

Poreluftbidrag til indeluften Avanceret kemisk fingerprinting anvendt på virkelige sager (kildedifferentiering)

Per Loll

DMR®

Peter B. Mortensen
og Signe Vork



Henriette Kern-Jespersen
og Sine T. Sørensen



Region
Hovedstaden

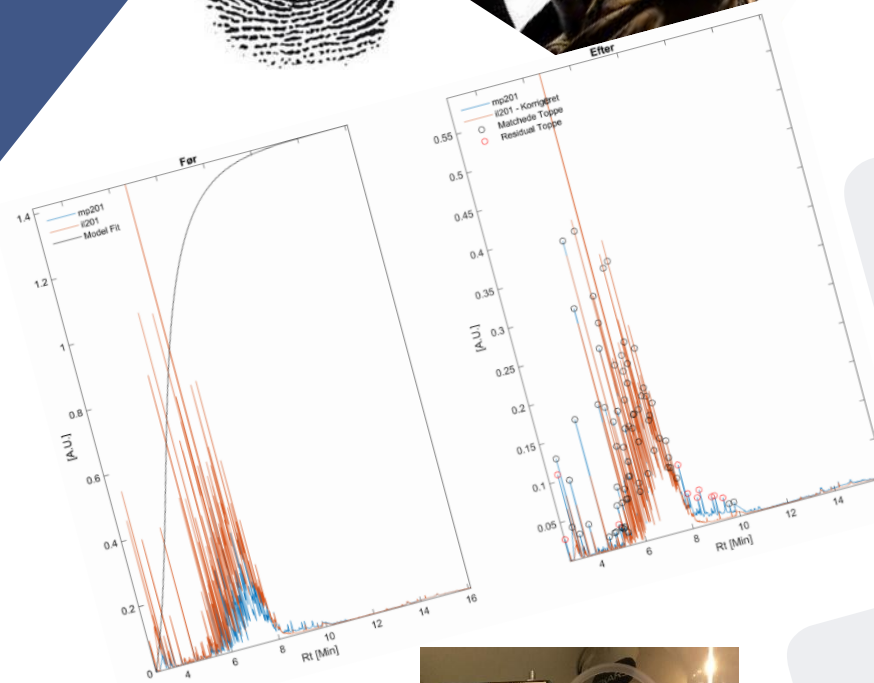
Kristoffer G. Poulsen, Giorgio Tomasi
og Jan H. Christensen



Eline B. Weeth



ATV Vintermøde, 9. marts 2021



Hvad har vi i værktøjskassen?

- Vi har 4 principielle måder til bestemmelse af bidrag til indeluften:

1. Måling u/ gulv og beregning vha. model (f.eks. JAGG)
+ vurdering af bidrag via direkte spredningsveje.
2. Måling u/ gulv og beregning vha. reduktionsfaktorer (erfaringstal).
3. Måling på kildeside + tracerstudium.
4. Direkte måling i indeluft (hvis der ikke er interne bidrag).

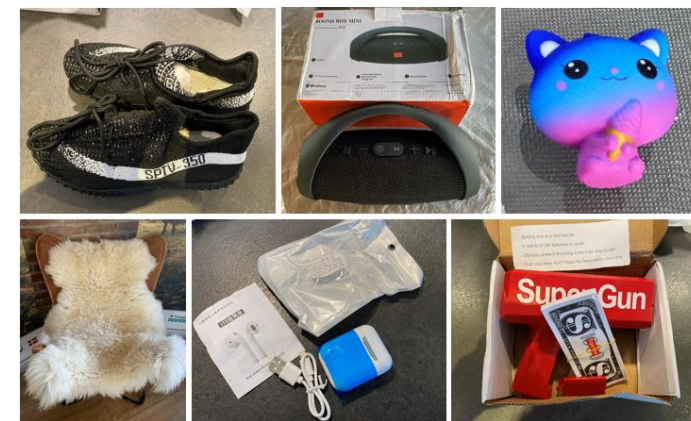


Måling i indeluften

4a. For chlorerede opløsningsmidler kan man ofte slippe afsted med at måle i indeluften – da der sjældent er væsentlige interne bidrag.

Her er mit fokus i dag

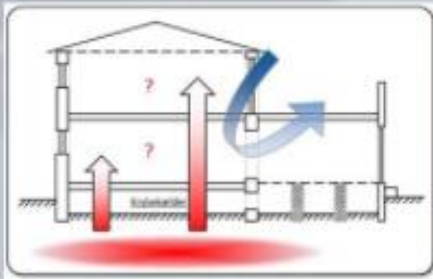
4b. For olieulbrinter derimod, er der ofte så store interne bidrag, at størstedelen af indholdet i indeluften skal bortforklares.



Indlæg af Flemming H. Andersen i
morgen eftermiddag (13.40-15.00)

Bidrag af oliekuilbrinter fra poreluften:

DMR®



helt uenig

En faktor 100 er alt jeg har behov for

JAGG-modellen kan alt det jeg vil

Jeg ville gerne måle direkte i indeluften

Jeg måler direkte i indeluften. Interne bidrag volder ikke problemer

Helt enig

Hvordan skiller vi de interne bidrag fra?



- Problemet i en nøddeskal:

- Afdampningskriterierne (ADK) er bidragskriterier, så vi skal kun forholde os til bidraget fra poreluften (jord/grundvand).
- Baggrunds niveauerne kan "overdøve" bidraget fra poreluften.
- Hvis vi måler $>ADK$ i indeluften, skal vi ofte bruge mange kræfter på at "vaske tavlen ren".
- Dette afholder os fra at vade ind i den situation, hvis vi på forhånd tænker er risikoen er "høj" (renserier og olie).
- Vi har kun relativt usikre indirekte metoder til vores rådighed, jf. slide 2:
 1. Måling u/ gulv og beregning vha. model ...
 2. Måling u/ gulv og beregning vha. reduktionsfaktorer ...
 3. Måling på kildeside + tracerstudium.

- Jeg ville virkelig gerne kunne måle direkte i indeluften, uden en alt for stor risiko for at skulle svømme baglæns ...



Men hvor er vi dog bare fantastisk heldige ...



- ... for det er jo præcis det resten af mit indlæg handler om.

4. Direkte måling i indeluft (**selvom der er interne bidrag**).

2

Måling i indeluften

4a. For chlorerede opløsningsmidler kan man ofte slippe afsted med at måle i indeluften – da der sjældent er væsentlige interne bidrag.



1

4b. For oliekulbrinter derimod, er der ofte så store interne bidrag, specielt for TVOC og benzen, at poreluftbidraget drukner.



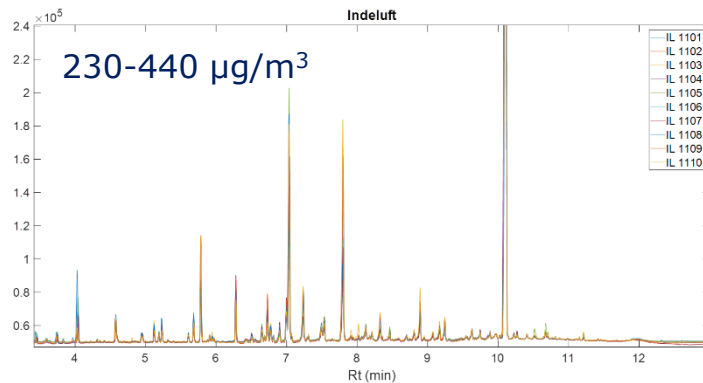
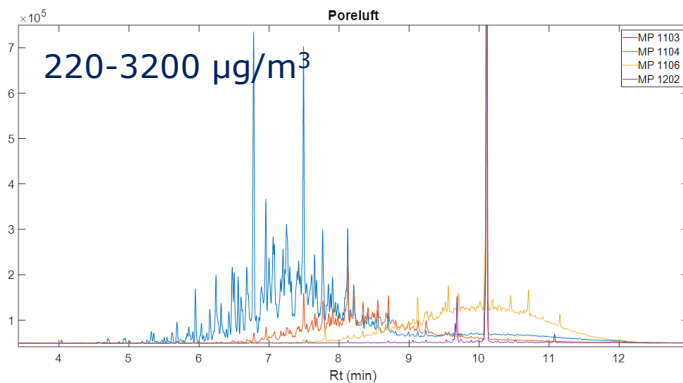
- Jeg vil præsentere et lovende nyt analyseværktøj, der "æder interne bidrag til morgenmad" (den er OP!).
 - Værktøjet er i beta-testning (= ikke helt færdigt), så forvent ikke en ost, helt uden huller.

Kildedifferentiering



Metoden – helt kort (1/3)

- Metoden blev præsenteret på sidste års Vintermøde, så her får I blot den helt korte version:
 - Forestil jer en stak chromatogrammer; fire fra poreluften og 10 fra indeluften:



- De ligner jo overhovedet ikke hinanden!
- Kan det være samme kilde/produkt i poreluften?
- Kan man virkelig sige noget om hvor meget i IL, der kommer fra PL? Ja!

KØBENHAVNS UNIVERSITET 10-03-2020 1

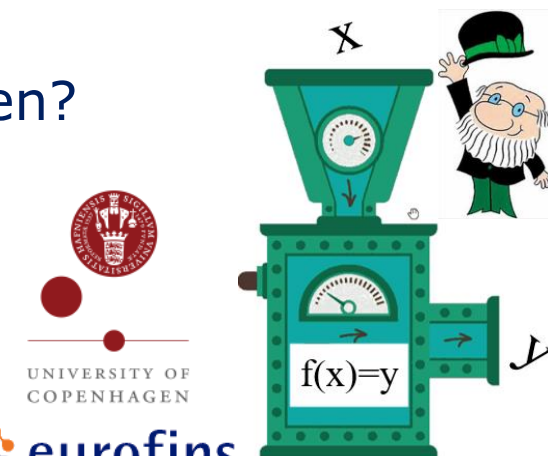
Ny objektiv målemetode til bestemmelse af bidraget fra en (kulbrinte) poreluft-forurening til indeklimaet

Jan H. Christensen
Københavns Universitet
ATV Vintermøde, 3-3-2020

Kristoffer G Poulsen, KU
Giorgio Tomasi, KU
Peter B Mortensen, Eurofins Miljø
Ida Henriette Kern-Jespersen og
Sine T Sørensen, Region Hovedstaden
Per Løll, DMR

Region Hovedstaden eurofins DMR UNIVERSITY OF COPENHAGEN

Vi skal lige have fat i "maskinen" fra matematik i slut-70'erne:

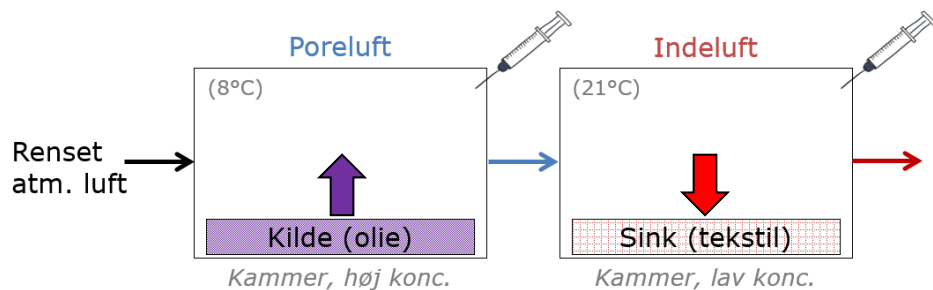


Stofkendskab
Analyseteknik
Modellering

Metoden – helt kort (2/3)

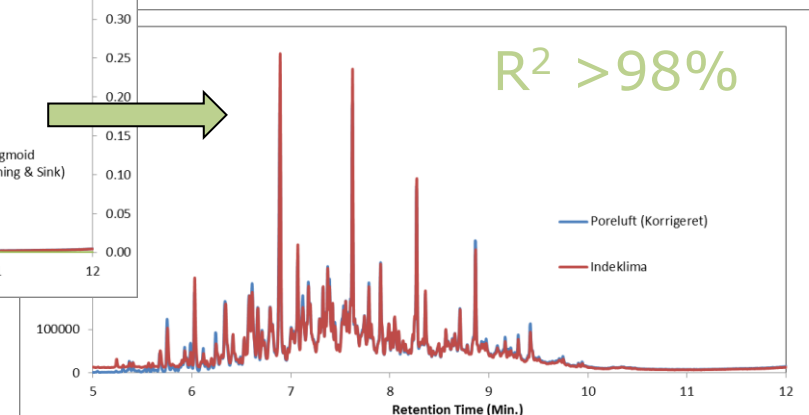
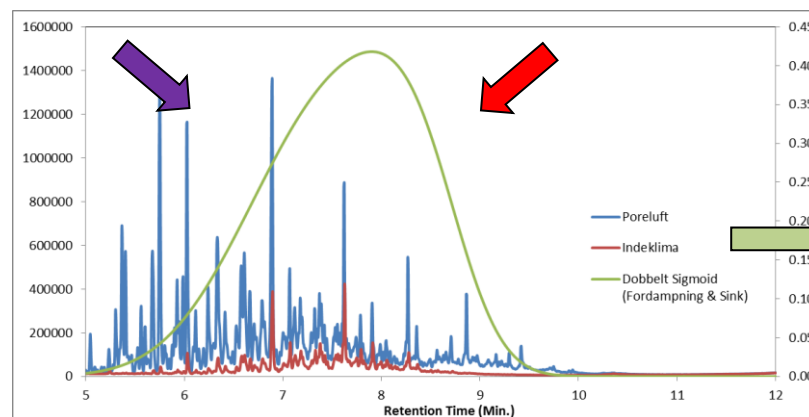
- Parallel-chromatografering: GC-FID/-MS (kvantifikation og identifikation).
- Modellering af "forvitring" når en forurening afdamper og bevæger sig igennem jord, betongulv, bygninger og inventar:

Kontrolleret forvitningsforsøg i flow-kammer, hvor vi ved at PL->IL

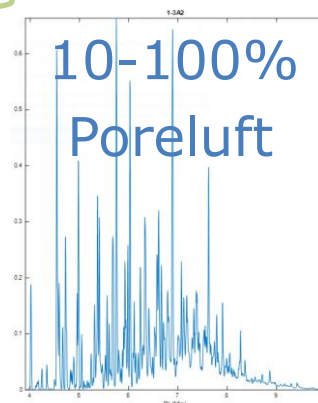


- Fordampningseffekter
- Sorptionseffekter (sink)

Dobbelt-sigmoid model



- Validering på syntetiske sammenblandinger af PL og forskellige kildetyper.



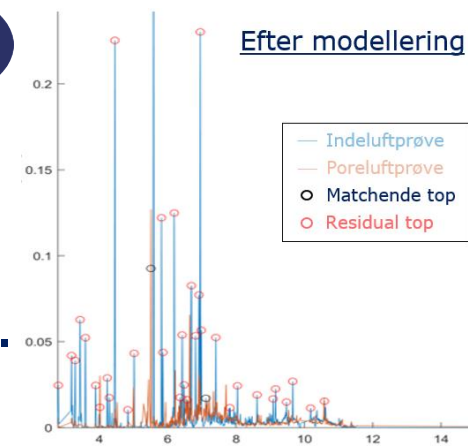
+forsk. interne bidrag (N=196)

$R^2 > 90\%$

Metoden – helt kort (3/3)

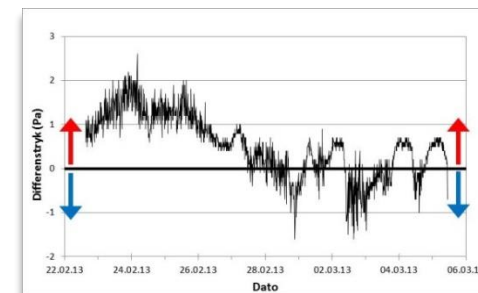


Efter modellering

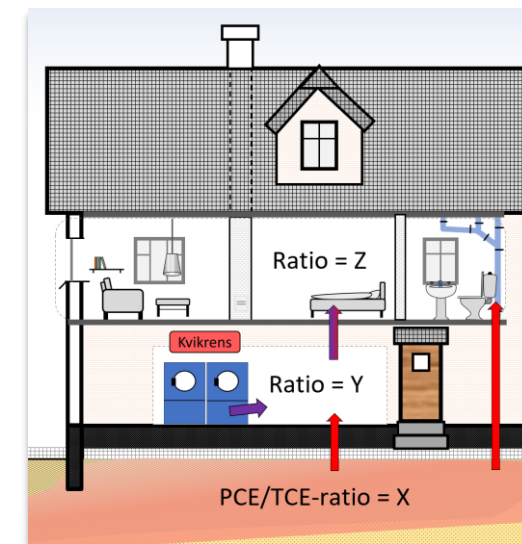


• Oliesager fra den virkelige verden:

1. Kvantifikation ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), jf. alm. olieanalyse (FID for TVOC).
- ↳ Evt. 2. Modellering af det maksimalt poreluftindhold i indeluftprøverne.
 - Nogle toppe passer til modellen; andre er residualer.
- ↳ Evt. 3. Kvalifikation af residualerne (MS) -> nogle stoffer/bidrag kan trækkes fra:
 - Toppe hvor IL >> PL (evt. "genforurening").
 - Nogle stoffer ikke fra en olie kilde, database med interne kilder.
- ↳ Evt. 4. Kvalifikation af styrende, matchende toppe (MS):
 - Nogle toppe er ikke matchende stoffer. Kan trækkes fra.
5. Endelig vurdering af poreluftbidrag til indeluft ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).



- For chlorerede opløsningsmidler (spin-off):
 - PCE/TCE-ratioen i poreluften kan være ens.
 - Forbedret og mere præcis analysemetode (også ved helt lave og helt høje konc.).
 - Massebalance. To ligninger med to ubekendte ->



Men kan det bruges i den virkelige verden?

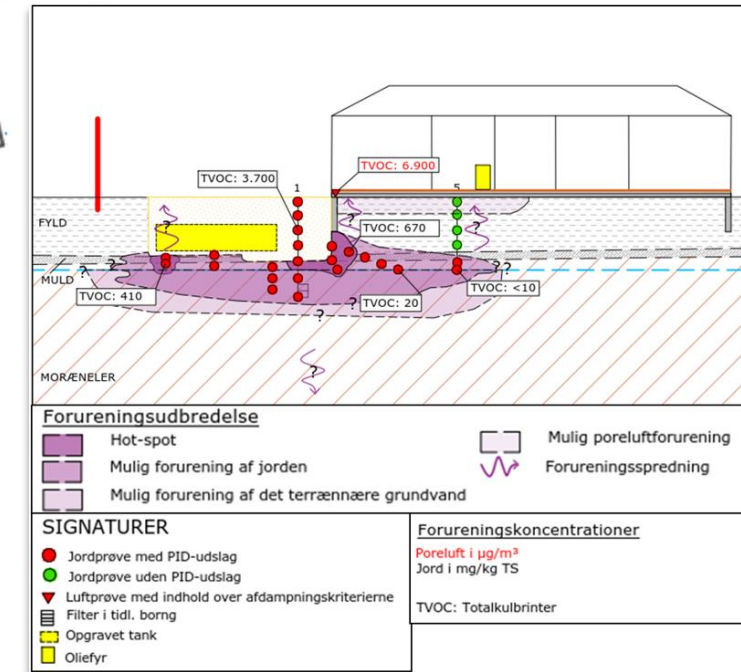
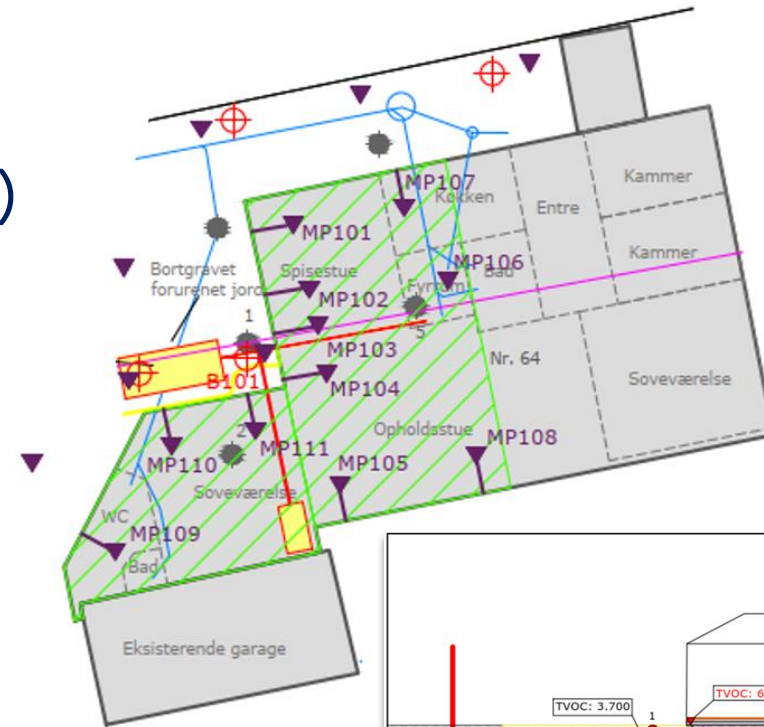


- Vi har indtil videre arbejdet med 6 oliesager:
 - På 1 sag var poreluftbidraget til kælder 96-98% (bidrag $>100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ikke bolig).
 - På 1 sag var IL 230-440 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, men poreluftbidrag $<100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
 - På 1 sag var IL 1.400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, men vi kan påvise, at poreluftforureningen skyldes interne bidrag fra erhverv i stueplan. Bidraget i boligen ... (ikke færdigbehandlet).
 - På 3 sager kunne vi afvise risiko på alm. vis (pga. lave poreluftkoncentrationer).
 - ... og på 1, gjorde kildesammensætningen, at grunden ville kunne udtages af den offentlige indsats (ikke fyringsolie).
- Og 4 sager med chlorerede opløsningsmidler:
 - Vi har ikke haft en sag med interne bidrag endnu, men har fokuseret på at se om PCE/TCE-ratioen i poreluften var ca. konstant.
 - På 2,5 af sagerne konstant indenfor x 2; den halve sag havde en overlappende olieforurening (1/2 godt; 1/2 skidt).
 - På 1 sag var ratioen ikke konstant.



Et godt eksempel (1/4)

- Bolig fra 1961 på 100 + 25 m² (tilbygn.)
 - Membran (kvalitet og placering ukendt).
 - Nedgravet olietank fra ca. 1960.
 - Skift til overjordisk tank før 1996.
- 1997: Opgravning af nedgravet tank med hul og 9 ton jordforurening.
 - Derefter etablering af fjernvarme.
- Afgrænsende undersøgelse 2019+
 - Flere runder poreluft.
 - Flere runder luft fra spredningsveje.
 - Ikke måling i indeluft pga. risiko for interne bidrag.



Et godt eksempel (2/4)

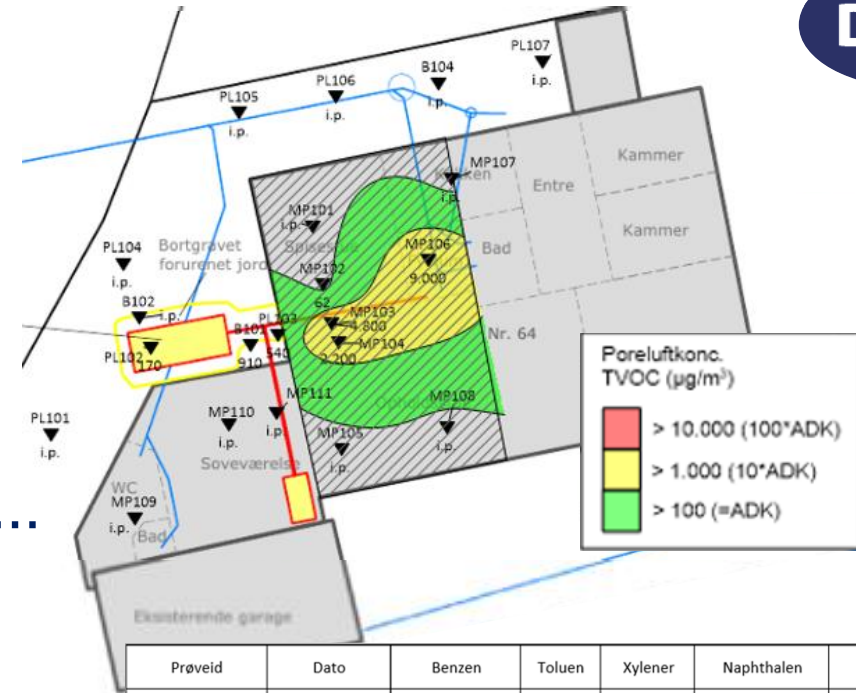
- Traditionelle undersøgelsesresultater:
 - i.p.-190 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i hulumre og kloakker.
 - Poreluftkonc. op til 9000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Max).
 - Arealvægtet gns. ca. 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (AVG).
- Same procedure as every year, James...
- Bidrag til indeluft:



- JAGG + uarmeret betongulv $\rightarrow$ 2-4·ADK.
- Red.faktor på max. konc. $\rightarrow$ 0,9-3·ADK.
- Red.faktor på AVG $\rightarrow$ 10-30% af ADK.
- Risikovurdering "på vippen" $\rightarrow$ yderligere undersøgelser.



+Kildedifferentiering

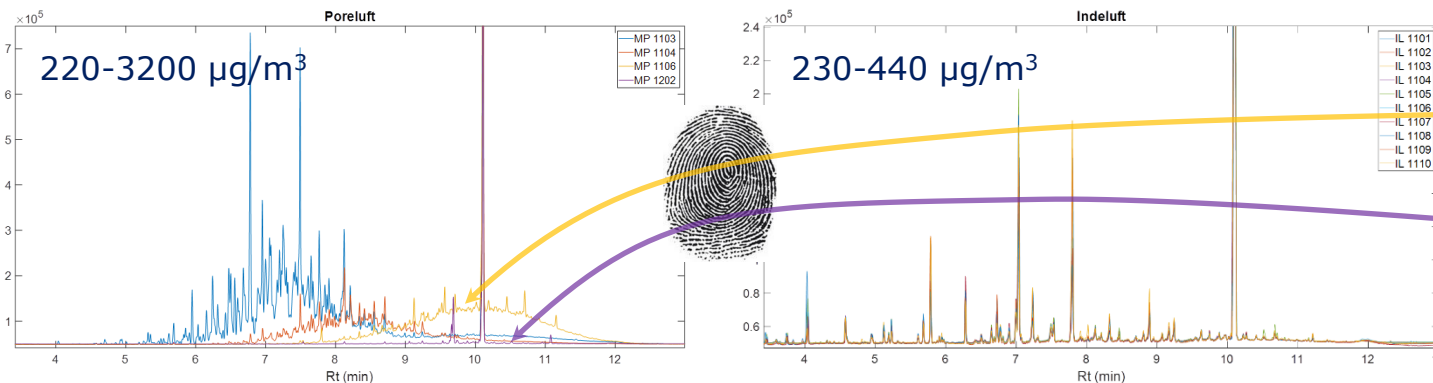


Prøveid	Dato	Benzen	Toluen	Xylener	Naphthalen	C9/C10-aromater	TVOC
MP101	07-01-2020	< 0,1	< 1,0	1,2	< 2,0	i.p.	i.p.
MP102	07-01-2020	< 0,1	< 1,0	1,6	< 2,0	i.p.	62
	10-06-2020	< 0,1	< 1,0	i.p.	< 2,0	i.p.	680
MP103	07-01-2020	0,15	< 1,0	22	< 2,0	52	4800
	10-06-2020	< 0,1	< 1,0	i.p.	< 2,0	3,2	880
MP104	07-01-2020	0,76	1,1	2,2	< 2,0	1,4	2200
MP105	07-01-2020	< 0,1	< 1,0	0,54	< 2,0	i.p.	i.p.
	10-06-2020	< 0,1	< 1,0	i.p.	< 2,0	i.p.	3000
MP106	09-01-2020	< 0,2	< 2,0	2,1	< 5,0	i.p.	9000
	10-06-2020	< 0,1	< 1,0	i.p.	< 2,0	i.p.	100
MP107	13-01-2020	< 0,1	< 1,0	0,46	< 2,0	i.p.	i.p.
	09-06-2020	< 0,1	< 1,0	i.p.	< 2,0	i.p.	i.p.
MP108	07-01-2020	0,12	< 1,0	1,4	< 2,0	i.p.	i.p.
	09-06-2020	< 0,1	< 1,0	i.p.	< 2,0	i.p.	i.p.
MP109	07-01-2020	0,15	< 1,0	0,6	< 2,0	i.p.	i.p.
MP110	07-01-2020	< 0,1	< 1,0	0,48	< 2,0	i.p.	i.p.
MP111	07-01-2020	0,13	< 1,0	0,42	< 2,0	i.p.	i.p.
	10-06-2020	< 0,1	< 1,0	i.p.	< 2,0	i.p.	i.p.
MP112	09-06-2020	< 0,1	< 1,0	i.p.	< 2,0	i.p.	i.p.
MP113	09-06-2020	< 0,1	< 1,0	i.p.	< 2,0	i.p.	i.p.
MP114	09-06-2020	< 0,1	< 1,0	i.p.	< 2,0	i.p.	i.p.
ULREF1	07-01-2020	0,46	1,2	0,76	< 2,0	i.p.	i.p.
ULREF2	07-01-2020	0,66	1,3	2,4	< 2,0	i.p.	i.p.
ULREF3	09-01-2020	3,5	13	13	< 5,0	2,1	i.p.
ULREF4	13-01-2020	0,5	< 1,0	0,44	< 2,0	i.p.	i.p.
Ulref7	09-06-2020	0,11	< 1,0	0,26	< 2,0	i.p.	i.p.
Ulref8	10-06-2020	< 0,1	< 1,0	0,22	< 2,0	i.p.	i.p.
Afdampnings-kriterier		0,13	400	100	40	30	100

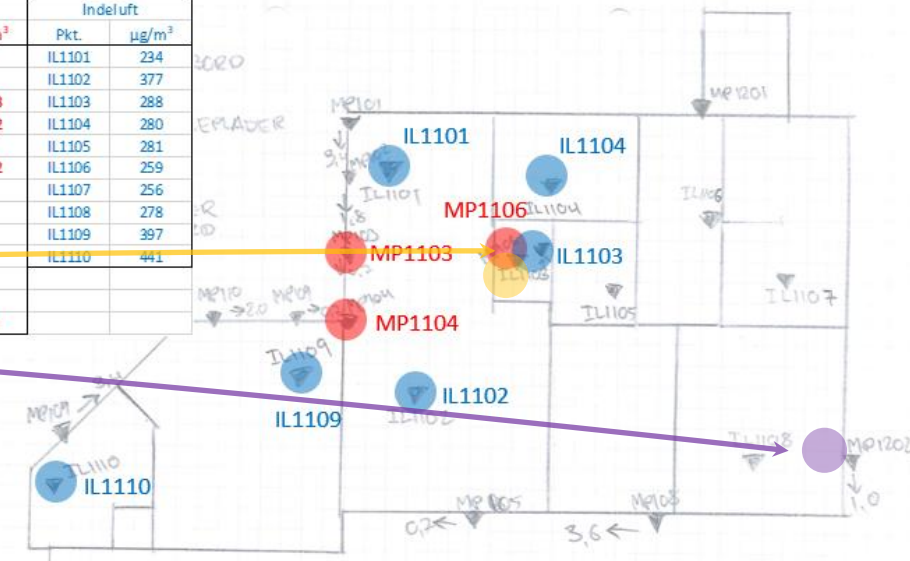
Et godt eksempel (3/4)

- Resultater (kildedifferentiering):
 - Konceptuel sammenhæng med alm. undersøgelse.
 - Poreluftkonc. op til $3.200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Max) udtaget succesivt (lige efter de alm.).
 - 10 stk. IL-målinger ($230\text{--}440 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

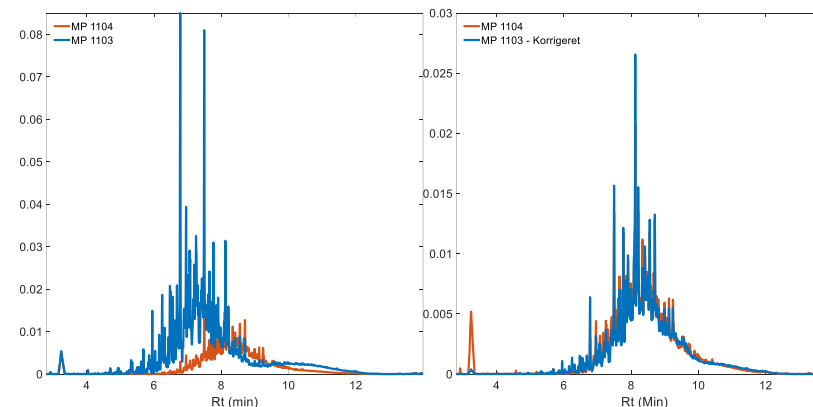
● Poreluftmåling med betydende indhold ($>1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$)
● Indeluftmåling med betydende indhold ($>100 \mu\text{g}/\text{m}^3$)



Poreluft		Indeluft	
Punkt	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Pkt.	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
MP1101	0	IL1101	234
MP1102	0	IL1102	377
MP1103	3173	IL1103	288
MP1104	1402	IL1104	280
MP1105	0	IL1105	281
MP1106	3102	IL1106	259
MP1107	0	IL1107	256
MP1108	0	IL1108	278
MP1109	0	IL1109	397
MP1110	0	IL1110	441
MP1111	0		
MP1201	0		
MP1202	224		

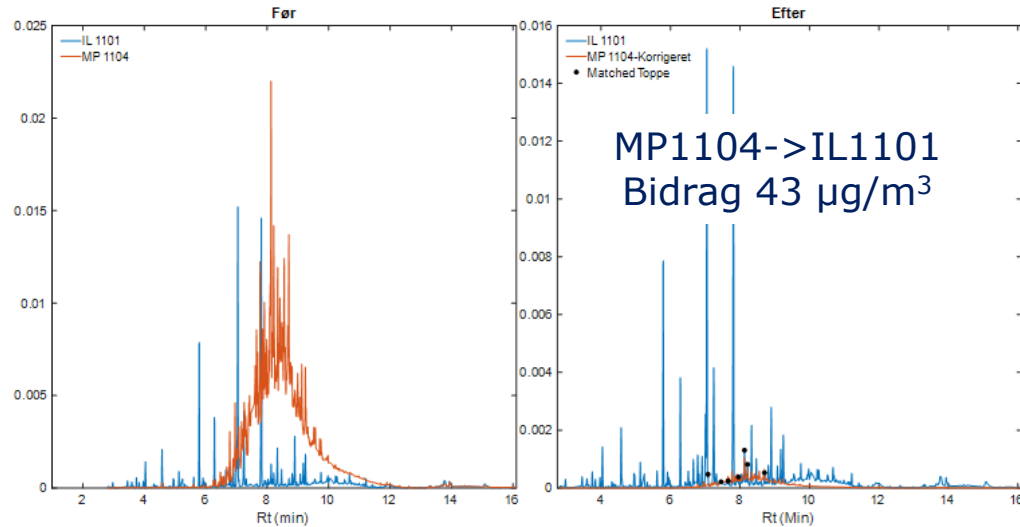


- Masser af information:
 - Fingeraftryk 1 (MP1103/MP1104).
 - Fingeraftryk 2 (MP1106).
 - Fingeraftryk 3 (MP1102).
 - Indeluft = samme fingeraftryk.

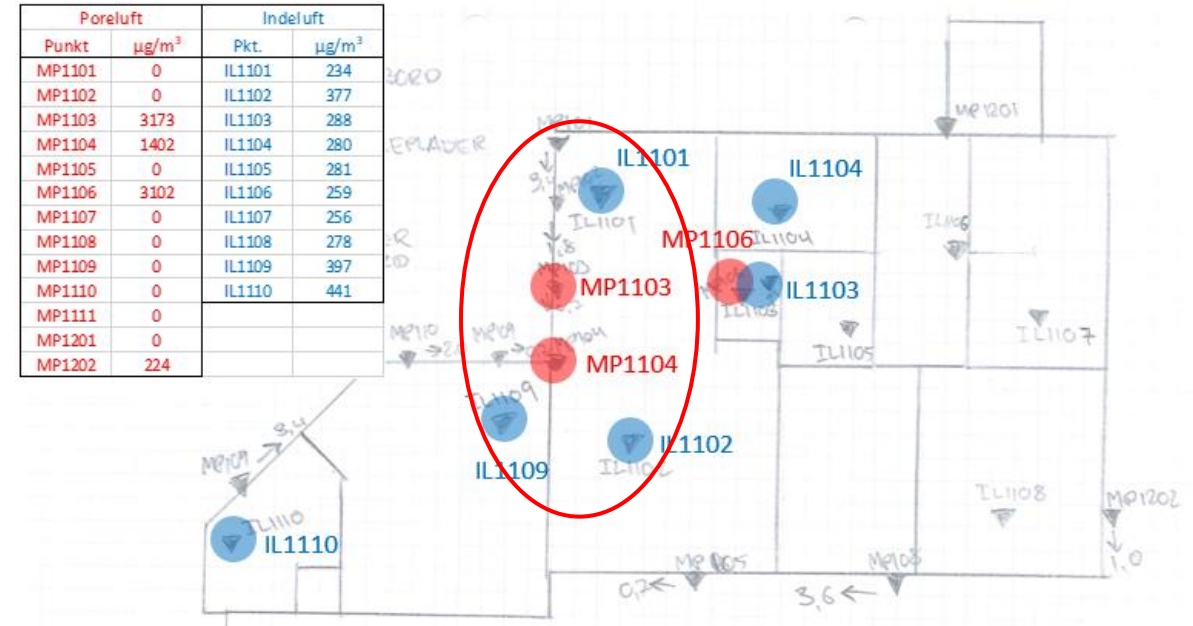


Et godt eksempel (4/4)

- Modellering af poreluftbidrag:



Poreluft		Indeluft	
Punkt	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Pkt.	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
MP1101	0	IL1101	234
MP1102	0	IL1102	377
MP1103	3173	IL1103	288
MP1104	1402	IL1104	280
MP1105	0	IL1105	281
MP1106	3102	IL1106	259
MP1107	0	IL1107	256
MP1108	0	IL1108	278
MP1109	0	IL1109	397
MP1110	0	IL1110	441
MP1111	0		
MP1201	0		
MP1202	224		



- Bidrag til indeluft:

- Maksimalt poreluftbidrag = 77 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

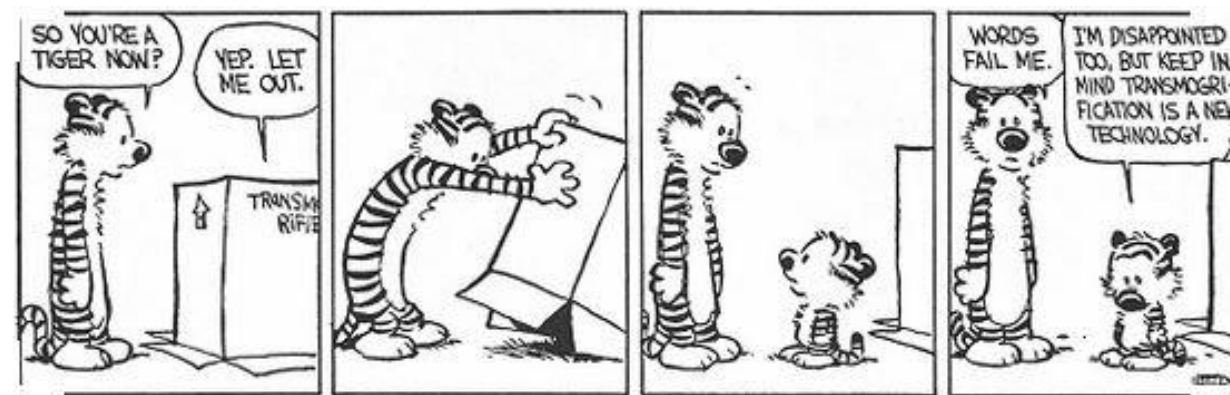


- Med den nye metode kan vi slippe for usikre/konservative beregninger fra poreluft til indeluft og vi kan afvise risiko (men vi skal nok vise det over flere runder).

Begrænsninger



- Vi skal tage poreluftprøver - ellers ingen fingeraftryk.
- Kun korttidsmålinger – kulrør 100 L (ingen ORSA over 14 dage).
- Vi kan pt. kun sammenligne PL og IL én til én, så der er brug for et samarbejde imellem laboratorium og kunde ift. hvilke prøver der er konceptuelt relevante at sammenligne (rumlighed og kvantitative resultater).
- På sager med chlorerede (igangværende renserier):
 - Konst. PCE/TCE-ratio i poreluften.
 - TCE > detektionsgrænsen i indeluften.
 - Ikke overlappende olieforurening eller kloak (nedbrydning).



Hvor står vi nu?



- Vi tør nu måle direkte i indeluften på oliesager.
- Vi kan nu håndtere situationer hvor poreluftbidraget plejer at drukne i interne bidrag.
- Vi lærer nye ting hver gang vi afprøver det på en ny sag:
 - Forskellige kilder i poreluft - og er det den produkttype vi troede?
 - Vi finder ud af hvilke stoffer der er alm. i indeluft.
 - Gentagne olie-PL-prøver -> successivt lavere indhold (~lavt masseflow).
- Hvad skal der arbejdes videre med?
 - Forbedret bestemmelse af det maksimale bidrag.
 - Resultater med usikkerhedsangivelse ($\pm$).
 - Kvalifikation – hvad og hvordan kan vi pille fra?
 - Chlorerede: Teste flere sager (hvor ofte konstant PCE/TCE-ratio i kilden?).
 - Tidslig robusthed i resultatet (korttidsprøver vs. tidslige variationer).

