

Prøvetagning

Fejlkilder og usikkerheder
ved prøvetagning

Jacqueline Falkenberg
NIRAS

6 JUNI 2019



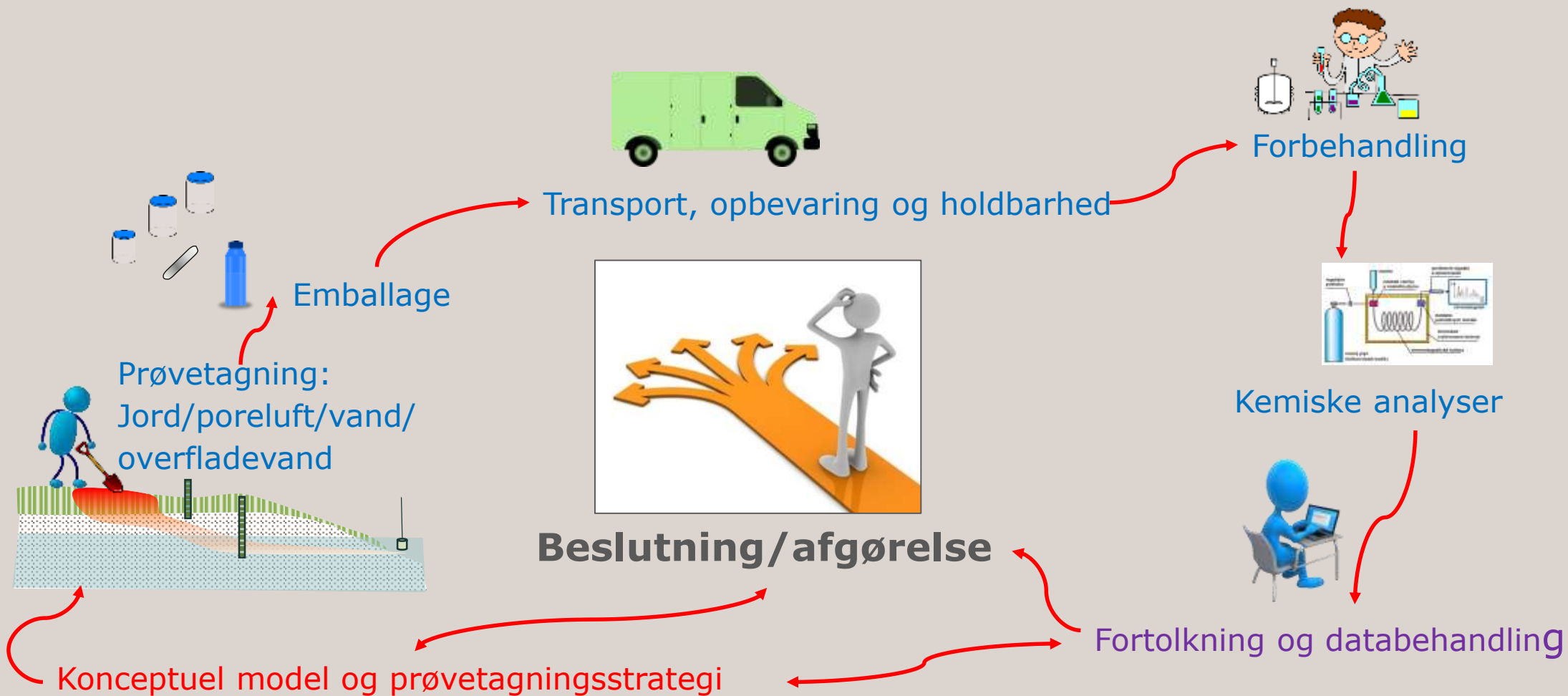
Fejlkilder og usikkerheder

Fejlkilder og usikkerheder tilknyttes ofte følgende aspekter:

- **Prøvetagningsstrategien**
- **Den tekniske gennemførelse**
- Fortolkning af resultaterne (*herunder evt. bud på hvornår man kan udtale sig om alder af en forurening, dvs. hvornår det er sket*)

Fejlkilder og usikkerheder

Hvad kan gå galt?



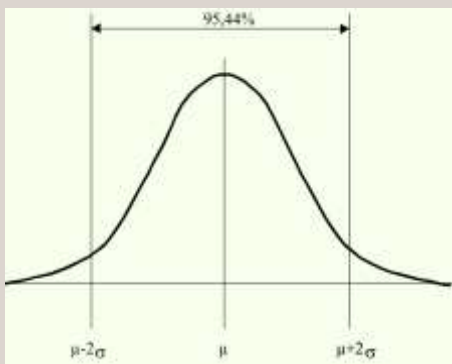
Kemiske analyser

Analyseusikkerhed

Miljøvurderinger og -afgørelser baseres på kemiske analyser

Usikkerhed ifm. kemiske analyser er afhængig af stofparametre og media

	Analyse (Urel %)	Forbehandling (%)
Jord	15 – 30%	100 – 300% ?
Vand	10 – 30%	10 – 30 % ?
Poreluft	10 - 20%	10 – 30 % ?



Neddeling
Nedbrydning
Fordampning
Ekstraktion
(Jordart)
(Sorptions)

Kemiske analyser

Analyserne

Systematiske fejl

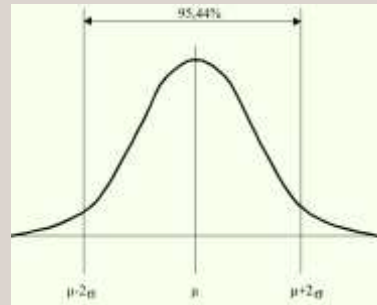
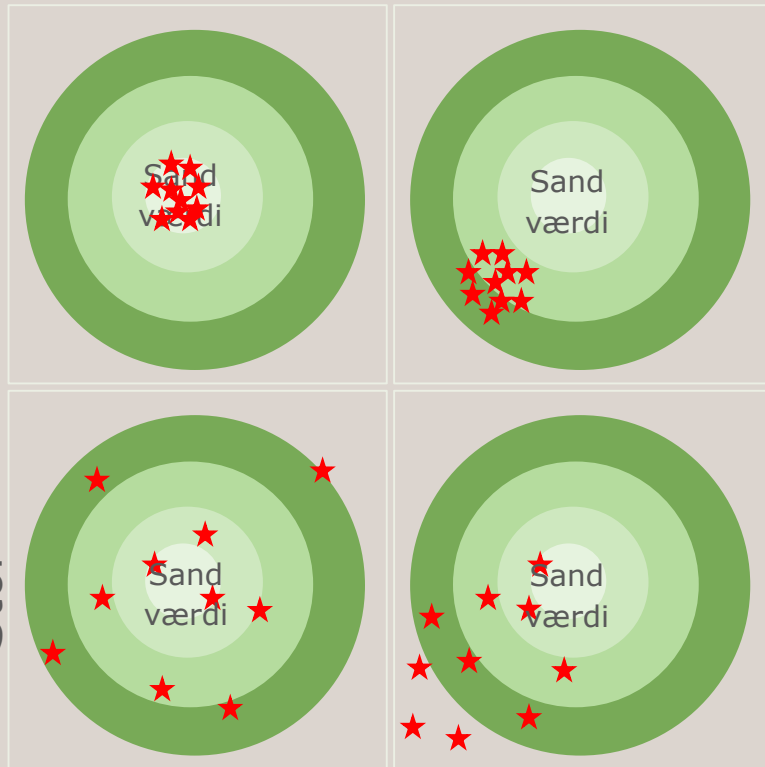
Lille

Stor

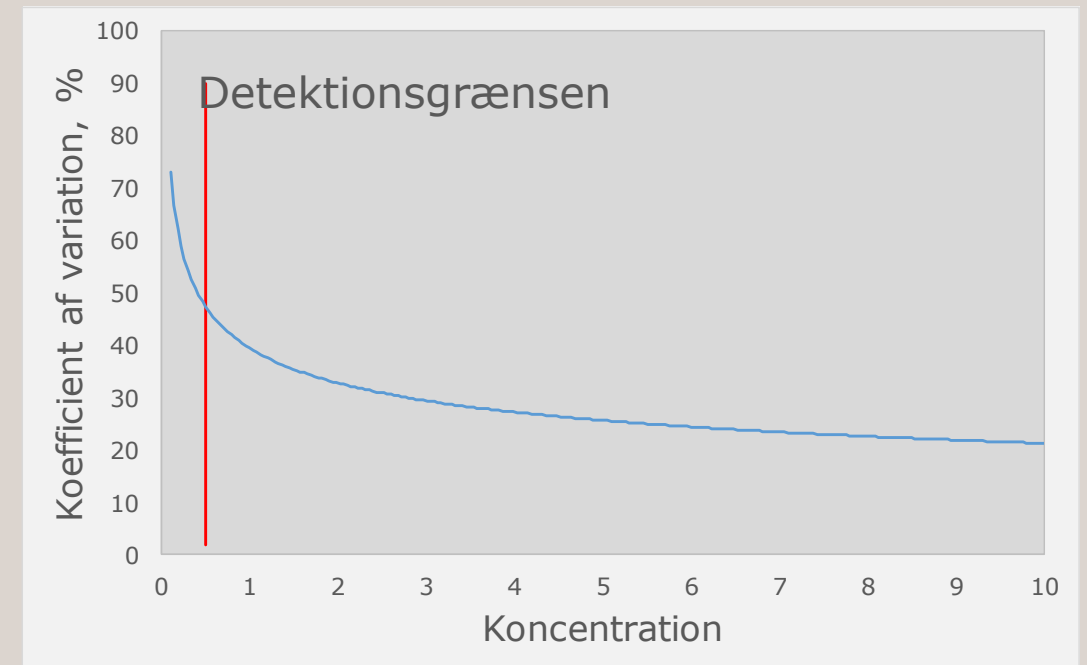
Tilfældige fejl

Lille

Stor



Usikkerheden er større tæt på detektionsgrænsen (det.gr.)



Vurdering af overholdelse af grænseværdi (GV) tæt på det.gr. er mere usikker end ved en $GV \gg det.gr.$

Forbehandling - Jord

Analysemængder og delprøver – uorganiske og visse tungflygtige organiske forbindelser



Neddeling og ekstraktion før analysen:

ca. 2 g jord for **tungmetallerne**: As, Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni og Zn

ca. 10 g for cyanid

(ca. 40 – 50 g for PAH'er)

ca. 20 g for tørstofbestemmelse

Effektivitet af ekstraktion afhængig af **jordart og sorption/binding/kompleksering**

Usikkerhed ved forbehandling 100 – 300 % ?

2 – 50 g jord repræsenterer 30 tons.

Forbehandling - jord

Analysemængder og delprøver – organiske parametre



Ekstraktion før analyse med GC-FID, GC-MS m.fl.

Ca. 40-50 g jord for **organiske parametre**: Oliekulbrinter, BTEX, chlorerede opløsningsmidler og evt. PAH'er.

Prøven udtages i et membranglas, som lukkes umiddelbart efter prøvetagning og der analyseres på hele prøven.

Effektivitet af ekstraktion afhængig af **jordart og sorption/-binding/kompleksering**

Usikkerhed ved forbehandling 100 – 300 % ?
(genfinding ift. ekstraktion er på "spiked" prøver ikke forurenede prøver)

50 g jord repræsenterer 30 tons jord.

Forbehandling – vand og poreluft



Vandprøver og kulrør:

Ekstraktion/destruktion før analyse på hele prøven
(analyser for almindelige drikkevandsparametre foretages på delprøver fra 500 ml flasker)

For flygtige forbindelser ofte headspace (HS) analyse
(purge and trap-P&T) 3 x 20 ml

Usikkerheden som skyldes forbehandling er tilknyttet ekstraktion og efterfølgende behandling af ekstraktet samt fordampning, omdannelse og nedbrydning

Usikkerhed ved forbehandling 10 – 30 % ??

Prøverne repræsenterer ligeledes et mindre volumen, men vi taler om de mobile forureningskomponenter.



Transport, opbevaring og holdbarhed

Usikkerhed skyldes uhensigtsmæssige forhold

Hvad kan gå galt?

- For høj temperatur
- Eksponering for sollys
- Lang transporttid

Betydningen for analyseresultaterne vil afhænge af stofparametrene

Gængse praksis i Danmark hos rådgivere, laboratorier og myndigheder minimerer risikoen for uhensigtsmæssige forhold

Risiko hos uerfarne aktører

Dokumentation for prøvetagning og ansvarsfordeling ved den efterfølgende håndtering, en såkaldt *"chain of custody report"*

Emballage

Forkert emballage kan påvirke resultaterne

Risiko for

- Afsmitning (emballage afgiver stoffer) – især vandprøver
- Sorption/udfældning – især vandprøver
- Afdampning - både jord-, poreluft- og vandprøver

De danske laboratorier afleverer til prøvetagere egnede emballage.

Det betyder de har afprøvet og kontrolleret at der ikke sker afsmitning.

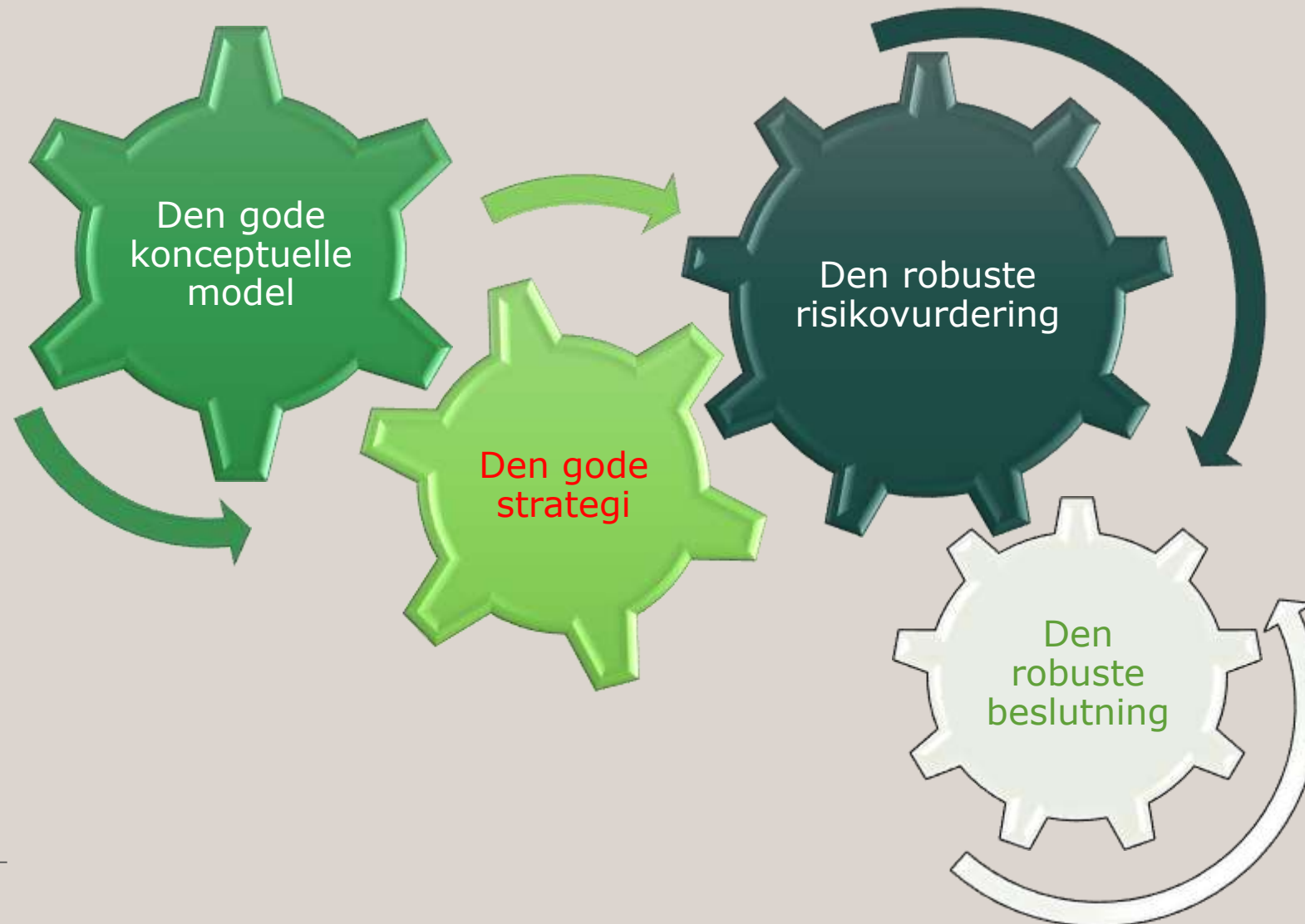
Prøvetagning – fysiske forhold

Fejl under prøvetagning kan forringe resultatet

Udstyret skal passe til formålet

- Ingen afsmitning fra udstyr
- Ingen sorption på udstyr
- Ingen krydskontaminering
- For flygtige forbindelser skal afdampning forhindres
- For metaller skal vandprøver filtreres i felten for at fjerne partikulært materiale
- For de organiske parametre bør vandprøver ikke filtreres i felten pga. risiko for sorption på filtermateriale
- Prøvetagning skal dokumenteres i alle detaljer, feltmålinger, emballage, udstyr, filtrering eller konservering, tidspunkt, relevant forhold som vejr, grundvandsstand m.m.

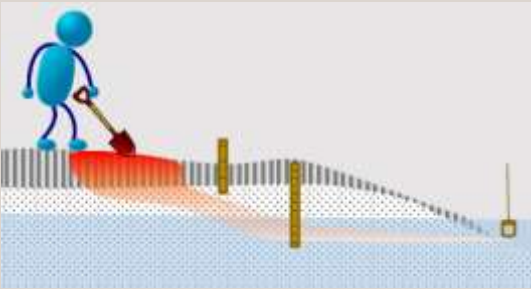
Den konceptuelle model og strategi



Konceptuel model

Viden inddrages:

- Historik
- Aktiviteter, forureningskilder
- Punktkilder eller diffus belastning
- Tidspunkt eller periode for forurening, om vedvarende spild
- Forureningskomponenter, koncentrationer og tilstandsform
- Spredningsveje
- Geologi og hydrogeologi
- Identificer manglende viden



Hypoteser opstilles og afprøves

- Identificer hvilken beslutning/afgørelse, der skal træffes
- Opstil hypoteser, som kan bekræftes / afkræftes

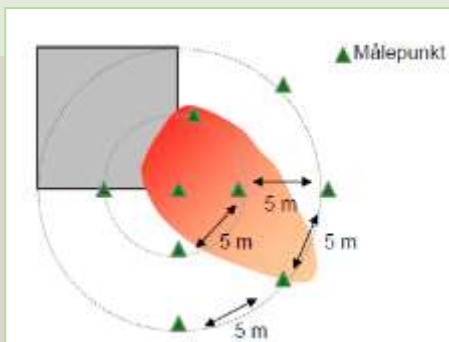
Prøvetagningsstrategien anvendes til afprøvning af hypoteser

Prøvetagningsstrategi

Forskellige strategier afhængig af formål

Hotspot

- Finde hotspots
- Afgrænse hotspots
- Identificere sammensætning

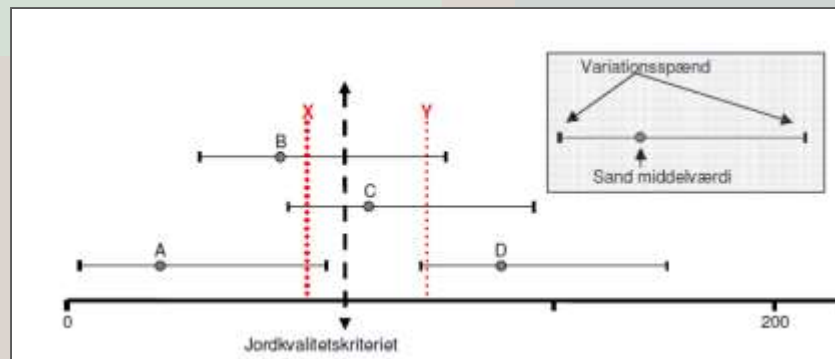


Risikovurdering

- Sikker identifikation af overskridelser
- Signifikant forureningsgrad
- Mængde og masse

Jordhåndtering

- Klassificering
- Administrative krav
- Økonomi
- Miljømæssig forsvarlig



Prøvetagningstrategien

Usikkerheder

- Prøvetagning

Er prøverne repræsentative?

(konceptuel model, historik, geologi, hydrogeologi)

Prøvetagningsusikkerhed stor 100 - 1.000%?

- Analyseparametre

Analyseres der for relevante parametre?

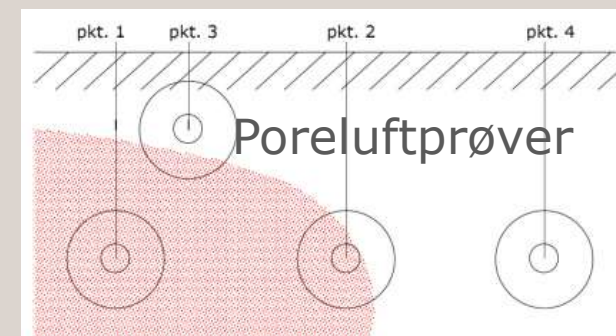
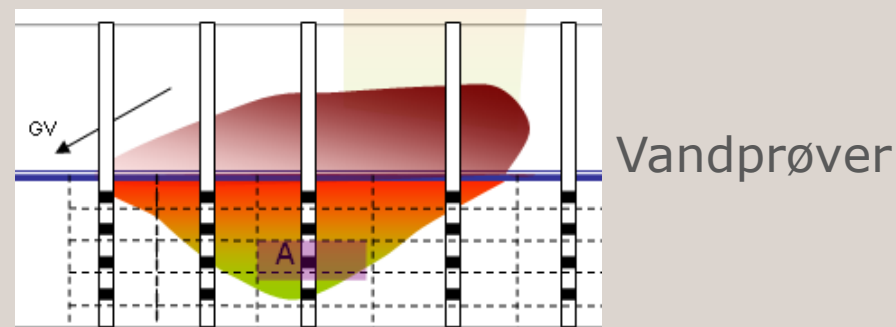
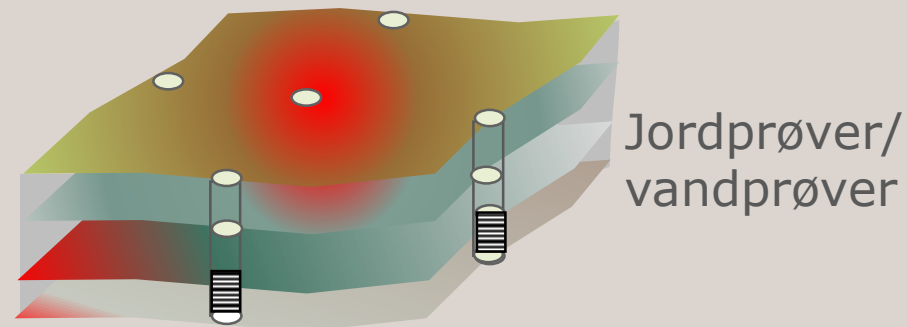
- Miljømæssige konsekvenser

Hvad er konsekvenserne ved at man tager fejl?

Er der tale om et hotspot?

Hvor stor en forurening vil man overse?

(Med en prøvetagnings gitterafstand på 5 m er sandsynlighed for at finde et hotspot med en diameter på <4 m mindre end 52%)



Effektive poreluftstrategier (Miljøprojekt 1587, 2014).

Prøvetagningsstrategi

Usikkerheder i forhold til undersøgelsesformål ?

Er jordprøverne repræsentative

- Identificer om der findes en forurening - kræver blot nogle få målepunkter med forurening, men meget følsom over for usikkerheder
 - Enkeltprøver anvendes
- Afgrænsning af en forurening – kan være følsom over for usikkerheder
 - Enkeltprøver anvendes
- Foretag en risikovurdering – er det den gennemsnitlige belastning eller max værdi, som er kritisk? - kan være følsom over for usikkerheder
 - Enkeltprøver eller blandeprøver anvendes

Fortolkning

Blandeprøver anvendes ofte for at få en vurdering af den gennemsnitlige belastning

Typisk 5 enkeltprøver (delprøver), som blandes til 1 blandeprøve og analyseres

Hvad betyder resultatet?

Blandeprøve = 500 mg bly/kg TS → Klasse 4 jord

Er der tale om et hotspot? – Vi har analyseret 2 g jord

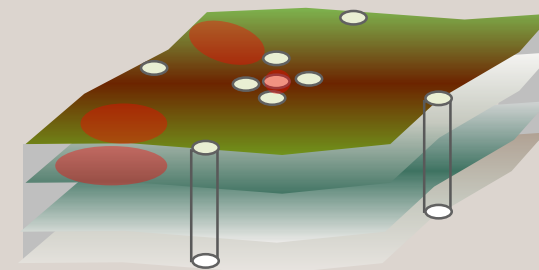
Kun 1 prøve er forurenat med ca. 2.400 mg/kg TS, resten er rene (<40 mg/kg TS)

Hvad er forureningsomfanget? – Kan vi opnå noget ved at foretage en afgrænsning omkring det ene punkt?

Kan der være tale om flere delområder med jordforurening?

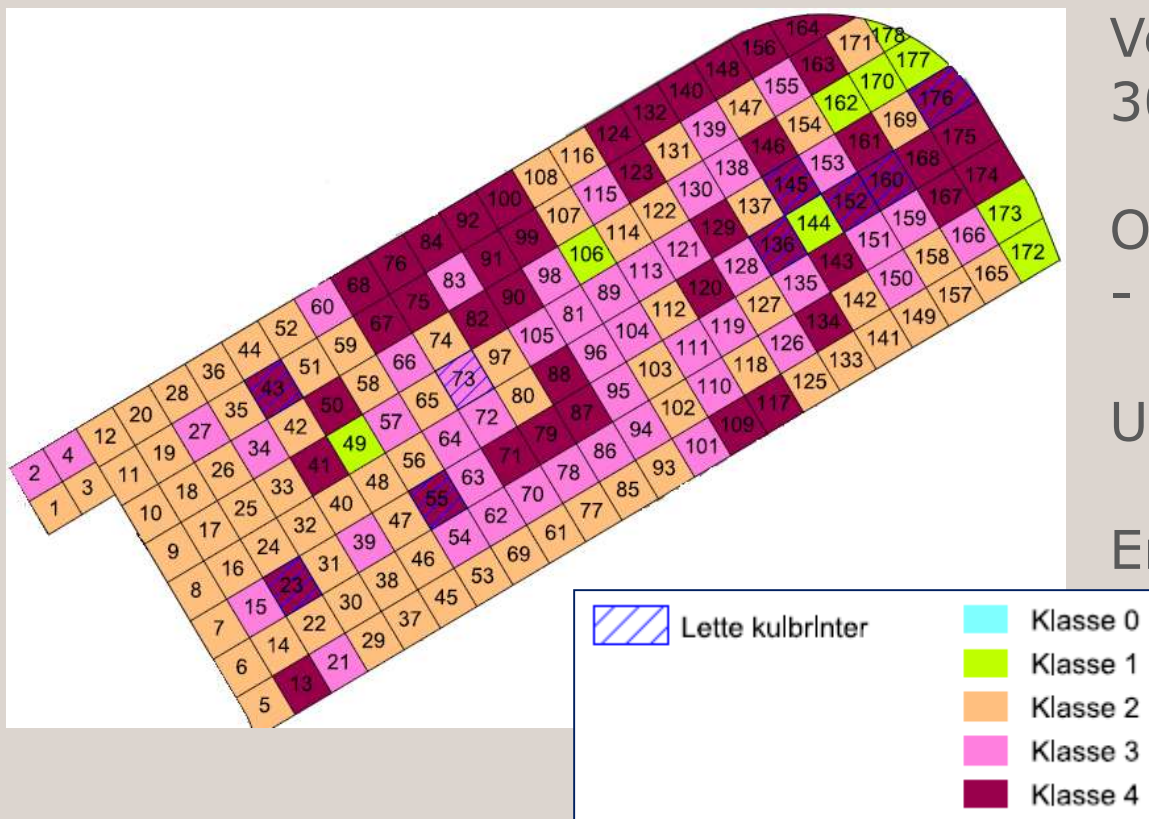
– I så fald er der behov for en bedre strategi end afgrænsning af det ene punkt.

Hypotesen om, at arealet er uforurenat, kan dog forkastes.



Fortolkning

Usikkerhed som skyldes prøvetagning



Ved jordhåndtering typisk 1 blandeprøve pr. 30 el. 120 tons

Området opdeles i felter
- Tror vi på dette billede?

Usikkerhed kan medføre forkert håndtering

Er dette et problem?

Fortolkning

Kan vi give et bud på, hvornår forureningen er opstået

Ja - hvis vi har historiske oplysninger om et konkret og veldokumenteret spild.

Ved enkeltstående spild kan forureningssammensætningen give et bud.

- Fund af MTBE (frem til 2001*) eller 1,2-DCA (frem til 1994) ved benzinformurening
- Fund af et udfaset pesticid (ved et punktkilde)
- Fund af PFOS på en lokalitet, hvor der er dokumenteret et skift til andre PFAS-produkter i 2006

Men ofte kan forurening ikke dateres tilstrækkeligt sikkert, med mindre der er særlige forhold og en konceptuel model, som understøtter fortolkningen.

Der kan være tale om "sive" spild, dvs. en blanding af både gamle og nyere forureninger og ingen klare indikatorer om hvornår forurening er opstået.

**Undtagen visse tankstationer*

Fortolkning

Kan vi give et bud på, hvornår forureningen er opstået

Andre indikatorer for alder:

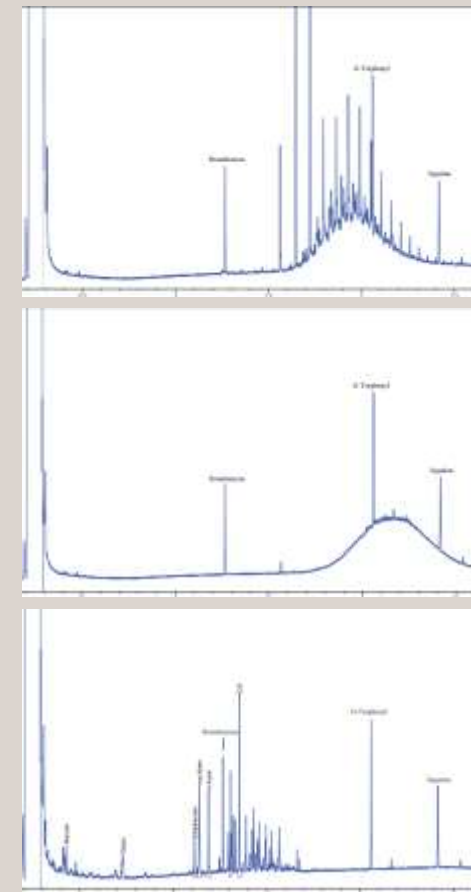
Vertikal og horisontal afstand fra kilden.

Fund af olieprodukt som ikke længere anvendes på lokaliteten, f.eks. benzin eller terpentiner.

Høje jordkoncentrationer af meget nedbrudt olie i jord vil ofte indikere, at der ikke er tale om et nyere spild – men redoxforhold og temperatur kan snyde.

Pas på: Oliesammensætningen i poreluft og vand er meget anderledes end i jordprøverne og selve produktet (evt. fri fase).

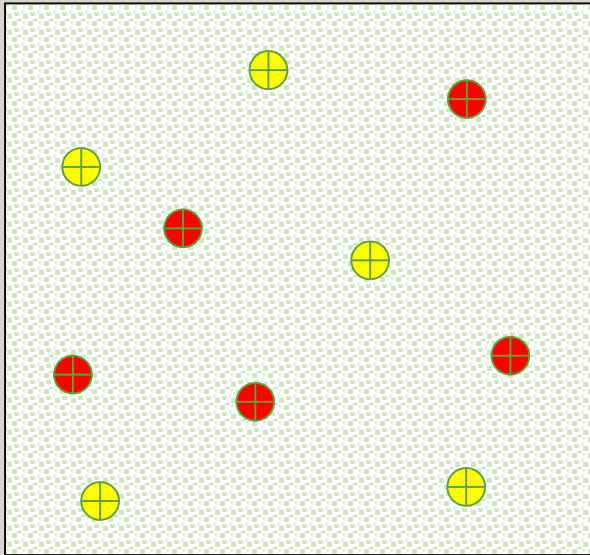
Forskellige isotopteknikker har dog været anvendt til at identificere kilder og dermed evt. alder.



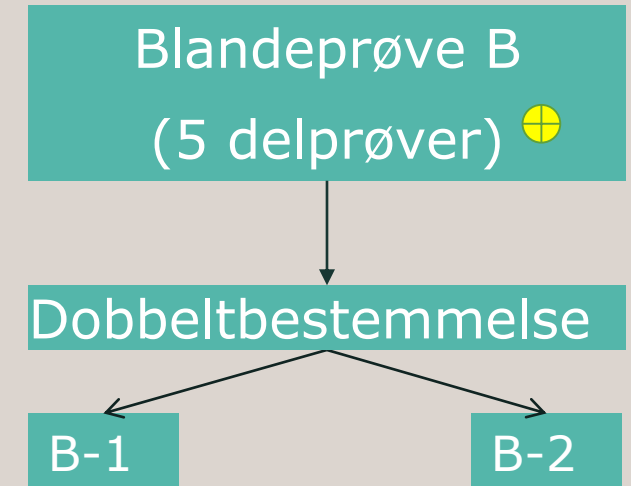
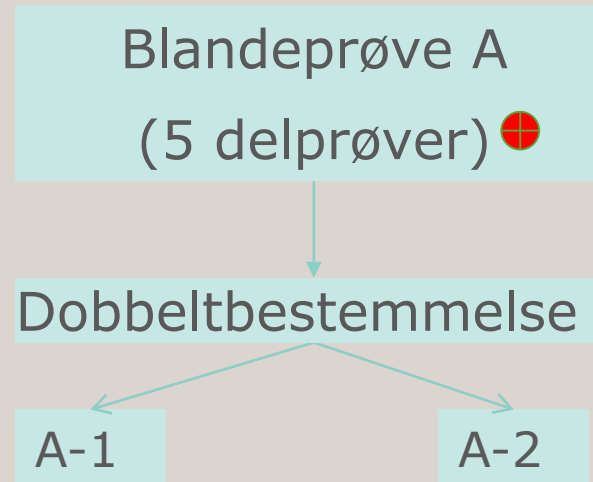
Eurofins. Identifikation af olieprodukter i jord ved GC-FID

Prøvetagningsstrategier

Andre metoder til håndtering af usikkerheder: Duplicate metode



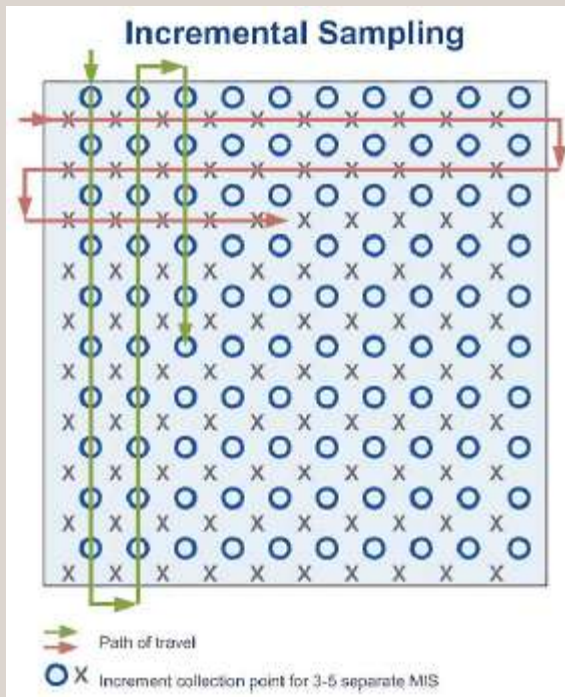
Ikke hot spots, men forureningsbelastning over mindre eller større arealer, hvor der forventes ensartede forhold



Baseret på de 4 resultater for feltet og evt. flere nabofelter kan prøvetagningsusikkerheden samt den samlede usikkerhed, som skyldes forbehandling- og analyseusikkerhed estimeres.

Prøvetagningsstrategier

Andre metoder til håndtering af usikkerheder: Multi-Incremental Sampling MIS



Udtagning af jordprøver. En russisk roulette? Esbensen, K.H., de Lasson, P og Ramsay, L.M. Vintermøde om jord og grundvandsforureninger 5.-6. marts 2013.

Trin 1: Fastlæggelse af “Decision Units” (DU)

Formål – Gennemsnit ikke hotspot

Dybde såvel som arealmæssigt omfang skal fastlægges.

Trin 2: Prøvetagning

Mange increments (30 – 100 pr. DU). Hele dybdeintervallet medtages. Increments samles til én blandingsprøve.

Trin 3: Forbehandling

Tørring

Sigtning

Neddeling

Knusning

Udtagning

Analyse

Ikke hot spots, men forureningsbelastning over større arealer

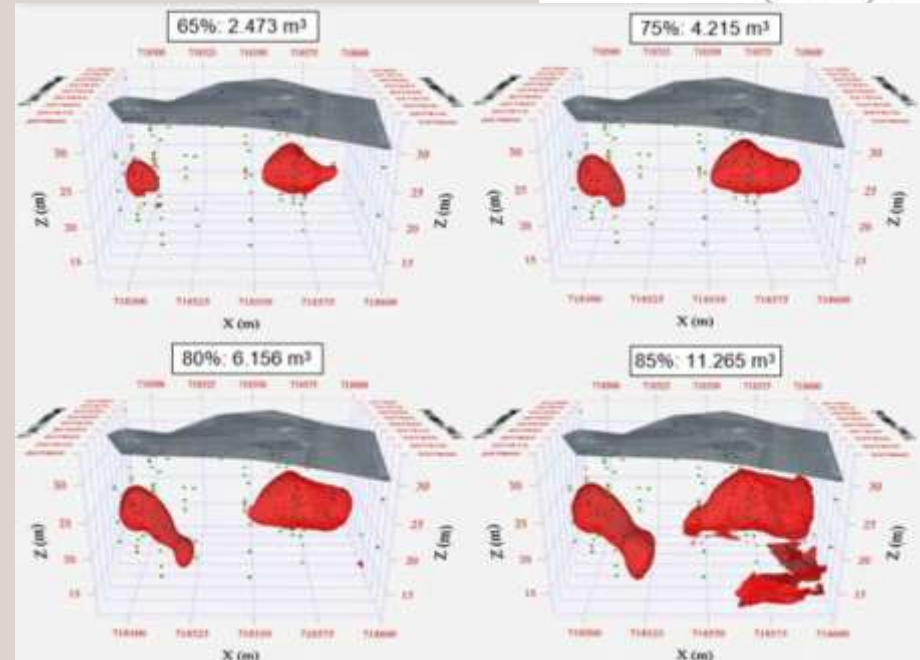
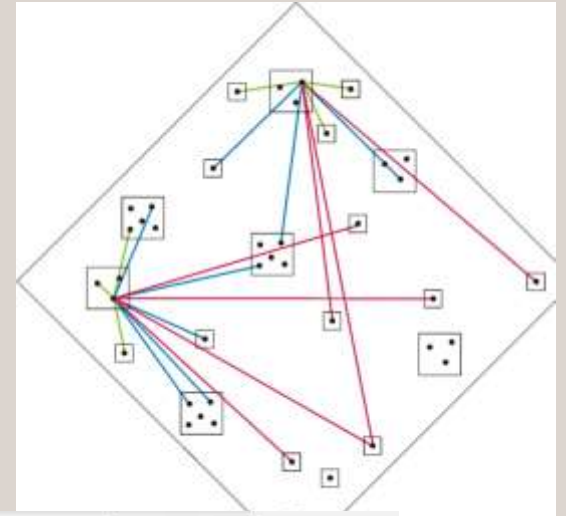
Prøvetagningsstrategier

Andre metoder til håndtering af usikkerheder: Geostatistik

Anvendes til vurdering af den statistiske sandsynlighed for forureningsudbredelse på større arealer

Ved en videregående undersøgelse, hvor der er en del data, kan geostatistik anvendes til:

- at vurdere sandsynligheden for forurening over grænseværdien i en 2D eller 3D visualisering
- at beregne den tilsvarende forureningsmasse eller volumener ved en defineret sandsynlighed (cost-benefit analyse)
- at udpege delområder, hvor indsamling af data vil reducere usikkerheden om de beregnede forureningsmasse



ATV Vintermøde, Marts 2017. Per Loll. Håndtering af usikkerhed

Fremtid – kan vi gøre det bedre?

- Region Hovedstaden. Udredningsprojekt: Udbredelse af anvendelse af geostatistiske metoder på RHs videregående undersøgelser. DMR A/S, NIRAS og Orbicon
- Miljøstyrelsen. TUP . Udredningsprojekt vedr. prøvetagningsstrategi til undersøgelse af overfladejord. Region Hovedstaden, DMR A/S og NIRAS
- Der findes DS/ISO standarder om prøvetagning - bør disse indarbejdes i krav til prøvetagning?

Litteratur

- Håndbogen i analysekvalitet for laboratoriebrugere. 2001. VMR.
<https://www.miljoeogressourcer.dk/udgivelser.php?lixtype=Teknik+og+Admin>
- Håndbogen i prøvetagning af jord og grundvand. Hovedrapport og Bilagsrapport. 2003.VMR.
<https://www.miljoeogressourcer.dk/udgivelser.php?lixtype=Teknik+og+Admin>
- Miljøstyrelsens Referencelab. Homogenisering og delprøvetagning af jordprøver til sporelementanalyse. <http://www.reference-lab.dk/>
- Eurachem. Measurement uncertainty arising from sampling. A guide to methods and approaches. 2007. <https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/musamp>
- Helhedsorienteret bæredygtig jordhåndtering. Udkast. Godkendelsesordning for jordprøvetagere
<http://www.jordhaandtering.dk/om>
- DS/ISO 18400:2017. Jordundersøgelse – Prøvetagning. Del 100 - 102
- DS 3077. Dansk Standard. 2013 2. udgave 26-08-2013. Repræsentativ prøvetagning – horisontal standard.



Tak for jeres opmærksomhed

Jacqueline Falkenberg
jaf@niras.dk