

**Intern rapport
nr. 1523**

**Analyse av helseskadelige komponenter
i bituminøse bindemidler II**

Januar 1992

ANALYSE AV HELSESKADELIGE KOMPONENTER
I BITUMINØSE BINDEMIDLER II

Vegdirektoratet
Veglaboratoriet

Gaustadalleen 25, Postboks 6390 Etterstad, Oslo 6 Tlf. (02) 63 99 00



saksbehandler: J. Døhl, T. Jørgensen

/BN

dato: Januar 1992



VEGLABORATORIET

rapportsammendrag

<input checked="" type="checkbox"/>	Intern rapport
<input type="checkbox"/>	Laboratorierapport
<input type="checkbox"/>	Oppdragsrapport

*) N = ny O = oppdatert
 **) FoU = forskning og utvikling K = konferansebidrag O = oppdrag F = forskrifter/normaler A = artikkel

Rapportstatus*)	Seksjon/fylke	Prosjekt	nr.
N	44-Asfalt	P-457	1523

TITTEL	Analyse av helseskadelige komponenter i bituminøse bindemidler II
--------	-------------------------------------------------------------------

SAKS-BEHANDLER	Navn	Institusjon
	Jo Døhl	Senter for Industrieforskning
	Torbjørn Jørgensen	Veglaboratoriet

RAPPORT DATA	Rapporttype**)	Dato	Erstatter rapport nr:	
	FoU	Januar 1992		
	Totalt sidetall	Språk		
	17	Norsk		
	Antall fotos	Ant. figurer	Ant. tabeller	Ant. litt.henv.
		6	6	
	Sammendrag i andre språk			UTM ref.

SAMMENDRAG

To prøver av bitumen (B180), en prøve av myk bitumen (MB6000), en prøve av vegolje (V0550) og to myknere til myk bitumen er analysert for PCB (polyklorerte bifenyler) og PAH (polysykliske aromatiske hydrokarboner).

Analysene er utført på gasskromatograf: GC/MS-SIM for PAH og GC/ECD for PCB.

Hensikten med undersøkelsen er å finne normale konsentrasjoner for en del miljøgifter og eventuelt avsløre unormalt høye konsentrasjoner.

Et mulig innhold av PCB ble påvist i en mykner (verdien lå under deteksjonsgrensen).

PAH-innholdet i B180 prøvene var 6-66 mg/kg, mens det i de resterende prøvene var 130-230 mg/kg. Dette regnes som lave verdier.

Innholdet av flyktige og luktsterke forbindelser var størst for V0550, med et innhold av naftalener på 310 mg/kg.

FAG-OMR.	Bindemidler	IRRD kode	31.2
----------	-------------	-----------	------

NØKKELOD	Bitumen	4963
	Kjemisk analyse	7163
	Miljø	9018

06-91

FORORD

Veglaboratoriet har ved flere anledninger sendt prøver av bindemidler til Senter for Industriforskning for å bestemme innholdet av miljøgifter.

Bindemidler skal være frie for forurensninger, dette gjelder også miljøgifter.

Som en følge av den kjemiske karakteren til bitumen, som er bestemt ut fra råolje, raffineriprosesser og eventuelle tilsetninger (fluks, mykner m.m.), vil det alltid være et visst innhold av betenkelige stoffer.

Denne undersøkelsen har til hensikt å finne "normale" konsentrasjoner for en del miljøgifter i vanlige bindemiddeltypene. Analysene er også en stikkprøvekontroll på mulig forurensning.

En undersøkelse av 6 bitumenprøver i 1988 (Intern rapp.nr.1379) viste lave verdier av f.eks. PAH .

I denne undersøkelsen ble 4 bindemiddelprøver samt 2 myknere analysert. Myknerne er oljedestillater med lav flyktighet som inngår i myk bitumen.

Følgende prøver ble analysert:

1)	B180	(Shell), Geitvik	A267.88
2)	B180	(Nynäs), Geitvik	A269.88
3)	MB6000	Tosbotn	A169.89
4)	VO550	Matre	A310.89
5)	BF1000	(Nynäs) mykner	A340.88
6)	MMO	(Shell) mykner	A341.88

Resultater fra Veglaboratoriets analyser er gitt i tabell 1-3.

Tabell 1. Analyseresultater på bitumen-prøver (B180)

Prøve	A267.88	A269.88
Penetrasjon 25°C, dmm	190	192
Viskositet 60°C, Ns/mm ²	52	67
Flammepunkt, PMcc, °C	>210	>210
Syretall, mgKOH/g	0,30	3,48
<u>Thin Film Oven Test, 163°C</u>		
- Vekttap %	-0,01	0,38
- Viskositet 60°C, Ns/mm ²	91	149
- Bruddpunkt e/Fraass, °C	-18	-19

Tabell 2. Analyse av myk bitumen (MB6000)

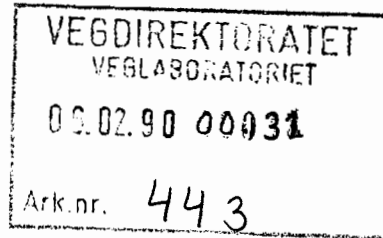
Prøve	A169.89
Viskositet 60°C, mm ² /s	7250
Flammepunkt, PMcc, °C	169
Syretall, mgKOH/g	1,2
<u>Thin Film Oven Test, 120°C</u>	
- Vekttap, %	0,46
- Viskositet 60°C, mm ² /s	10600
- Penetrasjon 5°C, dmm	68

Tabell 3. Analyseresultater på prøve av vegolje (V0550) samt prøver av mykner.

Prøve	V0550 A310.89	BF1000 A340.88	MMO A341.88
Viskositet 60°C, mm ² /s	744	1181	228
Flammepunkt, PMcc, °C	83	207	>220
Syretall, mgKOH/g	3,97	4,93	0,28
<u>Destillasjonskurve</u>			
Destillat i vol% av total mengde til:			
260 °C	0	0	0
315 °C	2	0	0
360 °C	7	0	0
- Viskositet 60°C, mm ² /s	3987	1486	231

Veglaboratoriet
Oslo, januar 1992

Statens Vegvesen
Vegdirektoratet
v/ Torbjørn Jørgensen
Postboks 6390 Etterstad
0604 OSLO 6



Deres ref.
T.Jørgensen

Vår ref.
J.Døhl

Direkte innvalg
(02) 45 24 35

Dato
01.02.90

**ANALYSE AV POLYSYKLISKE AROMATISKE HYDROKARBONER (PAH) OG POLYKLORETE
BIFENYLER (PCB) I BITUMEN**
(440-2219)

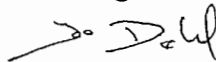
I tillegg til vedlagte rapport kan det knyttes følgende kommentarer:

PAH-nivåene i prøvene varierer fra 6-230 mg/kg (ppm). De laveste verdiene ble funnet for B-180-prøvene (6-66 mg/kg), mens de fire resterende prøvene (MB6000, VO550, BF1000 og MMO) har sammenlignbare verdier (130-230 mg/kg).

Innholdet av flyktige forbindelser med mulige luktmessige effekter er markant størst for VO550. Her finnes et høyt innhold (310 mg/kg) av **bisykliske forbindelser** (naftalener) fordelt jevnt på naftalen og metylnaftalener (85-94 mg/kg) med noe lavere innslag av bifenyl (32 mg/kg).

Et mulig innhold av **polyklorete bifenyler** ble bare registrert i en prøve (MMO). Det bør påpekes at uttrykket "deteksjonsgrense" i den foreliggende rapporten er å forstå som bakgrunn (løsemiddel-blindprøve). Siden sann deteksjonsgrense (limit of detection, LOD) i følge anerkjente analytiske prinsipper ofte settes lik middelverdi(blindprøve) + 3*standard avvik(blindprøve), og standard-avviket kan anslås å være i samme størrelsesorden som bakgrunnen, kan det ikke definitivt slås fast at den målte PCB-verdien på 0.1 mg/kg er statistisk signifikant. Disse vurderingene må nødvendigvis få en omtrentlig karakter siden oppdraget ikke omfatter flere parallelle målinger av hver prøve, noe som er en forutsetning for å kunne gjøre rimelig sikre analyser i nærheten av bakgrunnsnivået.

Vennlig hilsen



Jo Døhl

Statens vegvesen
Vegdirektoratet
v/Torbjørn Jørgensen
Postboks 6390 Etterstad
0604 Oslo 6

R A P P O R T

Deres ref	Deres henv av	SIs saksbehandler G. Tveten/ras	Dato 12. jan. 1990
Oppdragets tittel ANALYSE AV POLYSYKLISKE AROMATISKE HYDROKARBONER (PAH) OG AV POLYKLORETE BIFENYLER (PCB) I BITUMENPRØVER			Oppdrag nr 440-2219 891204

Det ble funnet PAH-komponenter i de tilsendte bitumenprøvene. I én prøve ble det funnet PCB. På grunn av høy bakgrunn i prøvene er deteksjonsgrensen relativt høy.

Resultatet er gitt i $\mu\text{g/g}$.

Prøve	SI kode	$\mu\text{g/g}$			
		Σ PAH	Σ Bisykl. forb.	Σ andre poly- sykl. forb.	Σ PCB
A267-88-B180	891204-101	6	1	-	-
A269-88-B180	102	66	-	-	-
169-89-MB6000	103	130	19	20	-
310-89-V0550	104	180	310	7	-
340-88-BF1000	105	230	-	12	-
341-88-MMO	106	170	6	-	0.1

Deteksjonsgrensen for PAH i analysen er $0.5 \mu\text{g/g}$
Deteksjonsgrensen for Σ PCB i analysen er $0.05 \mu\text{g/g}$

Se vedlagte tabeller for fordeling av de forskjellige PAH-komponenter i prøvene.

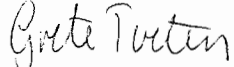
Analysemetode er vedlagt.

For kvantifisering av PCB ble det benyttet en standard med 60% kloreringsgrad.

For PAH analysen er det, som beskrevet i analysemetoden, benyttet en metode - selected ion monitoring (SIM) - på en massesелеktiv detektor til kvantifisering. Men for å vise forskjellen på de kromatografibare forbindelsene i de forskjellige prøvene, vedlegges kromatogrammer fra en gaskromatograf med flammeionisasjonsdetektor (GC/FID).

Med vennlig hilsen
SENTER FOR INDUSTRIFORSKNING


Christel Benestad


Grete Tveten

Vedlegg: Tabeller
PAH-kromatogram
Analysemetoder

Table . Determination of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and other polycyclic organic matter (POM).

Sample:		B180	B180	MB6000	
		A267.88	A269.88	A169.89	
Bicyclic	1 Naphthalene	1.3	.	3.1	
	2 2-Methylnaphtalene	.	.	6.8	
	3 1-Methylnaphthalene	.	.	5.2	
	4 Biphenyl	.	.	4.0	
	Sum identified Bicyclic	<u>1.3</u>	<u>.</u>	<u>19.1</u>	
PAH	5 Acenaphthylene	.	.	1.0	
	6 Acenaphthene	.	.	.	
	7 Fluorene	.	.	.	
	8 2-Methylfluorene	.	.	.	
	9 1-Methylfluorene	.	.	.	
	10 Phenanthrene	2.2	6.7	31.0	
	11 Anthracene	.	.	0.8	
	12 3-Methylphenanthrene	0.9	3.5	3.6	
	13 2-Methylphenanthrene	0.9	5.8	3.0	
	14 2-Methylanthracene	.	.	1.3	
	15 4,5-Methylenephenanthrene	0.9	9.3	3.9	
	16 4- and/or 9-Methylphenanthrene	0.9	4.3	4.0	
	17 1-Methylphenanthrene	.	.	.	
	18 Fluoranthene	.	.	2.9	
	19 Benz(e)acenapnthyene ?	.	.	.	
	20 Pyrene	.	4.5	6.9	
	21 Ethylmethylenephenanthrene ?	.	.	.	
	22 Benzo(a)fluorene	.	.	.	
	23 Benzo(b)fluorene	.	.	.	
	24 4-Methylpyrene	.	.	.	
	25 2-Methylpyrene and/or Methylfluoranthene	.	.	.	
	26 1-Methylpyrene	.	.	.	
	27 Benzo(ghi)fluoranthene	.	.	.	
	28 Benzo(c)phenanthrene	.	.	.	
	29 Cyclopenteno(cd)pyrene	.	.	.	
	30 Benz(a)anthracene	.	.	7.4	
	31 Chrysene and Triphenylene	.	.	30.0	
	32 Benzo(b)fluoranthene	.	.	.	
	33 Benzo(j)fluoranthene	.	6.0	8.3	
	34 Benzo(k)fluoranthene	.	.	.	
	35 Benzo(e)pyrene	.	13.0	14.0	
	36 Benzo(a)pyrene	.	3.0	3.3	
	37 Perylene	.	10.0	6.0	
	38 Indeno(1,2,3-cd)pyrene	.	.	.	
	39 Dibenz(a,c and/or a,h)anthracenes	.	.	.	
	40 Benzo(ghi)perylene	.	.	.	
	41 Anthanthrene	.	.	.	
	42 Coronene*	.	.	.	
	Sum identified PAH	<u>5.8</u>	<u>66.1</u>	<u>127.4</u>	
	Other POM	a Dibenzofuran	.	.	1.1
		b Dibenzothiophene	.	.	20.0
		c Carbazole	.	.	.
d Benzo(def)dibenzothiophene ?		.	.	.	
e Benzothionaphthene ?		.	.	.	
f Benzophenanthridine ?		.	.	.	
g Benzo(cd)pyren-6-one		.	.	.	
Sum identified Other POM	<u>.</u>	<u>.</u>	<u>21.1</u>		
Sum identified Bicyclic, PAH and Other POM		<u>7.1</u>	<u>66.1</u>	<u>167.6</u>	

? Identification based on earlier mass spectrometric data; not verified due to the lack of commercially available standards

Table . Determination of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and other polycyclic organic matter (POM).

Sample:		VO550	BF1000	MMO	
		A310.89	A340.88	A341.88	
Bicyclic	1 Naphthalene	94.0	.	1.5	
	2 2-Methylnaphtalene	95.0	.	2.6	
	3 1-Methylnaphthalene	85.0	.	1.5	
	4 Biphenyl	32.0	.	.	
	Sum identified Bicyclic	<u>306.</u>	<u>.</u>	<u>5.6</u>	
PAH	5 Acenaphthylene	
	6 Acenaphthene	11.0	.	.	
	7 Fluorene	
	8 2-Methylfluorene	
	9 1-Methylfluorene	
	10 Phenanthrene	8.8	25.0	.	
	11 Anthracene	
	12 3-Methylphenanthrene	4.7	3.2	2.4	
	13 2-Methylphenanthrene	6.2	2.5	3.2	
	14 2-Methylanthracene	2.0	.	
	15 4,5-Methylenephenanthrene	11.0	4.3	3.2	
	16 4- and/or 9-Methylphenanthrene	6.4	17.0	2.8	
	17 1-Methylphenanthrene	
	18 Fluoranthene	3.1	.	
	19 Benz(e)acenapnthyiene ?	
	20 Pyrene	6.6	15.0	2.3	
	21 Ethylmethylenephenanthrene ?	
	22 Benzo(a)fluorene	
	23 Benzo(b)fluorene	
	24 4-Methylpyrene	
	25 2-Methylpyrene and/or Methylfluoranthene	
	26 1-Methylpyrene	
	27 Benzo(ghi)fluoranthene	
	28 Benzo(c)phenanthrene	
	29 Cyclopenteno(cd)pyrene	
	30 Benz(a)anthracene	9.7	12.0	11.0	
	31 Chrysene and Triphenylene	62.	93.	55.	
	32 Benzo(b)fluoranthene	
	33 Benzo(j)fluoranthene	13.0	14.0	22.	
	34 Benzo(k)fluoranthene	
	35 Benzo(e)pyrene	19.0	20.0	40.	
	36 Benzo(a)pyrene	5.8	4.4	9.8	
	37 Perylene	15.0	14.0	1.1	
	38 Indeno(1,2,3-cd)pyrene	6.7	
	39 Dibenz(a,c and/or a,h)anthracenes	
	40 Benzo(ghi)perylene	14.0	
	41 Anthanthrene	
	42 Coronene*	
	Sum identified PAH	<u>179.2</u>	<u>229.5</u>	<u>173.5</u>	
	Other POM	a Dibenzofuran	1.5	.	.
		b Dibenzothiophene	5.2	12.0	.
		c Carbazole
d Benzo(def)dibenzothiophene ?	
e Benzothionaphthene ?	
f Benzophenanthridine ?	
g Benzo(cd)pyren-6-one	
Sum identified Other POM		<u>6.7</u>	<u>12.0</u>	<u>.</u>	
Sum identified Bicyclic, PAH and Other POM		<u>491.9</u>	<u>241.5</u>	<u>179.1</u>	

? Identification based on earlier mass spectrometric data; not verified due to the lack of commercially available standards

12.1.90 GTV

VEDLEGG

Analysemetode for PAH i asfalt/bitumenprøver

En alikvot av oljeprøven ble veid ut, løst i cyklohexan og tilsatt indre standard (3,6-dimetylphenantrene og β,β binaphtyl). Prøven ble rensert opp med væske, væske-ekstraksjon, DMF:H₂O, og PAH-forbindelsene ble tilbakeekstrahert i cyklohexan. Cyklohexanekstraktet ble vasket med vann og tørket med natriumsulfat.

Prøvene ble analysert på en gasskromatograf med masseselektiv detektor (GC/MS), og det ble benyttet en metode for identifisering av de enkelte PAH-forbindelsene ved å registrere forbindelsenes spesifikke ion (SIM) innenfor et bestemt tidsintervall.

De enkelte PAH-forbindelsene ble kvantifisert ved hjelp av en kjent tjærestandard og de tilsatte indre standarder.

12.1.90 GTV

VEDLEGG

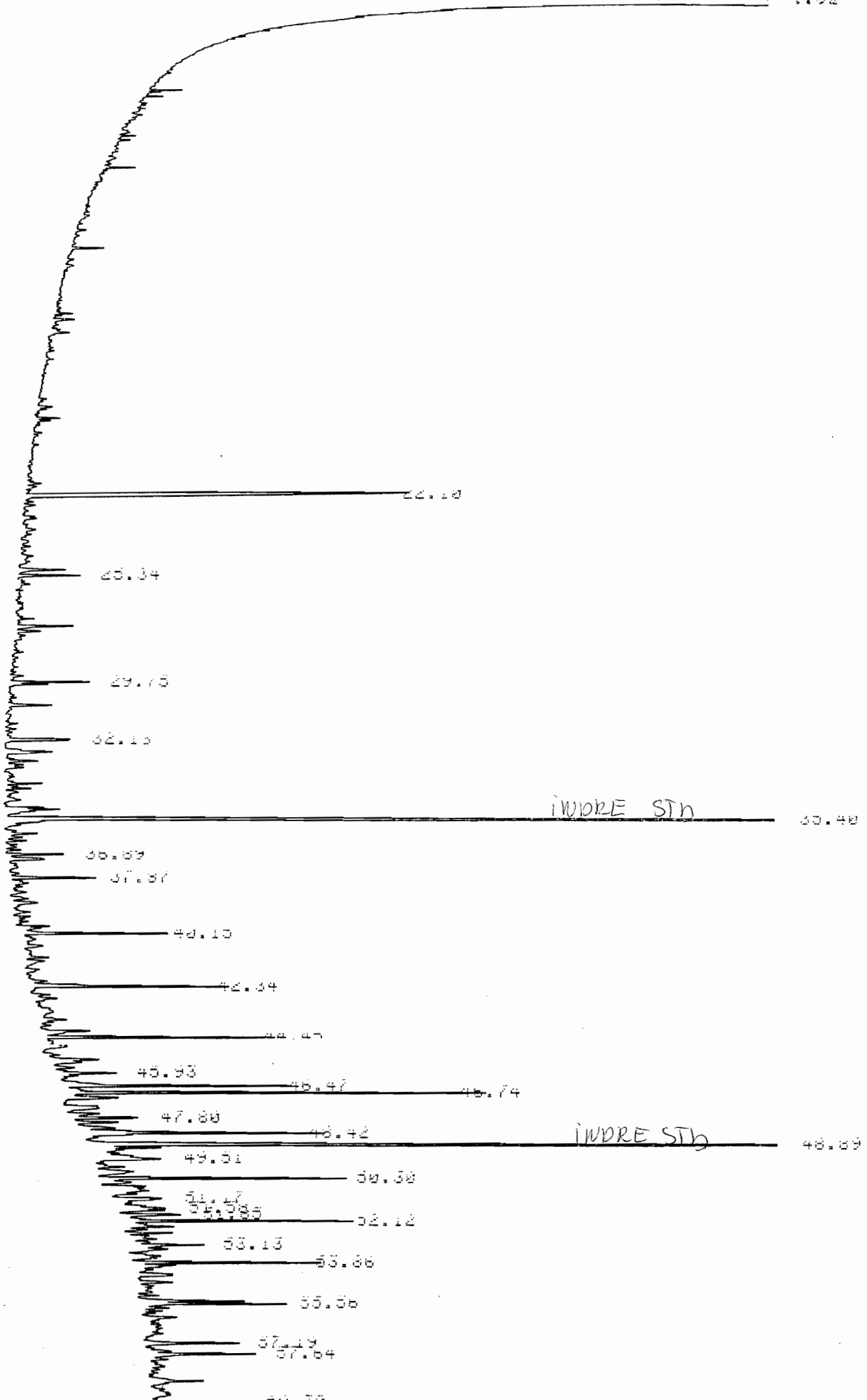
Analyse av totalt organisk klor og polyklorete bifenyler (PCB) i asfalt/bitumenprøver

En alikvot av oljeprøven blir løst i cyklohexan tilsatt indre standard. Ekstraktet til PCB analyse blir behandlet med konsentrert svovelsyre, til ekstraktet er fargeløst. Er det nødvendig blir ekstraktet renset opp på en aluminiumsoksydkolonne.

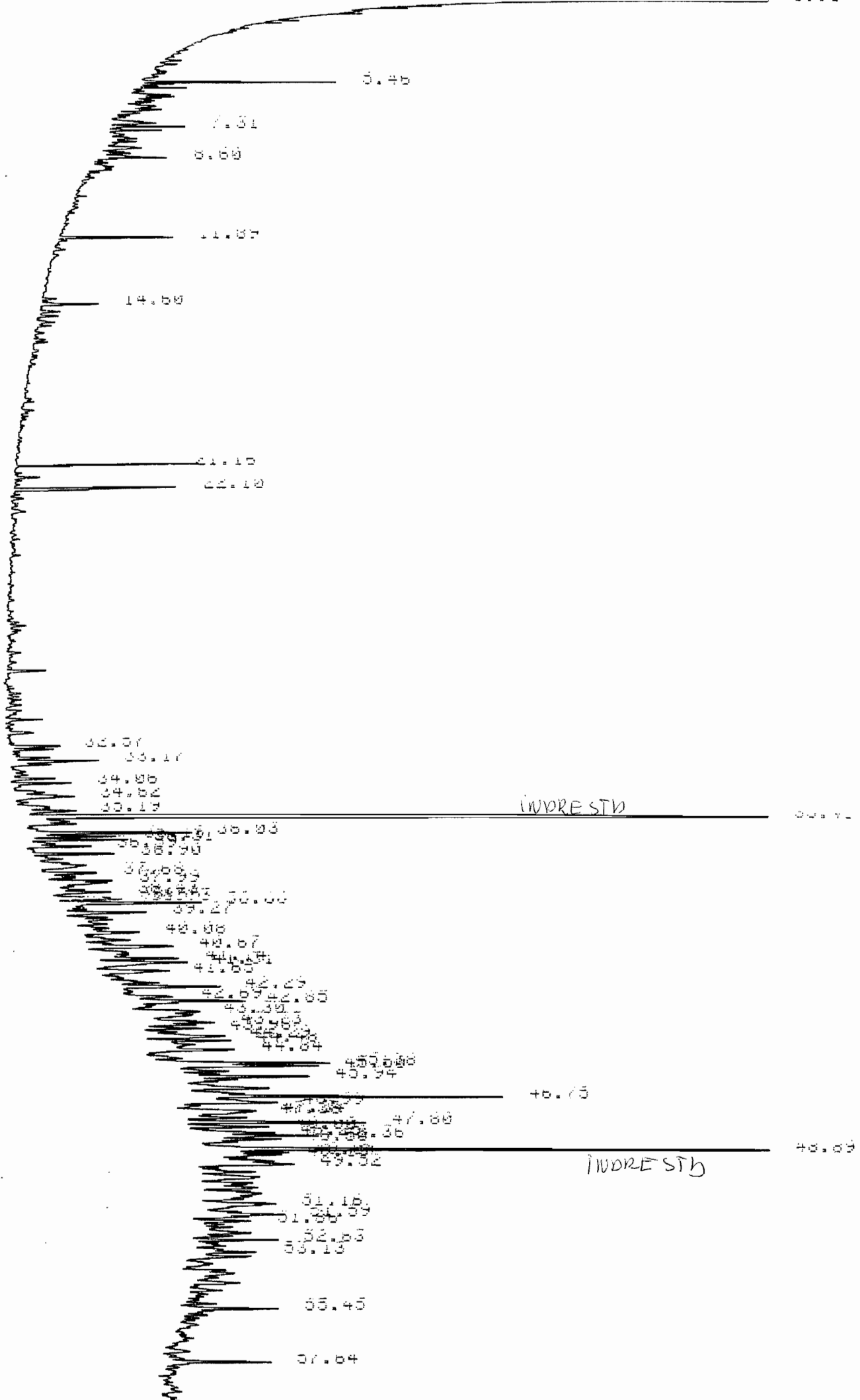
For bestemmelse av PCB blir det benyttet en gasskromatograf med electron capture detektor (GC/ECD) og med fused silika kapillær kolonne. PCB blir identifisert og kvantifisert ved hjelp av kommersielt tilgjengelige PCB-oljer og de tilsatte indre standarder. Disse varierer i kloreringsgrad fra 20% klor til 69% klor.

A 267.88 B180 (161)

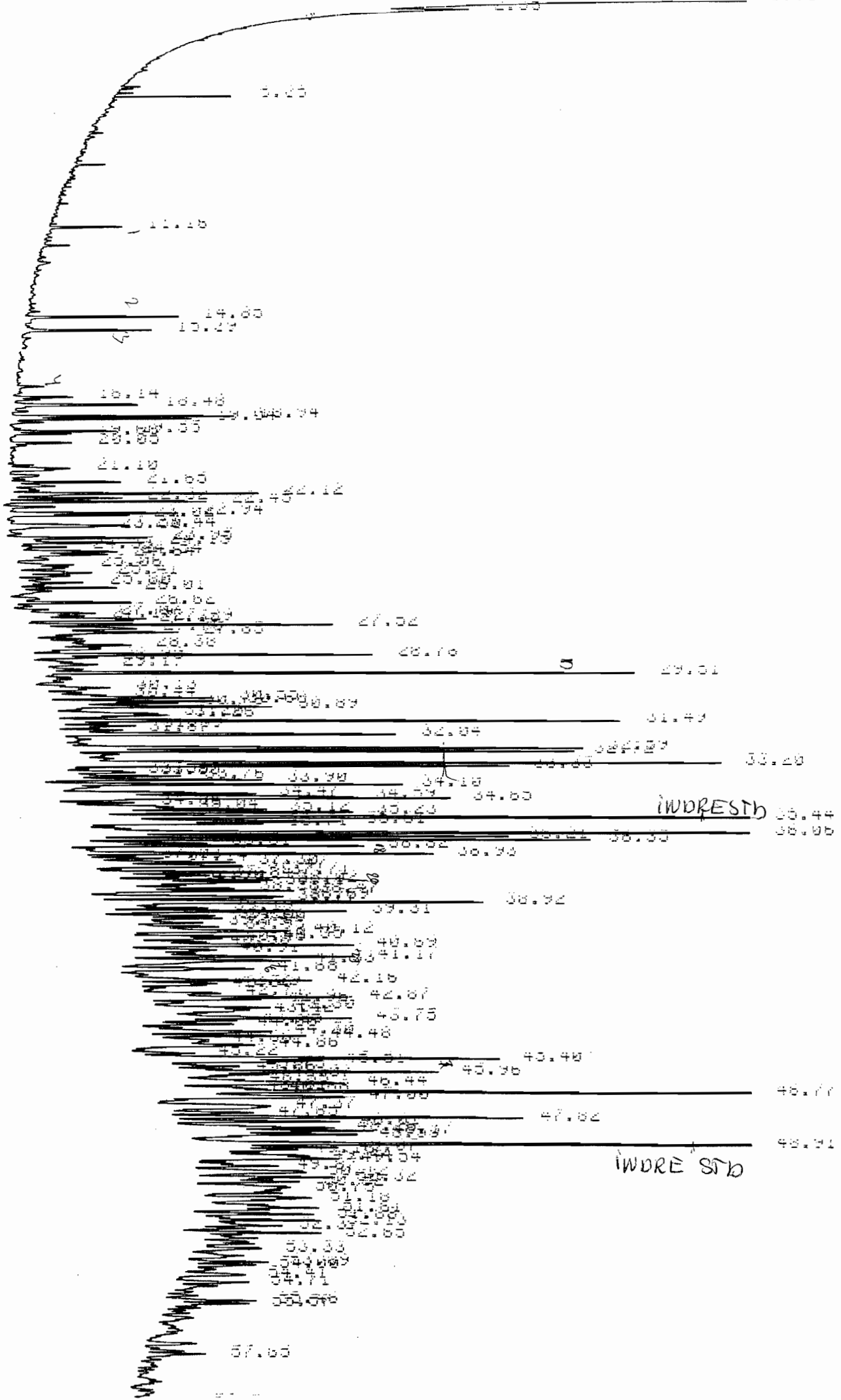
11
11
11
11



100
50
0

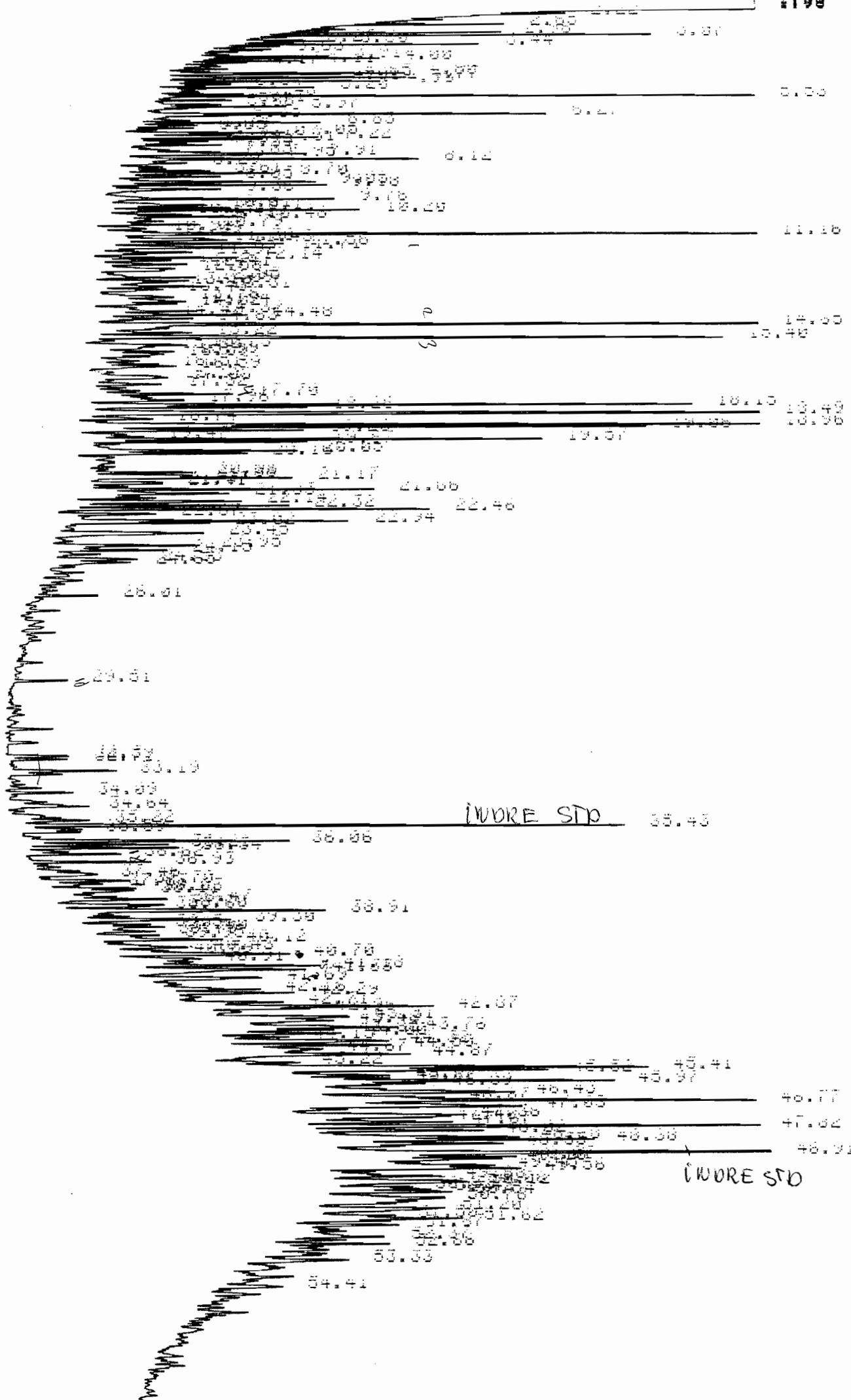


IT



671

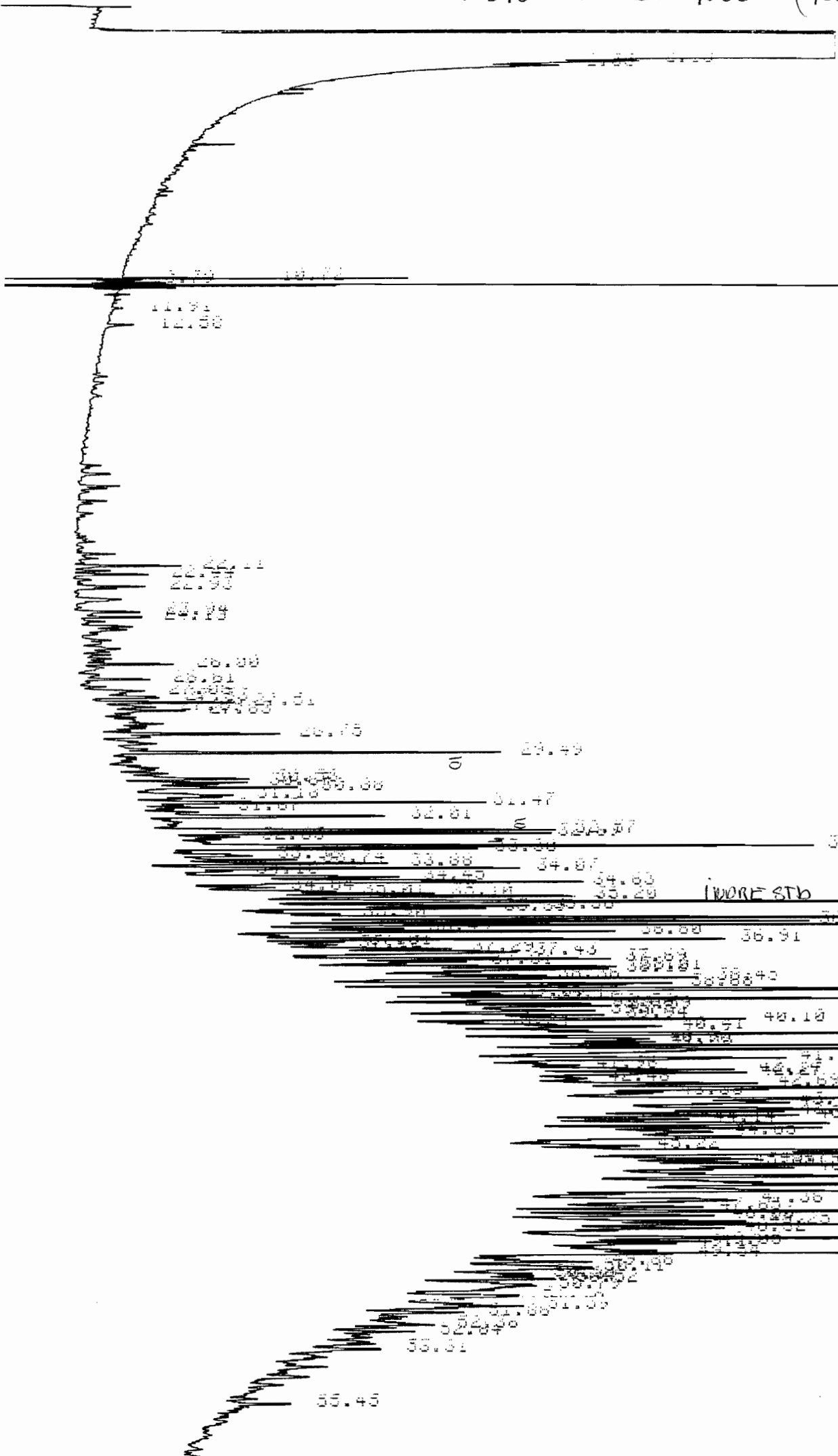
1111
1111



131

A340.88 BF 1000 - (105)

11
12
13
14



11.81
12.58

22.24
22.93
23.78

26.88
28.51
29.85
31.51

26.75
29.49

31.47
32.81

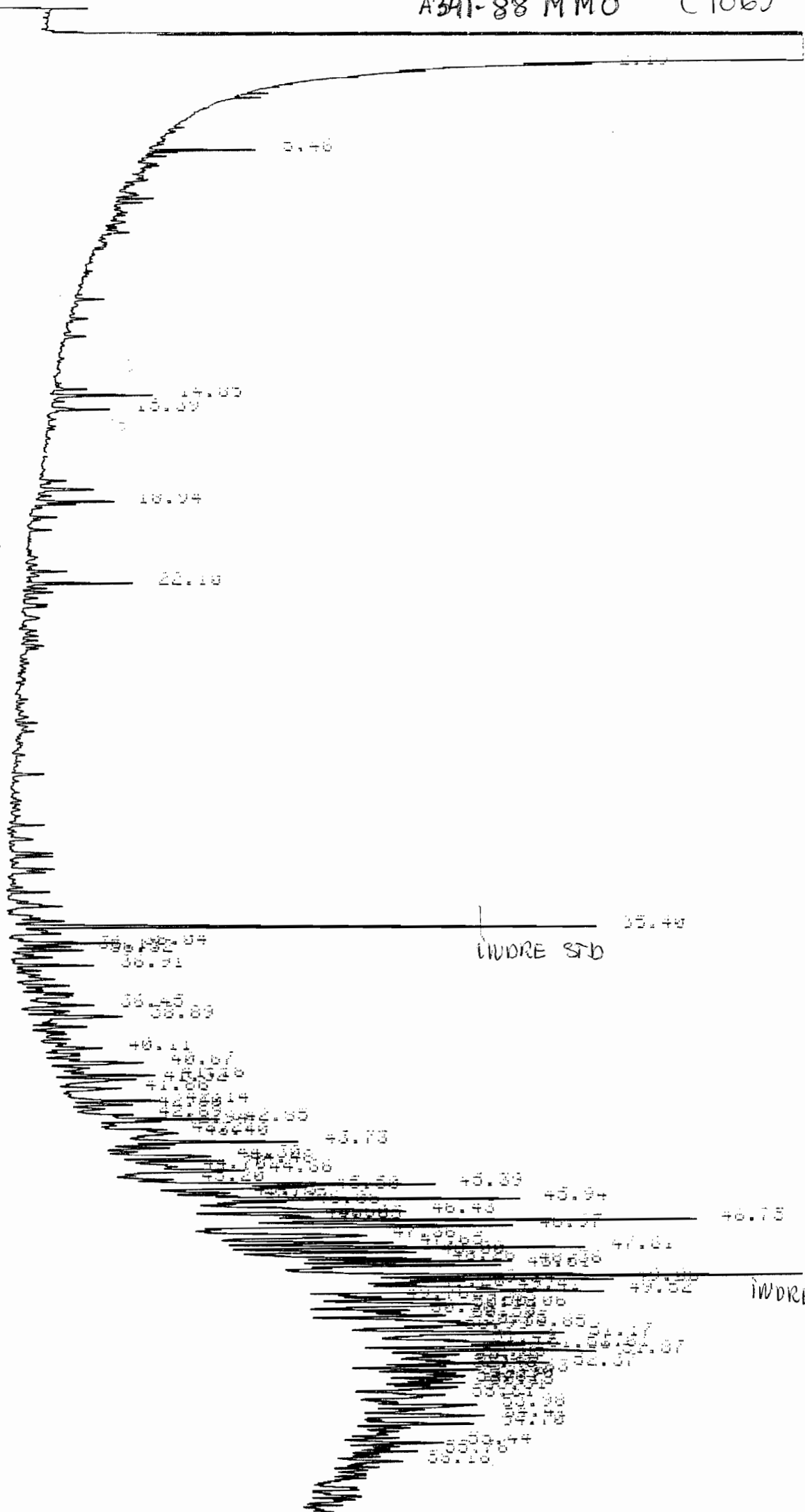
33.88
34.87
35.30
36.88
38.88
39.74
40.81
42.88
43.29
44.88
45.88
46.88
47.88
48.88
49.88
50.88
51.88
52.88
53.88
54.88
55.45

INORE STB

00.00
01.00
02.00
03.00
04.00
05.00
06.00
07.00
08.00
09.00
10.00
11.00
12.00
13.00
14.00
15.00
16.00
17.00
18.00
19.00
20.00
21.00
22.00
23.00
24.00
25.00
26.00
27.00
28.00
29.00
30.00
31.00
32.00
33.00
34.00
35.00
36.00
37.00
38.00
39.00
40.00
41.00
42.00
43.00
44.00
45.00
46.00
47.00
48.00
49.00
50.00
51.00
52.00
53.00
54.00
55.00

INORE STB

DATE: 11/11/88
TIME: 14:30
PAGE: 1



SOLVENT STD

INDRESTO

TAT