

Ett **SBUF**-projekt

ra040428a

Katarina Ekblad
Per Tyllgren

Skanska
2004

METODIK FÖR BESTÄMNING AV MÄNGDEN 16PAH I VÄGBELÄGGNINGAR

- Från provtagning till slutbedömning -



METODIK FÖR BESTÄMNING AV MÄNGDEN 16PAH I VÄGBELÄGGNINGAR

- Från provtagning till slutbedömning -

Förord

Jag startade detta projekt tillsammans med Per Tyllgren, Skanska Asfalt och Betong, Kay Amboldt och Hans-Erik Mårtensson NCC Roads AB i S. Sandby, för att utreda de skillnader som upptäckts i analysresultat på olika analyslaboratorier.

Jag har fått stor hjälp under projektets gång med krossning, långtidslagring och uttagning av prov samt massor av förslag och idéer. Därför vill jag passa på att tacka Kay Amboldt och Hans-Erik Mårtensson NCC Roads AB för all deras hjälp och stöd.

Samtliga förundersökningar gjordes på laboratoriet i Lomma men för att kunna belysa skillnader i analysarbetet, beslutade vi oss för att göra en ringanalys på de analyslaboratorierna, som utför analys av 16PAH i asfalt. När kontakt tagits med analyslaboratorierna, förstod jag att en ringanalys var något som alla efterfrågade och samtliga visade stort intresse för. Jag vill tacka AnalyCen i Lidköping, Analytica i Täby och Alcontrol i Skara för deras ovärderliga hjälp med ringanalysen.

Författare till denna rapport är Per Tyllgren, Skanska Asfalt och Betong. Han är dessutom medlem i RAST-gruppen och har därför kunnat informera dem om projektets arbete.

Jag vill tacka Per Tyllgren för alla uppslag, goda kunskaper i området och för en mycket välskriven rapport.

Till sist men inte minst, vill jag tacka SBUF för visat intresse och för deras ekonomiska stöd, som gjorde detta projekt möjligt.

Lomma i oktober 2004

Katarina Ekblad
Projektledare

Skanska Sverige AB
Teknik - Väg och Asfalt
Vägtekniskt Centrum Syd i Lomma

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

Sammanfattning.....	1
BAKGRUND	1
1.1 HISTORIK	1
1.2 STENKOLSTJÄRANS KOMPONENTER.....	2
1.3 RIKTVÄRDEN FÖR 16PAH	3
1.4 MÄTTEKNISKA PROBLEM	3
1. PROJEKT BESKRIVNING	4
2.1 SYFTE.....	4
2.2 ARBETSGÅNG	4
2.3 DELTAGARE OCH FINANSIERING.....	4
3. PROJEKTRESULTAT	5
3.1 PROVTAGNING	5
3.1.1 Förutsättningar	5
3.1.2 Befintliga anvisningar	6
3.1.3 Förslag till komplettering.....	6
3.2 PROVBEREDNING	6
3.2.1 Bakgrund.....	6
3.2.2 Förslag till provberedning	10
3.3 ANALYS	11
3.3.1 Analysmetoder.....	11
3.3.2 Prov för ringanalys	13
3.3.3 Genomförande av ringanalys	13
3.3.4 Resultat.....	14
3.3.5 Kommentarer.....	16
3.4 MÄTOSÄKERHET	17
3.4.5 Sammanställning av analysresultat.....	17
3.4.6 Kommentarer.....	18
3.5 PRESENTATION OCH UTVÄRDERING	19
3.5.1 Uppdragets beskrivning	19
3.5.2 Presentation av analysresultat	19
3.5.3 Utvärdering.....	19
4. FORTSATT ARBETE	20
4.1 PROBLEMORIENTERING	20
4.2 ACKREDITERING.....	20
LITTERATUR	21
LÄNKAR	21
ORD OCH BEGREPP	22

BILAGOR

BILAGA 1 METODBESKRIVNING FÖR BESTÄMNING AV MÄNGDEN 16PAH I VÄGBELÄGGNINGSMATERIAL 1

TABELLER, DIAGRAM OCH BILDER

Tabell 1.2-1 Ämnen i gruppen 16PAH.....	2
Tabell 3.4-1 Sammanställning av statistiska värden från ringanalysen.	17
Tabell 3.4-2 Justerad mätosäkerhet i absoluta tal för repeterbarhet och reproducerbarhet.	18
Tabell 3.4-3 Relativ mätosäkerhet för repeterbarhet och reproducerbarhet....	18
Diagram 3.2-1 PAH-halt i extrakt från samma prov efter 1, 2 och 25 timmars upplösning av tre olika prov.	7
Diagram 3.2-2 Jämförelse mellan analys av konventionellt neddelade prover och krossade.....	8
Diagram 3.2-3 Effekten av värmebehandling på inomhusförvarat prov.....	8
Diagram 3.2-4 Effekten av värmebehandling på utomhusförvarat prov.....	9
Diagram 3.2-5 Resultat av långtidsförvaring utomhus.....	10
Diagram 3.3-1 PAH-profil över samtliga laboratoriers (1-4) analysresultat (medelvärden) för låghaltigt prov från ringanalysen.	14
Diagram 3.3-2 PAH-profil över samtliga laboratoriers (1-4) analysresultat (medelvärden) för höghaltigt prov från ringanalysen.	14
Diagram 3.3-3 PAH-profiler över varje laboratoriums analysresultat från ringanalysen.	15
Diagram 3.4-1 Grafisk presentation av statistiska värden från ringanalysen..	17
Bild 1.1-1 Makadam indränkt med stenkoltstjära under flera lager asfalt	1
Bild 3.1-1 Beläggningskakor som kan borras p.s.s. som en beläggning.....	5
Bild 3.1-2 Borrkärna med stenkoltstjära.....	6
Bild 3.2-1 Sågade och neddelade provkroppar före beredning av extrakt.	11
Bild 3.3-1 Analysutrustning av typ FID för bestämning av bl a halt PAH i extrakt. (Foto: Impressed AB).....	12
Bild 3.3-2 Analysutrustning av typ MS för bestämning av bl a halt PAH i extrakt. (Foto: Impressed AB).....	12

Sammanfattning

Förekomsten av stenkolstjära i vägbeläggningar skulle inte utgöra något problem om det inte vore för att vägbeläggningar tas bort för underhåll och ombyggnad. Eftersom stenkolstjära innehåller ämnen som klassificeras som cancerframkallande, och därmed som ”mycket giftiga”, bedöms borttagna vägbeläggningar med stenkolstjära i utgångsläget som ett potentiellt ”farligt avfall”.

Mängden stenkolstjära kan inte bestämmas direkt utan kan bara skattas med hjälp av vissa ämnen, som antas finnas i stenkolstjära i viss halt. Analys av 16PAH, (Polycykliska Aromatiska Kolväten) som det handlar om här, är rutin men att göra det i ett vägbeläggingsmaterial av asfalt är ovant för de flesta. Framförallt gäller det provtagning och provberedning. Det saknas för närvarande ackrediteringsmöjligheter för de olika stegen i mätarbetet, inklusive analyserna.

En ringanalys med fyra analyslaboratorier verksamma i Sverige visade förväntad repeterbarhet inom laboratorierna. Däremot fanns skillnader mellan laboratorierna som kan reduceras med bättre kalibreringsrutiner, t ex genom ett ackrediteringsförfarande.

Projektet belyser problem, skattar mätosäkerhet och föreslår metoder för provtagning, provberedning, analys och presentation. Med de metoderna som utgångspunkt föreslås att en ackrediteringsrutin för bestämning av ämnesgruppen 16PAH i vägbeläggingsmaterial tas fram.

BAKGRUND

1.1 HISTORIK

Stenkolstjära blev biprodukt när *stenkol* omvandlades till stadsgas och koks. Efter raffinering och blandning av olika kvaliteter fungerade den som bindemedel i vägbeläggningar. Även *brunkol* förekom som råvara till tjära, bl a i östra Tyskland. I Sverige användes bara stenkol.

Stenkolstjära för vägändamål fanns både som rent bindemedel, som lösning och som emulsion. Emellanåt blandades den med bitumen för att uppnå vissa egenskaper, t ex för att förbättra vidhäftningen mot vissa bergarter (t ex kvartsit).

Under 1940, -50 och -60-talen förekom stenskolstjära både i tankbeläggningar och i beläggningssmassor. Användningen minskade successivt för att upphöra helt på det allmänna vägnätet 1974 /1/.

Den vanligaste användningen var *indränkt makadam*. Där förekommer tjäran ofta koncentrerad med ca 3 kg/m². Eftersom beläggningen utfördes som första bundna lager på vägen påträffas den vanligtvis under ett antal lager asfalt.



Bild 1.1-1 Makadam indränkt med stenkolstjära under flera lager asfalt

Efter 1974 utförs indränkt makadam med bitumen som bindemedel. Bitumen är en helt annan produkt ur miljösynpunkt och ska inte förväxlas med stenkolstjära i det avseendet. I vägbyggarjargongen kan det ibland fortfarande heta att man sprider tjära, när det i själva verket rör sig om bitumen.

1.2 STENKOLSTJÄRANS KOMPONENTER

Miljö- och hälsoeffekter av olika ämnen och levnadssätt har länge varit i fokus. I det sammanhanget har vissa ämnen, [PAH](#) (Polycykliska Aromatiska Kolväten), som förekommer i bl a stenkoltjära kommit att klassificeras som [cancer](#)framkallande, enligt förebild i den amerikanska naturvårdsmyndighetens regelverk (*The US Environmental Protection Agency, EPA*). Det har fått till följd att hanteringen med produkten stenkoltjära och restprodukter som innehåller stenkoltjära numera är reglerad när det gäller handhavande och förvaring.

Det finns en internationell samsyn på vilka ämnen som ska studeras i det här sammanhanget:

Övriga, 9PAH	Cancerklassificerade, 7cPAH
• Naftalen • acenaftylen • acenaften • fluoren • fenantren • antracen • fluoranten • pyren • benso(g,h,i)perylene	• benso(a)antracen * • chrysen * • benso(b)fluoranten * • benso(k)fluoranten * • benso(a)pyren * • indeno(1,2,3-cd)pyren * • dibenso(a,h)antracen *

Tabell 1.2-1 Ämnen i gruppen 16PAH

Farligheten för ämnesgruppen *övriga*, i fortsättningen kallad *9PAH*, är inte specificerad. Det vanliga är att förekomsten av samtliga ämnen summeras under namnet 16PAH. I flera länder förekommer urval från ämnesgruppen 16PAH, t ex *7cPAH*, dvs de 7 [cancer](#)klassificerade ämnena i tabellen ovan. Det förekommer också att bara ett av ämnena, t ex *benso(a)pyren*, får representera hela gruppen cancerklassificerade ämnen. Eventuellt [gränsvärde](#) eller [riktvärde](#) gäller då bara respektive ämne men det begränsar samtidigt mängden av alla andra ämnen. De har ofta ett visst inbördes förhållande i stenkoltjära.

Ämnesgruppen 16PAH finns i hög halt i stenkoltjära men uppgifterna om mängden skiftar. Det beror delvis på variationer i råvaran och tillverkningsprocesserna men också på att det förekom blandprodukter med bitumen, som innehåller mycket lite 16PAH. Den högsta rapporterade siffran för 16PAH i stenkoltjära är ca 30 %. Motsvarande för den cancerklassificerade gruppen, 7cPAH kan vara 5-10 %.

Risken för framkallande av cancer från stenkoltjära baseras inte på undersökning av exponerad personal utan på kliniska studier. En svensk utredning som ingick i en större internationell undersökning kunde inte särskilja asfaltarbetare som varit aktiva under den period stenkoltjära användes från andra jämförbara grupper /2/. Det betyder inte att stenkoltjäran är ofarlig men att kombinationen av farlighet och vanlig exponering inte varit tillräcklig för att orsaka tydliga tecken på sjukdom i en större population, som t ex i fallet med rökning.

1.3 RIKTVÄRDEN FÖR 16PAH

Enligt Avfallsförordningen och det bakomliggande EG-direktivet kategoriseras restprodukter som farligt avfall om de innehåller mer än 0,1 % av *mycket giftiga ämnen*. Vissa cancerklassificerade ämnen räknas till den kategorin. Samtidigt namnges en del restprodukter, *"Bitumenblandningar som innehåller stenkolstjära"*, som farligt avfall utan att några [riktvärden](#) för bedömningen anges. En första strikt tolkning gick ut på att blotta förekomsten av stenkolstjära var nog för att placeras i kategorin farligt avfall.

Snart nog insågs det orimliga i den tolkningen men andra problem kvarstod. För det första är det oklart vad som menas med "bitumenblandning", om det rör sig om ursprungligt blandade produkter eller om "blandningen" uppstått under hanteringen med andra restprodukter. I båda fallen finns problemet att mängden stenkolstjära inte kan bestämmas utan bara ämnen som finns i bl a stenkolstjära. Förutsatt att dessa "spårämnen", t ex 16PAH, inte kommer från andra källor och att deras andel är känd och konstant skulle en tillbakaräkning vara möjligt men så är inte fallet.

De tre storstadskommunerna Stockholm, Göteborg och Malmö enades om ett gemensamt förhållningssätt. Vägbeläggningar med stenkolstjära har redan hanterats i decennier och det befaras inte några betydande miljö- eller hälsoeffekter i framtiden. Trots det vill man ha situationen under bevakning genom att välja med åtföljande hanteringsregler. Nivåerna kan komma att justeras och direktiven anpassas sannolikt till lokala förhållanden men grundsynen är att *borttagen asfalt ska återvinnas* och inte deponeras.

För närvarande talas det om riktvärden för ämnesgruppen 16PAH. En del förespråkar att de ska sättas för gruppen *cancerklassificerade ämnen*, 7cPAH. Så görs bl a med förorenad jord.

1.4 MÄTTEKNISKA PROBLEM

Val av riktvärden för den ena eller andra ämnesgruppen är en myndighetsfråga. Oavsett utfallet av det arbetet förblir det mättekniska uppdraget detsamma. Dessvärre har en del tekniska frågor hamnat i skymundan under den juridiska och medicinska diskussionen, t ex med vilken noggrannhet som ämneshalterna kan bestämmas i ett vägbeläggingsmaterial. Provningsuppdraget är nytt även för etablerade laboratorier och det finns oklarheter i hanteringen, som resulterat i tolkningsproblem. För att bringa ordning i undersökningsarbetet med vägbeläggningar och stenkolstjära tog Skanska initiativ till en utredning för att identifiera några problemområden och föreslå en [metodik](#). Resultatet av det arbetet beskrivs i föreliggande rapport.

1. PROJEKTBSKRIVNING

2.1 SYFTE

Avsikten var att belysa problem, besvara frågor och föreslå arbetssätt inom följande moment:

- Provtagning
- Provberedning
- Analys
- Presentation.

2.2 ARBETSGÅNG

Projektet inleddes med förstudier av faktorer som bedömdes kunna inverka på mätresultaten. Resultaten ledde till mer strukturerad provning och projektet avslutades med en ringanalys med fyra laboratorier som anlitas i Sverige. Ett förslag till mätförfarande presenteras tillsammans med behov av fortsatt utvecklingsarbete.

2.3 DELTAGARE OCH FINANSIERING

Katarina Ekblad, Skanska VTC (VägTekniskt Centrum) i Lomma, ledde projektet med stöd av företagets kunskapsresurser och med finansiellt bistånd från SBUF, Svenska Byggbranschens Utvecklingsfond.

Arbetena utfördes på Skanskas laboratorium i Lomma och på NCCs kross- och asfaltverk i Södra Sandby. En ringanalys genomfördes med deltagande av Skanska VTC och analysföretagen AnalyCen i Lidköping, Alcontrol i Skara och Analytica i Täby under överinseende av Väg och Transportforskningsinstitutet, VTI, i Linköping.

I styrgruppen för projektet deltog också Kay Amboldt och Hans-Erik Mårtensson från NCC och Per Tyllgren, Skanska. Projektet har föredragits i den branschsammanställda RAST-gruppen (ReturAsfalt med StenkolsTjära), som också utgjorde referensgrupp.

3. PROJEKTRESULTAT

3.1 PROVTAGNING

3.1.1 Förutsättningar

Beläggningsmaterial som ska undersökas kan finnas i två former:

- på vägen
- i upplag.

Upplaget kan bestå av

- hela beläggningskakor
- krossade beläggningskakor
- fräsmassor

och emellanåt blandningar av alla tre. I samtliga fall kan obundet grusmaterial förekomma i varierande omfattning.



Bild 3.1-1 Beläggningskakor som kan borrar på samma sätt som en beläggning.

Provet kan ha två former:

- beläggning
 - borrhärlar
 - sågat eller uppbrutet beläggningstycke
- materialstycken
 - fräsmassor
 - krossad asfalt.

3.1.2 Befintliga anvisningar

Vägverket har tagit fram en metodbeskrivning för provtagning på asfalt för återvinning /3/. Det dokumentet är en lämplig utgångspunkt för en beskrivning av provtagning för PAH-analys. Vägverkets metodanvisning kan preciseras något för att passa syftet genom inriktning på ofta förekommande fall eller rekommenderade arbetssätt, t ex borrhärling av beläggning.



Bild 3.1-2 Borrhärlar med stenkollstjärna.

3.1.3 Förslag till komplettering

Provningens planering, omfattning och storlek på proverna kan vara samma som i Vägverkets anvisningar. Den enda inskränkningen är att provtagning endast bör ske genom borrhärling i beläggning eller i beläggningstycken och på homogeniserade upplag av krossade massor eller fräsmassor. Representativa prover kan bara åstadkommas med borrhärlprover från *hela* beläggningstjockleken eller provtagning på upplag med hjälp av *lastmaskin*. När det gäller provning av beläggning måste man vara noga med att allt material från beläggningens underkant följer med.

Läs vidare i [BILAGA 1](#) om förslag till provtagning.

3.2 PROVBEDNING

3.2.1 Bakgrund

Det händer att analyslaboratoriet har önskemål om att inkommet prov ska vara förberett på ett särskilt sätt och ibland har uppdragsgivaren av andra skäl gjort en del förberedande arbete:

- krossning till ett finkornigt provningsmaterial
- ett lösningsmedelsextrakt på ämnet som ska undersökas.

Det orsakar en del mätteknisk osäkerhet om materialet förbehandlas på ett sätt som kan påverka slutresultatet och dessutom av en utomstående operatör. Därmed uppstår också oklarhet om ansvaret för slutresultatet. Beredning av ett analysprov är en del av själva analysarbetet.

För att något belysa effekterna av variationer i beredningsarbetet undersöktes följande:

- upplösningstid
- neddelat respektive krossat analysprov
- uppvärmning av prov
- långtidsförvaring av prov utomhus.

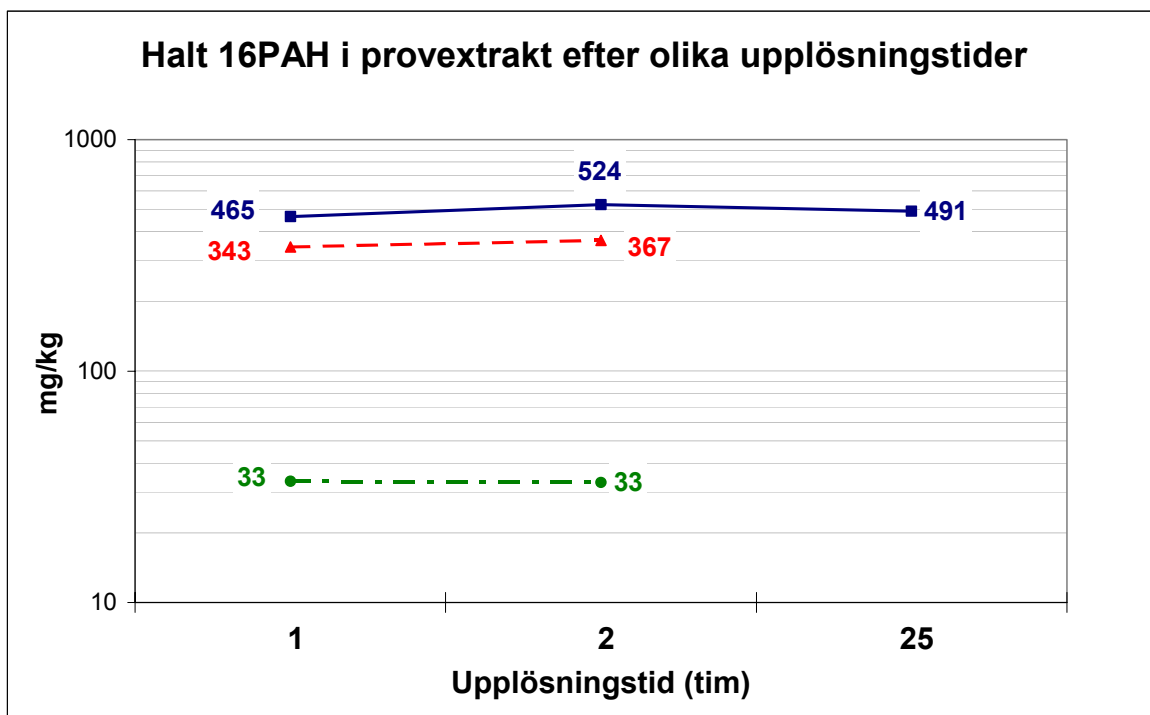


Diagram 3.2-1 PAH-halt i extrakt från samma prov efter 1, 2 och 25 timmars upplösning av tre olika prov.

Proverna löstes upp med diklormetan. Efter 1, 2 och 25 timmar togs prov från extraktet som analyserades. Det finns inget i resultaten som pekar på att tiden från 1 timme och uppåt skulle öka halten PAH. Förändringen ligger i så fall inom mätfelet.

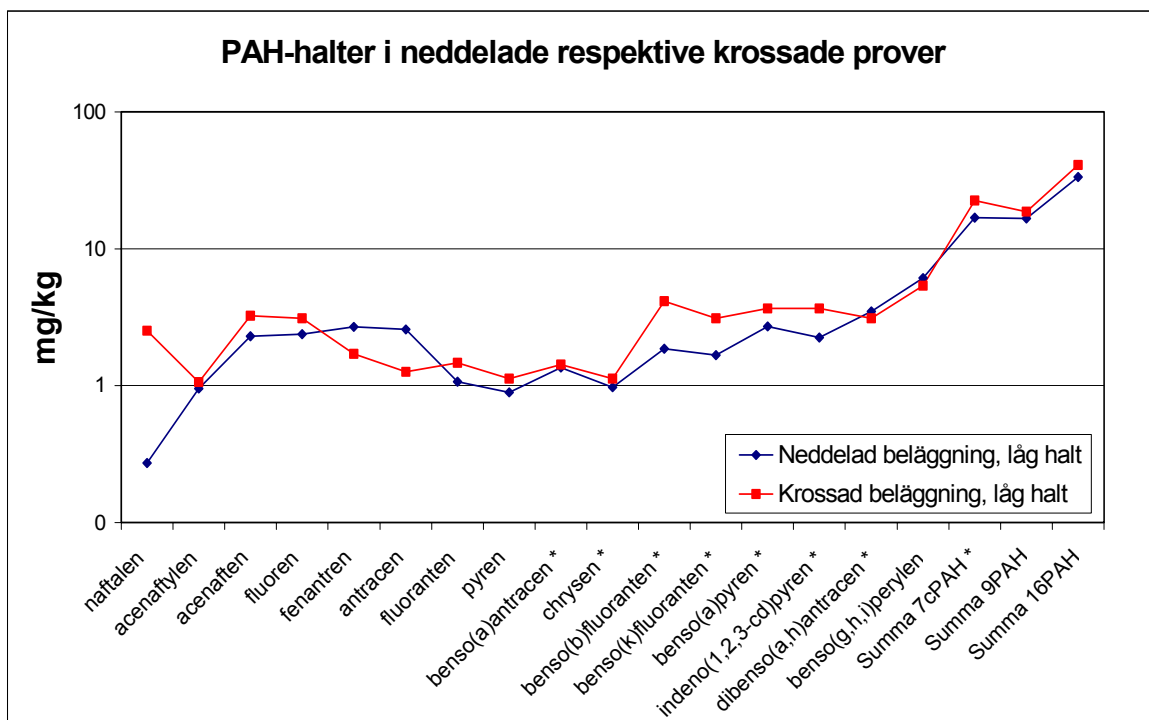


Diagram 3.2-2 Jämförelse mellan analys av konventionellt neddelade prover och krossade.

Resultatet visar på små skillnader i analysresultatet mellan att dela ned ett asfaltprov på konventionellt sätt jämfört med att mala ned det till ett finkornigt material. Differensen ryms inom metodens mätfel.

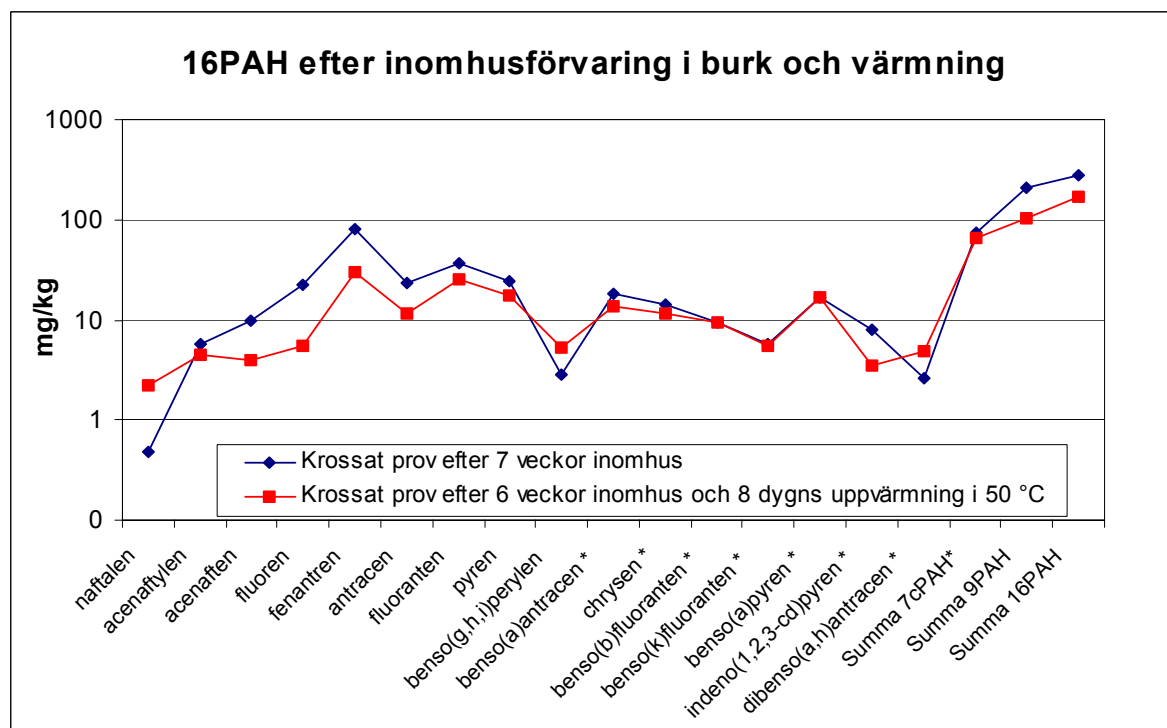


Diagram 3.2-3 Effekten av värmebehandling på inomhusförvarat prov

Efter 7 veckors öppen inomhusförvaring och 8 timmars uppvärmning i ugn vid 50 °C minskade summan av 16PAH, mest i gruppen 9PAH.

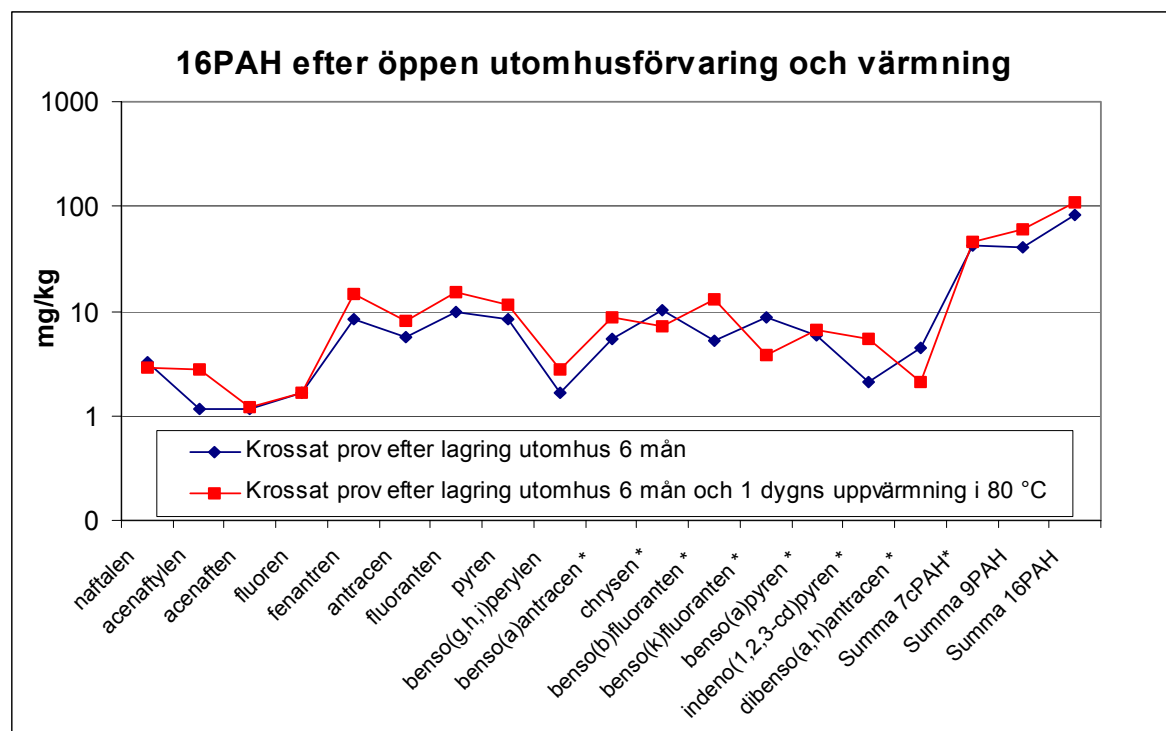


Diagram 3.2-4 Effekten av värmebehandling på utomhusförvarat prov

Efter öppen förvaring utomhus i 6 månader ökade halten 16PAH något efter uppvärmningen medan förhållandet mellan de olika ämnena i stort är detsamma. Ökningen av gruppen 9PAH har ingen logisk förklaring utan återspeglar snarare storleksordningen på normal [onoggrannhet](#) i mätresultaten.

Ett långtidsförsök med öppen förvaring utomhus genomfördes för att se efter om det finns kontinuerliga förändringar som effekt av omgivningens påverkan (sol, luft, vatten, nedfall).

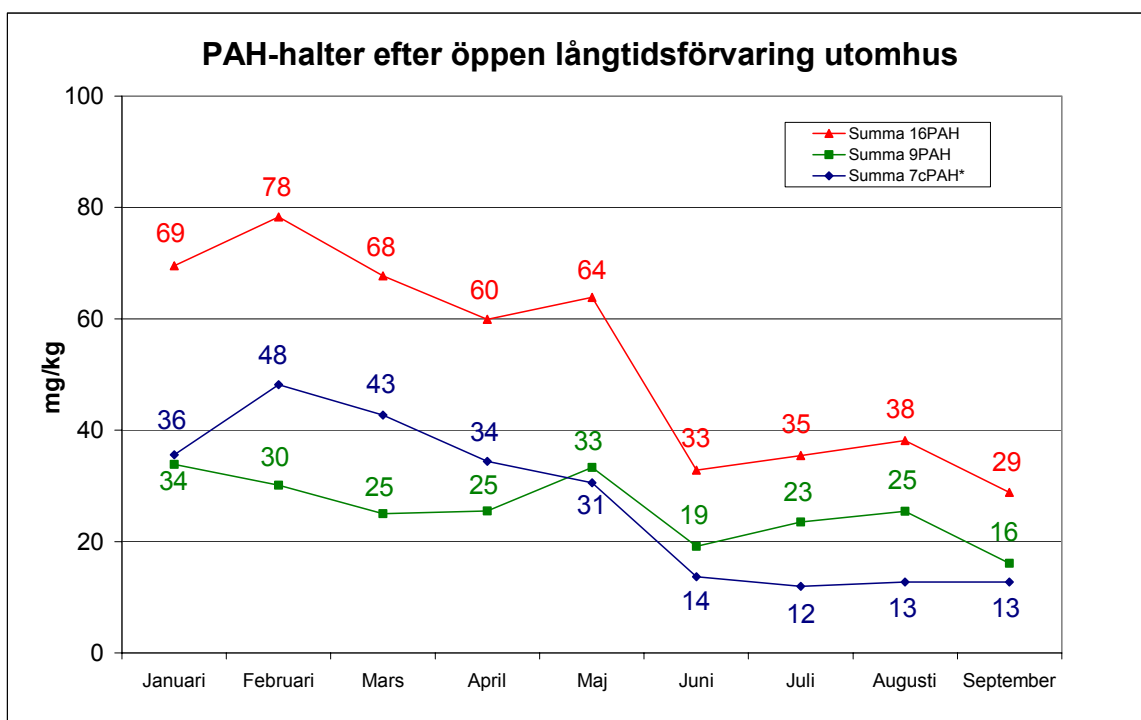


Diagram 3.2-5 Resultat av långtidsförvaring utomhus.

Det går inte att dra några andra slutsatser än att de detekterbara mängderna av 16PAH har minskat. Den allmänna nivån är sådan att den ursprungliga mängden 16PAH lika gärna kan komma från andra källor som från stenkolstjära, i varje fall till en viss del. Om ämnena från början kommer från omgivningen är det inte så konstigt att de under vissa betingelser också kan lämna materialet.

Resultaten sammantagna visar att rutinerna för upplösning och uppvärmning inte har så stor betydelse att det kan slå igenom på mätresultaten. Det finns andra orsaker till [onoggrannhet](#), t ex provtagningen, som betyder mer. Beroende på förutsättningar och omständigheter kan förvaringen ha betydelse men det går inte att dra några säkra slutsatser utan ytterligare undersökningar.

3.2.2 Förslag till provberedning

Analysprovet består av ett lösningsmedelsextrakt med de ämnen som ska undersökas och övriga lösliga ämnen. Lösningsmedlet kan vara toluen, diklormetan, aceton/hexan, n-hexan eller cyklohexan/etylacetat. Varje laboratorium har sina egna rutiner. Det förekommer t ex att fasta prover med större bitar krossas till ett finkornigt material, ur vilket man tar ett litet delprov som tillförs lösningsmedel.

I fallet med asfalt medför krossningen problem, eftersom 90 % av provet består av stora stenar, som inte innehåller de ämnen man söker efter. Eventuell stenkolstjära är ojämnt fördelad i ursprungsprovet. Om krossmaterialet inte är alldeles homogent när delprovet tas ut för analys blir resultatet missvisande. Därför föreslås att det inkomna provet delas ned efter de rutiner som tillämpas på asfaltilaboratorier /4/. Hela delprovet löses därefter upp i okrossat skick, som man gör för att bestämma bitumeninnehållet. Då

undviks tillskott i [onoggrannhet](#) pga delningsfel eller annan påverkan under krossningsförfarandet.

En annan aspekt är mängden av andra lösliga ämnen, bitumen och resterande ämnen i stenkolstjära i det här fallet, är betydande och måste räknas in i extraktets vikt och volym. Det innehållet måste analyseras samtidigt på det undersökta provet för korrekta beräkningar.

Ett förslag till metodbeskrivning för provberedning finns i [BILAGA 1](#). Ett särskilt fall gäller att bestämma mängden 16PAH i vissa lager i en överbyggnadskonstruktion av asfalt. Det kan bara göras på uppborrade prover. Då tillkommer sågning av provkroppen.



Bild 3.2-1 Sågade och neddelade provkroppar före beredning av extrakt.

3.3 ANALYS

3.3.1 Analysmetoder

Det finns i huvudsak två slag av analysmetoder och båda är av typen gaskromatografiska ([GC](#)):

- [FID](#) (flamjonisationsdetektor)
- [MS](#) (masspektrometer).



Bild 3.3-1 Analysutrustning av typ FID för bestämning av bl a halt PAH i extrakt.
 (Foto: Impressed AB)



Bild 3.3-2 Analysutrustning av typ MS för bestämning av bl a halt PAH i extrakt.
 (Foto: Impressed AB)

Båda bestämmer mängden av definierade ämnen i en vätska. Metoderna kalibreras mot en masterlösning med kända halter av de aktuella ämnena, i det här fallet 16PAH.

För att undersöka noggrannheten i själva analysarbetet arrangerades en ringanalys mellan fyra analyslaboratorier som är verksamma i Sverige: AnalyCen i Lidköping, Analytica i Täby, Alcontrol i Skara och Skanska VTC i Lomma. VTI förmedlade proverna till respektive laboratorium och samlade in och sammanställde resultaten.

Syftet med ringanalysen var att

- skatta [mätosäkerheten](#) inom ett laboratorium ([repetierbarhet](#))
- skatta mätosäkerheten mellan laboratorier ([reproducerbarhet](#)).

3.3.2 Prov för ringanalys

För att bara själva analysarbetet och inte skillnader i provberedningen skulle avgöra utfallet preparerades proverna så att varje laboratorium direkt kunde göra analyserbara extrakt. Proverna var finmalda (< 4 mm) och väl homogeniserade. Två halter arrangerades: mindre än 100 mg/kg 16PAH och mer än 1000 mg/kg. Något facit för innehållet finns inte utöver medelvärdena av resultaten.

3.3.3 Genomförande av ringanalys

Stor vikt lades vid att respektive material skulle vara helt homogent, innan det delades ner till fyra identiska prover om ca 200 g vardera. Proverna var endast märkta med hög respektive låg halt. VTI såg till att proverna fördelades slumpvis på respektive laboratorium. Varje laboratorium analyserade sedan fem extraherade prover från respektive material.

3.3.4 Resultat

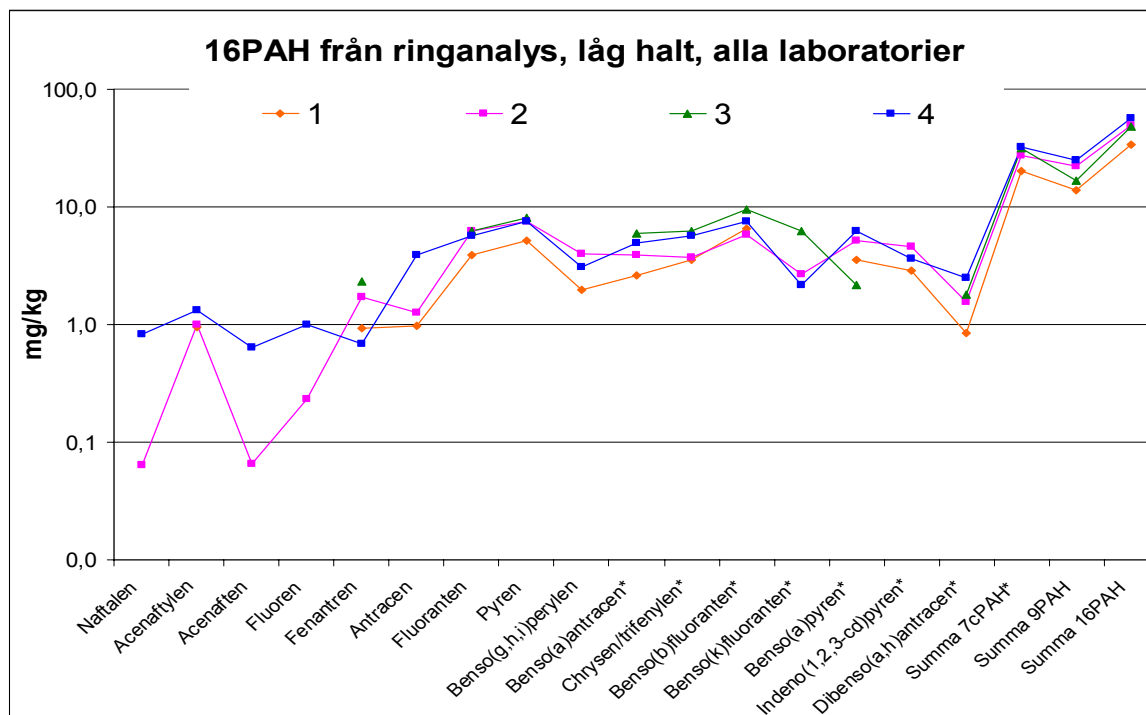


Diagram 3.3-1 PAH-profil över samtliga laboratoriers (1-4) analysresultat (medelvärden) för låghaltigt prov från ringanalysen.

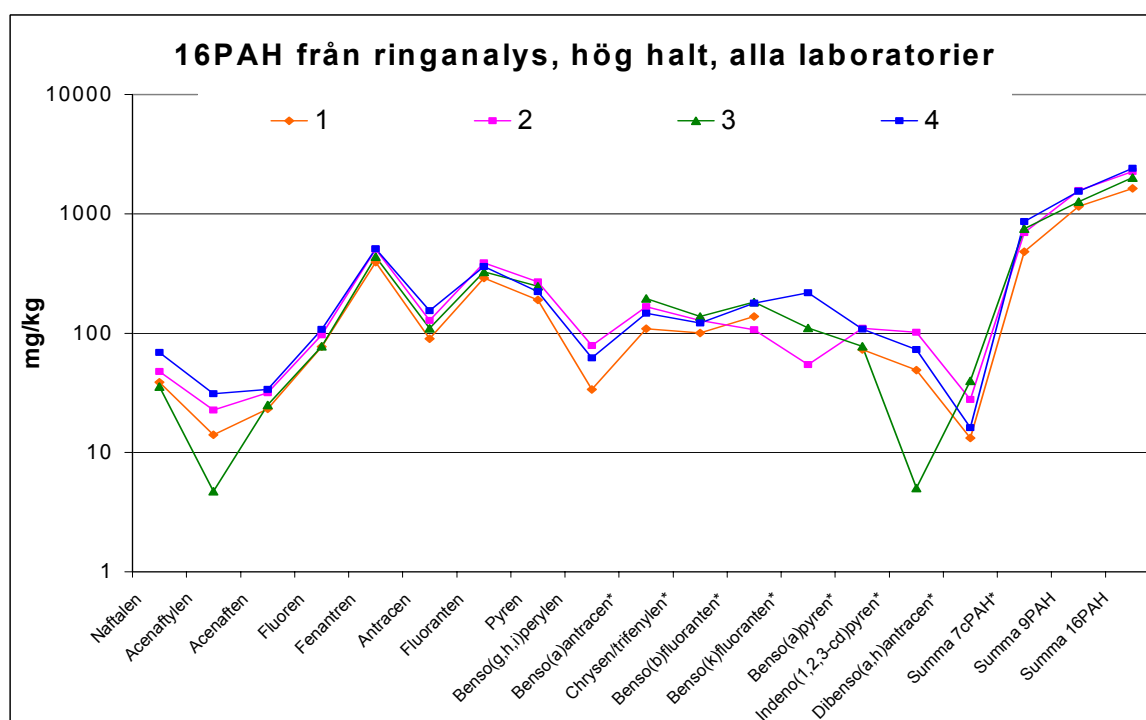


Diagram 3.3-2 PAH-profil över samtliga laboratoriers (1-4) analysresultat (medelvärden) för höghaltigt prov från ringanalysen.

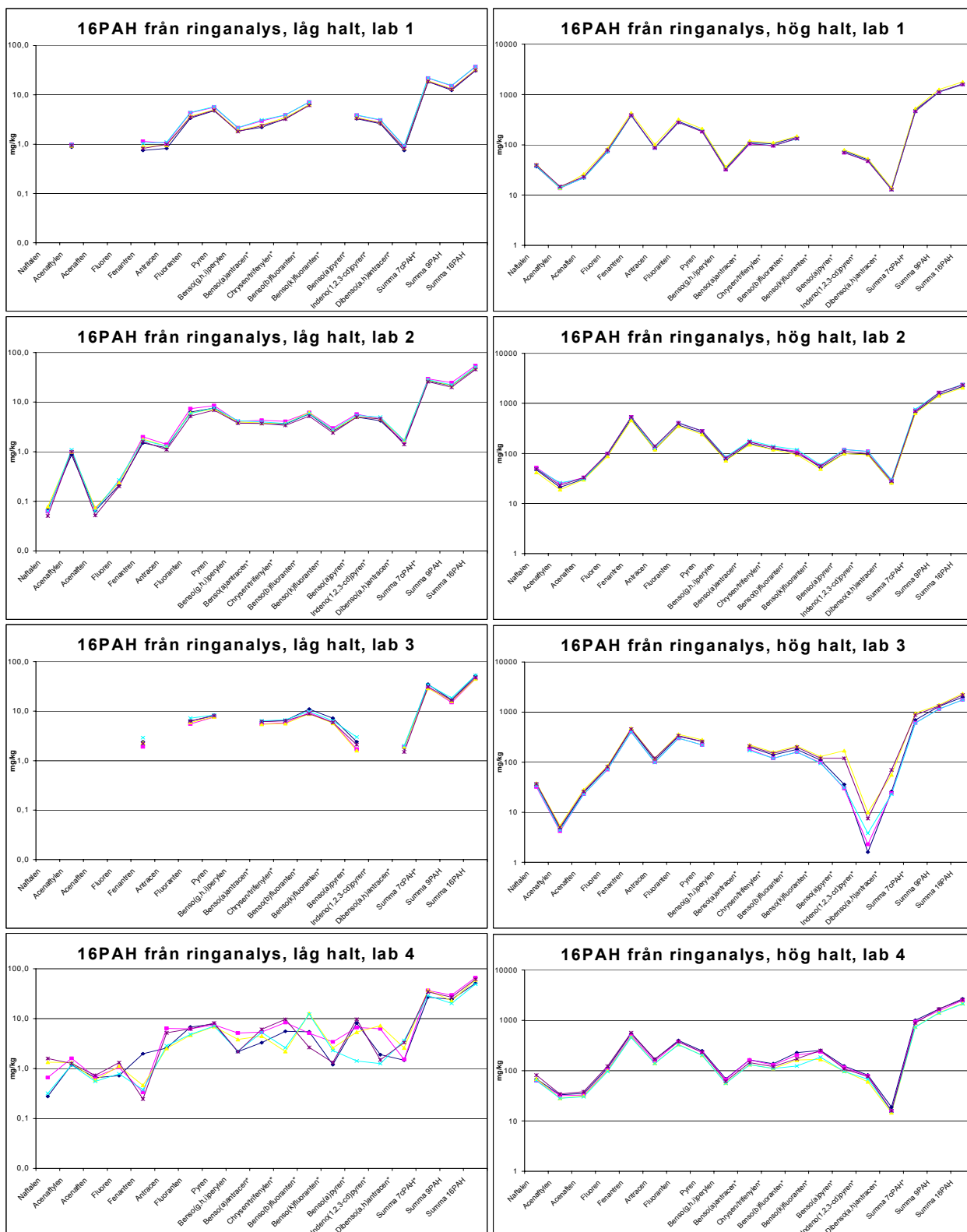


Diagram 3.3-3 PAH-profiler över varje laboratoriums analysresultat från ringanalysen.

3.3.5 Kommentarer

Allmänt

Den grafiska framställningen visar att formen på analysprofilen skiljer sig åt mellan **Låg halt** och **Hög halt**. Det bekräftas av att förhållandet mellan de summerade delmängderna 7cPAH och 9PAH är olika.

Avbrotten i linjerna kommer av att några laboratorier inte rapporterat analysvärdet för enstaka ämnen respektive rapporterat ett ”mindre än”-resultat. Det har då markerats som ej rapporterat. Utelämnat värde kan finnas summerat under något närliggande ämne men den saken har inte utretts.

Sammantaget

Med något undantag löper analysprofilerna parallellt och ligger nära varandra. Laboratorium nr 1 ligger emellertid under de övriga på nästan alla analyspunkterna.

Spridningen ser större ut för **Låg halt** än för **Hög halt**. Så är det relativt värdenivåerna men inte i absoluta tal.

Laboratorium nr 1

Värde saknas för Benso(k)fluoranten för båda halterna. Ämnet kan vara svårt att skilja från Benso(b)fluoranten och de rapporteras ibland tillsammans. Naftalen, Acenaften och Fluoranten har angetts som < 0,3 mg/kg för **Låg halt**. Det bidrar till att de summerade värdena ligger under de övriga men bara till en liten del. Repeterbarheten ser baserat på den grafiska bilden bra ut.

Laboratorium nr 2

Alla ämnen finns representerade. Repeterbarheten ser bra ut, baserad på rapporterade värden.

Laboratorium nr 3

Benso(g,h,i)perylene saknar rapporterat värde för både **Låg halt** och **Hög halt**. För Naftalen, Acenaften, Acenaften, Fluoren, Antracen och Indenol(1,2,3-cd)pyren rapporteras < 1 mg/kg. Om det är detektionsgränsen får det betraktas som ett högt värde jämfört med övriga laboratorier. Anledningen har inte meddelats. Summa 9PAH och Summa 16PAH i **Låg halt** borde ha legat ca 3 mg/kg högre pga detta. Det utelämnade värdet för Benso(g,h,i)perylene kan ha motsvarat ca 4 mg/kg för **Låg halt** och 80-100 mg/kg för **Hög halt**.

Det finns två avvikelser från övriga laboratorier: lågt Acenaften-värde och stora variationer för Benso(a)pyren, Indenol(1,2,3-cd)pyren och Dibenso(a,h)antracen. Det framgår tydligt för **Hög halt** men tycks också gälla **Låg halt**. Sänkningen av de här ämnena kan gömma sig i andra ämneshalter men det är inte utrett.

Laboratorium nr 4

Som i fallet med Laboratorium nr 2 är alla ämneshalter rapporterade. Analyskurvornas följsamhet är sämre jämfört med övriga laboratorier för **Låg halt** men jämförbar för **Hög halt** baserat på rapporterade värden.

3.4 MÄTOSÄKERHET

3.4.5 Sammanställning av analysresultat

Den grafiska studien av PAH-profilerna kompletteras med beräknade statistiska mått i nedanstående tabell.

Laboratorium nr	Summa 16PAH					
	Låg halt			Hög halt		
	<u>Mv</u> mg/kg	<u>Stdavv</u> mg/kg	<u>RSD</u> , %	<u>Mv</u> mg/kg	<u>STDavv</u> mg/kg	<u>RSD</u> , %
1	34,2	3,1	9,1	1636	86	5,3
2	49,8	3,0	6,0	2263	145	6,4
3	48,6	3,8	7,8	2014	265	13,2
4	57,5	7,2	12,5	2414	248	10,3
Alla värden	47,5	9,6	20,2	2082	353	17,0
Inom ett lab	-	4,2	8,4	-	184	8,6

Tabell 3.4-1 Sammanställning av statistiska värden från ringanalysen.

I diagrammet nedan visas plottade medelvärden, enskilda värden och standardavvikelser. De har skaljusterats för att de olika värdenivåerna ska kunna jämföras.

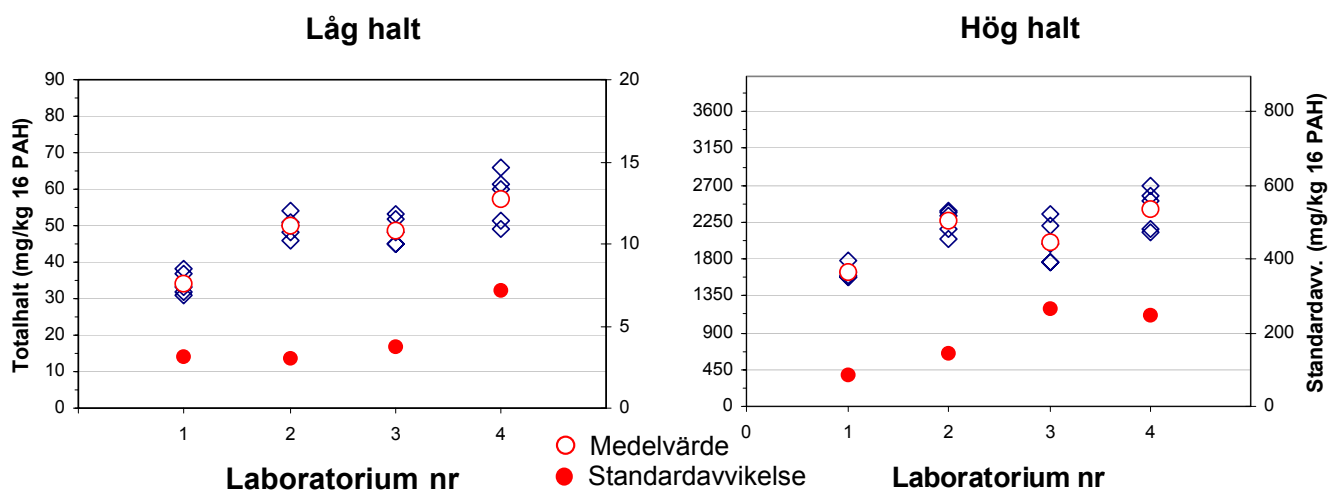


Diagram 3.4-1 Grafisk presentation av statistiska värden från ringanalysen.

3.4.6 Kommentarer

Ett av laboratorierna skulle statistiskt sett falla utanför ramen men det är mindre relevant i det här fallet. Med tillräckligt många prover skiljer sig alla laboratorierna åt. Det finns inget facit och spridningsbilden som den redovisas är verkligheten för kunderna.

Mätosäkerheten, uttryckt med begreppen repeterbarhet och reproducerbarhet, blev i de undersökta fallen:

	Summa 16PAH mg/kg	
	Låg halt	Hög halt
Repeterbarhet inom ett laboratorium	39-56	1750-2450
Reproducerbarhet med slumpmässigt valt laboratorium	29-66	1400-2750

Tabell 3.4-2 Justerad mätosäkerhet i absoluta tal för repeterbarhet och reproducerbarhet.

Eftersom RSD-värdena är ganska lika för **Låg** och **Hög halt** kan det också uttryckas:

	Spridningsintervall för summa 16PAH % av värdenivå
Repeterbarhet inom ett laboratorium	± 17
Reproducerbarhet med slumpmässigt valt laboratorium	± 37

Tabell 3.4-3 Relativ mätosäkerhet för repeterbarhet och reproducerbarhet.

Mätosäkerheten beskriv på 95 % konfidensnivå ($\pm \sim 2 \cdot \text{RSD}$). Det betyder att 1 av 20 analysresultat av ett prov som i verkligheten ligger mitt i intervallet kan hamna utanför intervallet genom analysmetodens mätfel.

Frågan gäller om man vill undvika risken av att ett *godkänt värde blir underkänt* eller att ett *underkänt värde blir godkänt*. I det första fallet ska det aktuella riktvärdet ökas med spridningsmättet i % och i det andra ska värdet minskas. Exempel: ett riktvärde på 300 mg/kg ska ökas till 410 mg/kg för att undvika att ett verkligt värde som understiger 300 mg/kg ska bli underkänt pga analysmetodens mätosäkerhet. Riktvärdet ska minskas till ungefär 220 mg/kg om man vill försäkra sig om att ett verkligt värde som överstiger 300 mg/kg inte ska godkännas, av samma skäl. Förutsättningen är ett slumpmässigt valt laboratorium. Siffrorna är ungefärliga och bygger på vissa statistiska approximationer.

Oavsett värdenivåerna behålls det inbördes förhållandet mellan laboratoriernas medelvärden och spridningar (se [Diagram 3.4-1](#)). Det finns ett spridningstillskott i kalibreringen av utrustningarna som är av samma storleksordning som analysfelet (se [Tabell 3.4-3](#)). Om det felet kunde elimineras skulle det osäkra intervallet halveras.

3.5 PRESENTATION OCH UTVÄRDERING

3.5.1 Uppdragets beskrivning

Förutsättningen är att en mätning av PAH-innehållet ska göras. Det kan ha föregåtts av andra bedömningar av tjärinnehållet eller ett beslut om att ett mätvärde ska tas fram oavsett förekomsten av stenkolstjära. För att undvika missförstånd och misstolkningar bör uppdraget vara tydligt formulerat med en bekräftad överenskommelse mellan laboratoriet och uppdragsgivaren.

3.5.2 Presentation av analysresultat

Analysprotokollet ska referera till uppdragsbeskrivningen och innehålla uppgifter om uppdragsgivare, uppdragsgivarens märkning som ska vara unik för provet och laboratoriets interna analysmärkning.

Det vanliga är att rapportera summamängden av hela ämnesgruppen 16PAH. Riktvärden som diskuteras och används har hittills refererat till den variabeln. Sorten ska vara mg/kgTS.

Om uppdraget också omfattar en bedömning av resultatet redovisas halterna av samtliga ämnen.

Än så länge diskuteras inga riktvärden för delmängderna 9PAH eller 7cPAH i vägbeläggingsmaterial. Det finns för förorenad jord, som emellertid är ett helt annat fall. Då rör det sig om mottagna, utlakade ämnen som i sin tur kan föras vidare. 16PAH i stenkolstjära är hårt bundna och är inte vattenlösliga.

3.5.3 Utvärdering

En begärd bedömning av analysresultatet ska omfatta kommentarer till den summerade siffernivån och till analysprofilen av enskilda ämnen och en jämförelse med relevanta riktvärden.

Förslag till presentation och utvärdering sammanfattas i [BILAGA 1](#).

4. FORTSATT ARBETE

4.1 PROBLEMORIENTERING

Bakgrunden till föreliggande utvecklingsarbete var att olika laboratorier arbetar olika och att rutinerna inte alltid är anpassade för vägbeläggingsmaterial. Det gäller i första hand prepareringen av analysproverna men i lika hög grad uttaget av prover och hanteringen tills provet når laboratoriet. Det finns arbetsbeskrivningar men det saknas kvalitetssäkring i form av ett ackrediteringsförfarande. Bristen gäller även själva analysarbetet, som också saknar ackrediteringsrutiner för de aktuella analyserna på vägbeläggingsmaterial.

4.2 ACKREDITERING

Med resultaten från det här projektet och behövliga kompletteringar som grund föreslås att ackrediteringsrutiner tas fram för mätning av 16PAH i vägbeläggingsmaterial gällande:

- provuttagning
 - provberedning
- och
- provanalys.

Det skulle minska osäkerheten i bedömningsarbetet. Rutinerna för just det här syftet, att bestämma mängden 16PAH, kan sedan användas som mall för framtida ackrediterad bedömning av andra ämnen i vägbeläggingsmaterial.

LITTERATUR

1. Persson, M. (2003), *Tjärhaltiga beläggningars förekomst på allmänna vägar – mängd, inventeringsmetodik och utbredning*, Examensarbete, Umeå Universitet.
2. Järholm, B. och Bergdahl, I. (1999), *Undersökning av förekomst av cancer bland svenska asfaltarbetare – resultat från den svenska delen av en internationell studie*, Umeå Universitet.
3. *Provtagning, provning och bedömning av provningsresultat av asfaltmaterial för återvinning*, VV Publ. nr 2000:109 s. (2000). Borlänge. Vägverket.
4. *Asfaltbeläggning och –massa, Provberedning*, FAS Metod 416. Stockholm. Föreningen för Asfaltbeläggningar i Sverige.
5. *Provtagning vid kontroll av asfaltbetong*, FAS Metod 418. Stockholm. Föreningen för Asfaltbeläggningar i Sverige.
6. *Bestämning av bindemedelshalt enligt pipettmetoden*. FAS Metod 432. Stockholm. Föreningen för Asfaltbeläggningar i Sverige.
7. *Metoder för provtagning, Ballast, Generella metoder, Del 1*. SS-EN 932-1. Stockholm. Standardiseringen i Sverige, SIS.

LÄNKAR

1. Tjärhaltiga beläggningars förekomst på allmänna vägar – mängd, inventeringsmetodik och utbredning,
http://www.vagverketproduktion.se/templates/Page_3185.aspx
2. The US Environmental Protection Agency, EPA, <http://www.epa.gov/>
3. Provtagning, provning och bedömning av provningsresultat av asfaltmaterial för återvinning, VV Publ. nr 2000:109 s,
http://www.vv.se/templates/page3_7823.aspx

ORD OCH BEGREPP

Följande ordförklaringar gäller i första hand den här rapporten utan anspråk på att gälla för hela verksamheten. De ska snarare ses som förslag till ordanvändningar och definitioner inom hanteringen.

Ord och begrepp	Betydelse och användning
Cancer	Det korrekta uttrycket i beteckningsfrågan är att ämnen är <i>klassificerade</i> som cancerframkallande. De är dessutom klassificerade i olika grader av farlighet. Ibland sägs bara att ämnen är cancerframkallande, vilket på sätt och vis är riktigt men det är samtidigt en vilseledande förkortning. En annan oprecis beteckning av samma slag är <i>cancerogen</i> .
FID, flamjoniserings- detektor	Efter separationen i GC förbränns ämnena i en vätgasflamma. Flamjoniseringsdetektorn mäter sedan mängden joner som bildas i flammen.
GC, gaskromatograf	Gaskromatografen separerar organiska föreningar genom att ämnena passerar en tunn kapillärkolonn med olika hastighet under ökande temperatur.
Gränsvärde	Begreppet är ett s.k. begränsningsvärde som myndighet kan utfärda och ska gälla som gräns för ett mätbart tillstånd med åtföljande fastlagda konsekvenser om gränsen passeras.
Metodik	En uppsättning metoder eller procedurer inom ett ämnesområde eller för ett angivet syfte.
mg/kg	Enheten står för mängden av ett eller flera PAH-ämnen i ett prov. Den korrekta beteckningen är mg/kgTS, där TS står för "torrsubstans". Ett mått med samma betydelse är µg/g, som bara brukas i själva analysarbetet, inte i redovisningen av resultat. En vanlig sort är ppm, <i>part(s) per million</i> , som helst bör undvikas i teknisk skrift eftersom den inte skiljer på vikt och volym. I vätskor, t ex vid utklakningsförsök, används enheten µg/l.
Mätosäkerhet	Mätosäkerhet är ett kvantitativt begrepp som anger området runt medelvärdet, inom vilket det korrekta värdet av den mätbara variabeln ligger med en viss sannolikhet (se Stdavv).
MS, masspektrometer	Efter separationen i GC och fragmentering och jonisering i masspektrometern skapas ett jonspektrum i ett elektromagnetiskt fält. Varje ämne har ett specifikt spektrum.
Mv, medelvärde	En uppskattning av det verkliga värdet och definieras matematiskt: <i>summan av samtliga värden dividerad med antal värden</i> .
Onoggrannhet	Noggrannhet kan beskrivas med det kvalitativa begreppet <i>onoggrannhet</i> . Det står allmänt för graden av överensstämmelse mellan uppmätt värde och sant värde (jmf Stdavv).

PAH, Polycykliska Aromatiska Kolväten	Gruppen PAH utgörs av flera hundra enskilda kemiska ämnen, över 500 olika PAH har t.ex. upptäckts i luftprover. PAH bildas när kol eller kolväten, t ex stenkol, upphettas utan att det samtidigt finns tillräckligt mycket syre för att ge en fullständig förbränning till koldioxid. Huvuddelen av all PAH används inte som enskilda föreningar utan förekommer i olika blandningar, t ex i stenkolstjära. PAH består ur kemisk synpunkt av två eller flera kondenserade aromatiska ringar. Bensen är det enklaste aromatiska kolvätet. Den består av sex kolatomer i en ring med en väteatom på varje kolatom. Med kondenserad menas att de aromatiska ringarna har en sida gemensam.
Repeterbarhet	Repeterbarhet är den samlade mätosäkerheten om man håller sig till en mätutrustning på ett laboratorium.
Reproducerbarhet	Reproducerbarhet är den samlade mätosäkerheten inklusive variationen mellan olika mätutrustningar och laboratorier.
Riktvärde	Begreppet betraktas som ett ”mjukare” gränsvärde, där betydelsen av passerandet bedöms från fall till fall innan det blir några konsekvenser. Ett sådant fall är om verksamhetsutövaren vidtar åtgärder för att det inte ska upprepas. Om det ändå sker kommer till slut konsekvensen (se Gränsvärde).
RSD	Relativ standardavvikelse (<i>Relative Standard Deviation</i>) är standardavvikelsen uttryckt i % av medelvärdet, ett mått för att kunna jämföra mätosäkerhet på olika värdenivå.
Stdavv, standardavvikelse	Ett onoggrannhet smått som matematiskt definieras: <i>roten ur summan av kvadraten på skillnaden mellan enskilda värden och medelvärdet dividerad med antal värden minus 1</i> . 2/3 av alla mätvärden ligger inom intervallet Mv ± Stdavv (förenklad beskrivning).

BILAGA 1

METODBESKRIVNING FÖR BESTÄMNING AV MÄNGDEN 16PAH I VÄGBELÄGGNINGSMATERIAL

1. Orientering
2. Sammanfattning
3. Utrustning
4. Provtagning
5. Provberedning
6. Provning
7. Beräkning
8. Rapport

1. Orientering

Denna instruktion är avsedd att användas vid undersökning av mängden polycykliska aromatiska kolväten, PAH, från t.ex. stenkolstjära, i prov från bundna eller obundna vägmateriäl.

Ett extrakt framställs och analyseras med avseende på PAH-halten.

Beställningen till laboratoriet ska efterfråga analys av summa 16PAH. Eventuellt begärs också en utvärdering. De redovisade halterna anges i mg/kgTS.

2. Sammanfattning

En representativ delmängd av ett vägbeläggningssprov undersöks. Provet torkas, extraheras, centrifugeras och det fillerfria extraktet analyseras i en gaskromatograf med avseende på halterna i ämnesgruppen 16PAH.

3. Utrustning

- 3.1 Utrustning för provtagning enligt FAS Metod 418 Provtagning vid kontroll av asfaltbetong, VVMB 620 Provtagning, provning och bedömning av provningsresultat av asfaltmaterial för återvinning eller SS-EN 932-1 Ballast – Provtagning samt FAS Metod 416 Asfaltbeläggning och –massa, Provberedning
- 3.2 Utrustning och lösningsmedel, se extraktionsmetod enligt FAS Metod 432 Pipettmetoden.
- 3.3 Om ett extrakt ska översändas till ett laboratorium behövs särskilda provflaskor av glas med skruvlock, ca 500 ml, som brukar tillhandahållas eller specificeras av respektive laboratorium.
- 3.4 Extraktet analyseras i analysutrustning GC/MS eller GC/FID.

4. Provtagning

Beläggning på väg: Dela in beläggningsobjektet i provtagningsytor och slumpa provtagningsplatserna enligt FAS Metod 418. Tag upp borrhärdar med diameter 150 mm. Var noga med att alla underliggande stenar med bindemedel på som tillhör beläggningen kommer med.

Beläggning ur upplag: Dela in upplaget i representativa delar enligt VVMB 620. Om upplaget består av beläggningskakor borrhärdas de på samma sätt som en vägbeläggning. Om detta inte går att genomföra måste representativa delar av upplaget först krossas i full skala. Därefter tas prov enligt VVMB 620.

Obundet material: Ta ut ett representativt prov från det obundna materialet enligt SS-EN 932-1. Om det rör sig om markprover under eller vid sidan av bitumenbundna lager är det noga med att inte minsta bitumen- eller tjärpartikel kommer med. Det riskerar annars att sabotera utvärderingen.

5. Provberedning

Borrhärdar och beläggningskaka: Borrhärdan delas först på längden och därefter en av halvorna ytterligare en gång. I fall då vissa skikt ska studeras sågas den delade provkroppen på tvären. Samtliga lager och prover mäts och vägs så att deras andelar av konstruktionen kan beräknas och ritas upp.

Granulat och grusmaterial: Provet delas ned till ca 2 kg. I fallet med grusmaterial får organiska ämnen (bitumen, tjära, plaster, etc) inte komma i beröring med materialet, eftersom det då handlar om att bestämma mycket låga halter. Emballage och redskap ska vara väl rengjorda med aktuellt lösningsmedel.

I tillämpliga delar gäller härutöver FAS Metod 416.

Efter att provet eller provkroppen torkat i rumstemperatur till konstant vikt eller 12 timmar i värmeskap vid högst 45 °C, värms det vid högst 80 °C ca 30 minuter för att därefter kunna finfördelas.

När provet svalnat vägs det i ett extraktionskärl med en decimal uttryckt i gram (m_b).

6. Provning

Tillsätt lösningsmedel (metylenklorid, toluen eller annat lösningsmedel som laboratoriet använder) men bara så mycket att det precis täcker provet. Tillsatt mängd lösningsmedel noteras.

När provet är fullständigt upplöst centrifugeras en del av extraktet fritt från fillermaterial. Därefter hålls det i en provflaska om det ska sändas till ett

laboratorium eller fylls en ampull för analys. Mängden extraherbara ämnen (bitumen och stenkolstjära) bestäms med tillämpad extraktionsmetod. Den bäst ägnade för ändamålet är FAS Metod 432 (Pipettmetoden). Det fillerfria extraktets vikt (lösningsmedel och lösta ämnen) noteras med en decimal uttryckt i gram (m_e).

7. Beräkning

$$PAH_b = PAH_e * m_e / m_b$$

där PAH_b = mängd PAH i beläggningen i mg/kgTS

PAH_e = mängd PAH i extraktet i $\mu\text{g/g}$ extrakt

m_e = vikt extrakt i g (lösningsmedel och lösta ämnen)

m_b = vikt analysprov i g.

Vid undersökning av tjärhaltiga bindemedel kan det vara av intresse att beräkna innehållet av 16PAH endast i bindemedlet. Vikten för analysprovet, m_b , ersätts då med vikten för bindemedlet i provet uttryckt i gram.

Sorten. "ppm" är ett universalmått ("*part(s) per million*", milliondelar) som inte skiljer på vikt och volym och bör undvikas i teknisk text. Där används mg/kgTS för totalhalt PAH-ämnen och $\mu\text{g/l}$ för utlakade PAH-ämnen. Enheterna $\mu\text{g/g}$ och $\mu\text{g/ml}$ används i analysprocessen för extraktets innehåll av undersökta ämnen.

8. Rapport

Rapportera summerad mängd 16PAH i mg/kgTS och om det behövs för jämförelse med angivna riktvärden någon delmängd, t ex summa 7cPAH. Om resultatbedömning är beställd redovisas graf och tabell över samtliga 16 ämneshalter, delsummor 9PAH, 7cPAH och summa 16PAH. Fördelningen av ämneshalterna kommenteras och summorna ställs i relation till förekommande riktvärden.