

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljøanalyser NOTAT

Til: Styringsgruppen for Miljøstyrelsen Referencelaboratorium

cc: Irene Edelgaard, Miljøstyrelsen

Fra: Ulla Lund

Dato: 21. september 2005

Emne: Kvalitetskrav for bestemmelse af olie-parametre i jord

I forbindelse med revision af Bekendtgørelse nr. 637 er der udtrykt ønske om at indføre kvalitetskrav til bestemmelse af olie i jord i lighed med kvalitetskravene for metaller i slam og jord. Nærværende notat indeholder et forslag til kvalitetskrav med udgangspunkt i den eksisterende dokumentation fra præstationsprøvninger af olie-parametre i jord. Der er ikke indhentet oplysninger om laboratoriernes analysekvalitet for de pågældende parametre i slam og jord.

Kvalitetskriterier for olie og olieprodukter i jord

Parametre og kvalitetskriterier fremgår af "Miljøstyrelsens liste over kvalitetskriterier i relation til forurenede jord". De kriterier, som angiver grænsen for den mindst forurenede jord, er:

Benzin (C₅ – C₁₀): 25 mg/kg

Mineralsk terpentin (C₇ – C₁₂): 25 mg/kg

Petroleum (C₉ – C₁₆): 25 mg/kg.

Dieselolie/fyringsolie/gasolie (total kulbrinter, C₅ – C₃₅): 100 mg/kg

For kvantificering ønskes, at analysen udføres med optimal kvalitet ved koncentrationer tæt på kvalitetskriteriet. Dette forhold ligger til grund for udviklingen af krav til analysekvalitet.

Data fra præstationsprøvninger

Der findes data fra præstationsprøvninger for bestemmelse af følgende parametre relateret til olie:

C₆H₆ – nC₁₀,

nC₁₀ – nC₂₅,

nC₂₅ – nC₃₅, og

C₆H₆ – nC₃₅.

Yderligere findes data fra en metodeafprøvning for de to førstnævnte parametre samt

nC₂₅ – nC₄₀, og

C₆H₆ – nC₄₀.

Tabel 1 - 6 indeholder sammenstilling af disse data. Sammenstillingen omfatter data fra perioden 1990 – 2001 /1/ og er yderligere suppleret med data fra præstationsprøvninger og en metodeafprøvning gennemført i perioden 2002 – 2004.

De parametre, der er omfattet af præstationsprøvninger, er ikke præcis identiske med de parametre, der definerer kvalitetskriterierne for olie i jord. Der er dog ikke grund til at antage at analysekvaliteten for f.eks. $C_5 - C_{10}$ og $C_7 - C_{12}$ vil være forskellig fra analysekvalitet for parametrene $C_6H_6 - nC_{10}$ og $nC_{10} - nC_{25}$. Det illustreres af tabel 1 og 2, hvor det ses, at for sammenlignelige koncentrationer opnås sammenlignelig analysekvalitet for $C_6H_6 - nC_{10}$ og $nC_{10} - nC_{25}$.

I præstationsprøvningerne og metodeafprøvningen har koncentrationen af $C_6H_6 - nC_{10}$ typisk været væsentligt lavere end for $nC_{10} - nC_{25}$. Fra tabel 1 og 2 er det derfor muligt at se grænsen for hvor lav koncentration af forholdsvis flygtige oliekomponenter, der giver den bedst mulige analysekvalitet, målt som variationskoefficient, CV. Tabel 2 viser, at den totale variationskoefficient (CV_R) i de fleste tilfælde ligger mellem 20% og 30%, lejlighedsvis bedre og i enkelte tilfælde dårligere. I tabel 1 findes prøver med koncentration (T) omkring henholdsvis 3, 6 og 7 mg/kg. Disse prøver har CV_R fra ca. 30 - ca. 50%. Det er derfor rimeligt at antage, at grænsen for, hvor optimal kvalitet kan opnås, ligger omkring disse prøvers koncentration. Ved lavere koncentrationer opnås CV_R fra ca. 40% til ca. 130%, dvs. markant dårligere.

Tabel 1 $C_6H_6 - nC_{10}$ – Resultater fra præstationsprøvninger og metodeafprøvning.

PRØVETYPE	$C_6H_6 - nC_{10}$ (mg/kg)									
	T	N	m	S_r	S_L	S_R	CV_r	CV_L	CV_R	REF
Jord	-	3	0,20	0,07	0,23	0,24	35	115	120	9906
	-	5	0,86	0,09	1,10	1,10	10	128	128	9906
	-	6	2,34	0,095	1,02	1,02	4,1	43,4	43,5	0305
	<2,5	4	4,08	0,235	4,87	4,88	5,6	120	120	ME04
	<2,5	5	6,27	0,524	2,72	2,77	8,3	43,3	44,2	ME04
	<2,5	4	6,90	0,607	8,89	8,91	8,8	129	129	ME04
	2,66	5	2,93	1,09	1,46	1,82	41,1	55	70	0105
	-	7	3,45	0,258	0,992	1,03	7,5	28,7	29,7	0305
	6,1	21	5,36	0,383	2,11	2,15	6,3	34,6	35,2	9906
	7,37	14	7,68	0,51	3,89	3,93	6,9	53	53	0105
	190	11	188	7,34	63,4	63,8	3,9	33,3	33,6	ME04
	Jord - genfindning af spike	5,6	22	5,09	-	1,91	-	-	34,2	-

T: Nominel værdi, N: antal laboratorier, m = middelværdi, REF: Reference

Tabel 2 $nC_{10} - nC_{25}$ – Resultater fra præstationsprøvninger og metodeafprøvning.

PRØVETYPE	$nC_{10} - nC_{25}$ (mg/kg)										
	T	N	m	S_r	S_L	S_R	CV_r	CV_L	CV_R	REF	
Jord	20,6	11	19,4	0,70	6,91	6,94	3,4	33,5	33,7	0206	
	24	11	22,1	1,05	4,01	4,14	4,4	16,7	17,3	ME04	
	25	11	22,9	1,89	8,5	8,7	7,5	34,0	34,8	ME04	
	66,4	12	62,8	1,06	20,4	20,4	1,6	30,7	30,7	0206	
	79	11	76,4	1,89	15,7	15,9	2,4	19,9	20,1	ME04	
	95,1	17	99,8	7,76	22,7	24,0	8,2	23,9	25,3	0105	
	110	11	121	10,5	14,7	18,0	9,5	13,3	16,4	ME04	
	118	17	124	6,5	33,0	33,6	5,5	28,0	28,5	0105	
	130	11	12,4	8,39	20,7	22,4	6,5	15,9	17,2	ME04	
	139	23	133	5,7	55,9	56,1	4,1	40,2	40,4	9906	
	250	13	250	8,1	74,4	74,8	3,3	29,8	29,9	0305	
	280	11	270	6,81	34,4	35,0	2,4	12,3	12,5	ME04	
	290	11	279	18,2	37,2	39,6	6,3	23,2	24,0	ME04	
	480	13	477	18,9	125	127	3,9	26,1	26,4	0305	
	2065	23	1878	108	1049	1054	5,2	51	51	9906	
	3700	11	3494	41,9	655	657	1,1	17,7	17,7	ME04	
	Jord - genfindning af spike	66,4	23	67,0	-	21,8	-	-	32,8	-	9906

T: Nominel værdi, N: antal laboratorier, m = gennemsnit, REF: Reference

Tabel 3 nC₂₅ – nC₃₅ – Resultater fra præstationsprøvninger.

PRØVETYPE	nC ₂₅ - nC ₃₅ (mg/kg)									
	T	N	m	S _r	S _L	S _R	CV _r	CV _L	CV _R	REF
Jord	29,6	13	29,7	2,30	13,2	13,4	7,8	44,4	45,1	0206
	70	10	74,7	3,74	5,10	6,32	5,3	7,3	9,0	0305
	72	12	70,8	2,33	14,5	14,7	3,2	20,2	20,4	0305
	101	24	86,8	9,73	47,9	48,9	9,6	47,5	48,4	9906
	107	24	100,2	7,17	48,8	49,3	6,7	45,6	46,1	9906
	133	17	135,5	14,2	25,8	29,5	10,7	19,4	22,1	0105
	160	13	158,6	8,2	46,1	46,9	5,1	28,8	29,3	0206
	265	23	232,6	15,8	144	145	6,0	54	55	9906
	528	17	528,3	31,8	109,6	114,1	6,0	20,8	21,6	0105
Jord - genfindning af spike	15	18	17,3	-	14,7	-	-	98	-	9906

T: Nominel værdi, N: antal laboratorier, m = middelværdi, REF: Reference

Tabel 4 nC₂₅ – nC₄₀ – Resultater fra metodeafprøvning.

PRØVETYPE	nC ₂₅ – nC ₄₀ (mg/kg)									
	T	N	m	S _r	S _L	S _R	CV _r	CV _L	CV _R	REF
Jord	21	8	19,0	0,78	3,21	3,31	3,7	15,3	15,7	ME04
	63	11	63,5	3,88	24,3	24,6	6,2	38,5	39,0	ME04
	90	11	122	16,0	85,9	87,4	17,8	95,4	97,1	ME04
	110	11	99,8	4,19	34,3	34,5	3,8	31,2	31,4	ME04
	140	11	149	7,34	25,7	26,8	5,2	18,4	19,1	ME04
	170	11	220	28,3	105	109	16,7	61,9	64,1	ME04
	410	11	413	46,1	76,4	89,3	11,3	18,6	21,8	ME04
	760	11	845	71,3	158	173	9,4	20,8	22,8	ME04

T: Nominel værdi, N: antal laboratorier, m = middelværdi, REF: Reference

Jordkvalitetskriterier for diesel/fyringsolie/gasolie er beskrevet ved parameteren total kulbrinter, C₅ – C₃₅. Analyse kvaliteten herfor illustreres i tabel 5 for analyseparameteren C₆H₆ – C₃₅.

Tabel 5 Sum af hydrocarboner (C₆H₆ – nC₃₅) – Resultater fra præstationsprøvninger.

PRØVETYPE	SUM AF HYDROCARBONER (C ₆ H ₆ – C ₃₅) (mg/kg)										
	T	N	m	S _r	S _L	S _R	CV _r	CV _L	CV _R	REF	
Jord	50,0	13	49,1	2,89	21,3	21,5	5,8	42,6	43,0	0206	
	228	17	236,4	20,4	41,0	45,8	9,0	18,0	20,1	0105	
	228	13	223	10,5	65,2	66,0	4,6	28,6	29,0	0206	
	250	23	221,8	11,5	98,6	99,2	4,6	39,4	39,7	9906	
	320	13	326	12,5	107	108	3,9	33,6	33,8	0305	
	328	24	309	13,7	120	120	4,2	36,5	36,7	9906	
	550	13	530	20,7	169	170	3,8	30,6	30,9	0305	
	666	17	659,2	35,7	129	134	5,4	19,4	20,1	0105	
	2322	23	2114	120	1180	1186	5,2	51	51	9906	
	Jord - genfindning af spike	80	24	90,3	-	47,9	-	-	60	-	9906

T: Nominel værdi, N: antal laboratorier, m = middelværdi, REF: Reference

CV_R er for de fleste prøver mellem 20 og 40%. Den laveste koncentration er 50 mg/kg, hvilket kun er halvdelen af jordkvalitetskriteriet. CV_R for denne prøve er i den høje ende af spektret, men ikke så høj at det umiddelbart fremgår, at grænsen for analyse med optimal kvalitet er nået.

I en metodeafprøvning findes resultater for den nærtstående parameter C₆H₆ – nC₄₀, se tabel 6. CV_R er her mellem ca. 20% og ca. 30%, også ved den laveste koncentration, som er 44 mg/kg. Det understøtter antagelsen om at grænsen for analyse med optimal kvalitet ligger

lavere end 50 mg/kg. Det antyder tillige, at det under visse omstændigheder, f.eks. anvendelse af samme metode, er muligt at opnå mere sammenlignelige resultater end det fremgår af tabel 5.

Tabel 6 Sum af hydrocarboner (C₆H₆ – nC₄₀) – Resultater fra metodeafprøvning.

PRØVETYPE	SUM AF HYDROCARBONER (C ₆ H ₆ – C ₄₀) (mg/kg)										
	T	N	m	S _r	S _L	S _R	CV _r	CV _L	CV _R	REF	
Jord	44	10	36,7	1,16	11,8	11,9	2,6	26,8	27,0	ME04	
	120	11	123	4,40	40,9	41,1	3,7	34,1	34,3	ME04	
	140	11	145	10,5	46,2	47,4	7,5	33,0	33,8	ME04	
	430	11	430	6,60	61,6	62,0	1,5	14,3	14,4	ME04	
	430	11	406	41,6	138,2	144,3	9,7	32,1	33,6	ME04	
	520	11	535	39,8	95,6	103,6	7,7	18,4	19,9	ME04	
	880	11	967	78,6	177,9	194,5	8,9	20,2	22,1	ME04	
	4100	11	3904	62,9	790,7	793,2	1,5	19,3	19,3	ME04	

T: Nominel værdi, N: antal laboratorier, m = middelværdi, REF: Reference

Kvalitetsklasse

Vurdering af hvilken kvalitetsklasse, der kan overholdes, er foretaget efter de principper, der er beskrevet i /1/.

Generelt for de relevante analyseparametre ses, at der kan opnås CV_R af størrelsesorden 20% - 30%. I forhold til de kvalitetsklasser, der er opstillet i Bekendtgørelse nr. 637, tyder dette på, at det ikke vil være muligt at honorere krav til analysekvalitet bedre end klasse 3. Selv denne kvalitetsklasse vil være vanskelig at overholde generelt.

Det anbefales trods alt at kræve kvalitetsklasse 3, da en dårligere kvalitet betyder særdeles ringe sammenlignelighed mellem resultater. Opstilling af en kvalitetsklasse vil desuden betyde fokus på analysekvaliteten, hvilket i sig selv kan tænkes at bidrage til den ønskværdige forbedring.

Maksimal total standardafvigelse

Grænsen for hvor en mindre end optimal analysekvalitet accepteres, defineres af den maksimale totale standardafvigelse, s_{T max}. Det er ønskværdigt, at optimal analysekvalitet opnås ved jordkvalitetskriteriet og helst lidt under.

Med kvalitetsklasse 3 er kravet til CV_{T max} 7%. Hvis en kvalitet med CV_T 7% opnås ved jordkvalitetskriteriet, vil standardafvigelsen målt som absolut værdi være:

Benzin, mineralsk terpentin, petroleum: 7 % af 25 mg/kg = 1,75 mg/kg ~ 2 mg/kg
Diesel/fyringsolie/gasolie: 7 % af 100 mg/kg = 7 mg/kg.

I den analysemetode, som kræves anvendt af Miljøstyrelsen /2/, angives detektionsgrænser af størrelsesorden 5 – 10 mg/kg for total kulbrinter. Det er derfor sandsynligt at et krav til s_{T max} på 7 mg/kg netop kan overholdes, men det er ikke sandsynligt at en lavere værdi kan honoreres.

Analysemetoden /2/ angiver ikke detektionsgrænse for kulbrintefraktioner. En ny metode /3/, som er udviklet under et Miljøstyrelsesprojekt, angiver detektionsgrænse for C₆H₆ – nC₁₀ på 2,5 mg/kg og 5 mg/kg for nC₁₀ – nC₂₅. Kvalitetskravene for benzin, mineralsk terpentin og petroleum ligger i fraktioner op til nC₁₆, dvs. med hovedvægten indenfor analyseparameteren C₆H₆ – nC₁₀. Det vil derfor muligvis være realistisk at kræve s_{T max} på 2 mg/kg, men lavere værdier kan med stor sandsynlighed ikke honoreres.

Analyseparametre

Analyseparametrene beskrevet af den metode /2/, der kræves af Miljøstyrelsen, er ikke de samme, som de, der anvendes af Miljøstyrelsen til at angive jordkvalitetskriterier. Det er valgt at lade kravene til analysekvalitet følge de analyseparametre, som er defineret i analysemetoden.

Analysemetode

Miljøstyrelsen kræver i "Miljøstyrelsens liste over kvalitetskriterier i relation til forurenede jord" at den af Referencelaboratoriet beskrevne metode /2/ anvendes. Imidlertid er en ny metode /3/ udarbejdet, og afprøvningen af denne forventes afsluttet inden publikation af den reviderede bekendtgørelse. Det anbefales, at den ny metode /3/ indsættes som krav til analysemetode i den reviderede bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger ..., nuværende Bekendtgørelse nr. 637.

Kvalitetskrav for olie i jord

Forslag til kvalitetskrav er summeret i nedenstående tabel.

Parameter	Jordkvalitetskriterie	S _{Tmax}	Kvalitetsklasse	Analysemetode
C ₆ H ₆ – nC ₁₀	25 mg/kg	2 mg/kg	3	Reflab metode 4:2005 /3/
>nC ₁₀ – nC ₂₅	25 mg/kg	2 mg/kg	3	Reflab metode 4:2005 /3/
Sum af hydrocarboner, C ₆ H ₆ – nC ₄₀	100 mg/kg	7 mg/kg	3	Reflab metode 4:2005 /3/

Som følge af indførelse af den ny analysemetode /3/ foreslås tillige, at analyseparameteren sum af hydrocarboner defineres som C₆H₆ – nC₄₀.

Tilgængelighed af referencematerialer

Ved søgning i VIRM-database samt på de større producenters hjemmeside er fundet følgende referencematerialer:

Leverandør	Referencemateriale	Parameter	Koncentration mg/kg
RTC	CRM 350-100	Total petroleum hydrocarbons	8300
	CRM 352-100	Total petroleum hydrocarbons	2340
	CRM 353-100	Total petroleum hydrocarbons	2490
	CRM 355-100	Total petroleum hydrocarbons	7040
	CRM 356-100	Total petroleum hydrocarbons	3810
	CRM 357-100	Total petroleum hydrocarbons	2990
	CRM 358-100	Total petroleum hydrocarbons	3650
	CRM 360-100	Total petroleum hydrocarbons	750
	CRM 558-100	Diesel (C ₁₂ – C ₂₈)	700
	CRM 550-100	Diesel (C ₁₂ – C ₂₈)	501
	CRM 554-100	Diesel (C ₁₂ – C ₂₈)	117
	CRM 560-050	Diesel (C ₁₂ – C ₂₈)	622

Leverandør	Referencemateriale	Parameter	Koncentration mg/kg
RTC	CRM 555-100	Total petroleum hydrocarbons	243
		Diesel (C ₁₀ – C ₂₈)	144
Eurofins A/S	VKI QC Oil in Soil	>nC ₁₀ – nC ₂₅	97,6
		>nC ₂₅ – nC ₃₅	134
		Sum af kulbrinter (C ₆ H ₆ – C ₃₅)	234
European Reference Materials	CC015a (sediment)	Total petroleum hydrocarbons, ISO F/DIS 16703:2003 (C ₁₀ – C ₄₀)	1820

Ingen af disse referencematerialer vil alene kunne dække behovet for kvalitetskontrol på et laboratorium, der ønsker at analysere i henhold til Miljøstyrelsens krav. Der er imidlertid mange muligheder for at dække en parameter svarende til sum af hydrocarboner.

CC015a består af sediment og er certificeret for indhold af total hydrocarboner i henhold til ISO F/DIS 16703. Denne parameter må forventes at være sammenlignelig med Sum af hydrocarboner (C₆H₆ – C₄₀) idet et tørret materiale ikke forventes at indeholde flygtige komponenter.

Det er muligt, at materialerne CRM350-100 til CRM360-100 er certificeret for samme parameter, men producenten giver ikke tilstrækkelige oplysninger til at vurdere dette.

Materialerne CRM550-100 til CRM560-100 er certificeret for "diesel", C₁₂ – C₂₈. Denne parameter er ikke sammenlignelig med de, der anvendes af Miljøstyrelsen.

VKI QC Oil in Soil er certificeret for sum af hydrocarboner op til C₃₅. Det er derfor ikke anvendeligt til sum af hydrocarboner efter revision af analysemetoden. Producenten overvejer en gencertificering for total hydrocarboner således at parameteren svarer til nugældende metode. Materialet er yderligere certificeret for >nC₁₀ – nC₂₅ og >nC₂₅ – nC₃₅. Parameteren >nC₁₀ – nC₂₅ er relevant i forbindelse med de ovenfor foreslåede kvalitetkrav.

Referencer

- /1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Rådgivning ved revision af Bekendtgørelse nr. 637 – Sammenstilling af analysekvalitet fra præstationsprøvninger 1990 – 2001, Teknisk notat. 2002.
- /2/ Reflab metode 1: Bestemmelse af olie i jord – Gaskromatografisk metode. 1998.
- /3/ Reflab metode 4: Bestemmelse af olieindhold, BTEX og PAH i jord ved gaskromatografi. Udkast 2004.