

## Ny metode til analyse af totalkulbrinter, BTEX og PAH i jord

Af Karen Halling, AnalyCen A/S

Miljøstyrelsen iværksatte i 2003 et arbejde med sammenligning af eksisterende metoder og videreudvikling med henblik på forbedret analysekvalitet for tunge kulbrinter, dvs fra C<sub>35</sub>, og for om muligt at forbedre muligheden for at skelne mellem petrogene og naturlige kulbrinter. Nedenstående artikel beskriver arbejdet, der er mundet ud i et forslag til ny analysemetode til kvantitativ bestemmelse af kulbrinter og kulbrintefraktioner op til C<sub>40</sub>, benzen, toluen, ethylbenzen og xylener (BTEX), samt PAH-forbindelser i ét ekstrakt. Metoden beskriver desuden en række parametre, der kan anvendes kvalitativt til at skelne mellem naturlige og petrogene kulbrinter.

Analyse af jord for indhold af olieculbrinter (petrogene kulbrinter) kan udføres ved forskellige metoder. Det har vist sig, at der er relativt stor forskel på analyseresultatet afhængigt af, hvilken metode til ekstraktion der vælges. En ny ekstraktionsmetode ISO/DIS 16703 /1/ er i høringsfasen, og det har været nødvendigt at teste denne metode overfor de metoder, der pt. anvendes i Danmark.

I forbindelse med Miljøstyrelsens projekt: "Videreudvikling af metoder til analyse af olie i jord" /2/, er forskellige ekstraktionsmetoder herunder ISO/DIS 16703 testet med henblik på at undersøge metodernes ekstraktionseffektivitet. ISO/DIS 16703 kan ved enkle modifikationer ændres, således at metoden lever op til de danske krav og ønsker til en ny metode til kvantificering af totalkulbrinter (benzen – n-alkan C<sub>40</sub>), benzen, toluen, ethylbenzen og xylener (BTEX) og poly-cykliske aromatiske hydrocarboner (PAH) udfra én og samme ekstraktion.

Interferens fra naturligt forekommende kulbrinter medfører for højt indhold af totalkulbrinter specielt i fraktionen n-alkan C<sub>25</sub> – C<sub>40</sub>. En del af de naturligt forekommende kulbrinter kan kvantificeres, og totalkulbrinter kan korrigeres for dette bidrag. De resterende kulbrinter fra naturligt forekommende kulbrinter ligger i den kromatografisk uopløste bule (Unresolved complex matter, UCM). Disse kan ikke skelnes fra olieculbrinter, men der findes en række kulbrinter fra olie, specifikke petrogene biomarkører, der ikke er tilstede, såfremt jordprøve er helt fri fra olieforurening. Disse specifikke petrogene biomarkører er forsøgt implementeret i vurdering af, hvorvidt der er indhold af kulbrinter af petrogen oprindelse i en jordprøve.

### Analysemetoder

Ved analyse af jord for indhold af mineralolie, som det f. eks. er tilfældet, når der er mistanke om læk på en olietank, anvendes på laboratorierne i dag hovedsagligt to metoder til ekstraktion:

- 2 timers ekstraktion med dichlormethan og vand
- 16 timers ekstraktion med n-pentan og 0,5 M natriumpropylphosphatopløsning /3/

Sidstnævnte metode har hidtil været anbefalet som ekstraktionsmetode af Miljøstyrelsen.

### Ekstraktion med dichlormethan

Dichlormethanekstraktion er en meget effektiv ekstraktionsmetode. Kvantificering af f. eks. den polycykliske aromat (PAH), benzo(a)pyren, der indgår i kvalitetskriterierne for ren jord, kan med fordel ske udfra et ekstrakt af dichlormethan. Dichlormethan er desværre yderst sundhedsskadeligt og miljøfarligt. Det er derfor ikke anbefalet af Miljøstyrelsen, at laboratorierne anvender dette til ekstraktion af jord.

### Ekstraktion med pentan

Pentanekstraktion af jord giver et relativt lavt udbytte af højere kogende kulbrinter, og eksempelvis kan benzo(a)pyren ikke kvantificeres udfra et pentanekstrakt. Ekstraktionstiden er af meget stor betydning for det kvantitative udbytte ved ekstraktion med pentan. En kortere ekstraktionstid end de 16 timer giver et forholdsvis lavt udbytte afhængigt af bl.a. jordtypen.

### ISO/DIS 16703

En ny ekstraktionsmetode ISO/DIS 16703 til olie i jord er i høringsfasen, og i den anledning har det været et ønske at teste denne overfor de nu anvendte metoder.

ISO/DIS 16703 anvender heptan og acetone som ekstraktionsmiddel, og efterfølgende tilsætning af vand. Der ekstraheres i ½ time. Metoden viser sig imidlertid ikke at ekstrahere så effektivt som f. eks. dichlormethan, eller rettere ½ times ekstraktionstid er ikke tilstrækkelig for at opnå ekstraktionslignevægt. Desuden giver anvendelsen af heptan et problem, idet letkogende komponenter som f. eks. benzen og toluen ikke kan kvantificeres udfra dette ekstrakt på grund af heptans kogepunkt. Dette er nødvendigt, når der skal kvantificeres benzin og lignende letkogende olieprodukter.

### INDHOLD

Ny metode til analyse af totalkulbrinter, BTEX og PAH i jord .....	1
Afprøvning af ny metode til bestemmelse af oliekomponenter i jord .....	5

# REFLAB

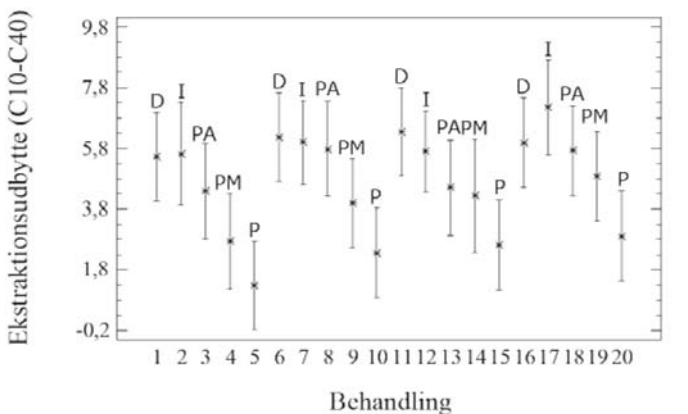
Kogepunkter for udvalgte komponenter(Merck index):	
n-Pentan	36,1 °C
Dichlormethan	39,8 °C
Benzen	80,1 °C
n-Heptan	98,4 °C
Toluen	110,6 °C

## Ekstraktionseffektivitet

Ekstraktionsudbytte ved en række forskellige ekstraktionsmetoder i forhold til ekstraktionstid er vist i nedenstående figur 1. Der er udført forsøg på flere typer jordforurening, herunder forurening med gasolie, motorolie etc.

Følgende forkortelser er anvendt:

- D = Dichlormethanekstraktion (dichlormethan/vand).
- I = ISO/DIS 16703 (acetone/n-heptan).
- PA = PAH-metode, VKI sag 11670 (n-pentan/acetone).
- P = Pentanekstraktion (n-pentan/pyrophosfat).

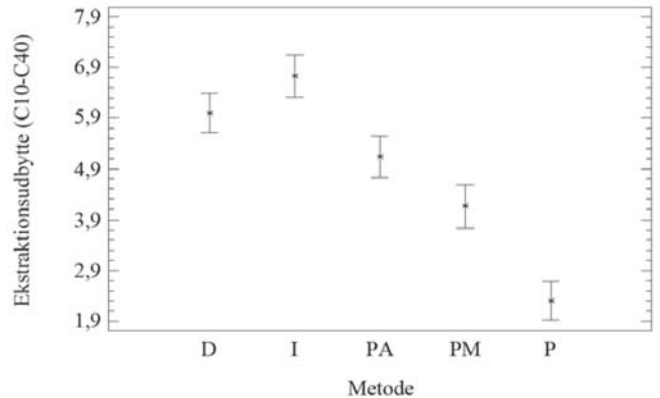


Figur 1 Middelværdi og 95% konfidensinterval for summen af ekstraherede kulbrinter i fraktionen  $C_{10}$ - $C_{40}$ .

Behandling 1-5 repræsenterer ekstraktionsudbyttet (y-akse) ved en ekstraktionstid på ½ time, behandling 6-10 ved en ekstraktionstid på 4 timer, behandling 11-15 ved en ekstraktionstid på 8 timer, mens behandling 16-20 svarer til en ekstraktionstid på 16 timer.

De enkelte metoders ekstraktionseffektivitet kan også vurderes ved at betragte den samlede ekstraktionseffektivitet for hver metode bestemt ved et gennemsnit, over alle undersøgte ekstraktionstider og jordtyper. Dette er illustreret i figur 2.

Som det ses af figurene 1 og 2, opnås den største samlede ekstraktionseffektivitet ved anvendelse af I-metoden eller D-metoden, som begge er signifikant forskellige fra de resterende metoder. Ekstraktion med pentan giver relativt lavere ekstraktionsudbytte end ekstraktion med f. eks. dichlormethan.



Figur 2 Middelværdi og 95% konfidensinterval for mængden af ekstraherede kulbrinter bestemt ud fra inddragelse af alle ekstraktionstider og alle jordtyper for hver ekstraktionsmetode.

Laboratorieundersøgelser viser, at ISO/DIS 16703 kan anvendes ved at foretage enkelte modifikationer i analysemetoden således, at der kan opnås en ekstraktionsmetode, der er ligeså effektiv ekstraktionsmæssigt som dichlormethan, men som anvender nogle forholdsvis mindre giftige kemikalier. n-Heptan som opløsningsmiddel kan erstattes af n-pentan, således at letkøgende benzinkomponenter også kan kvantificeres, men ekstraktionstiden skal øges for at få tilstrækkelig højt ekstraktionsudbytte set i relation til de øvrige testede metoder.

De 5 ekstraktionsmetoder ses sammenlignet i tabel 1, hvor forskellen på prøvemængder, rystetider, ekstraktionsmidler med mere fremgår.



# REFLAB

	Dichlormethan-ekstraktion	ISO/DIS 16703 /1/	PAH-metode, VKI sag 11670 /4/	Pentan-ekstraktion /3/	ISO/DIS 16703 <sub>mod.</sub> /2/
Forkortelse	D	I	PA	P	
Prøve-mængde	50 g jord	20 g jord	10 g lufttørret jord	50 g jord	50 g jord
Prøveglass	100 mL	100 mL	500 mL	100 mL	100 ml
Opløsningsmidler	20 mL dichlormethan. 20 mL H <sub>2</sub> O	20 mL acetone.	40 mL H <sub>2</sub> O. pH justeres. 150 mL acetone/pentan opl.	20 mL pentan. 20 mL pyrophosfat.	20 mL acetone og 20 ml pentan opl.
Ekstrabehandling		Ryst 1 min. 10 mL heptan	Ultralydsbad, 5 min.		
Ekstraktionstid	2 timer	½ time	2 timer	16 timer	12 - 16 timer
Efter behandling		30 mL dest. H <sub>2</sub> O-Håndryst 1 min. Centrifuger 2 min	Sedimentering natten over. Filtrering af væskefase. Inddampning. 5 mL n-pentan		30 mL dest. H <sub>2</sub> O-Håndryst 1 min. Centrifuger evt. 2 min
Aftapning	Ekstrakt aftappes	Ekstrakt aftappes	Ekstrakt aftappes	Ekstrakt aftappes	Ekstrakt aftappes

Tabel 1 Forskellige ekstraktionsmetoder

Den modificerede ISO/DIS 16703 er i sin praktiske udførelse stort set ligeså enkel som de øvrige metoder, og det er muligt ud fra samme ekstrakt at kvantificere BTEX og PAH. Herved undgår man problemstillingen vedrørende prøveinhomogenitet og delprøveudtagning til de forskellige analyser.

Det er nødvendigt at ekstrahere i 12 -16 timer, for at opnå tilfredsstillende ekstraktionseffektivitet. Ved kortere ekstraktionstid opnås forholdsmæssigt lavere udbytte afhængigt af forurening og jordtype.

## Sammenligning af hidtil anbefalet metode og ISO/DIS 16703<sub>mod</sub>

Som det ses at tabel 1 er er kun begrænset forskel mellem den praktiske gennemførelse af den hidtil anbefalede metode (pentanekstraktion /3/) og den ny metode (ISO/DIS 16703<sub>mod</sub> /2/).

De væsentligste forskelle mellem de to metoder ligger i de analyseparametre, der er omfattet. ISO/DIS 16703<sub>mod</sub> omfatter foruden de parametre, der findes i den hidtil anbefalede metode, PAH, en række indikatorparametre til at skelne mellem naturlige og petroge kulbrinter, og metoden omfatter kulbrinter op til C<sub>40</sub>, hvor den hidtidige metode stopper ved C<sub>35</sub>. Yderligere beskriver den ny metode bestemmelse af BTEX ved GC/MS, hvilket forbedrer detektionsgrænsen betydeligt.

Tabel 2 og 3 sammenligner analysekvaliteten ved de to metoder.

Parameter	Genfinding, %	
	Pentanekstraktion /3/	ISO/DIS 16703 <sub>mod</sub> /2/
Total kulbrinter, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> – C <sub>35</sub>	77 – 89	
Total kulbrinter, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> – C <sub>40</sub>		101 – 109
Benzen		102 – 118
Toluen		100 – 120
Ethylbenzen		105 – 116
m/p-Xylen		107 – 124
o-Xylen		107 - 121

Tabel 2 Genfinding for hidtil anbefalet metode /3/ og ny metode /2/.

Den hidtil anvendte metode angiver ikke genfinding for BTEX fra jord men alene fra opløsninger. Genfindingen fra opløsning er mellem 102 og 106%.

Genfindingen for total kulbrinter er bedre med den ny metode end med den hidtil anbefalede. Dette kan skyldes både en bedre ekstraktionseffektivitet, jvf. figur 1 og 2, og at den ny metode medtager kulbrinter op til C<sub>40</sub>.

Parameter	Pentaneekstraktion /3/		ISO/DIS 16703 <sub>mod</sub> /2/	
	CV <sub>r</sub> , %	CV <sub>R</sub> , %	CV <sub>r</sub> , %	CV <sub>R</sub> , %
Total kulbrinter, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> – C <sub>35</sub>	4 - 11	16 - 40		
Total kulbrinter, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> – C <sub>40</sub>			7 - 12	12 - 19
Benzen	7	34	3 - 5	9
Toluen	4	9	5 - 7	9 - 24
Ethylbenzen + xylener	3	13		
Ethylbenzen			4 - 6	12 - 17
m/p-Xylen			4 - 6	7 - 10
o-Xylen			5	9 - 12

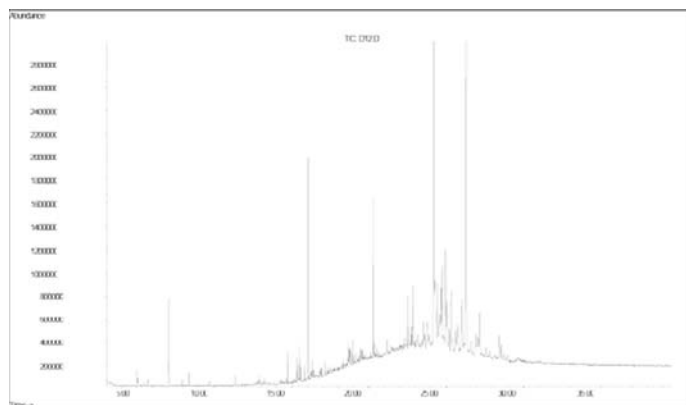
Tabel 3 Repeterbarhedsvariation (CV<sub>r</sub>) og repoducerbarhedsvariation (CV<sub>R</sub>) for hidtil anbefalet metode /3/ og ny metode /2/.

Præcisionen for de to metoder er sammenlignelig. De forskelle, der ses i tabel 3, formodes at skyldes, at præcisionen for de to metoder er målt på et begrænset antal forskellige prøver.

## Interferens fra naturlige kulbrinter

Bidrag fra naturligt forekommende kulbrinter giver "falsk positiv" i forbindelse med klassifikation af jord set i relation til jordkvalitetskriterierne /5/. En fuldstændig skelnen mellem naturligt forekommende kulbrinter og olieculbrinter ved GC-FID er ikke mulig. Derimod er det muligt at undersøge jordprøven for indhold af specifikke olieculbrinter, vurdere indholdet af disse i relation til tilsvarende indhold i rene olieprodukter, og give en supplerende klassifikationsmulighed udover totalculbrinter ved GC-FID.

Ved laboratorieundersøgelsen af jord for indhold af olie ved GC-FID, gives ofte en kvalitativ vurdering af kulbrinternes kogepunktsinterval i relation til kendte olieprodukter (benzin, gasolie etc.). Det er muligt kun på basis af GC-FID at identificere de rene olieprodukter. Det kan derimod være problematisk at vurdere indhold i prøver, hvor der er stort indhold af naturligt forekommende kulbrinter, som "overskygger" bidraget fra olieculbrinterne. Eksempelvis er i figur 3 vist et kromatogram af ren kompost. Indholdet af kulbrinter ved GC-FID i denne prøve er ca. 300 mg/kg TS.



Figur 3: Kromatogram af ren kompost.

De specifikke petrogene biomarkører som f.eks. isoprenoiderne farnesan, norpristan, pristan, phytan, naphthalen, methylnaphthalen (1MN), dimethylnaphthalener (2MN) og trimethylnaphthalener (3MN) samt phenanthren, methylphenanthrener (1MP), dimethylphenanthrener (2MP) og trimethylphenanthrener (3MP) og ikke mindst 17a(H)18b(H)hopan (også kaldet 30abhopen) er ikke tilstede i helt "rene" prøver, som vist i figur 3, selvom der er bidrag til totalculbrinter ved GC-FID.

Det er derfor vigtigt i forbindelse med vurdering af, om en jordprøve kan betragtes som "ren", at de specifikke petrogene biomarkører ikke er tilstede i mængde, der overstiger hvad tilsvarende rene olieprodukter indeholder på kvalitetskriterieniveau.

## Videre arbejde

ISO/DISmod. er undersøgt i ringtest mellem laboratorierne i 2004 med supplerende undersøgelser i 2005. Metoden er afprøvet til totalculbrinter, kulbrinterfraktioner, BTEX og PAH samt udvalgte petrogene biomarkører. Resultater af disse undersøgelser er beskrevet i den efterfølgende artikel.

## Referencer

- /1/ ISO/DIS 16703 Soil Quality – Determination of Mineral Oil Content by Gas Chromatography – 2001 February, Draft International Standard
- /2/ Miljøprojekt 905. "Vurdering af metoder til analyse af olie i jord." Miljøstyrelsen 2004.
- /3/ Bestemmelse af olie i jord, Gaschromatografisk metode, REFLAB metode 1:1998.
- /4/ Bøwadt, S., Dybdahl, H.P., Bennetzen, S. og Vejrbøl, J. Miljøstyrelsens Jordforureningskontor. Bestemmelse af PAH i jord. Februar 2000
- /5/ Miljøstyrelsen, Liste over kvalitetskriterier i relation til forurenede jord. 14. maj 2003. www.mst.dk.



# Afprøvning af ny metode til bestemmelse af oliekomponenter i jord

af Ulla Lund, Eurofins A/S

En ny metode til bestemmelse af olie i samme analysegang som benzen, toluen, ethylbenzen og xylener (BTEX) samt PAH-forbindelser er undersøgt ved en interlaboratorieundersøgelse med deltagelse af 10 laboratorier fra Danmark, Finland, Norge og Sverige. Metoden kan kvantificere total kulbrinter, kulbrintefraktioner og specifikke kulbrinter op til  $C_{40}$  og er vist at give en analysekvalitet, der er sammenlignelig med, hvad hidtil anvendte metoder kan yde. Metoden indeholder tillige mulighed for anvendelse af indikatorparametre som støtte til kvalitativ beskrivelse af kulbrinternes sammensætning og kilde. Indikatorparametrene giver de forventede resultater, men datamaterialet er ikke tilstrækkeligt til vurdering af om anvendelse af indikatorparametre vil betyde en forbedret sammenlignelighed af den kvalitative beskrivelse.

AnalyCen A/S udarbejdede i 2002 – 2003 en metode til olie i jord /1/, som i sammenligning med tidligere metoder medtager tungere kulbrinter – op til  $C_{40}$  mod tidligere  $C_{35}$  – og PAH i samme analysegang. Desuden indeholder metoden parametre som er indikatorer for kilden til kulbrinter. Metodeudviklingen er beskrevet andetsteds i dette nummer af NYT. Referencelaboratoriet afholdt i 2004 en afprøvning af metoden med deltagelse af 10 laboratorier fra Danmark, Finland, Norge og Sverige /2/. Datamaterialet blev suppleret i 2005, idet data i første undersøgelse viste sig mangelfulde for bestemmelse af korrekthed for tunge olier og fordi benzen havde vist sig ustabil. Fem laboratorier deltog i den supplerende undersøgelse.

## Interlaboratorieundersøgelsen

Til bestemmelse af metodens ydeevne analyserede delta-gerne af afprøvningen otte jordprøver i den egentlige metodeafprøvning og to jordprøver plus en opløsning i pentan i den supplerende undersøgelse. En oversigt over prøverne ses i nedenstående tabel. De prøver, som i tabellen er mærket med et 2-tal er anvendt i den supplerende undersøgelse.

Prøve	Beskrivelse
A	Ren jord spiket med enkeltforbindelser: alkaner, BTEX, PAH, naftalener, phenantrener, pristan, phytan, $17\alpha(H)$ , $21\beta(H)$ -hopan
B	Ren jord spiket med en blanding af diesel og tung fuelolie
C	Ren jord blandet med kompost (1+3)
D	Forurenede jord fra en tidligere præstationsprøvning, spiket med BTEX
E	Ren jord blandet med kompost (1+3) spiket med tung fuelolie
F	Forurenede vej jord
G	Forurenede jord fra et jordrensefirma
H	Ren jord blandet med kompost (1+3) spiket med dieselolie
A2	Ren jord spiket med tung fuelolie. BTEX tilsat prøven ved spiking umiddelbart inden analyse
B2	Ren jord spiket med tung fuelolie. BTEX tilsat prøven ved spiking umiddelbart inden analyse
C2	Tung fuelolie opløst i pentan

## Oliekomponenter

### Korrekthed

Prøve	Nominal værdi mg/kg	Genfindning %	Genfindning i % af nuværende metode
A	44	83	
B	140	104	
H-C	4850	78	
D	430		132
E	520		154
G	880		96
A2	190	123	152
B2	380	100	137
Gennemsnitliggenfindning, %		98	-

Tabel 1. Genfindning for total kulbrinter –  $C_6H_6$  –  $C_{40}$  med ny metode og  $C_6H_6$  –  $C_{35}$  med nuværende metode.

Genfindingen er vist som absolut genfindning for de prøver, som tillader en beregning af den nominelle værdi på basis af afvejede mængder. For de øvrige prøver er alene beregnet en genfindning i sammenligning med nuværende metode.

Genfindingen vist i tabel 1 viser, at et af formålene med den ny metode: at tunge kulbrinter skal genfindes bedre end det er tilfældet i øjeblikket, er opfyldt. I sammenligning med nuværende metode er genfindingen tydeligt præget af, at den ny metode medtager tungere kulbrinter end det er tilfældet i øjeblikket. Den ny metode giver derfor i de fleste tilfælde højere værdier end den nuværende. Forskellens størrelse afhænger af den aktuelle prøves indhold af tunge kulbrinter. For total kulbrinter ses som hovedregel en tilfredsstillende genfindning.

Genfindning af kulbrinter i intervallet fra  $C_{25}$  –  $C_{40}$ , henholdsvis fra  $C_{25}$  til  $C_{35}$ , viser tydeligst effekten, da et er i denne fraktion at forskellen mellem de to metoder optræder. Effekten ses for prøverne E, A2 og B2, der er spiket med tung fuelolie.

I intervallet fra  $C_{10}$  til  $C_{25}$  er de to metoder sammenlignelige, hvilket er illustreret i tabel 2, 2. kolonne, hvor genfindingen i forhold til nuværende metode er fra 84 – 93 % for 4 af de 5 prøver.

Prøve	Nominal værdi mg/kg	Genfindning %	Genfindning i % af nuværende metode
A	24	92	
D	280		93
E	130		85
G	110		132
A2	56	136	84
B2	110	115	93
Gennemsnitliggenfindning, %		114	-

Tabel 2. Genfindning for kulbrinter i fraktionen  $C_{10}$  –  $C_{25}$  med ny og nuværende metode.

I intervallet fra  $C_6H_6 - C_{10}$  er koncentrationen i de fleste prøver så lav, at det ikke er muligt af bedømme genfindning.

## Præcision

Præcisionen, målt som reproducerbarhedsvariation, er vist i tabel 3. Reproducerbarhedsvariationen angiver den totale variation, både indenfor og mellem laboratorierne.

	Ny metode		Egen metode	
	$s_R$	$CV_R$	$s_R$	$CV_R$
	mg/kg	%	mg/kg	%
$C_6H_6 - C_{10}$	5		-	
$>C_{10} - C_{25}$		23		26
$>C_{25} - C_{35} /$ $>C_{10} - C_{40}$		32		25
$C_6H_6 - C_{35} /$ $C_6H_6 - C_{40}$		25		24

Tabel 3. Reproducerbarhedsstandardafvigelse for total kulbrinter og kulbrinterfraktioner.

Tabel 3 viser, at reproducerbarheden for den ny metode er af samme størrelsesorden som for deltagernes nuværende metode.

Repetierbarheden, dvs variationen indenfor samme serie på et laboratorium, er ligeledes ens for ny og nuværende metoder. Den relative standardafvigelse for repetierbarhed er estimeret til mellem 8 og 12%.

## Benzen, toluen, ethylbenzen og xylener

### Korrekthed

Korrektheden, målt som genfinding, er sammenlignelige for den ny metode og nuværende metoder. Nedenfor er vist data for toluen (tabel 4) og o-xylen (tabel 5). Data for ethylbenzen og m+p-xylen viser samme billede. For benzen findes kun data for én prøve. Genfindingen her er som forventeligt lidt lavere end for toluen, og den er sammenlignelig for den ny og de nuværende metoder.

Prøve	Nominel værdi mg/kg	Genfinding ny metode, %	Genfinding nuværende metode %
A	0,075	67	
D	0,25	71	
A2	0,73	84	86
Gennemsnitliggenfinding, %		74	-

Tabel 4. Genfinding for toluen.

Prøve	Nominel værdi mg/kg	Genfinding ny metode, %	Genfinding nuværende metode %
A	0,075	77	
D	0,25	94	
A2	0,44	94	92
Gennemsnitliggenfinding, %		88	-

Tabel 5. Genfinding for o-xylen.

## Præcision

Præcisionen for benzen, toluen, ethylbenzen, m+p-xylen og o-xylen (BTEX) er vist i tabel 6. Tabellen viser data for både repetierbarheds- og reproducerbarhedsvariation.

	$s_r$ , mg/kg*	$CV_r$ , %	$CV_R$ , %
Benzen	0,08	3	20
Toluen	0,02	4	29
Ethylbenzen	0,01	5	24
m+p-Xylen	0,02	3	19
o-Xylen	0,01	1	20

\*: for koncentrationer op til ca. 0,2 mg/kg

sr: repetierbarhedsstandardafvigelse, CVr: variationskoefficient for repetierbarhed, CVR: variationskoefficient for reproducerbarhed.

Tabel 6. Præcision for BTEX

Præcisionen for BTEX med nuværende metoder blev ikke målt ved metodeundersøgelsen. Data fra tidligere præstationsprøvnings viser repetierbarhedsvariation af størrelsesorden 4 – 5% og reproducerbarhedsvariation mellem 15 og 27%. Den ny metode giver således en præcision, som er sammenlignelig med nuværende metoder.

## PAH

Analysekvaliteten for PAH er undersøgt for de seks mest målte PAH-parametre: fluoranthen, benzo (b+j+k)fluoranthen, benz(a)pyren, indeno(1,2,3-cd)pyren og dibenz(a,h)anthracen.

### Korrekthed

	Koncentration mg/kg	Genfinding %	Genfinding i % af nuværende metode
Fluoranthen	0,02 – 0,03	90	71
Benzo(b+j+k)fluoranthen	0,03 – 0,05	93	98
Benz(a)pyren	0,02 – 0,03	84	97
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,02 – 0,03	92	70
Dibenz(a,h)anthracen	0,03	90	

Tabel 7. Genfinding for PAH-forbindelser

Genfindingen har en tendens til at være lav, også i sammenligning med nuværende metoder. Der er dog kun data fra to prøver og begge ligger tæt på detektionsgrænsen. Der findes ikke data fra tidligere præstationsprøvnings og det vurderes indtil videre, at metoden er tilfredsstillende med hensyn til genfinding for PAH.

### Præcision

	$CV_r$ , %	$CV_R$ , %
Fluoranthen	16	26
Benzo(b+j+k)fluoranthen	14	27
Benz(a)pyren	16	26
Indeno(1,2,3-cd)pyren	16	31
Dibenz(a,h)anthracen	14	21

Tabel 8. Præcision for PAH.

Præcisionen for alle de undersøgte PAH er af samme størrelsesorden. Koncentrationsområdet er typisk fra 0,02 til 0,3 mg/kg, for dibenz(a,h)anthracen dog kun op til 0,07 mg/kg.

## Indikatorer for kilden til kulbrinter

Metoden indeholder som noget nyt i forhold til de fleste andre metoder til bestemmelse af oliekomponenter, kvantitative mål, der kan anvendes til beskrivelse af kilden til de målte kulbrinter.

Indikatorparametrene er angivet i nedenstående skema.

Korrekthed for indikatorparametre kan vanskeligt bestemmes kvantitativt. I stedet er resultater for indikatorparametrene sammenlignet med den kvalitative vurdering af prøvernes sammensætning, som var afleveret af deltagerne, samt med forhåndsviden om prøvernes oprindelse.

Samlet set gav indikatorparametrene de forventede resultater. Den kvalitative beskrivelse af prøverne ud fra indikatorparametrene svarede til den, der var leveret af deltagerne. Metodeundersøgelsen indeholdt ikke tilstrækkeligt datamateriale til vurdering af om anvendelse af indikatorparametre giver anledning til en mere ensartet kvalitativ beskrivelse af forureningen.

## Præcision

Præcisionen for indikatorparametrene er vist i tabel 9.

	s <sub>p</sub> , mg/kg*	CV <sub>p</sub> , %	CV <sub>R</sub> , %
Sum af naftalener	0,03	5	90
Sum af phenantrener	0,05	4	57
17α(H),21β(H)-Hopan		13	67
n-C17/pristan		21	48
n-C18/phytan		20	32
Pristan/phytan		6	1-
CPI(15-21)		10	15
CPI(25-33)		13	18

\*: for koncentrationer op til ca. 1 mg/kg

Tabel 9. Præcision for parametre, der anvendes til indikation af kilden til kulbrinter.

Præcisionen er generelt dårligere end for parametrene, der anvendes til kvantitativ bestemmelse. Kravene til præcision for indikatorparametre forventes ikke at være så høje, som til parametre, der rapporteres kvantitativt. Der er imidlertid ikke tilstrækkeligt datamateriale til at vurdere, om den foreliggende præcision er tilstrækkelig til at sikre en ensartet kvalitativ beskrivelse af jordprøvers kulbrinteindhold.

Parameter	Indikator for
Sum af naftalener	Kulbrinter af petrogen oprindelse fra et petroleum produkt med kogepunkt under n-C25. Naftalener forsvinder tidligt ved weathering.
Sum af phenantrener	Kulbrinter af petrogen oprindelse. Phenantrener nedbrydes langsommere end naftalener.
17α(H),21β(H)-Hopan	Kulbrinter af petrogen oprindelse fra et petroleum produkt med relativt højt kogepunktsinterval, fra 300°C. 17α(H),21β(H)-Hopan er meget resistent mod nedbrydning.
n-C17/pristan	n-Alkan C17 og pristan indikerer tilstedeværelse af kulbrinter af petrogen oprindelse. Empiriske værdier for n-C17/pristan: ikke-nedbrudt olie, f.eks. diesel: ca. 1 (fra 1 - 3) nedbrudt olie: mindre end 1 stærkt nedbrudt olie: ikke detekterbar (C17 ikke til stede).
n-C18/phytan	n-Alkan C18 og phytan indikerer tilstedeværelse af kulbrinter af petrogen oprindelse. Empiriske værdier for n-C18/phytan: ikke-nedbrudt olie, f.eks. diesel: ca. 1 (fra 1 - 4) nedbrudt olie: mindre end 1 stærkt nedbrudt olie: ikke detekterbar (C18 ikke til stede).
Pristan/phytan	Kulbrinter af petrogen oprindelse fra et petroleum produkt med middel til middel-højt kogepunktsinterval, ca. 200°C - 300°C. Pristan/phytan index er unikt for hver råolie. Mange råolier fra Nordsøen og Mellemøsten har pristan/phytan indices i området 2,4 - 2,9. Meget lavere indices kan også forekomme.
CPI(15-21) og CPI(25-33)	CPI ≈ 1 indikerer tilstedeværelse af petroleum produkt (fra Mellemøsten eller Nordsøen). Høje værdier indikerer tilstedeværelse af kulbrinter fra planter. CPI bestemmes kun for det kogepunktsinterval, der dækker petroleum produktet, der er til stede i prøven.

## Referencer

/1/ AnalyCen A/S: Vurdering af metoder til analyse af olie i jord, Miljøprojekt nr. 905, 2003.

/2/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium, Method evaluation study – Oil in soil, Rapport 2005. Rapporten findes på Referencelaboratoriets hjemmeside: [www.reference-lab.dk](http://www.reference-lab.dk).

Telefon: 70 22 42 30  
 Fax: 70 22 42 55  
 E-mail: [uol@eurofins.dk](mailto:uol@eurofins.dk)  
 Adresse: Strandepplanaden 110  
 2665 Vallensbæk Strand

[www.reference-lab.dk](http://www.reference-lab.dk)