beskrives og analyseres med normalfordelingsstatistik.

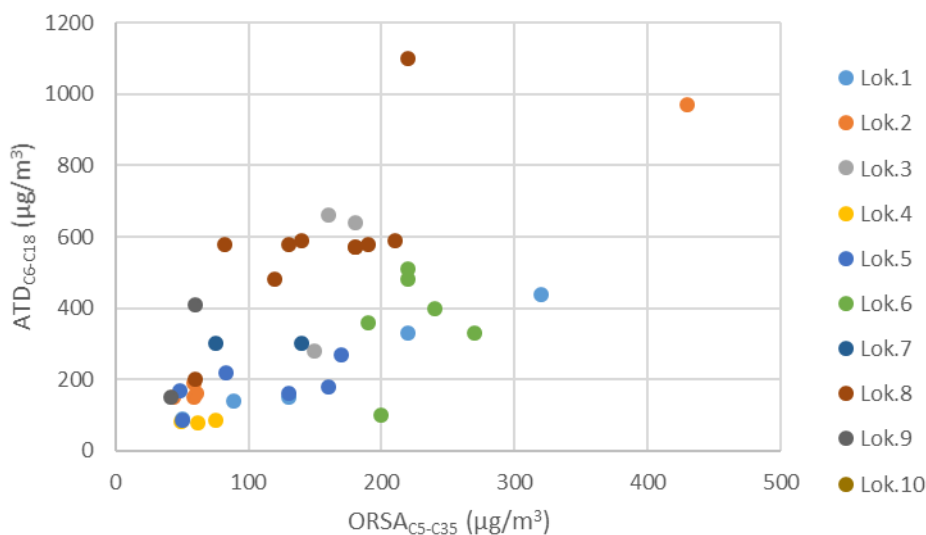
Af de 90 målepunkter fordelt på 10 lokaliteter var der i alt 42 målepunkter, hvor der var et sæt vist parallelmåleresultat over detektionsgrænsen for både ATD- og ORSA-røret. I de resterende målepunkter var enten ATD-røret og/eller ORSA-røret under detektionsgrænsen for TVOC, og en direkte sammenligning for disse punkter er derfor ikke umiddelbart muligt.

Sammenligner man de individuelle parallelmålepunkter, hvor der findes paralleldata fra de 10 lokaliteter ved at dividere ATDC6-C18 med ORSAC6-C35 ses, at der ikke umiddelbart er en overordnet systematik i afvigelsen mellem de to metoder (Figur 2). Ved lokalitet 1 og lokalitet 4 observeres den største grad af overensstemmelse (faktor 1-2), mens der ved de resterende lokaliteter (eksklusiv lokalitet 10, hvor der ikke er data fra ORSAC6-C35) er betydelig divergens mellem de to metoder (faktor 0.5-7). Som også konkluderet i undersøgelsens konklusion konstateres det, at der ved denne undersøgelse generelt måles højere TVOC resultater med ATD-rør end med ORSA-rør.



**Figur 2. Normaliseret TVOC paralleldata for ATD<sub>C6-C18</sub>/ORSAC<sub>6-C35</sub> opdelt efter lokalitet**

Plottes de samme lokalitetsspecifikke målte parallelkoncentrationer mod hinanden med deres unormaliserede originale koncentrationsenheder ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), ses et overordnet billede af parallelle koncentrationsværdier uden tilsyneladende indbyrdes korrelation for de fleste af lokaliteterne, se Figur 3.



**Figur 3. Målte parallelkoncentrationer for ORSA<sub>C6-C35</sub> vs ATD<sub>C6-C18</sub> opdelt på lokaliteter.**

Figur 3 viser, at en opnåelse af en lineær kalibreringsfunktion for data målt med de to forskellige metoder ved hver af de 10 lokaliteter, umiddelbart ikke er mulig. Dette medfører, at en generel post-korrektion af en enten ATD- eller ORSA-data vanskeliggøres af, at der ikke er gennemgående systematisk afvigelse mellem de to målemetoder til TVOC bestemmelse på tværs af lokaliteterne.

### 7.3 Mulige årsager til afvigelse mellem ATD<sub>C6-C18</sub> vs ORSA<sub>C6-C35</sub>

Mulige årsager til de ikke-systematiske afvigelser i koncentrationsratioer og koncentrationsniveauer både internt ved hver lokalitet og imellem de 10 forskellige lokaliteter (Figur 2 & Figur 3) kan være et resultat af flere på samme tid virkende faktorer og kilder til usikkerhed. Overordnet kan man inddele potentielle fejlkilder og faktorer til bias i 3 hovedgrupper:

- I. Bias som følge af forskelle i opsamlingsmetode under feltforhold
- II. Bias som følge af forskelle i ekstraktion og analysemetode under laboratorieforhold
- III. Bias som følge af anvendt beregningsmetode og effektive optage rates

#### 7.3.1 Vurdering af potentiel opsamlingsbias

Variierende miljøforhold som f.eks. variationer i luftfugtighed, lufttemperatur og manglende luftbevægelse ved rørets åbning (jf. beskrivelse af "starvation zone" i afsnit 6.2) vil kunne medføre både positiv og negativ prøvetagningsbias på selve prøvetagningslokaliteten, som kan have forskellig effekt på henholdsvis ATD- og ORSA-rørene. Mens de nævnte variationer i lufttemperatur og luftbevægelse vil forventes at påvirke VOC opsamling på parallelophængte ATD- og ORSA-rør på tilnærmelsesvis ensartet vis, vil variationer i luftfugtighed have størst indflydelse på VOC opsamlingen på ORSA-rør – som nævnt i afsnit 5.2 særligt, hvis den relative luftfugtighed i perioder er over ca. 65 %. Det vurderes, at der vil være en særlig risiko for, at RH > 65% i indeklimaet dels i uopvarmede lokaler som f.eks. kælderlokaler, dels i sommerhalvåret på dage med høj udendørs fugtighed (nedbør). Under disse forhold vil adsorption af vanddamp på det aktive kul kunne udbytte relevante VOC'er og SVOC'er med deraf følgende negativ bias på ORSA-rørets TVOC koncentration i forhold til ATD-røret. Hvor stor reel effekt, variationer i den relative luftfugtighed har haft på ORSA-rørenes effektive adsorption over måleperioden på 14 dage på hver af de 10 målte lokaliteter, er vanskeligt at vurdere uden samtidige måledata for luftfugtigheden under målingerne på de enkelte lokaliteter. Uden disse måledata er det heller ikke muligt at vurdere, om vanddampsvariationer og størrelsesordenen af det absolutte vanddampsindhold på hver lokalitet kan være en forklarende faktor på den observerede forskel på koncentrationsratio ATD<sub>C6-C18</sub>:ORSA<sub>C6-C35</sub> som vist i Figur 2.

Det må dog kunne forventes, at variationerne i indendørs variationer i relativ luftfugtighed over 14 dage i det sene efterår, hvor bygningerne har stået opvarmet, har været forholdsvis begrænsede og sandsynligvis indenfor et prøvetagningsmæssigt acceptabelt niveau, men forhold som den individuelle bygningskonstruktion, anvendelse gennem måleperioden, ventilationsforhold og udluftningsrutiner kan i princippet have haft en effekt på hvorfor ORSAC6-C35 generelt giver lavere TVOC værdier end ATDC6-C18. Problemstillingen med negativ bias på ORSA-rør ved kraftigt forhøjede niveauer af vanddamp i prøvetagningsluften kan dog tænkes at have været tilfældet ved udeluftmålingerne i denne undersøgelse, hvor måleværdier opnået i udeluften med både ORSA- og ATD-rørs (med en enkelt undtagelse) ligger under detektionsgrænsen for TVOC.

### 7.3.2 Vurdering af potentiel analytisk og beregningsmæssig bias

Analysedelen af TVOC bestemmelse af ATD- og ORSA-rør adskiller sig fundamentalt ved anvendelse af to forskellige typer adsorbent (Tenax TA og aktivt kul) og desorptionsprocedure (termisk desorption vs. solvent ekstraktion). Forskellen udmønter sig primært i, at man ved ATD-røret får opkoncentreret den fulde prøve, der kan injiceres på en GC/MS i én samlet proces. Ved solvent ekstraktion fortyndes prøven med solvent (CS<sub>2</sub>) og det er kun en delmængde af ekstraktet. Det aktive kul, som anvendes i ORSA-røret, adskiller sig fra Tenax-TA ved at være en meget kraftig adsorbent med et meget højt specifikt overflade areal (ca. 45 højere end Tenax-TA, se afsnit 5), hvilket kan medføre, at visse stoffer adsorberes meget kraftigt og muligvis ikke frigives med en tilstrækkelig genfindingsgrad ved i desorptionsfasen. Eurofins Miljø oplyser dog, at ORSA-rør til standard-fremstilling ved instrumentkalibrering bliver desorberet med samme teknik som prøvetagningsrøret med god genfindingsgrad for de anvendte kalibreringsstoffer. Den potentielle problematik vedrørende utilstrækkelig desorption og genfindning må derfor tænkes at være primært gældende for stoffer, der afviger fra anvendte modelstoffer i selve kalibreringen, dvs. stoffer der med den nuværende metode ikke kalibreres for eller identificeres ved analysen.

De sammenlignende studier beskrevet i afsnit 7.1 rettede sig ikke specifikt mod TVOC måling. Da validiteten af TVOC målingen imidlertid afhænger af, om de enkelte VOC'er er kvantificeret med en tilfredsstillende usikkerhed, er det væsentligt igen at pointere, at de anvendte uptake rates udgør en væsentlig usikkerhed i TVOC bestemmelsen. Som nævnt i afsnit 6.2 baseres uptake rate for de tungere kulbrinter på en antagelse af, at disse stoffer opsamles med samme hastighed som toluen. Sammenholdt med, at der normalt ikke vil forekomme signifikante koncentrationer af kulbrinter >C<sub>18-22</sub> på gasform i indeklimaet eller i udeluften, kan det give anledning til at overveje, om det danske luftkvalitetskriterie for TVOC burde ændres fra C<sub>6-35</sub> til f.eks. C<sub>6-18</sub>, alene af den grund, at C<sub>18-35</sub> dels ikke kan bestemmes med tilfredsstillende nøjagtighed via passiv sampling, dels at C<sub>18-35</sub> i praksis ikke vil bidrage væsentligt til de TVOC koncentrationer, som normalt vil forekomme i indeluft og udeluft.

I sammenligningen af enkeltstoffer i BTEX-fraktionen samt ved summen af C<sub>9-C10</sub> aromater (Løll & Jannerup, 2017) - der ved begge ekstraktionsmetoder analyseres på GC/MS med anvendelse af stofspecifikke respons-faktorer og uptake rates - er der observeret god overensstemmelse i parallelmålingerne fra ATD- og ORSA-rørene.

Et lokalitetsspecifikt forhold, der kan have haft en betydning for, hvad der reelt er blevet opsamlet af TVOC på både ATD- og ORSA-rør, er den relative stofsammensætning af TVOC i indeklimaet på hver lokalitet. I forhold til tilstedeværelsen af benzin og olierelaterede VOC'er vil nettosammensætningen i indeklimaet – ud over den potentielle tilstedeværelse af varierende, andre kilder til TVOC i boliger/ejendomme - være betinget af den lokalitetsspecifikke kildesammensætning af olieprodukter, nedbrydningsgraden af kildestoffet/stofferne samt nedbrydningsprodukterne af disse. Da ATD- og ORSA-rør har forskellig variation i stofspecifikke uptake rates i forhold til modelstoffet toluen (se Figur 1) vil en dominans af kortere kulstoffor-

bindelser i indeluften fra f.eks. en benzinkilde have en anden effekt på de effektive optage rates og hvad der reelt optages af masse på røret end, hvis kilden f.eks. var diesel relateret med større relativ andel af længere kulbrinter (se Tabel 3).

Ved ATD-røret er forholdet mellem toluen og n-decan således 1,1 (dvs. 0,44/0,40 cm<sup>3</sup>/min), mens det for ORSA-røret er 1,42 (5,72/4,04 cm<sup>3</sup>/min). Så længe der kun bestemmes enkeltstoffer i BTEX-fraktionen, og der ikke benyttes stof-specifikke optage rates stoffer i C6-C35 fraktionen, vil dette fysiske forhold i stofspecifik diffusionshastighed betyde, at man ved brug af ORSA-røret vil underestimere optaget af stof i højere grad end ved brug af ATD-røret. Kort opsummerende er det en mulighed, at en del af forklaringen på, hvorfor der konsekvent måles mindre TVOC på ORSAC6-C35 end ATDC6-C18 formentlig skal findes i, at der i virkeligheden ikke kun er målt på toluen, men snarere en række blandingsgasser med lokalitetsspecifik sammensætning med deraf følgende afvigelser i de aktuelle effektive optage rates for disse blandingsgasser. Dette vil beregningsmæssigt slå kraftigst igennem med forventelig negativ bias for målinger på ORSA-rør.

## 8. Diskussion og konklusion

### **Generel problematik i forbindelse med TVOC måling**

Et generelt fællestræk ved måling af TVOC er, at VOC'er i sagens natur opsamles uden selektivitet overfor en specifik forureningskilde. Alle VOC'er med affinitet til adsorbenten vil opsamles ved prøvetagning i indeklimaet eller udeluften uanset, hvad kilden til stofferne er. Man vil derfor kunne opsamle mere end blot aromatiske og alifatisk kulbrinter, der kan kildesporer til en given benzin og/eller dieselolie kilde ved passiv opsamling over f.eks. 14 dage. Opsamling af et sådant delbidrag af VOC'er fra andre kilder end fra en benzin/olieforurening, hvis de er tilstede i den luft der prøvetages (se Tabel 2 for liste over mulige stoffer), vil derfor i større eller mindre grad kunne bidrage med en ukvantificeret, positiv bias.

Dette er tidligere (Bygge- og Boligstyrelsen, 1994) håndteret ved udførelse af referencemålinger i ikke-forurenede områder tæt på den forurenede lokalitet. Tanken var, at der efterfølgende kunne korrigeres for VOC bidrag fra andre kilder end jordforureningen. I praksis viste det sig dog vanskeligt at udføre denne praksis reproducerbart i felten, og dette er sandsynligvis årsagen til, at referencemålinger ikke længere udføres.

Såfremt disse delkomponenter ikke er stofmæssigt sammenfaldende med stoffer fra en eventuel benzin og/eller olieforurening, vil størrelsesordenen og betydningen af denne problemstilling med positiv bias kunne løses ved større grad af enkeltstof identifikation og kvantifikation. Dette kræver imidlertid bestemmelse af effektive uptake rates ( $UR_{\text{eff}}$ ) for langt flere relevante VOC'er for de forskellige typer af adsorbenter.

### **Valg af adsorbent til passiv opsamling af TVOC**

Indeklimamålinger af totalkulbrinter (TVOC) ved passiv opsamling på enten ATD- eller ORSA-rør er hyppigt anvendte metoder til at vurdere, hvorvidt Miljøstyrelsens afdampningskriterie for kulbrinter fra olie og/eller benzinprodukter er overholdt. Miljøstyrelsen har i forbindelse med fastsættelsen af afdampningskriteriet for TVOC ikke givet nogen retningslinjer for måling af TVOC i indeklimaet og oplyser, at der ikke indgik specifikke metodiske overvejelser i fremsættelsen af afdampningskriteriet. Afdampningskriteriet er fastlagt på baggrund af B-værdierne for motorbenzin og dieselolie. At afdampningskriteriet er angivet til summen af kulbrinter i kulstof-fractionen  $C_6-C_{35}$  begrundes i, at man ønskede at bevare en vis form for systematik i sammenligningsgrundlaget til jordkvalitetskriteriet, vel vidende at den forventede andel af kulstofforbindelser i den højtliggende ende af intervallet sandsynligvis er meget lavt i forhold til den samlede mængde VOC'er i indeklimaet. Måling med ATD-rør i  $C_6-C_{18}$  intervallet godtages derfor som dækkende for det kulstofinterval der er indeholdt i afdampningskriteriets kulstofinterval mellem  $C_6-C_{35}$ . Dette interval kan imidlertid også indeholde semivolatile kulbrinter i området  $>C_{18}$ , som ikke måles ved brug ATD-rør, men som – såfremt de forekommer i målelige koncentrationer på gasform - vil blive inkluderet ved måling med ORSA-rør.

I forhold til det formelle kulstofinterval på  $C_6-C_{35}$  for både jordkvalitetskriteriet og afdampningskriteriet er det værd at bemærke, at Reflab-1 metoden for kulbrinter i jord er baseret på kvantifikation af pentanekstraherbare olieforbindelser i jord, mens kulbrinter adsorberet på ORSA-rørets aktive kul adsorbent ekstraheres med svovlulstof ( $CS_2$ ). Hver metode er således tilpasset kulstofekstraktion for forskellige tilbageholdelsesmedier, og ORSA metoden kan derfor ikke nødvendigvis anvendes til en metodisk 1:1 sammenligning imellem TVOC målt på samme lokalitet over/under jord. Det tekniske forhold, at man med anvendelse af  $CS_2$  som eluent til aktivt kul er i stand til at ekstrahere  $C_{35}$  bør således ikke være det afgørende argument for at vælge ORSA-rør til passiv opsamling. Da andelen af flygtige VOC'er ( $<C_{18-22}$ ) i langt de fleste

tilfælde vil være helt dominerende for den samlede TVOC koncentration i forbindelse med luftmålinger, bør man fokusere på prøvetagningsmedier, der bedst muligt kan kvantificere det kulbrintespænd, hvor de flygtige og semiflygtige kulbrinter er dominerende, dvs.  $<C_{18}$  for ligekædede kulbrinter og  $<C_{22}$  for aromatiske kulbrinter (se afsnit 4.2).

De præsenterede litteraturstudier har entydigt vist, at passiv opsamling af visse VOC'er og SVOC'er er mulig ved brug af både aktivt kul, "porous organic polymers" og "graphitized carbon blacks". Et af studierne indikerer dog, at OVM3500 samplere fra 3M var mere effektive end ORSA-rør, mens de begge som følge af brugen af aktivt kul som adsorbent deler samme risiko for negativ bias som følge af høje niveauer af relativ luftfugtighed i løbet af prøvetagningsperioden.

Brugen af ORSA-rør i forhold til ATD-rør har den medfølgende effekt, at forholdet mellem modelstoffets uptake rate (dvs. toluen) i forhold til de effektive uptake rates ( $UR_{eff}$ ) for relevante stoffer (se Tabel 2) er større end for ATD-røret. Dette forhold vil alt andet lige betyde, at man vil få en større potentiel beregningsbias på målingen med ORSA-rør end ved ATD-rør i den situation, hvor der måles på samme luftblanding med de to metoder.

I en rapport fra EU-kommissionen (ECA-IAQ, 1997) anbefales en prøvetagningsmetode til opsamling af TVOC i inde- og udeluft, som er baseret på termisk desorption grundet den høje analytiske følsomhed og meget begrænset følsomhed overfor vanddampsinterferens. Som adsorbent anbefales brug af Tenax-TA, med mindre et tilsvarende eller bedre alternativ kan dokumenteres. I et efterfølgende studie (Tolnai et al, 2000) er det fremført, at brugen af adsorbenten Carbopack B var mere effektiv end Tenax-TA til bestemmelse af BTEX'er ved passiv prøvetagning. I den nye metode "EPA Method 325", der bliver anbefalet af USEPA til passiv monitorering af BTEX og andre kulbrinter, bliver adsorbenten Carbopack X benyttet i ATD-rør, hvis effektivitet tidligere er blevet evalueret i forhold til passiv prøvetagning af BTEX'er og andre VOC'er (McClenney et al., 2005).

## 9. Anbefaling vedr. passiv prøvetagning af TVOC i indeklima

Med udgangspunkt i den udførte gennemgang af relevant faglitteratur, metodebeskrivelser og dataanalyse fremsættes følgende anbefalinger:

Der bør fremover ikke benyttes metoder, som giver divergerende koncentrationstværdier ved parallelle målinger. I valget mellem forskellige metoder til passiv opsamling af TVOC i indeklima anbefales den metode, der har mindst risiko for negativ bias ved prøvetagning/kvantifikation, videst mulige udbredelse, og anbefaling i faglitteraturen.

ORSA-rør anvender aktivt kul som adsorptionsmedie. Som nævnt i afsnit 5.2 kan tilbageholdelseskapaciteten over for VOC'er nedsættes på aktivt kul med op til en faktor 10 i luft med en relativ luftfugtighed på 80-90 %. Desuden kan det på grund af den meget kraftige adsorptions-eвне i aktivt kul være svært at trække visse (især tungere) VOC'er ud af kullene igen, og dette kan medføre en negativ bias i forbindelse med den kemiske analyse. Ved eventuel fremtidig anvendelse af ORSA-rør anbefales det, at der gennem hele prøvetagningsperioden kontinuert måles og logges data for lufttemperatur og relativ luftfugtighed. Disse data kan efterfølgende benyttes til dokumentation af, at den relative fugtighed under sampling perioden var < 65% RH. Såfremt der forekommer > 80% RH under prøvetagningsperioden, er der med passive samplere med aktivt kul som adsorbent (f.eks. ORSA) en risiko for, at man underestimerer den reelle TVOC koncentration på prøvetagningslokaliteten.

Med udgangspunkt i litteraturen (ECA-IAQ, 1997; EPA 2015) anbefales brug af adsorptionsrør til termisk desorption (ATD-rør) med dertil egnet adsorbent af typen "porous organic polymers" (f.eks. Tenax-TA) og/eller "graphitized carbon blacks" (f.eks. Carbopack X) til passiv prøvetagning af VOC'er i indeklima og udeluft. Disse adsorbenter har meget begrænset følsomhed over for vanddampsinterferens.

Det vil være ønskværdigt at få igangsat et sammenlignende studie med replicerede målinger og udvidet enkelt-stofbestemmelse, således at den adsorbent specifikke måleusikkerhed kan identificeres for en række udvalgte adsorbenter og prøvetagningsmedier til termisk desorption, f.eks. Tenax TA, Carbopack B eller Carbopack X, samt hvilken type adsorbent, der er optimal til opsamling af lige præcis den kulbrintefraktion, man ønsker prøvetaget. Såfremt ORSA metoden fortsat ønskes anvendt, anbefales denne metode testet parallelt i samme studie, med særlig fokus på indflydelse af den relative fugtighed under prøvetagningen.

Det anbefales desuden, at afdampningskriteriet for TVOC ændres fra at omfatte C6-C35 kulbrinter til kun at omfatte intervallet C6-C18. Som beskrevet er usikkerheden på bestemmelsen af TVOC >C18 særligt høj ved brug af passiv sampling, idet der ikke bruges stofspecifikke uptake rates for de tungere kulbrinter. En ændring til intervallet C6-C18 vurderes ikke at medføre nogen signifikante ændringer i TVOC bestemmelsen, idet den forventede andel af TVOC >C18 typisk vil være ubetydelig ift. den samlede masse af TVOC i inde/udeluften. En sådan ændring vil forenkle metodevalget for prøvetagning/analyse af TVOC betydeligt, og medføre en ensartet og sammenlignelig rapportering af de målte resultater.



# 10. Litteratur liste

ASTM International. **Standard Practice for Selection of Sorbents, Sampling, and Thermal Desorption Analysis Procedures for Volatile Organic Compounds in Air**. Designation D 6196 – 03.

Begerow, J., Jermann, E., Keles, T. & Dunemann, L. (1999) **Performance of two different types of pas-sive samplers for the GC/ECD-FID determination of environmental VOC levels in air**. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 363, pp. 339-403.

Brewer, R., Nagashima, J., Kelley, M., Heskett, M. & Rigby, M. (2013) **Risk-Based Evaluation of Total Pe-troleum Hydrocarbons in Vapor Intrusion Studies**. International Journal of Environmental Research and Public Health, 10, pp. 2441-2467.

Brown, J. and Shirey, B. **A Tool for Selecting and Adsorbent for Thermal Desorption Applications**, Technical Report, Supelco [https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Supelco/General\\_Information/t402025.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Supelco/General_Information/t402025.pdf)

Bygge- og boligstyrelsen (1994) **Måling af stoffer i indeluften fra forurening i jorden**. Boligministeriet, juli 1994.

ECA-IAQ (European Collaborative Action 'Indoor Air Quality and Its Impacts on Man') (1997) **Total volatile organic compounds (TVOC) in indoor air quality investigations**. Report nr. 19. EUR 17675 EN. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Community.

Eurofins Air Toxics. **New EPA Passive Sorbent Method for Fenceline Monitoring of Benzene**. [www.EurofinsUS.com/Air Toxics](http://www.EurofinsUS.com/AirToxics).

EPA – United States Environmental Protection Agency (2015) **Passive samplers for Investigations of Air Quality: Method Description, Implementation, and Comparison to Alternative Sampling Methods**. Engineering Issue. pp. 1-44.

Harper, M. (2000) **Sorbent trapping of volatile organic compounds from air**. Journal of Chromatography A. vol. 885, pp. 129-151.

Hayes, H., Dawson, H., & Truesdale, P. (2015) **Passive Samplers for Investigations of Air Quality**. AEHS Vapor Intrusion Workshop, pp. 1-16.

HSE (1997) **Volatile organic compounds in air. Laboratory methods using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography**. Health and Safety Executive, MDHS88, December 1997, pp. 1-20.

HSE (2016): **Volatile organic compounds in air. Laboratory method using sorbent tubes, solvent desorption or thermal desorption and gas chromatography**. Methods for the Determination of Hazardous Substances. Health and Safety Executive, MDHS104, published 06/16, pp. 1-30.

ISO 16200-2 (2000). **Workplace air quality – Sampling and analysis of volatile organic compounds by solvent desorption/gas chromatography**. Part 2: Diffusive sampling method. First edition 2000-06-15.

ISO 16017-2 (2003). **Indoor, ambient and workplace air – Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography. Part 2: Diffusive sampling.** May 2003.

Jia, C & Fu, X (2017) **Diffusive Uptake Rates of Volatile Organic Compounds on Standard ATD Tubes for Environmental and Workplace Applications.** *Environments*, nr. 4, vol. 87, doi:10.3390/environments4040087

Król, S., Zabiegala, B. & Namiesnik, J. (2010) **Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation.** *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 29, No. 9, pp. 1101-1112.

Loll, P. (2017) **Indeklimamålinger med ORSA-rør og ATD-Tenax – Sammenligning for oliekuibrinter.** Dansk Miljørådgivning A/S. 20. februar 2017. DMR-sagsnr.: 2016-0566

Loll, P. & Jannerup, M. (2017) **ATD-rør og ORSA-rør giver forskellige resultater for TVOC.** Miljø og Ressourcer. Intern rapport.

McClenny, W.A., Oliver, K.D., Jacumin, H.H., Daughtrey, E.H. & Whitaker, D.A. (2005) **24 h diffusive sampling of toxic VOCs in air onto Carbopack X solid adsorbent followed by thermal desorption/GC/MS analysis – laboratory studies.** *Journal of Environmental Monitoring*, nr. 7, pp. 248-256.

Miljøstyrelsen (2015) **Liste over kvalitetskriterier i relation til forurennet jord og kvalitetskriterier for drikkevand.** opdateret juni 2015

Miljøstyrelsen (2016) **Vejledning om B-værdier.** Vejledning nr. 20, August 2016.

Mølhav, L., Clausen, G., Berglund, B., De Ceaurriz, J., Kettrup, A., Lindvall, T., Maroni, M., Pickering, A.C., Risse, U., Rothweiller, H., Seifert, B., & Younes, M. (1997) **Total Volatile Organic Compounds (TVOC) in Indoor Air Quality Investigations.** *Indoor Air*, nr. 7, pp. 225-240.

Namiesnik, J., Zabiegala, B., Kot-Wasik, A., Partyka and Wasik., A. (2005) **Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review.** *Anal Bioanal Chem*, 381, pp. 279-301.

Ramírez, N., Cuadras, A., Rovira, E., Borrul, F., & Marcé, R.M. (2010) **Comparative study of solvent extraction and thermal desorption methods for determining a wide range of volatile organic compounds in ambient air.** *Talanta*, nr. 82, pp. 719-722.

Ras et al (2009) **Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples,** *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 28, No. 3, pp. 347-361.

Ref. Lab metode 1:2010 (2010). **Bestemmelse af olie i jord, Gaskromatografisk metode. 2.** udgave. Godkendt 04-11-2010.

PerkinElmer (2016): **Optimization of EPA Method 325 for the Fast, Accurate and Precise Monitoring of VOCs Around Oil Refinery Fencelines.** <https://www.petro-online.com/article/analytical-instrumentation/11/perkin-elmer/optimization-of-epa-method-325-for-the-fast-accurate-and-precise-monitoring-of-vocs-around-oil-refinery-fencelines/2083>.

Steen, J.A., Steffensen, H. Pedersen, C.T., Novrup, P. (2012) **Anvendelse af ATD- OG ORSA-rør (passive opsamlinger) til indeklima- og udeluftmålinger – Opnås overensstemmende resultater?** Videncenter for jordforurening, info 3, pp. 8-12.

Tolnai, B., Gelencsér, A., Gál, C. & Hlavay, J. (2000) **Evaluation of the reliability of diffusive sampling in environmental monitoring.** Analytica Chimica Acta, nr. 408, pp. 117-122.

Videnscenter for Jordforurening (2012) **Indeklima i boliger på forurenede grunde.** Pjece fra de fem regioner og Videnscenter for Jordforurening. <http://miljoeogressourcer.dk/filer/lix/4270/Indeklimapjecenet.pdf>

Woolfenden, E. (2010) **Sorbent-based sampling methods for volatile and semivolatile organic compounds in air Part 1: Sorbent-based monitoring options.** Journal of Chromatography A, vol. 1217, pp. 2674-2684

Woolfenden, E. (2010) **Sorbent-based sampling methods for volatile and semivolatile organic compounds in air Part 2: Sorbent selection and other aspects of optimizing monitoring methods.** Journal of Chromatography A, vol. 1217, pp. 2674-2684

# Bilag 1. Anbefalet definition af TVOC (ECA-IAQ, 1997)

"In the following a new definition of TVOC is proposed. First the rationales on which definition is based are briefly outlined. Following is a practical procedure implementing the new definition":

1. "The range of compounds to be included in the TVOC value has to be clearly defined."
2. "TVOC should represent the total concentration of VOC's in an air sample as closely as possible. As implied from the discussion above this means that a substantial proportion of the compounds in an air sample must be identified and quantified using their respective response factors."
3. "The TVOC value should be constructed in a way that favours as much as possible its usefulness in the evaluation of indoor air quality."

"The considerations above are taken into account by the following requirements.

- Identification of as many compounds as possible and at least the ten most abundant compounds in a sample.
- A prescription of which compounds to include in the TVOC calculation. This includes the definition
  - of an "analytical window" and
  - of a list of compounds representing the most important chemical classes of VOCs encountered in indoor air."

"Following the rationales outlined above, the following procedure is recommended for the determination of TVOC values:

1. Use Tenax TA for sampling. Other sorbents may also be used if the same (or better) retention and elution performance as for Tenax TA can be assured.
2. Use thermal elution to transfer the collected VOCs from the sorbent to the GC column.
3. Use a well deactivated non-polar GC column for analysis (stationary phase: pure methyl silicone or methyl silicone with addition of not more than 8 % of phenyl-silicone). The system must permit a detection limit (three times the noise level) for toluene and 2-butoxyethanol of less than  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  and  $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectively.
4. Consider the compounds found in the part of the chromatogram from n-hexane ( $n\text{-C}_6$ ) to n-hexadecane ( $n\text{-C}_{16}$ ). Note that in this procedure the WHO-definition has been slightly modified by replacing the range of boiling points by the definition of an "analytical window" in terms of specific compounds.
5. Based on individual response factors, quantify as many VOCs as possible, but at least those contained in a list of known VOCs of special interest and those representing the 10 highest peaks. The list of compounds of special interest is shown in Table 2. Calculate  $S_{id}$  ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ), i.e. the sum of the concentrations of the identified compounds.

6. Determine  $S_{un}$  ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ), the sum of concentrations of unidentified VOCs using the response factor of toluene.
7. An acceptable level of identification has been achieved if, after steps 5 and 6,  $S_{id}$  accounts for two third of the sum  $S_{id}+S_{un}$ . If this sum is lower than  $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ , it may be sufficient if  $S_{id}$  equals  $S_{un}$ .
8. The sum  $S_{id}+S_{un}$ , is defined as the TVOC concentration or TVOC value.
9. If many and/or abundant compounds are observed outside the VOC range as defined at point 4 above, this information should be added to the TVOC value.“

Table 2: List of compounds of special interest.

*Table 2. The specific mixture of 22 VOCs used in various controlled exposure studies and the concentration ratios used (Molhave et al., 1986; Otto et al., 1990; Kjærgaard et al., 1991)*

Compound	Ratio
n-Hexane	1
n-Nonane	1
n-Decane	1
n-Undecane	0.1
1-Octane	0.01
1-Decene	1
Cyclohexane	0.1
m-Xylene	10
Ethylbenzene	1
1,2,4-Trimethylbenzene	0.1
n-Propylbenzene	0.1
$\alpha$ -Pinene	1
n-Pentanal	0.1
n-Hexanal	1
Iso-propanol	0.1
n-Butanol	1
2-Butanone	0.1
3-Methyl-3-butanone	0.1
4-Methyl-2-pentanone	0.1
n-Butylacetate	10
Ethoxyethylacetate	1
1,2-Dichloroethane	1

# **Bilag 2. ATD-ORSA. Følgegruppens kommentarer**

Miljøstyrelsen  
Haraldsgade 53  
2100 København Ø

**Kommentarer til ”Teknisk redegørelse vedrørende passiv opsamling af TVOC på ATD-rør og ORSA-rør”. Rapport 117-34835-rev1 fra FORCE Technology v/ Christian Juncher Jørgensen, rev: Karsten Fuglsang (2018-05-23).**

### Indledning

Med baggrund i en undersøgelse, som påviser systematiske forskelle imellem resultater for totalindhold af kulbrinter (TVOC) opsamlet passivt på ATD-rør og ORSA-rør /1/, har Region Sjælland fået midler fra Miljøstyrelsens teknologiudviklingspulje til at få udarbejdet en teknisk redegørelse med henblik på at komme med anbefalinger til en fremtidig praksis vedr. passiv opsamling af totalindhold af kulbrinter (TVOC).

Til projektet har Region Sjælland nedsat en projektgruppe bestående af:

- Maybrit Jannerup, Region Sjælland, projektleder
- Børge Hvidberg, Region Midtjylland,
- Per Loll, Dansk Miljørådgivning A/S.

Den tekniske redegørelse er udarbejdet af FORCE Technology.

Første udkast af den tekniske redegørelse har været til kommentar hos projektgruppen, og er efterfølgende fremsendt i en revideret version. Projektgruppen mener ikke, at FORCE Technology i den reviderede version i tilstrækkelig grad har inddraget projektgruppens kommentarer til det første udkast. Projektgruppen har anmodet FORCE Technology om et møde til drøftelser af projektgruppens kommentarer, men FORCE Technology har tilkendegivet, at der ikke kan foretages yderligere ændringer i rapporten.

I det følgende gengives projektgruppens overordnede kommentarer til den reviderede rapport ift. opfyldelse af projektets formål.

### Kommentarer

Helt overordnet vurderes den tekniske redegørelse at være ”løsrevet” fra den kontekst, som indeklimate målinger i Danmark foretages i:

- A. Målinger foretages for at sammenligne med Miljøstyrelsens af-dampningskriterium for totalindhold af kulbrinter (C6-C35). Dette kriterium er et sumkriterium, uden angivelse af hvilke

**Dato:** 15. august 2018

**Regional Udvikling  
Miljø & Ressourcer**

Alléen 15

4180 Sorø

Tlf.: 57 87 58 30/57 87 58 31

[naturmiljo@regionsjaelland.dk](mailto:naturmiljo@regionsjaelland.dk)

[www.regionsjaelland.dk](http://www.regionsjaelland.dk)

**Sagsnr:**

17/00322

**Brevnr:**

17/00322-38

**Sagsbehandler:**

Maybrit Jannerup

+45 57 87 58 26

[maj@regionsjaelland.dk](mailto:maj@regionsjaelland.dk)

komponenter/komponentgrupper, der indgår i summen. ORSA-rør kan kvantificere summen for C6-C35, mens ATD-rør kan kvantificere summen for C6-C18.

- B. Analyserne foretages sideløbende for enkeltkomponenter med udspecificerede afdampningskriterier, BTEXN og C9/C10-aromater.
- C. Vi ønsker (om muligt) 14 dages opsamlingsstid i indeklimaet for at få en form for "midlet" koncentration, i modsætning til "tilfældige" høje eller lave værdier.
- D. Vi ønsker så lave detektionsgrænser som muligt (i  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).
- E. Kildestyrkebestemmelser foretages med aktiv opsamling på kulrør. Indeklimamålingerne skal være sammenlignelige med disse.

Dertil synes den tekniske redegørelse af ATD- og ORSA-rør ikke at være "balance-ret"/objektiv. Bl.a. da en nøglereference ift. redegørelsens anbefaling af ATD-rør (Tenax-TA) som den foretrukne metode er baseret på en rapport fra EU-kommissionen (ECA-IAQ fra 1997). I kommenteringen af det første rapportudkast, har følgegruppen spurgt om ORSA-rør var en del af denne sammenligning. Dette forhold er ikke behandlet i den reviderede rapport. Et efterfølgende litteraturtræk på den nævnte reference viser at ORSA-rør ikke er nævnt i studiet. Det vurderes at en næsten direkte anvendelse af 1997-referencen i FORCES tekniske redegørelse mister validitet i nærværende kontekst når ORSA-rør ikke var med i studiet.

Den generelle brug af udenlandske referencer, og en mere eller mindre direkte anvendelse af anbefalingerne herfra, mangler en "oversættelse" til danske forhold. Til følgegruppens kendskab, står Danmark således ret alene med et administrativt krav til summen af flygtige kulbrinter, uden en specifikation af hvilke komponenter der bør medregnes, eller hvilke analysemetoder der bør anvendes. Hvis dette står til troende, så kan udenlandske anbefalinger fra metodestudier, der er udført til belysning af andre formål, naturligvis ikke bringes i direkte anvendelse i forhold til den danske kontekst.

## Anbefalinger

På baggrund af den tekniske redegørelse og projektgruppens generelle kendskab til den praksis som redegørelsen skal ses i kontekst med, anbefales det, at Miljøstyrelsen iværksætter:

1. Et arbejde, der skal skabe sammenhæng imellem afdampningskriteriet til totalindhold af kulbrinter (TVOC) og de målemetoder, der anvendes til at vurdere om kriteriet er overholdt. Herunder en redegørelse for kriteriets tilblivelse og en teknisk redegørelse for hvilke komponenter/stofgrupper, der bør kvantificeres og indgå i målinger foretaget med henblik på at vurdere om kriteriet er overholdt. I datamaterialet for indeklimamålinger anvendt i /1/ er der f.eks. ikke fundet indhold over detektionsgrænserne for fraktionerne C20-C25 og C25-C35, jf. /2/.
2. En undersøgelse af om de relative fugtigheder (RH%), der forekommer under danske forhold i både indeluft og udeluft, har en i praksis betydende negativ indflydelse på adsorptionen af kulbrinter under danske forhold.
3. En belysning af om den uptake-rate, der anvendes for ORSA-rør (toluen) giver anledning til en betydende negativ bias på TVOC-bestemmelsen for ORSA-rør.

Region Sjælland, Region Midtjylland og DMR A/S deltager gerne i planlægningen af det videre arbejde, men som tidligere bemærket pr. mail anbefaler vi, at alle 5 regioner inddrages i planlægningen. Det kunne også være relevant at inddrage Miljøstyrelsens referencelaboratorium i planlægningen.



Med venlig hilsen

**På projektgruppens vegne**

Maybrit Jannerup  
Region Sjælland

Reference:

- /1/ ATD-rør og ORSA-rør giver forskellige resultater for TVOC. P. Loll og M. Jannerup. Miljø og Ressourcer, 2 (3-12), 2017.
- /2/ Tunge kulbrintemolekyler måles ikke på kulrør og ORSA-rør # Hard facts #. P. Loll, T. Tsitseli, C. Larsen. B. Hvidberg, P. Novrup og M. Jannerup. Miljø og Ressourcer, 1 (19-23), 2018.

## **Teknisk redegørelse vedrørende passiv opsamling af TVOC på ATD-rør og ORSA-rør**

Rapporten vurderer metodiske forskelle ved passiv op-samling af summen af totale flygtige kulbrinter (TVOC) ud fra en gennemgang af relevant faglitteratur, metodegennemgang og dataanalyse. Der fokuseres på brug af henholdsvis ATD-rør med Tenax-TA og ORSA-rør med aktivt kul til opsamling af TVOC.

I valget mellem forskellige metoder til passiv opsamling af TVOC i indeklima anbefales den metode, der har mindst risiko for negativ bias ved prøvetagningen, videst mulig udbredelse og anbefaling i faglitteraturen. Med udgangspunkt i både international litteratur- og metodegennemgang, samt måleteknisk evaluering af anvendte analysemetoder anbefales brug af adsorptionsrør til termisk desorption (ATD-rør) med dertil egnet adsorbent af typen "porous organic polymers" (f.eks. Tenax-TA) og/eller "graphitized carbon blacks" (f.eks. Carbopack X) til passiv prøvetagning af VOC'er i indeklima og udeluft. Anbefalingen af termisk desorption baseres blandt andet på en rapport fra EU-kommissionen (ECA-IAQ, 1997), som anbefaler adsorptionsrør til termisk desorption til opsamling af TVOC i inde- og udeluft. Dette skyldes primært de anvendte adsorbenters meget begrænsede følsomhed over for vanddampsinterferens.

Det anbefales, at afdampningskriteriet for TVOC ændres fra at omfatte C6-C35 kulbrinter til kun at omfatte intervallet C6-C18. Denne ændring vurderes at kunne foretages, fordi den forventede andel af TVOC >C18 i praksis vil være ubetydelig ift. den samlede masse af TVOC i inde/udeluften, og ændringen vil simplificere metodevalget betydeligt, og medføre en ensartet og sammenlignelig rapportering af de målte resultater.



Miljøstyrelsen  
Haraldsgade 53  
2100 København Ø

[www.mst.dk](http://www.mst.dk)