



Miljøministeriet  
Miljøstyrelsen

# Klassificering af shredderaffald ud fra indhold af kulbrinter

Miljøprojekt nr. 1662, 2015

**Titel:**

Klassificering af shredderaffald ud fra indhold af kulbrinter

**Redaktion:**

Jiri Hyks, DHI  
Ole Hjelmars, DHI

**Udgiver:**

Miljøstyrelsen  
Strandgade 29  
1401 København K  
[www.mst.dk](http://www.mst.dk)

**År:**

2015

**ISBN nr.**

978-87-93283-95-4

**Ansvarsfraskrivelse:**

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

# Indhold

<b>Forord</b> .....	<b>4</b>
<b>Sammenfatning og konklusion</b> .....	<b>5</b>
<b>1. Indledning</b> .....	<b>7</b>
1.1 Baggrund .....	7
1.2 Formål .....	8
<b>2. Analyse af kulbrinter i blandt andet plastholdigt affald</b> .....	<b>9</b>
2.1 Bestemmelse af kulbrinter.....	9
2.1.1 Indledning .....	9
2.1.2 Kilder til målsikkerhed ved TPH-analysen .....	9
2.2 Bestemmelse af TPH i plastholdigt affald.....	10
2.2.1 Indledning .....	10
2.2.2 Bestemmelse af TPH i Danmark .....	11
<b>3. Vurdering af konkret materiale fra branchen</b> .....	<b>13</b>
3.1 Baggrund .....	13
3.2 Data fra undersøgelse af den <i>løbende</i> produktion af SLF .....	13
3.2.1 Prøvetagning, forbehandling og analysering (Forsøgsrunde 1) .....	13
3.2.2 Vurdering af data fra forsøgsrunde 1.....	14
3.2.3 Prøvetagning, forbehandling og analysering (Forsøgsrunde 2).....	17
3.2.4 Vurdering af data fra forsøgsrunde 2 .....	18
3.3 Data fra undersøgelse af ”fremtidig” SLF .....	25
3.3.1 Prøvetagning, forbehandling og analysering .....	25
3.4 Konkluderende bemærkninger .....	26
<b>4. Vejledning i klassificering af SLF med hensyn til kulbrinteindhold</b> .....	<b>29</b>
4.1 Problemstilling.....	29
4.2 Anbefalinger ved testning af shredderaffald.....	29
4.3 Krav til prøvetagning og afrapportering af analyseresultater .....	31
4.4 Anbefalinger ved vurdering af TPH-data fra tidligere undersøgelser .....	32
<b>5. Referencer</b> .....	<b>33</b>

# Forord

Projektet ”Klassificering af shredderaffald ud fra indhold af kulbrinter” har været finansieret af Miljøstyrelsen. Baggrunden for igangsættelse af projektet var, at Miljøprojekt nr. 1568 (”Shredder residues: problematic substances in relation to resource recovery”, (Hyks et al., 2014)) peger på den nuværende praksis for klassificering af kulbrinteforurening i shredderaffald som en administrativ barriere for udnyttelse af shredderaffald til energiformål. Projektet peger herudover på, at der kan være fagligt belæg for at ændre denne praksis, så barrieren fjernes.

Den nuværende praksis er, at der ved vurdering af analyser af indholdet af kulbrinter i shredderaffald ikke ses bort fra det ”falske” bidrag fra tunge, praktisk taget immobile kulbrinter (>C<sub>20</sub>) bundet i faste (plast)matricer, selvom disse i nogle tilfælde kan være afgørende for klassificering af shredderaffald som farligt affald, hvis de antages at stamme fra et indhold af mineralolie.

Projektet er udført af Jiri Hyks. Ole Hjelmar har udført kvalitetskontrol af rapporten.

Michael Steffen Hansen (Combineering A/S) har ydet et særligt værdifuldt bidrag til projektet i forbindelse med indsamling af relevante data fra testning af shredderaffald. Jürgen Spranger (Dr.Busse GmbH), Volkmar Müller (AZBA GmbH), Paul Reimer (ALcontrol AS) and Peter Rerup (Eurofins Miljø AS) har ydet et værdifuldt bidrag til projektet i forbindelse med fortolkning af analytiske data og de forskellige metoder, som i dag bruges til bestemmelse af TPH (Total Petroleum Hydrocarbons).

Projektet, som er gennemført i perioden juli 2014 til februar 2015, er blevet fulgt af Thilde Fruergaard Astrup fra Miljøstyrelsen.

# Sammenfatning og konklusion

Shredderaffald (SR) klassificeres i Danmark generelt som farligt affald. Det sker blandt andet på grund af eller med henvisning til indholdet af forskellige diesel- og oliekulbrinter (TPH = total petroleum hydrocarbons, som er kulbrinter, der stammer fra mineralolie og/eller benzinprodukter). Da SR, herunder især SLF (shredder light fraction), indeholder betydelige mængder af forskellige plasttyper, og da analysemetoderne for TPH ikke nødvendigvis skelner mellem kulbrinter, der stammer fra kontaminering med mineralolieprodukter, og kulbrinter, der udgør en del af strukturen i forskellige plastmaterialer, som ikke i sig selv klassificeres som farligt affald, er der behov for en nøjere vurdering af grundlaget for klassificering af SR på grundlag af TPH-analyser.

Det første trin i bestemmelsen af TPH i SR fører som regel til en ekstraktion af n-alkaner, som findes i plasten, men som ikke under normale omstændigheder er tilgængelige og derfor ikke som en del af plastmaterialerne burde give anledning til en klassificering som farligt affald. De ses i kromatogrammer fra GC-analysen på samme sted, som de egentlige TPH'er i området (C<sub>20</sub> – C<sub>40</sub>), og udgør således falsk-positive bidrag til TPH-resultatet af analysen (dvs. en overestimering af TPH-indholdet). En differentiering mellem en overflade-olieforurening (som ønskes til risikovurdering og klassificering) og en sum af overflade- og matrixkomponenter er derfor meget vanskelig, med mindre ekstraktionsmetoden tilpasses formålet, som – ved testning af plastholdige materialer (f.eks. SLF) for TPH til klassificering – naturligvis kun omfatter bestemmelse af de kulbrinter, som sidder på overfladen, og hvor det falsk-positive resultat fra opløsning af matrixkomponenter ønskes elimineret.

På nuværende tidspunkt findes der ingen enkelt analysemetode, som kan levere omfattende kemiske oplysninger om forureninger med olieprodukter. Det anbefales dog, at man ved testning af plastholdige materialer (herunder specifikt SLF) i henhold til den gældende CEN-metode (DS EN 14039:2005 Karakterisering af affald - Bestemmelse af kulbrinteindhold i intervallet C<sub>10</sub> til C<sub>40</sub> med gaskromatografi) udfører ekstraktionstrinnet uden anvendelse af acetone og alene benytter n-heptan (eller n-hexan) som ekstraktionsmiddel. Med hensyn til testning af TPH i dansk SR/SLF vil dette betyde, at Reflab-1 metoden bør anvendes, og at TPH-data fra tidligere undersøgelser, hvor der kan have været anvendt acetone (f.eks. Reflab-4), bør vurderes og anvendes med forbehold.

En række kemisk-analytiske laboratorier er blevet bedt om at beskrive deres erfaringer med anvendelse af acetone-fri ekstraktionstrin med henblik på at undgå falsk-positive resultater ved bestemmelse af TPH i plastholdigt affald. Baseret på tilbagemeldingerne fra de forskellige laboratorier kan det ikke udelukkes, at der forekommer falsk-positive bidrag til TPH-resultatet, selv om der er anvendt en modificeret (acetone-fri) ekstraktionsmetode, fordi ”det er ikke muligt at skelne mellem et eventuelt falsk-positivt bidrag stammende fra opløsning af plast-matricen og en overflade-lokaliseret olieforurening på samme matrice”.

I dette projekt er der imidlertid testet en række prøver af SLF ved anvendelse af forskellige ekstraktionsmidler (hexan, heptan og acetone/heptan). Det er påvist, at anvendelse af acetone-fri ekstraktionsmetoder reducerer de falsk-positive bidrag i fraktionen C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub> betydeligt. De acetone-fri metoder synes at være anvendelige til bestemmelse af indholdet af TPH i prøver af SLF, undtagen for prøver af udsorterede plastfraktioner (dvs. med opkoncentreret indhold af plast), da disse, uanset ekstraktionsmetoden, giver anledning til massive falsk-positive resultater som følge af ekstraktion af ftalater fra plasten. Det skal bemærkes, at der i litteraturen er foreslået modifikationer af den

acetone-fri ekstraktionsmetode med henblik på at kunne "frafiltrere" det falsk-positive bidrag fra ftalater i plastrige prøver. Disse modifikationer er ikke blevet afprøvet i dette projekt.

Med hensyn til klassificering af SLF som farligt eller ikke-farligt affald skal det bemærkes, at uanset størrelsen af falsk-positive resultater (som faktisk begrænses ved anvendelse af de ovenfor nævnte acetone-fri ekstraktionsmetoder), så er hovedparten af det målte TPH-indhold beliggende i fraktionen C20-C40, og kromatogrammerne udviser typiske toppe for smøreolier. Smøreolier klassificeres ikke som karcinogene (og dermed som farligt affald), hvis et DMSO-ekstrakt, som kan benyttes som et mål for indholdet af polycykliske aromatiske kulbrinter (PAH'er), udgør mindre end 3%. I alle de testede prøver af SLF lå indholdet af PAH'er betydeligt lavere end grænsen for klassificering som farligt affald.

Ved testning af SR/SLF med henblik på klassificering anbefales det, at TPH-resultater vurderes nøje for at undersøge, om der skulle findes et betydeligt bidrag til TPH stammende fra fraktionen <C20 (dvs. benzin, diesel, fuelolie), som kan føre til klassificering som kræftfremkaldende og dermed som farligt affald. TPH-resultater fra fraktionen >C20 har mindre betydning for klassificering som farligt affald, fordi en stor del af det målte indhold af TPH i fraktionen >C20 stammer fra smøreolie (som ikke klassificeres som farligt affald med mindre de er forurenede med PAH'er) og/eller fra det falsk-positive bidrag af matrixkomponenter. Der skal understreges, at de præsenterede konklusioner kun gælder klassificering på grundlag af indholdet af TPH og ikke tager hensyn til indhold af metaller eller andre potentielt problematiske stoffer som for eksempel PCB, som i sig selv kan give anledning til klassificering af SLF som farligt affald.

I sidste afsnit af denne rapport er der udarbejdet en vejledning, som har til formål at støtte kommunale myndigheder og shreddervirksomheder med hensyn til prøvetagning, testning og evaluering af resultater i forbindelse med klassificering af SR/SLF som farligt eller ikke-farligt affald baseret på TPH-indholdet.

# 1. Indledning

## 1.1 Baggrund

Siden 1990'erne har shredderaffald (SR)<sup>1</sup> i Danmark været klassificeret som farligt affald (FA) pga. indholdet af tungmetaller (især bly<sup>2</sup>), polyklorerede bifenylter (PCB)<sup>3</sup> og forskellige diesel- og/eller oliedulbrinter (Hansen et al., 2011; Poulsen et al., 2011; Hansen et al., 2012; Hyks et al., 2014). Ifølge Poulsen et al. (2011) må SR ud fra en "konservativ vurdering"<sup>4</sup> (MST, 2002) stadig betragtes som værende farligt affald, da indholdskoncentrationerne af *summen* af kulbrintebrintefraktionerne (C6-C40) ligger mellem 14.000 og 21.000 mg/kg TS, det vil sige væsentligt over grænsen for klassificering som FA, som er 1.000 eller 10.000 mg/kg TS afhængigt af kulbrintetyperen.

Som det fremgår af tabel 1.1, udgøres den største del af det *målte* indhold af summen af kulbrinterne i SR af den tunge kulbrintebrintefraktion (C20-C40). Klassificering af SR som FA på grund af høje indhold af især C20-C40-forbindelser målt ved hjælp af TPH-analysen<sup>5</sup> synes dog at være problematisk, da:

- en betydelig del af det totale kulbrinteindhold, som måles ved TPH-analysen i intervallet C20 – C40, kan stamme dels fra oligomere<sup>6</sup> matrix-komponenter i plastmaterialer, dels fra indhold af lipofile (fedtopløselige/vandskyende) tilsætningsstoffer eller blødgørere (ftalater). Disse stoffer er ofte n-alkaner (ikke forgrenede kulbrinter med enkeltbindinger), som kan give et falsk-positivt bidrag i resultater af TPH-analyser (LAGA, 2004) med hensyn til vurdering af materialets farlighed (jf. afsnit 2.2);
- et resultat af TPH-analysen på mere end 10.000 mg/kg TS (i C20-C40 intervallet) medfører ikke *automatisk* klassificering som FA, hvis det kan påvises, at resultatet skyldes en tilstedeværelse af "smøreolie", som ikke bidrager til klassificeringen som FA, med mindre den er forurenset med PAH'er (jf. tabel 1.1). I øvrigt skal det nævnes, at det, da der er tale om SR, ikke er usandsynligt, at en del af de tunge kulbrinter (>C20) faktisk stammer fra smøreolie.

---

<sup>1</sup> Shredderaffald (SR, shredder residues) fremkommer som produktionsaffald på virksomheder, der nedleder en række metalholdige produkter, f.eks. biler og hårde hvidevarer (dog ikke småt elektronik). På shredderanlægget bliver "feed" læsset på bånd og tilført shredderens hammermølle. Fra bunden af shredderen fjernes skrottet, og den lettere fraktion gennemgår en yderligere fjernelse af jern og metaller. SR består af en blanding af skum, gummi, træ, plast, og ikke-genvundet jern og andre metaller (Poulsen et al., 2011).

<sup>2</sup> Det skal bemærkes, at bly ifølge industrien fremover (2014-) ikke nødvendigvis vil udløse en klassificering af SLF som farligt affald, da ved optimering af den nuværende teknologi gør det muligt at overholde grænseværdien på 0,5% og muligvis også en grænseværdi på 0,25%. En grænseværdi på 0,25% er kun relevant, hvis "Miljøfare" anvendes som farekategori. I dag er der ikke fastsat en grænseværdi for "Miljøfare" i EU, men det bliver der muligvis i forbindelse med implementeringen af de reviderede klassificeringsregler for affald, som forventes at træde i kraft 1. juni 2015.

<sup>3</sup> Når enkelte "outliers" undtages, vil PCB muligvis ikke udgøre noget problem med hensyn til klassificering af SR som FA, da en række nyere undersøgelser har vist PCB-indhold i dansk SR under grænseværdien for klassificering som FA: 50 mg/kg TS (indholdet af PCB7 x en faktor 5). Det skal dog bemærkes, at klassificering af SR baseret på metaller eller PCB ikke indgår i denne undersøgelse. Formålet med denne rapport er alene at diskutere klassificering af SR på grundlag af indholdet af oliebase-rede kulbrinter.

<sup>4</sup> Det fremgår ikke af analysen, på hvilken form stofferne findes. Ved klassificeringen antages det dog, at størstedelen findes på den mest skadelige form, hvilket giver den mest konservative vurdering.

<sup>5</sup> Mængden af "alle ekstraktbare kulbrinter stammende fra jordolie og/eller benzinprodukter" i en miljøprøve defineres som TPH – total petroleum hydrocarbons (jf. kapitel 2).

<sup>6</sup> En *oligomer* er et molekylært kompleks, som består af relativt få monomere enheder (i modsætning til polymerer, som kan bestå af et i princippet ubegrænset antal monomere).

TABEL 1.1 OVERBLIK OVER BESTEMMELSER AF "KULBRINTER" I DANSK SHREDDERAFFALD. KILDE: DATA FRA FLERE UNDERSØGELSER, SOM ER OPSUMMERET I MILJØPROJEKT NR. 1568 (HYKS ET AL., 2014).

Parameter	Analyse resultater (mg/kg TS)	Grænseværdi FA <sup>7</sup> (mg/kg TS)	Kommentar til klassificering som farligt og ikke-farligt affald
Benzen-C10	100-190	1.000	FA-grænseværdien for benzen (C6) er 0,1% (1,000 mg/kg TS). Jet- og dieselmotorbrændstof og gasolie i intervallet C9-C20 er klassificeret som Carc.Cat.3 dvs. grænseværdien for farligt affald er 1% (10,000 mg/kg TS). Alle øvrige (herunder benzin og fuelolie) er klassificeret som Carc.Cat.2 og grænseværdien derfor 0,1% (1,000 mg/kg TS), men en række olier kan undtages klassificering for carcinogenitet, hvis de indeholder <1% benzen og <3% DMSO-ekstrakt <sup>8,9</sup> . Sidstnævnte gælder især smøreolier, som består overvejende C20-C50. Sådanne smøreolier vil således <i>ikke</i> være klassificeret med mindre de er forurenede med PAH'er.
C10-C15	170-240	1.000	
C15-C20	710-990	eller 10.000	
C20-C40	13.000-20.000		
Summen af benzen-C40	14.000-21.000		

## 1.2 Formål

Formålet med projektet er:

- at beskrive årsagerne til og konsekvenserne af, at en del af TPH-kontamineringen af SR formentlig kan tilskrives tunge kulbrinter, som er til stede i faste matricer. Samtidig skal det vurderes, om det er rimeligt at udelade bidrag fra disse i klassificeringen af SR og eventuelle andre affaldstyper, hvor lignende forhold kan være gældende.
- på grundlag af konkret analysemateriale at vurdere, om dette kan bruges som et eksempel på, at der kan ses bort fra en del af de tunge kulbrinter ved en klassificering af især SLF<sup>10</sup> (shredder light fraction).
- til kommuner samt shreddervirksomheder at udarbejde en vejledning, der skal betragtes som et supplement til MST 1374 (2011) "Forprojekt til analyse af shredderaffald ift. farlighed" (Poulsen et al., 2011). Vejledningen skal beskrive, hvorledes analysering for TPH-kontaminering bør foretages, samt vejlede myndigheder om fortolkning og anvendelse af resultaterne.

<sup>7</sup> Klassificering iht. BEK 1309/2012 og CLP forordningen 1272/2008 EC.

<sup>8</sup> Et affaldsmateriale vil ikke blive klassificeret som FA med henvisning til kræftfremkaldende egenskaber, hvis det kan vises, at det indeholder mindre end 3 % DMSO-ekstrakt målt ved IP 346-metoden (jf. Note L på side L353/335 i CLP-forordningen 1272/2008 EC).

<sup>9</sup> IP 346-metoden er en kemisk screeningstest for dermal (hudrelateret) kræftfremkaldende effekt. De væsentligste kræftfremkaldende stoffer i mineralolie er PAH'er, og de biologisk aktive kræftfremkaldende PAH'er kan ekstraheres med dimethyl sulfoxid, DMSO. Slutresultatet af en måling med IP 346 udtrykkes som en vægtprocent af ekstraherede stoffer svarende til indholdet af PAH. Prøver med lave indhold af PAH (f.eks. lavere end grænseværdien for FA) vil derfor også give værdier ved DMSO-ekstraktion.

<sup>10</sup> Shredder light fraction (SLF) er den del af SR, som er frasepareret ved hjælp af vindsigtning.



# 2. Analyse af kulbrinter i blandt andet plastholdigt affald

## 2.1 Bestemmelse af kulbrinter

### 2.1.1 Indledning

Mængden af "alle ekstraktbare kulbrinter stammende fra jordolie og/eller benzinprodukter" i en miljøprøve defineres som TPH (total petroleum hydrocarbons)<sup>11</sup>. Således refererer en TPH-analyse til en "kvantitativ bestemmelse af summen af alle kulbrinter, nedbrudte og ikke-nedbrudte, der kan udvindes fra en miljøprøve", og dermed er TPH-"værdien" ikke et direkte udtryk for risiko for hverken mennesker eller miljø. Endvidere findes der mange forskellige analytiske metoder til bestemmelse af TPH, og valget af metode påvirker naturligvis resultatet af en TPH-analyse. TPH Criteria Working Group (TPHCWG) skriver i deres rapport om TPH analyse (TPHCWG, 1998):

*"...fortolkning af analytiske resultater af TPH kræver en meget detaljeret forståelse af, hvordan analysen er udført. Fortolkningen af resultaterne er afhængig af en forståelse af både muligheder og begrænsninger af den valgte metode. Hvis de anvendes uden rettidig omhu, kan TPH-resultaterne være misvisende og føre til en unøjagtige risikovurderinger."*

På nuværende tidspunkt findes der ingen enkelt analysemetode, som kan levere omfattende kemiske oplysninger om forureninger med olieprodukter. Generelt set har TPH været analyseret ved en række forskellige metoder, herunder bl.a. gravimetrisk analyse, HPLC (high performance liquid chromatography), tyndtlagskromatografi, superkritisk kromatografi og mange flere (Saari, 2009). Denne brede vifte af instrumentale teknikker såvel som de divergerende krav om, hvilke kulbrinterforbindelser, der skal indgå i analysen<sup>12,13</sup>, har skabt en masse forvirring i fortolkningen og udnyttelsen af resultaterne.

I dag udføres TPH-analysen typisk ved gaskromatografi (GC) koblet med en flammeionisationsdetektor (FID); altså GC-FID. Inden GC-bestemmelsen ekstraheres prøven med forskellige opløsningsmidler f.eks. acetone/pentan (1:1), n-hexan, acetone/n-heptan, n-heptan, m.m..

### 2.1.2 Kilder til målusikkerhed ved TPH-analysen

For analyser af oliekomponenter i jord er det anført, at den primære prøvetagning faktisk kan repræsentere den største kilde til målusikkerhed (50-70%) i forbindelse med TPH-vurdering (Saari, 2009). På grund af den store heterogenitet af shredderaffald er der ingen grund til at forvente mindre usikkerhed ved bestemmelse af TPH-indhold i disse (Hansen et al., 2011; Poulsen et al., 2011). En anden stor kilde til usikkerhed er, at de traditionelle instrumentelle metoder til TPH-analyse kræver prøver i flydende form. Det vil sige, at de forskellige olieprodukter forud for selve analyseringen skal ekstraheres fra matricen ved hjælp af et egnet opløsningsmiddel. Valget af ekstraktions-

<sup>11</sup> Kulbrinter fra mineralolie og/eller benzinprodukter er organiske stoffer af petrogen oprindelse. I virkeligheden omfatter disse en blanding af flere hundrede organiske stoffer af forskellige egenskaber: nogle er klare væsker med lavt kogepunkt (dvs. fordampes hurtigt), mens andre er tyktflydende- eller semifaste stoffer, der ikke fordampes (ATSDR, 1999).

<sup>12</sup> I tilfælde af GC-bestemmelse blev forskellige karbon intervaller fra C10 til C19-C50 rapporteret som TPH (Saari, 2009).

<sup>13</sup> jf. Reflab-1 (C6-C35) vs. Reflab-4 (C6-C40)

middel kan påvirke resultatet. Desuden er anvendelsen af forskellige udvindingsmetoder (f.eks. Soxhlet ekstraktion, superkritisk ekstraktion, ultrasonisk ekstraktion, m.m.) for faste matricer meget kritisk; dette har været gennemgået i den videnskabelige litteratur (jf. Saari, 2009 og referencer deri). En række sammenligninger af analyser af mineralsk olie i forurenede jord ved hjælp af GC-FID har også vist, at variationer i udvindings- og oprensingsmetoder påvirker kvaliteten af resultaterne negativt.

Der kan være flere årsager til den varierende udvindingseffektivitet. Først og fremmest er udvindingseffektiviteten afhængig af valget af en delprøve til analyse. Ideelt set skal prøven være homogen og repræsentativ, mens homogenisering – ifølge enkelte forskere – bør undgås for at forhindre et tab af kulbrinter ved fordampning. Det vil sige, at den deraf resulterende inhomogene fordeling af forurenende stoffer vanskeliggør udtagningen af en repræsentativ (ofte relativt lille) delprøve til analyse, og som resultat heraf forøges analyseusikkerheden. Derfor skal en ”tilstrækkelig stor” delprøve vælges til analyse for at sikre den bedst mulige repræsentativitet. I mange tilfælde vil der være praktiske grænser for størrelsen af delprøven til analyse. Dette kan betyde, at kvaliteten af analyseresultatet kan blive påvirket negativt af den inhomogene fordeling af kulbrinter i den primære prøve (Saari, 2009).

Sidst, men ikke mindst, er der for enkelte typer prøver afrapporteret falsk-positive bidrag til TPH-resultater som følge af ekstraktion af *biogene* kulbrinter stammende fra f.eks. plantemateriale, mosejord, havbund (dette er problematisk ved bestemmelse af TPH i jord-prøver) og/eller, som nævnt i afsnit 1.1, ekstraktion/opløsning af oligomere matrixkomponenter, forskellige lipofile tilsetningsstoffer eller blødgørere stammende fra ”plast”-fraktioner i det undersøgte materiale (LAGA, 2004; Miljøstyrelsen, 2014). Dette er, som også nævnt tidligere, meget relevant i forbindelse med TPH-analyse af shredderaffald (eller andre plastholdige materialer).

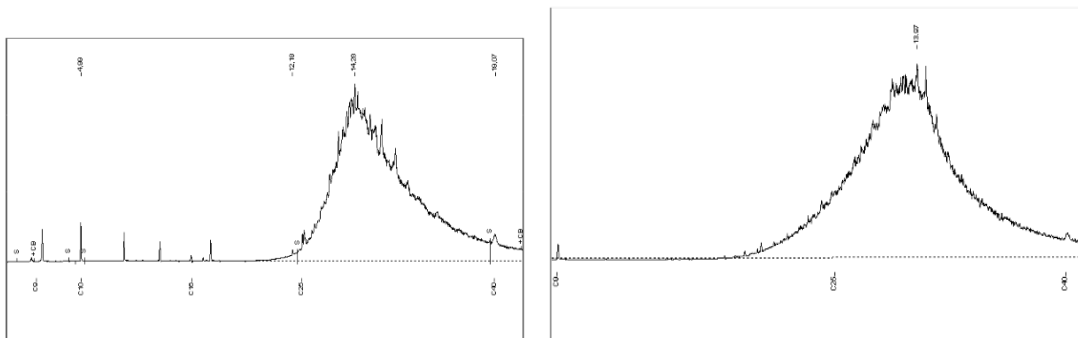
## **2.2 Bestemmelse af TPH i plastholdigt affald**

### **2.2.1 Indledning**

Som nævnt i afsnit 2.1.1 defineres TPH-værdien som mængden af ”alle ekstraktbare kulbrinter fra en prøve” – det vil sige, at analyseresultatet er *direkte påvirket* af den anvendte analytiske metode samt prøvens fysiske-kemiske sammensætning og egenskaber. Derfor skal en beslutning om anvendelse af en bestemt analysemetode træffes under hensyntagen til behovet for at opnå den korrekte type og kvalitet af data, som skal kunne anvendes i forbindelse med en given risikovurdering (ISO 11504:2012).

Plastholdigt affald (f.eks. SR og især SLF) kan variere meget med hensyn til indhold af forskellige plasttyper. Det første trin i bestemmelsen af TPH i SLF fører som regel til en ekstraktion af de tidligere nævnte n-alkaner, som findes i plasten, men som ikke under normale omstændigheder er tilgængelige og derfor ikke som en del af plastmaterialerne burde give anledning til en klassificering som FA. De ses i kromatogrammer fra GC-analysen på samme sted som de egentlige TPH'er i området (C<sub>20</sub> – C<sub>40</sub>), og udgør således falsk-positive bidrag til TPH-resultatet af analysen (dvs. en overestimering af TPH-indholdet). Et eksempel på dette ses på Figur 2.1, hvor et kromatogram fra analyse af en prøve af plast, der med 100% sikkerhed *ikke* er forurenede med TPH, alligevel udviser en ”olie-lignende” forurening.

En differentiering mellem en overflade-olieforurening (som ønskes til risikovurdering) og en sum af overflade- og matrixkomponenter er meget vanskelig (LAGA, 2004), med mindre ekstraktionsmetoden tilpasses formålet, som – ved testning af plastholdige materialer (f.eks. SLF) for TPH til klassificering – naturligvis kun omfatter bestemmelse af de kulbrinter, som sidder på overfladen, og hvor det falsk-positive resultat fra opløsning af matrixkomponenter ønskes elimineret.



FIGUR 2.1 FINGERPRINT AF POLYSTYREN (PLANTEKASSE) – DVS. UFORURENET MATERIALE (TIL VENSTRE) OG FINGERPRINT AF TYPISK SMØREOLIE (TIL HØJRE); KILDE: LAGA KW 04 (LAGA, 2004).

Problematikken er blevet undersøgt i LAGA KW/04-rapport (LAGA, 2004), hvor det anbefales, at man ved testning af plastholdige materialer (herunder specifikt SLF) i henhold til den gældende CEN-metode (DS EN 14039:2005 Karakterisering af affald - Bestemmelse af kulbrinteindhold i intervallet C10 til C40 med gaskromatografi) udfører ekstraktionstrinnet uden anvendelse af acetone og alene benytter n-heptan (eller n-hexan) som ekstraktionsmiddel<sup>14</sup> (se mere i kapitel 3). Med hensyn til testning af TPH i dansk shredderaffald vil dette betyde, at Reflab-4 metoden (jf. afsnit 2.2.2) ikke bør anvendes, og at TPH-data fra tidligere undersøgelser, hvor der kan have været anvendt acetone, skal anvendes og vurderes med forsigtighed.

### 2.2.2 Bestemmelse af TPH i Danmark

I Danmark har to metoder været brugt til kvantificering af TPH i prøver af ”jord” og ”affald” (metoderne er udviklet til bestemmelse af TPH i jord, men anvendes også på affald):

- **Reflab-4**-metoden (Reflab, 2008) benyttes til at bestemme indholdet af fraktioner af kulbrinter, BTEX og PAH-forbindelser og summen af disse i en prøve ved GC-FID. Metoden bestemmer indholdet af kulbrinter stammende fra produkter som benzin, diesel, fyringsolie og nogle smøreolier. Den dækker et kogepunktsinterval fra 80 °C til 525 °C og afgrænses af benzen og n-C<sub>40</sub>-alkan, tetracontan. Summen af kulbrinter (TPH) defineres i denne metode som summen af organiske stoffer, der ekstraheres fra en given (jord)prøve med **acetone/pentan (1:1)** samt detekteres med GC-FID i intervallet fra benzen til n-C<sub>40</sub>-alkan.
- **Reflab-1**-metoden (Reflab, 2010) benyttes til at bestemme indholdet af fraktioner af olieforbindelser (olie, fuelolie og nogle smøreolier) og summen af disse i en prøve. Den dækker et kogepunktsinterval fra 80 °C til 490 °C og afgrænses af benzen og n-C<sub>35</sub>-alkan, pentacosan. Summen af kulbrinter (TPH) defineres i denne metode som summen af organiske stoffer, der ekstraheres fra en given (jord)prøve med **pentan** (plus vandigt pyrophosphat) samt detekteres med GC-FID i intervallet fra benzen til n-C<sub>35</sub>-alkan.

Bemærk, at hverken Reflab-4 eller Reflab-1 kan anvendes til at bestemme indholdet af meget flygtige forbindelser med kogepunkt under 80 °C, da de vil skjule sig i injektionsstoppen. Yderlige skal det bemærkes, at Reflab-1-metoden ikke kan anvendes til at bestemme indholdet af PAH, da de vil ekstraheres ufuldstændigt (Reflab, 2010); Reflab-4 metoden anvendes derfor stadig til måling af indhold af BTEX og PAH (Miljøstyrelsen, 2014).

<sup>14</sup> I alle øvrige tilfælde er en blanding af acetone og n-heptan brugt som ekstraktionsmiddel ved bestemmelse af TPH efter DS EN 14039:2005.



# 3. Vurdering af konkret materiale fra branchen

## 3.1 Baggrund

På afslutningsmødet i "Partnerskab for Shredderaffald" den 11. juni 2014 hos Miljøstyrelsen fremførte repræsentanter for shredderindustrien, at en stor del af den tunge kulbrintefraktion (over C20), som måles ved analysering af TPH i SLF, muligvis stammer fra et falsk-positivt bidrag fra tilstedeværende plast; samme problemstilling peger Hyks et al. (2014) på. Derudover har man nævnt, at det, da der er tale om SR, ikke er usandsynligt, at en del af de tunge kulbrinter (>C20) faktisk stammer fra smøreolie. Dette ville have stor betydning, fordi et indhold af smøreolie – ifølge forskellige kilder bl.a. Andersen (2011) og CLP-forordningen (1272/2008/EC) – ikke giver anledning til klassificering af affald som FA, såfremt det kan påvises, at stoffet indeholder mindre end 3% DMSO-ekstrakt<sup>15</sup>. I konsekvens heraf har MST efterfølgende bedt om en vurdering baseret på et konkret datamateriale, der er stillet til rådighed af branchen. Der foreligger resultater fra måling af TPH i to typer SLF, nemlig fra den løbende produktion af SLF (to prøver opsamlet/testet i hhv. forsøgsrunde 1 og forsøgsrunde 2), og fra en prøve af "fremtidig" SLF, hvor indholdet af Pb er blevet nedbragt til under 0,25% (jf. afsnit 1.1).

## 3.2 Data fra undersøgelse af den løbende produktion af SLF

### 3.2.1 Prøvetagning, forbehandling og analysering (Forsøgsrunde 1)

Der findes ingen detaljerede oplysninger om prøvetagningen. Ifølge branchen blev "en repræsentativ prøve af SLF materiale svarende til to dages drift genereret ved blanding af delprøver, som blev opsamlet med to timers intervaller. Den opsamlede mængde blev reduceret til en testprøve på ca. 10 kg. Testprøven blev yderligere opdelt i to prøver á ca. 5 kg, hvor den første prøve blev brugt som en referenceprøve, mens den anden blev sigtet i følgende partikelstørrelsesfraktioner":

- 0-3 mm
- 3-6 mm
- 6-10 mm
- +10 mm

Gummi og plast blev håndsorteret fra +10 mm-prøven, således at to prøver blev genereret:

- +10 mm uden plast/gummi (dog indeholdende en del skum og blød plast)
- +10 mm plast/gummi (primært hård plast, PP-folie, gummi og lignende)

Alle 6 prøver (dvs. referenceprøven, 0-3 mm, 3-6 mm, 6-10 mm, +10 mm uden plast/gummi og +10 mm plast/gummi) blev sendt til det analytisk-kemiske laboratorium AWV-Dr.Busse GmbH og analyseret for indhold af C10-C40 ved brug af en *modificeret* DIN EN 14039-metode, hvor alene n-hexan blev brugt som ekstraktionsmiddel.

---

<sup>15</sup> Sådanne smøreolier vil således ikke være klassificerede som farlige, med mindre de er forurenet med PAH'er (jf. afsnit 1.1)

### 3.2.2 Vurdering af data fra forsøgsrunde 1

Analyseresultaterne for C10-C40 for prøver af den løbende produktion af SLF opsamlet i forsøgsrunde 1 er vist i Tabel 3.1.

TABEL 3.1 ANALYSERESULTATER C10-C40 I SLF (FORSØGSRUNDE 1)

Prøve	Masse		C10-C40 (mg/kg TS) <sup>a</sup>	Individuelt bidrag (mg/kg TS) <sup>b</sup>	Kommentar
	(g)	(%)			
Reference	4871		3030		Meget lavt ift. andre resultater, som normalt er 14.000-20.000 mg/kg TS
0-3 mm	1966	40,4	2270	916	
3-6 mm	931	19,1	2200	420	
6-10 mm	763	15,7	2210	346	
+10 mm uden plast/gummi	1037	21,3	4910	1045	
+10 mm plast/gummi	174	3,6	15100	539	Andelen af plast er lavt ift. andre undersøgelser
Sum	4871	100		3268	En god sammenhæng med referenceprøven

<sup>a</sup>) Efter modificeret DIN EN 14039:2005 (ekstraktion med hexan)

<sup>b</sup>) Beregnet som massebalance (%) / 100 x analyseresultat; som eksempel er det individuelle bidrag fra 0-3 mm-prøven beregnet som  $(40,4/100) \cdot 2270 = 916$ .

Ud fra analyseresultaterne vist i Tabel 3.1 kan det konkluderes at:

- referenceprøven synes at have et betydeligt lavere indhold af C10-C40, end det man ville forvente i "almindeligt" dansk shrederaffald, som typisk er 14000 – 20000 mg/kg TS (jf. Hyks et al 2014 og data deri);
- det største indhold af C10-C40 blev målt i den frasorterede plastprøve (+10 mm);
- der er en rimeligt god sammenhæng mellem det målte indhold af C10-C40 i referenceprøven (3030 mg/kg TS) og en (beregnet) sum af de individuelle bidrag fra de forskellige størrelsesfraktioner (3268 mg/kg TS). Afvigelsen på 9,3% er meget lavere end metodens måleusikkerhed (typisk 20-30%).

Der ses som nævnt et indhold af C10-C40 i referenceprøven, som er betydeligt lavere end det, man normalt finder i typiske prøver af SR/SLF. Ifølge branchen måler man typisk omkring 15000 mg/kg TS i C10-C40-området, hvilket svarer til de niveauer, som rapporteres fra andre kilder. Det vurderes, at denne afvigelse fra "normal" kan skyldes:

- en brug af den *modificerede* DIN EN 14039 metode;
- opsamling af "utypisk" produktionsprøve ved prøvetagningen;
- og/eller – mest sandsynligt – en kombination af begge

Anvendelse af en ikke så voldsom ekstraktionsmetode, dvs. den *modificerede* DIN EN 14039 (som normalt ikke har været anvendt ved analyse af SR i Danmark), kan muligvis forklare det meget lavere indhold af C10-C40 sammenlignet med "almendelige danske prøver" analyseret ved andre metoder, herunder Reflab-4 metoden, hvor der ekstraheres med en blanding af acetone og pentan (jf. afsnit 2.2.2). Ved den *modificerede* DIN EN 14039-metode ekstraheres der som nævnt tidligere alene med hexan (eller heptan) uden anvendelse af acetone for at undgå falsk-positive resultater fra indholdet af plast. Som nævnt tidligere, har man konkluderet (LAGA, 2004), at DIN EN 14039-metoden skulle modificeres for analyse af plastholdigt affald (med SLF nævnt i rapporten som et

eksempel). Det anbefales, at den blanding af acetone og heptan, som dengang anvendtes, erstattedes med heptan (eller tilsvarende).

Ifølge analyserapporten fra AWW-Dr.Busse GmbH blev alle seks prøver opsamlet i forsøgsrunde 1 ekstraheret med hexan (svarende til den *modificerede* DIN EN 14039), hvorved falsk-positive TPH-resultater skulle minimeres eller undgås. Desuden stammer en del af afgivelsen sandsynligvis fra opsamling af ”utypisk” (”utypisk” behøver ikke være ”forkert”) produktionsprøve ved prøvetagningen<sup>16</sup> (eller ved prøveforbehandlingen), fordi andelen af plast i fraktionen større end 10 mm (3,6%) er betydeligt lavere end fundet ved tidligere undersøgelser i Danmark (Hansen et al., 2012; Ahmed et al., 2014).

En række kemisk-analytiske laboratorier er blevet bedt om at beskrive deres erfaringer med anvendelse af acetone-fri ekstraktionstrin med henblik på at undgå falsk-positive resultat for ved bestemmelse af THP i plastholdigt affald. Deres svar er vist i Tabel 3.2.

**TABEL 3.2 KOMMENTARER FRA FORSKELLIGE ANALYTISKE LABORATORIER VEDRØRENDE ANVENDELSE AF ACETONE-FRI EKSTRAKTIONSMETODE I BESTEMMELSE AF TPH.**

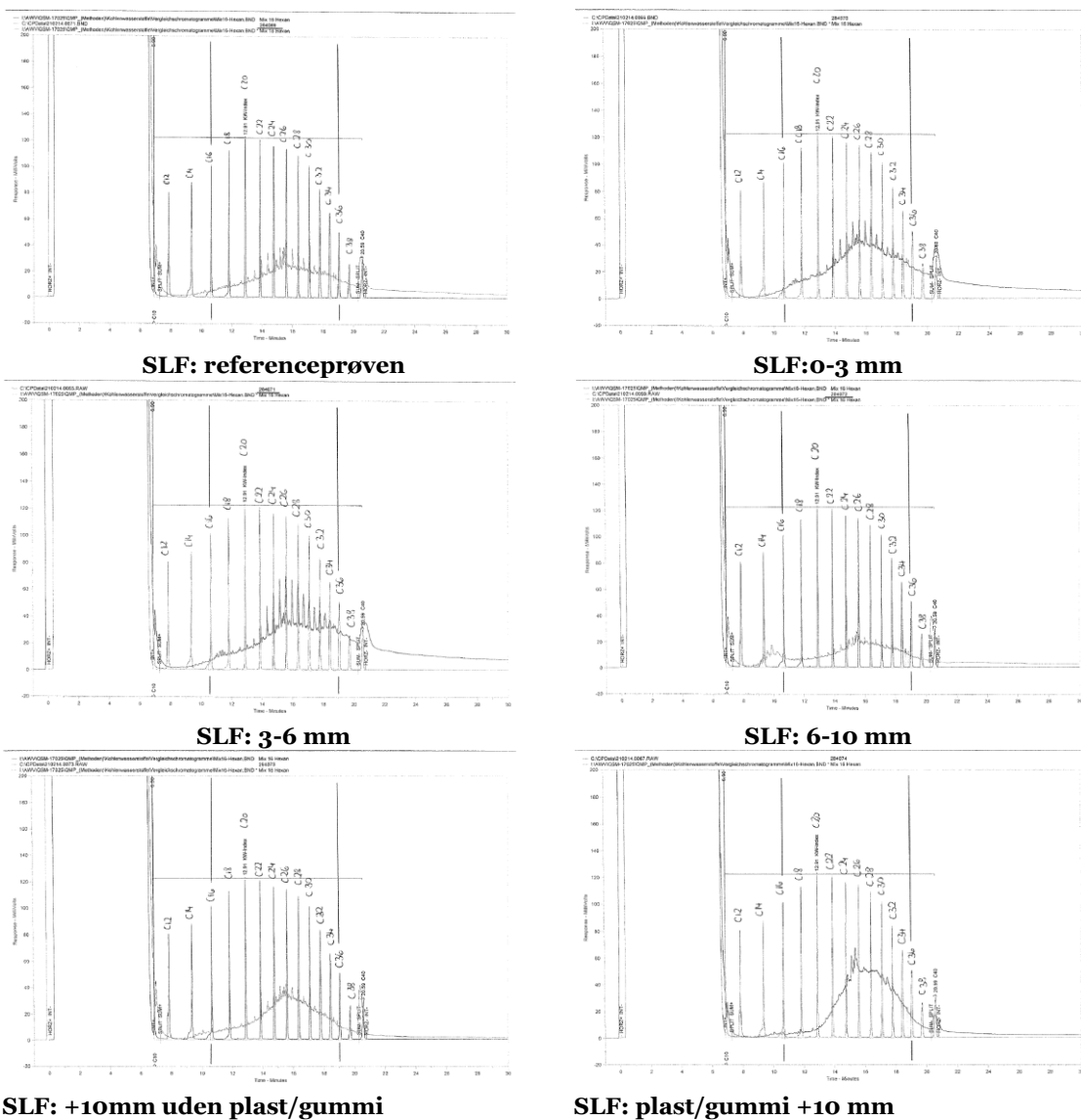
Laboratoriet (kontaktperson)	Kommentar
Dr.Busse GmbH (Jürgen Spranger)	Selv om der ikke anvendes acetone ved ekstraktionen, vil der alligevel i intervallet C20-C40 blive ekstraheret fragmenter af kulbrinter, som kan se ud til at indgå i TPH og stamme fra en forurening med mineralolie, men som helt eller delvis kommer fra plastmatricen selv. Det er vanskeligt at vurdere, hvor stor en del af det målte kulbrinteindhold, der stammer fra plastmatricerne, og hvor stor en del, der skyldes en egentlig forurening med mineralolie ved hjælp af en af de standardiserede metoder (DIN EN 14039, ISO TR 11046). Det er min personlige mening (Jürgen Spranger, direktør), at en høj andel af kulbrinteindholdet stammer fra plastmatricerne. Man kunne eventuelt undersøge problematikken ved anvendelse af forskellige opløsningsmidler (f.eks. n-hexan, n-heptan, cyklohexan, petroleumsester) til ekstraktion af den samme prøve af plastholdigt materiale. En detaljeret visuel vurdering af prøverne ville også være nyttig.
ALcontrol A/S (Paul Reimer)	DIN EN ISO 16703:2011-metoden bruges hos ALcontrol – dvs. en bestemmelse af C10-C40 med GC efter ekstraktion med acetone/hexan. ALcontrol har ingen erfaring med vurdering af falsk-positive bidrag til TPH resultat ved analysering ”affald og plastmaterialer”.
Eurofins Miljø A/S (Peter Rerup)	Eurofins har erfaring med både Reflab-4 og Reflab-1. Hvis der findes ftalater (dvs. blødgørere) i prøverne, så findes der også et falsk-positivt bidrag til TPH-resultaterne, selv om man ikke bruger acetone til ekstraktion. Problemet med shredderaffald er jo, at det indeholder forskellige slags plast, og at affaldets sammensætning er ikke konstant over tiden.
AZBA GmbH (Volkmar Müller)	Acetone anvendes ikke ved analyse af TPH hos AZBA for at undgå falsk-positive bidrag fra opløsning af polymermatricen; n-hexan bruges som ekstraktionsmiddel. AZBA har dog ikke vurderet, om der forekommer falsk-positive bidrag, selv om acetone ikke er brugt ved analyse af shredderaffald.

Baseret på tilbagemeldingen fra de forskellige analytiske laboratorier kan det ikke udelukkes, at der forekommer falsk-positive bidrag til THP-resultater, selv om der er anvendt en modificeret (acetone-fri) ekstraktionsmetode. Årsagen er, at det ikke er muligt at skelne mellem et eventuelt falsk-positivt bidrag stammende fra opløsning af plast-matricen og en overflade-lokaliseret olieforurening på samme matrice<sup>17</sup>.

Kromatografiske data fra bestemmelsen af TPH i SLF-prøverne beskrevet i Tabel 3.1 er vist i Figur 3.1. Det kan ses på alle kromatogrammerne, at det største bidrag til TPH resultat findes i intervallet C20-C40, hvilket dog kan være tilfældet både for ren plast og for smøreolie (LAGA, 2004).

<sup>16</sup> Det oplyses dog, at der i prøvetagningsperioden blev tilført shredderen ”normalt input-materiale”.

<sup>17</sup> Dette synes ikke at være helt korrekt, siden yderligere modifikation af den modificerede DIN EN 14039-metode kan resultere i en bedre ”affiltrering” af de ftalat-toppe, som giver det falsk-positive bidrag fra plastholdige prøver (mere i Sektion 3.2.3).



FIGUR 3.1 BESTEMMELSE AF TPH I SLF: GC-FID DATA FRA FORSØGSRUNDE 1

De falsk-positive bidrag til TPH-resultaterne, som indikeret af et stort antal skarpt afgrænsede toppe (ses bedst for SLF 3-6 mm), er forholdsvis små, hvilket sandsynligvis skyldes anvendelse af en acetone-fri ekstraktionsmetode. Det er interessant, at de to sidste kromatogrammer (+10 mm uden plast og +10 mm plast) indikerer, at der er et bidrag fra plast til TPH-resultatet for +10 mm-prøven. TPH-resultatet for den ”plast-fri” prøve er omkring tre gange lavere end resultaterne for de separate plastprøver. Det er dog ikke muligt ud fra disse resultater at bestemme det nøjagtige omfang af det falsk-positive bidrag (hvis det er der) til TPH-resultatet, hvilket betyder, at det ikke er muligt at skelne mellem bidraget fra den faktiske overfladeforurening og bidraget fra opløsning af komponenter fra plastmatricen. Dette er i overensstemmelse med de kommentarer, der er modtaget fra de analytiske laboratorier. Alligevel, hvis der antages et ”worst case” scenarie, hvor alle målte kulbrinter i en plastprøve rent faktisk kunne henføres til overfladeforurening (dvs. intet falsk-positivt bidrag fra opløsning af matrixkomponenter), skal det bemærkes, at formen af kromatogrammet svarer til smøreolie (se Figur 2.1).



### 3.2.3 Prøvetagning, forbehandling og analysering (Forsøgsrunde 2)

Da resultaterne af TPH analyser fra forsøgsrunde 1 var noget tvetydige, men alligevel havde potentielt stor betydning for klassificeringen af SLF som farligt affald/ikke-farligt affald baseret på indholdet af kulbrinter, blev det besluttet at gennemføre endnu en prøvetagningsrunde (forsøgsrunde 2). I denne runde blev den samme prøve underkastet tre TPH-analyser ved anvendelse af forskellige ekstraktionsmidler, nemlig hexan, heptan og en blanding af acetone/heptan (2:1)<sup>18</sup>.

En repræsentativ prøve af SLF materiale "blev udtaget efter de principper, som branchen anvender i forbindelse med dokumentation af deres affald". Testprøven blev opdelt i seks prøver, hvor en del af testprøven blev brugt som en referenceprøve (dvs. hverken sigting eller sortering blev udført), mens den anden del af testprøven blev sigtet i følgende partikelstørrelsesfraktioner:

- 0-6 mm
- 6-10 mm
- +10 mm

Både 0-6 mm og 6-10 mm fraktionerne havde et forholdsvis lavt indhold af plast. Fraktionen +10mm blev med fokus på plast underkastet en manuel sortering, som resulterede i 3 fraktioner:

- +10 mm "hård" plast (stammende fra f.eks. manifolds, kofangers, PE folie m.m.)
- +10 mm "blød" plast (f.eks. gummi, skum og lignende)
- en restfraktion +10 mm uden plast

Ovennævnte prøver (referenceprøven, 0-6 mm, 6-10 mm, +10 hård plast, +10 mm blød plast, +10 mm uden plast) blev sendt til det analytisk-kemiske laboratorium AWV-Dr.Busse GmbH og analyseret for indhold af C10-C40 ved brug af *modificerede* DIN EN 14039-metode (enten med hexan eller heptan som ekstraktionsmiddel) samt ved brug af DIN EN 14039-metode (acetone/heptan som ekstraktionsmiddel). Desuden blev alle prøver analyseret for indhold af PAH (16 US EPA, som omfatter 16 PAH'er prioriteret af US Environmental Protection Agency).

---

<sup>18</sup> En ekstraktion med hexan ville give mulighed for en direkte sammenligning af resultater fra de to forsøgsrunder (udført af AWV-Dr.Busse GmbH); dvs. det ville være muligt at vurdere, om det meget lave resultat af TPH-analyserne i forsøgsrunde 1 skyldtes anvendelse af en "utypisk" produktionsprøve. En ekstraktion med heptan ville give en indikation af, hvorledes resultatet kan påvirkes ved anvendelse af forskellige ekstraktionsmidler ifølge *modificerede* DIN EN 14039-metode (hvor både hexan og heptan kan anvendes). Endelig ville en ekstraktion med acetone/heptan (2:1), det vil sige ifølge den oprindelige DIN EN 14039-metode give en indikation af de resultater, som kunne forventes ved anvendelse af Reflab-4 metode.

### 3.2.4 Vurdering af data fra forsøgsrunde 2

Resultaterne af analyser fra forsøgsrunde 2 for C10-C15, C15-C20, C20-C40 samt C10-C40 er vist i Tabel 3.3.

TABEL 3.3 ANALYSERESULTATER FOR C10-C15, C15-C20, C20-C40 (MG/KG TS) I SLF (FORSØGSRUNDE 2) VED ANVENDELSE AF FORSKELLIGE EXTRAKTIONSMIDDLER.

Hexan	C10-C15	C15-C20	C20-C40	ΣC10-C40
Referenceprøve	<1200	<1200	5821	7002
0-6 mm	<1200	<1200	6876	8065
6-10 mm	<1200	<1200	6218	7475
+10 mm uden plast	<1200	<1200	5410	6424
+10 mm hård plast	<1200	1656	29406	31949
+10 mm blød plast	<960	1555	18833	21016

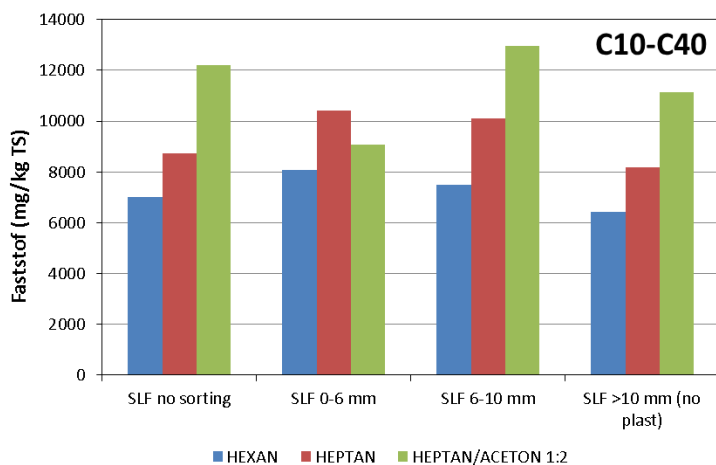
Heptan	C10-C15	C15-C20	C20-C40	ΣC10-C40
Referenceprøve	<1200	<1200	7506	8720
0-6 mm	<1200	<1200	9083	10427
6-10 mm	<1800	<1800	8644	10100
+10 mm uden plast	<1800	<1800	6924	8195
+10 mm hård plast	<1200	<1200	17214	18991
+10 mm blød plast	<960	<960	13444	14971

Acetone/heptan (2:1)	C10-C15	C15-C20	C20-C40	ΣC10-C40
Referenceprøve	<1200	<1200	11066	12187
0-6 mm	<1200	<1200	7860	9079
6-10 mm	<1200	<1200	11575	12948
+10 mm uden plast	<1200	<1200	10045	11128
+10 mm hård plast	<1200	<1200	28080	29736
+10 mm blød plast	<1200	<1200	16730	18667

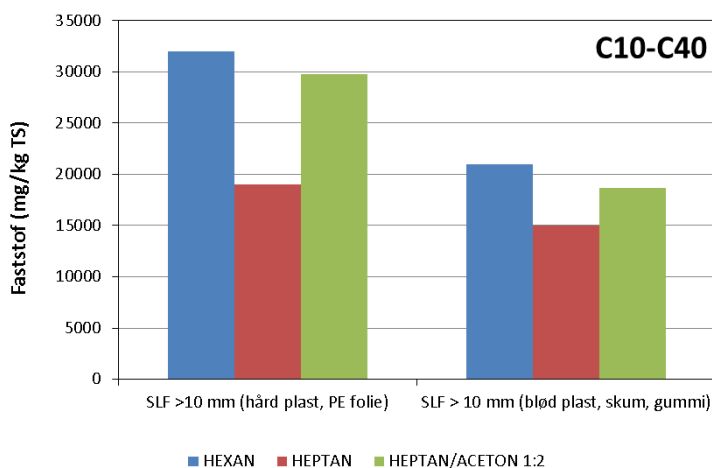
Det skal bemærkes, at der er en relativt høj usikkerhed på resultater for TPH-forbindelser i C10-C20-intervallet, hvilket, ifølge laboratoriet, skyldes interferens fra ekstraktionsmidlerne. Derfor er der for disse forbindelser ikke angivet eksakte værdier, men værdier der angiver størrelsesordenen (f.eks. <1200 mg/kg TS). Fra tidligere resultater for dansk SR ses, at indholdet af TPH-forbindelser i intervallet C10-C20 typisk ligger under 1200 mg/kg TS (jf. Tabel 1.1); dvs. resultaterne vist i Tabel 3.3 kan betragtes som værende af samme størrelsesorden. Sammenlignes resultaterne for C10-C40 i *referenceprøver* ekstraheret med hexan i hhv. forsøgsrunde 1 (Tabel 3.1) og forsøgsrunde 2 (Tabel 3.3), ses det, at referenceprøven fra forsøgsrunde 2 havde cirka 2 gange højere indhold af C10-C40: 3030 mg/kg TS vs. 5000-7000 mg/kg TS (intervallet er angivet grundet usikkerheden på resultatet, se Tabel 3.3). Forskellen skyldes muligvis en højere andel af ”plast” i referenceprøven fra forsøgsrunde 2 end i referenceprøven fra forsøgsrunde 1. På trods af den højere TPH-værdi er resultatet af referenceprøven fra forsøgsrunde 2 stadig cirka to gange lavere end tidligere rapporterede resultater for TPH i dansk SR (Tabel 1.1), hvilket vurderes at være forårsaget af anvendelsen af acetone-fri ekstraktionsmetode.

Anvendelse af hexan som ekstraktionsmiddel resulterede i de laveste ekstraherede mængde af C10-C40 fra henholdsvis referenceprøven, 0-6 mm-prøven, 6-10 mm-prøven samt +10 mm uden plast-prøven. De højeste C10-C40-værdier blev opnået ved anvendelse af acetone/heptan – undtagen for prøven 0-6 mm – som vist på Figur 3.2.



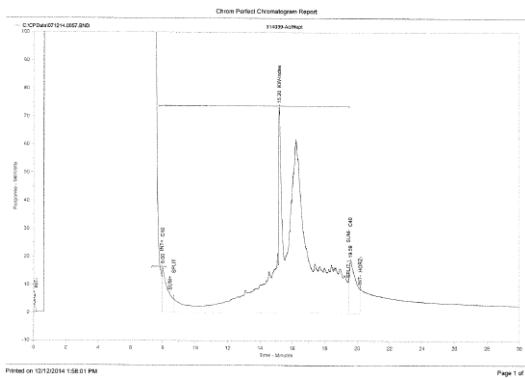
FIGUR 3.2 RESULTAT AF C10-C40-ANALYSE VED ANVENDELSE AF FORSKELLIGE EKSTRAKTIONSMIDDLER.

For de separerede prøver viste resultaterne, ganske uventet, at det målte indhold af C10-C40 faldt i rækkefølgen af ekstraktion med hexan > acetone/heptan > heptan, se Figur 3.3. Resultaterne er diskuteret mere detaljeret i det følgende.

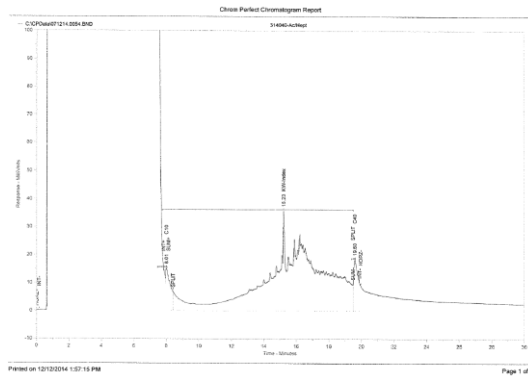


FIGUR 3.3 RESULTAT AF C10-C40-ANALYSE VED ANVENDELSE AF FORSKELLIGE EKSTRAKTIONSMIDDLER.

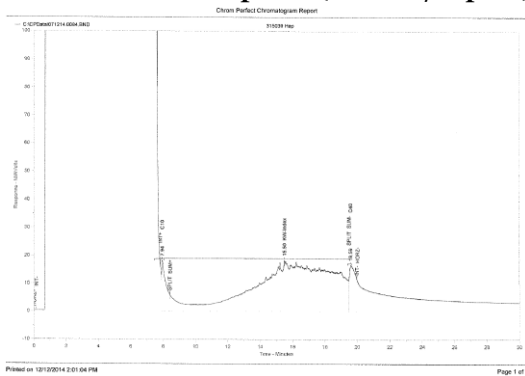
Kromatogrammer for de individuelle analysekørsler for referenceprøven og 0-6 mm-prøven er vist i Figur 3.4, mens kromatogrammer af 6-10 mm-prøven og +10 mm-prøven uden plast er vist i Figur 3.5.



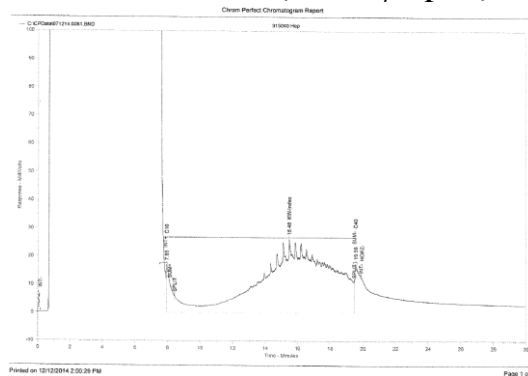
**SLF: referenceprøve (acetone/heptan)**



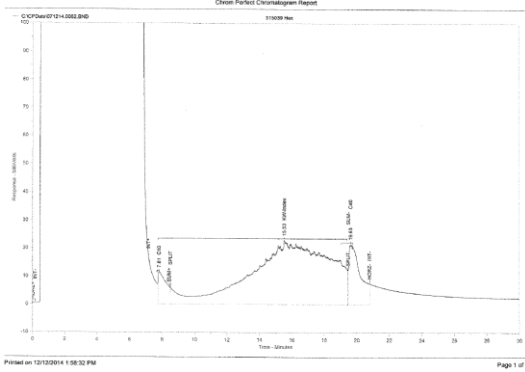
**SLF: 0-6 mm (acetone/heptan)**



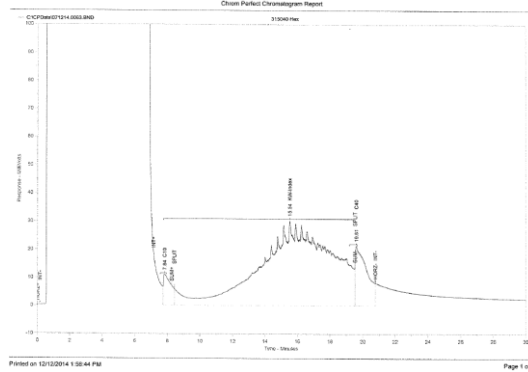
**SLF: referenceprøve (heptan)**



**SLF: 0-6 mm (heptan)**

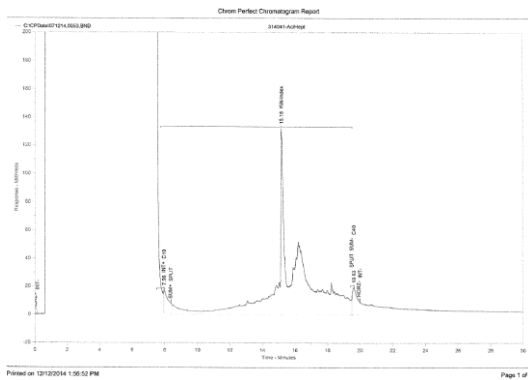


**SLF: referenceprøve (hexan)**

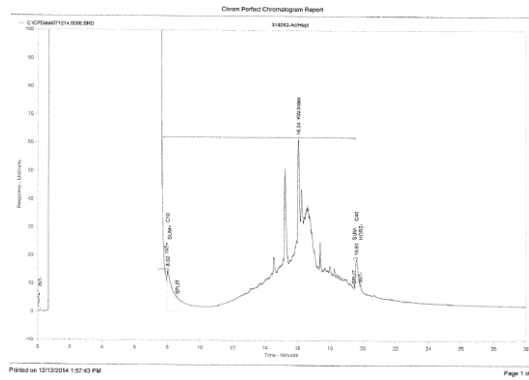


**SLF: 0-6 mm (hexan)**

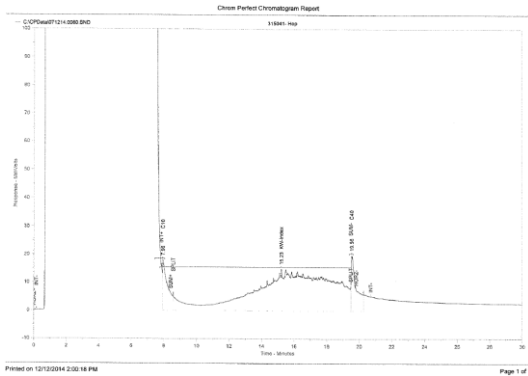
FIGUR 3.4 BESTEMMELSE AF TPH I SLF: GC-FID DATA FRA FORSØGSRUNDE 2 (DEL 1/3).



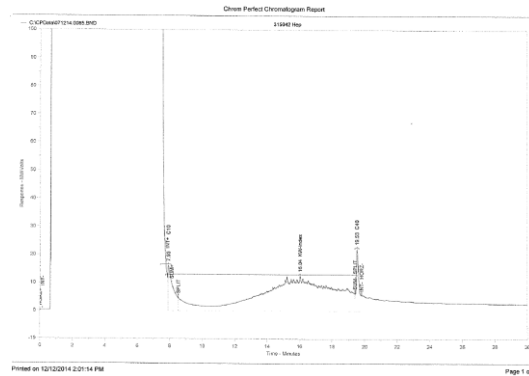
**SLF: 6-10 mm (acetone/heptan)**



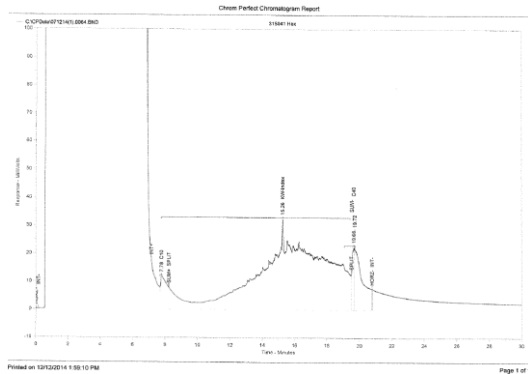
**SLF: +10 mm uden plast (acetone/heptan)**



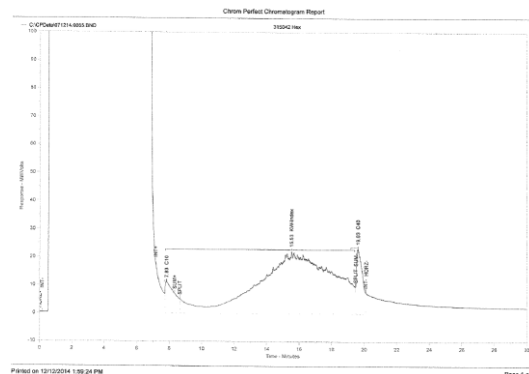
**SLF: 6-10 mm (heptan)**



**SLF: +10 mm uden plast (heptan)**



**SLF: 6-10 mm (hexan)**

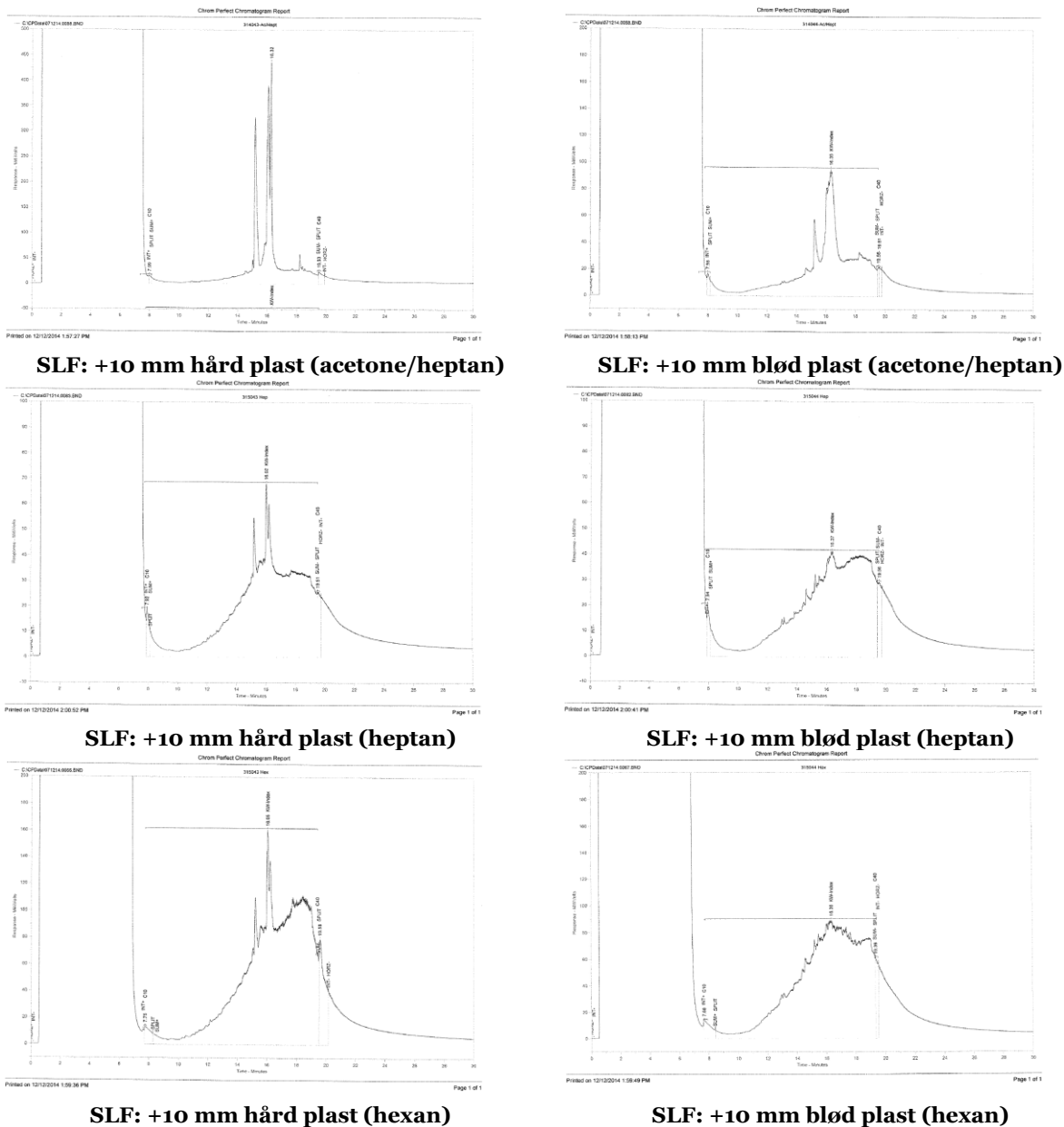


**SLF: +10 mm uden plast (hexan)**

**FIGUR 3.5 BESTEMMELSE AF TPH I SLF: GC-FID DATA FRA FORSØGRUNDE 2 (DEL 2/3).**

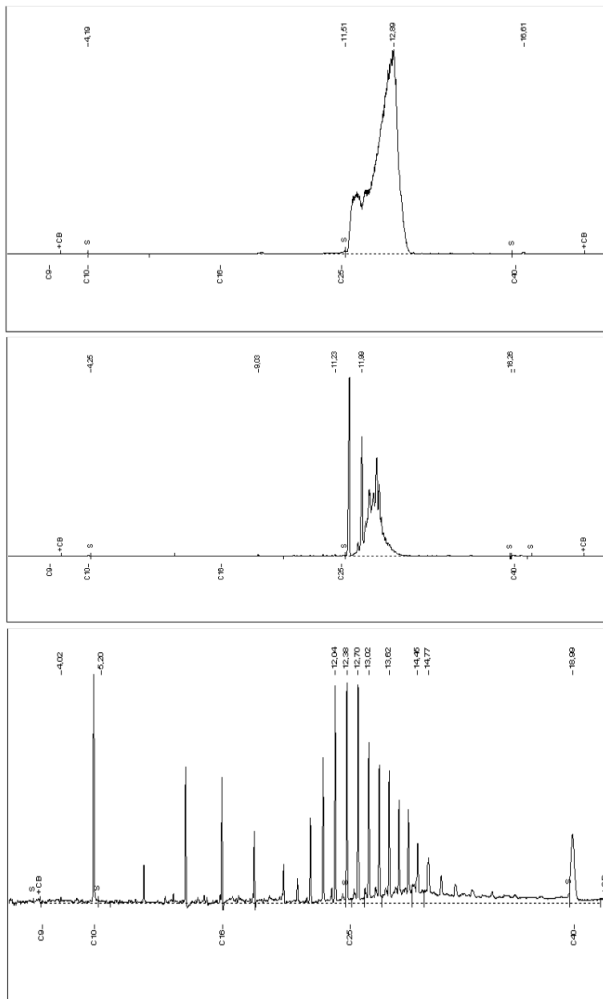
Generelt stemte resultaterne for referenceprøverne i overens med de tendenser, som er rapporteret af andre (LAGA, 2004); det ser således ud til, at anvendelse af acetone i ekstraktionstrinnet giver anledning til signifikant forhøjede resultater af TPH-analysen, specielt for de tunge kulbrintefraktion over C<sub>20</sub>, hvor der ses et par stejle toppe omkring 16 minutters opholdstid (svarende til fraktionen C<sub>24</sub>-C<sub>28</sub>). Dette indikerer et falsk bidrag, som ikke ses på kromatogrammer fra ekstraktion med hexan og heptan. Lignende toppe blev tilskrevet tilstedeværelsen af ftalater (blødgøringsmidler i plast); dette diskuteres yderligere nedenfor. Bemærk at kromatogrammer for både hexan- og heptanekstraktioner udviser meget ens udseende toppe, hvilket indikerer, at de to ekstraktionsmidler har sammenlignelige ekstraktionseffektiviteter.

Som tidligere nævnt gav analyserne af de sorterede plastprøver uventede resultater med hensyn til de anvendte ekstraktionsmidler (Figur 3.3). Kromatogrammer for de individuelle plastprøver er vist på Figur 3.6.



FIGUR 3.6 BESTEMMELSE AF TPH I FRASORTERET PLAST: GC-FID DATA FRA FORSØGRUNDE 2 (DEL 3/3).

I overensstemmelse med de data, som er præsenteret i LAGA KW/04-rapporten, må resultaterne for indholdet af C10-C40 i de separerede plastprøver betragtes som *højest upålidelige*. LAGA KW/04 rapporterer, at resultaterne af TPH-analyser af meget plastholdige prøver er påvirket af massive falsk-positive bidrag fra ftalater, også selv om der ikke anvendes acetone ved ekstraktionen. I rapporten diskuteredes dette på grundlag af en prøve bestående af plastklædte ledninger, og konklusionen var, at anvendelse af såvel DIN EN 14039 (acetone/heptan) som den modificerede DIN EN 14039 (heptan eller hexan) fører til en signifikant ”overbelastning af systemet med meget stærke ftalat-signaler”. Yderligere modifikation af den modificerede DIN EN 14039-metode blev foreslået for at ”fracfiltrere” ftalat-signalet (vist på Figur 3.7).



**A:** Resultat for C10-C40 for plastklædte ledninger analyseret i henhold til DIN EN 14039 (under anvendelse af acetone som en del af ekstraktionsmidlet).

Vurdering: Systemet er overbelastet med et "ftalatbjerg".

**TPH resultat: 120,000 mg/kg TS**

**B:** Resultat for C10-C40 for plastklædte ledninger analyseret i henhold til den modificerede DIN EN 14039 (ingen acetone, forhold mellem prøvemængde og ekstraktionsmiddel = 1:2).

Vurdering: Systemet er stadig overbelastet med et "ftalat-domineret respons".

**TPH resultat: 47,000 mg/kg TS**

**C:** Resultat for C10-C40 for plastklædte ledninger analyseret i henhold til den modificerede DIN EN 14039 (ingen acetone, forhold mellem prøvemængde og ekstraktionsmiddel = 1:4, 5-20 ganges fortynding af ekstraktet forud for GC-analysen).

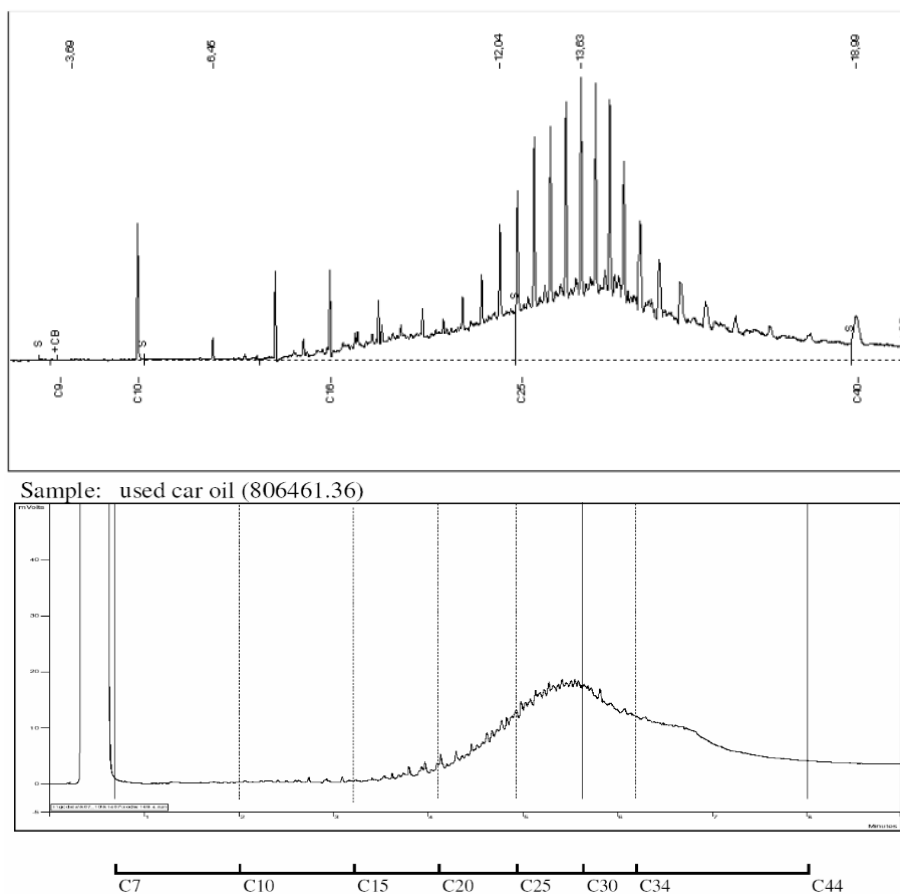
Vurdering: Ftalat-toppene er væk, systemet viser alkan-toppe, der stammer fra PVC og PE.

**TPH resultat: <2,000 mg/kg TS**

**FIGUR 3.7 BESTEMMELSE AF TPH I DEN SAMME PRØVE AF PLASTKLÆDTE LEDNINGER. KILDE: LAGA KW/04 (LAGA, 2004).**

Sammenligning af kromatogrammerne fra analysering af de "plastprøver" genereret i forsøgsrunde 2 (Figur 3.6) med resultaterne fra LAGA KW/04 præsenteret i Figur 3.7 afslører en høj grad af misvisning i resultaterne fra forsøgsrunde 2, højst sandsynligt forårsaget af falsk-positive bidrag fra ftalater selv for resultater opnået uden anvendelse af acetone (se diagram B i Figur 3.7). Det må konkluderes, at de målte TPH-værdier for prøverne af hård plast og blød plast i forsøgsrunde 2 må betragtes som betydeligt overestimerede.

TPH-resultaterne for de "blandede" SLF-prøver opnået ved anvendelse af den acetone-fri metode (Figur 3.4 og Figur 3.5) ligner resultaterne i LAGA KW/04 for en prøve af SLF <20 mm analyseret i henhold til den modificerede metode (Figur 3.8 øverst), som rent faktisk viser en typisk top for brugt bilolie (Figur 3.8 nederst).



FIGUR 3.8 ØVERST: BESTEMMELSE AF TPH I PRØVE AF SLF <20 MM (KILDE: LAGA, 2004). NEDERST: KROMATOGRAM FOR BRUGT BILOLIE (KILDE: HILL LABOARTORIES, 2013)

Som nævnt tidligere har tilstedeværelse af smørelie i C20-C40-intervallet stor betydning for klassificering af SLF som farligt eller ikke-farligt affald, fordi smørelier ikke skal klassificeres som kræftfremkaldende (og derved ”farlige”), såfremt det kan påvises, at prøven indeholder mindre end 3% DMSO-ekstrakt<sup>19</sup>. Sådanne smørelier vil således ikke være klassificeret, med mindre de er forurenet med PAH’er.

Resultater af PAH-analyser for de seks prøver fra forsøgsrunde 2 er vist af Tabel 3.4.

TABEL 3.4 INDHOLD AF PAH (US 16 EPA) I SLF-PRØVER FRA FORSØGSRUNDE 2

Prøve	PAH (16 US EPA) <sup>a</sup>	DBA <sup>b</sup>	BAP <sup>c</sup>	BJF <sup>d</sup>	BKF <sup>e</sup>
Referenceprøve	20,1 mg/kg TS	0,12	1,1	0,85	0,70
0-6 mm	23,8 mg/kg TS	0,15	1,4	1,1	0,69
6-10 mm	29,5 mg/kg TS	<0,10	0,95	0,88	0,49
+10 mm uden plast	22,1 mg/kg TS	0,14	1,4	1,1	0,65
+10 mm hård plast	13,6 mg/kg TS	0,22	0,53	0,43	0,23
+10 mm blød plast	36,6 mg/kg TS	0,35	2,2	1,8	1,1

<sup>a</sup>) 16 US EPA PAH’er indeholder naphtalen, acenaphten, acenaphtylen, fluoren, phenanthren, anthracen, fluoranthen, pyren, benzo(a)anthracen, chrysen, benzo(b)fluoranthren, benzo(k)fluoranthren, benzo(a)pyren, dibenzo(a,h)anthracen, benzo(g,h,i)perylen, indeno(1,2,3-cd)pyren; <sup>b</sup>) dibenzo(a,h)anthracen; <sup>c</sup>) benzo(a)pyren;

<sup>d</sup>) benzo(j)fluoranthren; <sup>e</sup>) benzo(k)fluoranthren.

<sup>19</sup> Bestemmes ved IP 346-metoden, hvilket er en kemisk screeningstest for hudkræftfremkaldende egenskaber. De væsentligste karcinogener i olier er PAH’er, og de biologisk aktive stoffer i denne klasse kan ekstraheres med dimethyl-sulfoxid, DMSO. Slutresultatet af IP 346-bestemmelsen er vægtprocenten af ekstraherede stoffer, som svarer til mængden af PAH’er. Prøver, som har lave indhold af PAH’er, udviser derfor også lave procentsatser ved ekstrahering med DMSO.



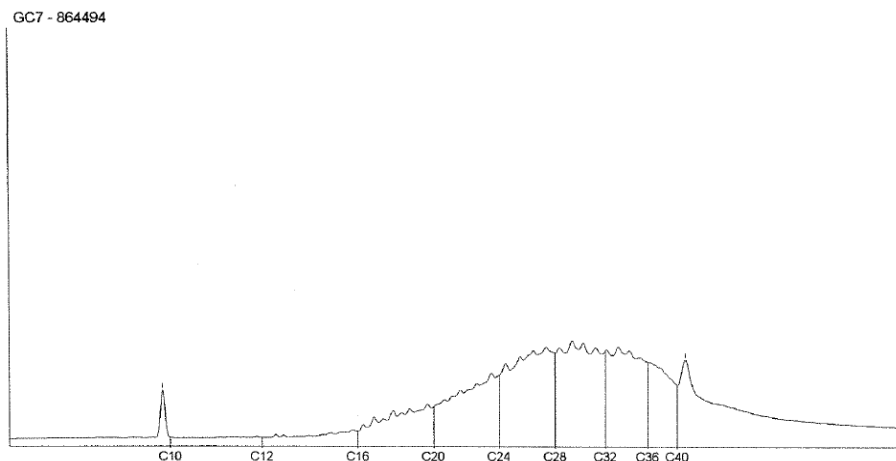
Der findes ingen enkelt grænseværdi for "summen" af PAH'er med henblik på klassificering af SR/SLF som FA. I CLP-forordningen (1272/2008 EC) findes følgende grænseværdier: 0,01% (100 mg/kg TS) til dibenzo(a,h)anthracen<sup>20</sup>, 0,01% (100 mg/kg TS) til benzo(a)pyren, 0,1% (1,000 mg/kg TS) til hhv. benzo(j)fluoranthren og benzo(k)fluoranthren. Bemærk, at resultater af PAH-analyser af både de aktuelle SLF prøver og andre prøver af dansk SR (Hyks et al., 2014) ligger betydeligt under alle de ovennævnte grænseværdier.

### 3.3 Data fra undersøgelse af "fremtidig" SLF

#### 3.3.1 Prøvetagning, forbehandling og analysering

Den foregående diskussion var baseret på resultater af analyser af SLF-prøver fra et igangværende shredder anlæg og repræsenterer således SLF som det produceres i dag. For at kunne foretage en vurdering, som kunne være relevant for den fremtidige udvikling af håndtering af shredderaffald, blev der, som en del af forsøgsrunde 1 gennemført en undersøgelse af en prøve af "fremtidens SLF" (dvs. materiale med Pb indhold stabiliseret<sup>21</sup> under 0,25%). Prøven blev analyseret hos Dr. Busse GmbH for indhold af TPH og PAH'er (16 US EPA). Der findes ingen oplysninger om prøvetagningen, men det er noteret af branchen, at "stabilisering af Pb-indholdet har ingen betydning for TPH-indholdet". Som beskrevet i analyserapporten af Dr. Busse GmbH, bestod prøveforbehandlingen hos laboratoriet af sigtning og frasortering af "metaller" fra fraktionen større end 6 mm<sup>22</sup>, mens plast og urenheder fra fraktionen større end 6 mm blev blandet sammen med fraktion mindre end 6 mm (som indeholder både plast, urenheder og metaller). Denne blanding (benævnt "ikke-metallisk" prøve) blev analyseret for indhold af TPH og PAH'er.

Analyselaboratoriet har ved afrapporteringen af resultater angivet, at kromatogrammet for den "ikke-metalliske" prøve (Figur 3.9) viser "en typisk smøreolie-top med indhold af bitumen", mens de identificerede kulbrinter omfatter "kulbrinter med kædelængder svarende til C16 - >C40 med kogepunkter fra 300 °C til mere end 500 °C. Sammenlignes kromatogrammet for den "ikke-metalliske prøve" med kromatogrammer for både smøreolie og bitumen (Figur 3.10), ses det, at kulbrinterne i prøven af fremtidens SLF sandsynligvis kan betragtes som en blanding af smøreolie og bitumen-produkter<sup>23</sup>.



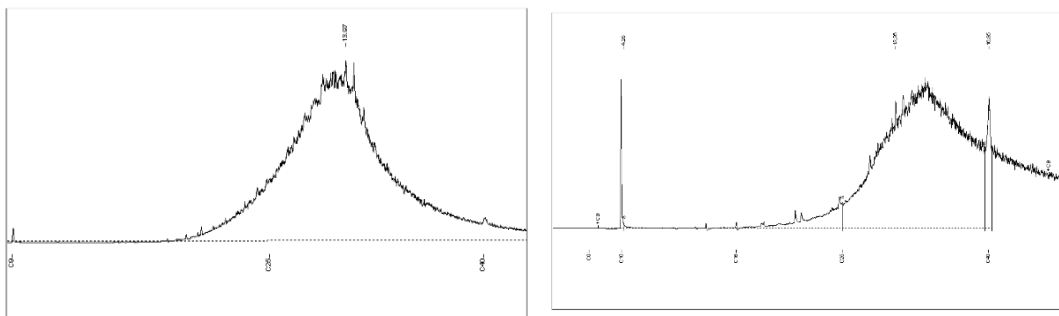
FIGUR 3.9 KROMATOGRAM FOR "IKKE-METALLISK"- PRØVEN.

<sup>20</sup> Det skal bemærkes, at affaldet vil blive klassificeret som "miljøfarligt", hvis affaldet indeholder mere end 0,0025% (25 mg/kg TS) af dibenzo(a,h)anthracen.

<sup>21</sup> Den præcise metode til stabilisering af Pb under 0,25% forbliver konfidentiel.

<sup>22</sup> Dette er gjort med henblik på at vurdere indholdet af genanvendelige metaller i fremtidens SLF med hensyn til en evaluering af, om affaldet er forbrændingseget, hvilket falder uden for rammerne af dette projekt.

<sup>23</sup> Bitumen klassificeres ikke iht. CLP forordningen (EC 1272/2008).



FIGUR 3.10 KROMATOGRAM FOR SMØREOLIE (TIL VENSTRE) OG BITUMEN (TIL HØJRE). KILDE: LAGA KW/04 (LAGA, 2004).

Ligesom SLF fra den løbende produktion (afsnit 3.2.4) ligger resultaterne af PAH-analyser for fremtidens SLF betydeligt under grænseværdierne for farligt affald (Tabel 3.5). Bemærk at summen af 16 PAH'er målt i fremtidens SLF er 11,2 mg/kg TS, dvs. under den laveste grænseværdi gældende for enkeltparameteren dibenzo(a,h)anthracen på 25 mg/kg TS.

TABEL 3.5 INDHOLD AF PAH (US 16 EPA) I FREMTIDENS SLF-PRØVE.

Prøve	PAH (16 US EPA) <sup>a</sup>	DBA <sup>b</sup>	BAP <sup>c</sup>	BJF <sup>d</sup>	BKF <sup>e</sup>
Fremtidens SLF	11,2 mg/kg TS	<0,050	0,46	0,40	0,21

<sup>a</sup>) 16 US EPA PAH'er indeholder naphthalen, acenaphthen, acenaphylen, fluoren, phenanthren, anthracen, fluoranthen, pyren, benzo(a)anthracen, chrysen, benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, dibenzo(a,h)anthracen, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyren; <sup>b</sup>) dibenzo(a,h)anthracen; <sup>c</sup>) benzo(a)pyren; <sup>d</sup>) benzo(j)fluoranthen; <sup>e</sup>) benzo(k)fluoranthen

### 3.4 Konkluderende bemærkninger

På grundlag af de gennemførte undersøgelser kan det konkluderes at:

- Resultaterne af analyser af indholdet af TPH i SLF er sandsynligvis påvirket af falsk-positive bidrag af matrixkomponenter fra plast i C20-C40-intervallet. Det bør bemærkes, at ved anvendelse af acetone-fri ekstraktion (dvs. modificeret DIN EN 14039) for almindelige prøver af SLF (ikke materiale-separeret) elimineres en stor del af det falsk-positive bidrag af matrixkomponenter, og metoden kan anvendes til klassificeringsformål.
- Resultaterne af analyser af indholdet af TPH i fraserterede plastfraktioner af SLF er voldsomt påvirket af falsk-positive bidrag af matrixkomponenter fra plast i C20-C40-intervallet, selv om en modificeret acetone-fri metode anvendes. Det skal bemærkes, at i følge udenlandske erfaringer kan den modificerede metode yderligere modificeres for at "frafiltrere" det falsk-positive bidrag stammende hovedsageligt fra ftalater. Det har ikke været testet i dette projekt.
- Ved testning med henblik på klassificering anbefales det, at TPH-resultater vurderes nøje for at undersøge, om der skulle findes et betydeligt bidrag til TPH stammende fra fraktionen <C20 (dvs. benzin, diesel, gasolie, fuelolie), som teoretisk kan føre til klassificering som kræftfremkaldende og dermed som farligt affald. Dette gælder især de "tunge fuelolier"<sup>24</sup> som ifølge CLP-forordningen er klassificeret som CarcCat2 (0,1% eller 1,000 mg/kg TS) grundet forhøjet PAH indhold. Tilstedeværelsen af de tunge fuelolier i shredderaffald

<sup>24</sup> Tunge fuelolier bruges på store skibe som færger, tank- og containerskibene.

vurderes dog at være meget begrænset, hvilket også bekræftes af resultatet af PAH-analyser. Tilstedeværelsen af de tunge fuelolier kan vurderes ved hjælp af fingerprintanalyse<sup>25</sup>.

- Overordnet vurderes det ud fra de viste kromatogrammer, at resultatet af TPH-analyserne af shredderaffald primært udgøres af en blanding af falsk-positive bidrag fra plastmatricer (som kan minimeres ved anvendelse af en acetone-fri ekstraktionsmetode), smøreolier og i mindre grad også bitumen-produkter<sup>26</sup>. Prøverne udviser meget lave indhold af PAH'er, og affaldet bør derved ikke umiddelbart klassificeres som farligt affald med henvisning til kulbrinteindholdet. Denne observation gælder både for SLF fra nuværende produktion og for et eksempel på fremtidens SLF.

---

<sup>25</sup> I særlige tilfælde, hvor kilden til en forurening/kontaminering ikke er kendt, kan en såkaldt "fingerprint"-vurdering bidrage til identificeringen. En fingerprintanalyse, eller en mønstergenkendelse, er en GC-FID analyse ved direkte indsprøjtning, hvor kromatogrammet sammenlignes med kromatogrammer af forskellige referencematerialer. Visse forureningstyper kan entydigt identificeres ved karakteristiske, reproducerbare kromatografiske mønstre og dermed skelnes fra hinanden (f.eks. kulbrinter fra benzin vs. diesel-kulbrinter). OBS: På den anden side viser mange kulbrinter ensartede fingerprints (f.eks. diesel og lette fuelolie), og en fingerprintanalyse bør derfor kun anvendes som beslutningsværktøj i de tilfælde, hvor der findes en kendt prøve af denne blanding, eller hvor prøver af blandingens udgangsmaterialer er tilgængelige som referencer (TPHCWG, 1998)

<sup>26</sup> Bitumen-baseret undervognsbehandling (f.eks. Motip og SikaGard) bruges ofte i Danmark.



# 4. Vejledning i klassificering af SLF med hensyn til kulbrinteindhold

## 4.1 Problemstilling

Shredderaffald klassificeres i Danmark generelt som farligt affald. Det sker som regel på grund af eller med henvisning til indholdet af forskellige diesel- og oliekulbrinter (TPH = total petroleum hydrocarbons, som er kulbrinter, der stammer fra mineralolie og/eller benzinprodukter). Da shredderaffald, herunder især SLF (shredder light fraction), indeholder betydelige mængder af forskellige plasttyper, og da analysemetoderne for TPH ikke nødvendigvis skelner mellem kulbrinter, der stammer fra kontaminering med mineralolieprodukter, og kulbrinter, der udgør en del af strukturen i forskellige plastmaterialer, som ikke i sig selv klassificeres som farligt affald, er der behov for en nøjere vurdering af grundlaget for klassificering af shredderaffald på grundlag af TPH-analyser.

Det første trin i bestemmelsen af TPH i shredderaffald er en ekstraktion, der som regel medtager en del af n-alkaner, som findes i plasten, men som ikke under normale omstændigheder er tilgængelige og derfor ikke som en del af plastmaterialerne burde give anledning til en klassificering af shredderaffaldet som farligt affald. De ses i kromatogrammer fra gaskromatografi-analysen på samme sted, som de egentlige TPH'er i området (C<sub>20</sub> – C<sub>40</sub>) ses, og de udgør således falsk-positive bidrag til TPH-resultatet af analysen (dvs. en overestimering af TPH-indholdet).

Det er derfor meget vanskeligt at skelne mellem en forurening af shreddermaterialet med egentlige olieprodukter (TPH), som bør ligge til grund for en risikovurdering og klassificering, og en sum af udefra kommende TPH og matrixkomponenter, med mindre ekstraktionsmetoden tilpasses formålet. En ideel metode til testning af platholdige materialer (f.eks. SLF) for TPH til klassificering burde naturligvis kun medtage de udefrakommende kulbrinter, som sidder på overfladen, dvs. et eventuelt falsk-positivt bidrag fra opløsning af matrixkomponenter ønskes elimineret.

## 4.2 Anbefalinger ved testning af shredderaffald

På nuværende tidspunkt findes der ingen enkelt analysemetode, som kan levere omfattende kemiske oplysninger om forureninger med olieprodukter. Det anbefales dog, at man ved fremtidig testning af platholdige materialer (herunder specifikt SLF) for indhold af TPH i henhold til den gældende CEN-metode (DS EN 14039:2005 Karakterisering af affald - Bestemmelse af kulbrinteindhold i intervallet C<sub>10</sub> til C<sub>40</sub> med gaskromatografi) udfører ekstraktionstrinnet uden anvendelse af acetone og alene benytter n-heptan (eller n-hexan) som ekstraktionsmiddel – dvs. den *modificerede* DIN EN 14039-metode anvendes. Med hensyn til testning af TPH i dansk SR/SLF vil dette betyde, at Reflab-1 metoden bør anvendes<sup>27</sup>.

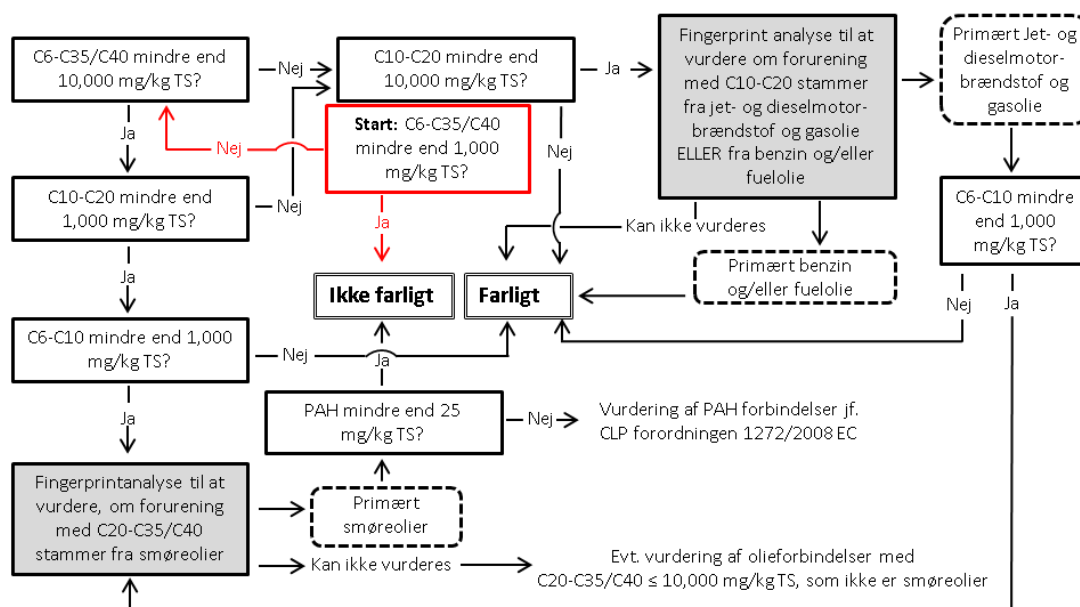
Ved **testning** af SR/SLF med henblik på klassificering anbefales det:

---

<sup>27</sup> Reflab-1 metoden kan anvendes, dog det skal bemærkes at denne metode kun bestemmer C<sub>6</sub>-C<sub>35</sub> og ikke kan anvendes til bestemmelse af PAH. Reflab-4 metoden anvendes stadig til måling af BTEX og PAH.

- at BTEX og PAH bestemmes ved anvendelse af Reflab-4:2008 (eller tilsvarende) metode;
- at der anvendes acetone-fri ekstraktionsmetoder til TPH-bestemmelsen (f.eks. modificeret DS EN 14039:2005 (C6-C40) eller Reflab-1:2010 (C6-C35)) for at minimere det falsk-positive bidrag<sup>28</sup> i intervallet >C20. Anvendelse af en acetone-fri metode skal specifikt anføres ved bestilling af analyse.
- at det ved bestilling af TPH-analysen anføres, at olie opdeles/afrapporteres i følgende fraktioner:
  - Fra og med benzen til og med n-C10-alkan, (interval C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-C10)<sup>29</sup>;
  - > n-C10-alkan til og med n-C15-alkan, (interval C10-C15);
  - > n-C15-alkan til og med n-C20-alkan, (interval C15-C20);
  - > n-C20-alkan til og med n-C35-alkan, (interval C20-C35/C40);
  - > n-C35-alkan til og med n-C40-alkan, (interval C35-C40)<sup>30</sup>.
- at minimumskravene til prøvetagning og afrapportering af resultater overholdes (jf. afsnit 4.3)

Ved **vurdering/fortolkning** af resultater med henblik på klassificering anbefales det, at det anvendes en slags trinvis procedure. I Figur 4.1 ses et flowdiagram over klassificeringen af SR/SLF på grundlag af TPH-analyser.



FIGUR 4.1 ET FLOWDIAGRAM OVER KLASSIFICERENGEN AF SHREDDERAFFALD PÅ GRUNDLAG AF TPH-ANALYSER.

Særlige bemærkninger til flowdiagrammet:

- TPH-resultat (som hhv.  $\Sigma C6-C35$  og  $\Sigma C6-C40$ ) mindre end 1.000 mg/kg TS fører til klassificering som ikke farligt affald ud fra indhold af kulbrinter;

<sup>28</sup> Det skal bemærkes, at det ikke kan udelukkes, at der vil forekomme falsk-positive bidrag til et analyseresultat for THP i SR/SLF, selv om der er anvendt en modificeret (acetone-fri) ekstraktionsmetode. Årsagen er, at det ikke er muligt at skelne mellem et eventuelt falsk-positivt bidrag stammende fra opløsning af plastmatricen og en overfladelokaliseret olieforurening på samme matrice. Dette ser især ud til at være tilfældet for prøver af fraseret plastik – dvs. prøverne med meget højt andel af plast.

<sup>29</sup> Bemærk, at meget flygtige forbindelser vil skjule sig i injektionsstoppen; dvs. en headspace metode kunne eventuelt anvendes til bestemmelse af C6-C10 forbindelser.

<sup>30</sup> Ved anvendelse af DS EN 14039:2005 eller tilsvarende metode med et slutpunkt ved C40.

- TPH-resultater af hhv. den modificerede DS EN 14039:2005-metode og Reflab-1:2010-metoden anvendes til at vurdere farligheden af de ekstraherede kulbrinter ved hjælp af en "fingerprintanalyse<sup>31</sup>", som blandt andet vil kunne identificere:
  - et bidrag fra smøreolier i intervallet C20-C35/40, som – hvis de ikke har for store indhold af PAH'er – ikke medfører klassificering som farligt affald<sup>32</sup>;
  - om der skulle findes et betydeligt bidrag til TPH stammende fra fraktionen <C20 (dvs. benzin, diesel, fuelolie), som kan føre til klassificering som kræftfremkaldende (jf. Tabel 1.1), og dermed som farligt affald (jf. Figur 4.1).
- PAH resultater som er:
  - mindre end 25 mg/kg TS (angivet som sum af PAH forbindelser<sup>33</sup>) vil ikke føre til klassificering som farligt affald ud fra indhold af PAH'er
  - lig med eller større end 25 mg/kg TS (angivet som sum af PAH forbindelser<sup>30</sup>) vurderes enkeltvist i henhold til stoffernes klassificering i CLP forordningen (1272/2008 EC).

### 4.3 Krav til prøvetagning og afrapportering af analyseresultater

For at sikre det bedst mulige grundlag for klassificering af shredderaffald på grundlag af gennemførte analyser for indhold af TPH, er det afgørende, at prøvetagningen gennemføres korrekt, og at de fremlagte oplysninger (dvs. testrapporten) er så fyldestgørende som muligt.

Forud for prøvetagningen skal der foreligge en prøvetagningsplan, der opfylder kravene i BEK 1049 af 28/08/2013 (Bilag 5), dvs. prøvetagningen skal foretages af en person, som har den fornødne kompetence, og som er uafhængig eller under uafhængigt tilsyn. Dette kan opnås ved at benytte akkrediteret prøvetagning efter DS/EN ISO/IEC 17025 eller ved at lade prøvetagningen udføre af personer, som er personcertificerede i henhold til DS/EN ISO/IEC 17024 (eller som kan demonstrere tilsvarende kompetencer).

Rapporteringen af prøvetagning og analyseresultater til f.eks. kommunerne skal som minimum omfatte:

- Oplysninger om materialets art og oprindelse;
- Oplysninger om den proces, som har frembragt affaldet, herunder beskrivelse og karakterisering af råmaterialer og produkter (i det omfang dette ikke er forretningshemmeligheder);
- En prøvetagningsrapport, hvori der bl.a. indgår en (eventuelt overslagsmæssig) vurdering af prøvetagningsusikkerheden;
- En feltrapport, hvor relevante oplysninger vedrørende prøvetagningen fremgår, herunder antal af delprøver, blandingmetode(r), neddelingsmetode(r), mængde(r) og antal af primære prøver;
- En "chain-of-custody"- rapport, der beskriver prøvens vej fra prøvetagning til testning og analyse;
- En reference til den benyttede prøvetagningsplan;

<sup>31</sup> I særlige tilfælde, hvor kilden til en forurening/kontaminering ikke er kendt, kan en såkaldt "fingerprint"-vurdering bidrage til identificeringen. En fingerprintanalyse, eller en mønstergenkendelse, er en GC-FID analyse ved direkte indsprøjtning, hvor kromatogrammet sammenlignes med kromatogrammer af forskellige referencematerialer. Visse forureningstyper kan entydigt identificeres ved karakteristiske, reproducerbare kromatografiske mønstre og dermed skelnes fra hinanden (f.eks. kulbrinter fra benzin vs. diesel-kulbrinter). OBS: På den anden side viser mange kulbrinter ensartede fingerprints (f.eks. diesel og fuelolie), og en fingerprintanalyse bør derfor kun anvendes som beslutningsværktøj i de tilfælde, hvor der findes en kendt prøve af denne blanding, eller hvor prøver af blandingens udgangsmaterialer er tilgængelige som referencer (TPHCWG, 1998).

<sup>32</sup> Dvs. TPH-resultater fra fraktionen >C20 har mindre betydning for klassificering som farligt affald, forudsat at en stor del af det målte indhold af TPH i fraktionen >C20 stammer fra smøreolier (som ikke klassificeres som farligt affald med mindre de er forurenede med PAH'er) og/eller fra falsk-positive bidrag fra matrixkomponenter.

<sup>33</sup> Som minimum skal der analyseres for fluoranthen, benz(b+j+k)fluoranthen, benz(a)pyren, dibenz(a,h)anthracen og indeno(1,2,3-c,d)pyren.

- En detaljeret beskrivelse af prøveforbehandlingen hos laboratoriet – dvs. mængden af primær prøve, neddelingsmetode, beskrivelse af frasorteret materiale, mængden af anvendt testportion samt vurdering af prøvens repræsentativitet. Dette skal specifikt anføres ved bestilling af analyse.
- Alle oplysninger som påkrævet til ”Analyserapport” i Reflab-1:2010 (afsnit 9) herunder analyseresultater. Desuden må det anvendte ekstraktionsmiddel (f.eks. n-pentan, n-hexan) specificeres tydeligt i rapporten.

#### **4.4      **Anbefalinger ved vurdering af TPH-data fra tidligere undersøgelser****

TPH-data fra tidligere undersøgelser, hvor der kan have været anvendt acetone (f.eks. Reflab-4), skal vurderes med forsigtighed. Generelt set bør analyseresultater af især kulbrintefractionen C20-C40 baseret på Reflab-4 metoden (eller lignende acetone-baseret metode som DIN ISO 14039:2005 eller DIN ISO 16703:2011) anses som værende overestimerede i forhold til den reelle værdi.

Det foreslås midlertidigt – indtil der foreligger flere SR-specifikke oplysninger – at anvende den tommelfingerregel, som er angivet i Miljøstyrelsens *Liste over kvalitetskriterier i relation til forurennet jord og kvalitetskriterier for drikkevand*; og som siger, at analyseresultatet for så vidt angår fraktionen af tunge kulbrinter (>C20) ved anvendelse af Reflab-4 antages at være ca. 50 % højere end ved Reflab-1, hvilket skyldes en højere ekstraktionseffektivitet, kombineret med at intervallet går helt op til C40. Denne forskel i analyseresultat slår også igennem for totalkulbrinter, hvor analyseresultatet ved anvendelse af Reflab-4 kan være 50 % højere end ved anvendelse af Reflab-1 (Miljøstyrelsen, 2014). Bemærk, at Reflab-4 stadig anvendes til måling og vurdering af indholdet af BTEX og PAH.



# 5. Referencer

Ahmed, N., Wenzel, H., Hansen, J.B., 2014. Characterization of shredder residues generated and deposited in Denmark. Waste Management .

Andersen, T.T., 2011. Når olieforurenet jord bliver til farligt affald: Jordkvalitetskriterier vs. farlighedskriterier, Seminar: Klassificering af jord og affald den 28 november 2011, Energiens Hus, Rosenørns Allé 9, 1970 Frederiksberg

ATSDR, 1999. Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (Part 2): Overview of Total Petroleum Hydrocarbons. Tp 123. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 4770 Buford Hwy NE, Atlanta, GA 30341.

Bekendtgørelse om affald, BEK nr 1309 af 18/12/2012.

DAKOFA, 2012. Hvornår skal jord som affald håndteres som farligt affald?

<http://www.dakofa.dk/Portaler/jordforurening/farlig/Dokumenter/Hvorn%C3%A5r%20er%20jord%20farlig%20indledning%20-%20samlet120122.pdf>

Hansen, J.B., Hjelmar, O., Hyks, J., 2011. Karakterisering af shredderaffald. DHI rapport for Reno Djurs A/S.

Hansen, J.B., Hyks, J., Ahmed, N., Wenzel, H., Wellendorph, P., Nedenskov, J., Andersen, F., Thrane, J., Therkildsen, M., 2012. Lavteknologisk genanvendelse af ressource i deponeret shredderaffald via størrelsesfraktionering. Miljøstyrelsen. Miljøprojekt Nr. 1440.

Hyks, J., Oberender, A., Cimpan, C., Cramer, J., Jensen, M.W., Wenzel, H., Hansen, S., 2014. Shredder residues: Problematic substances in relation to resource recovery. Environmental Project No. 1568. Miljøstyrelsen.

LAGA, 2004. Bestimmung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen in Abfällen - Untersuchungs- und Analysenstrategie. KW/04. Vorsitz der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA), Ministerium für Umwelt und Forsten für das Land Rheinland-Pfalz, Kaiser-Friedrich-Straße 1, 55116 Mainz.

Miljøstyrelsen, 2014. Liste over kvalitetskriterier i relation til forurenet jord og kvalitetskriterier for drikkevand. Miljøstyrelsen.

MST, 2002. Vejledning om farligt affald. Nr.6. Miljøstyrelsen.

Poulsen, P., Westborg, S., Cramer, J., 2011. Forprojekt til analyse af shredderaffald ifht. farlighed. Miljøprojekt Nr. 1374. Miljøministeriet.

Reflab, 2008. Bestemmelse af kulbrinter, BTEX og PAH i jord ved gaskromatografi. Reflab metode 4:2008. Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger, Eurofins Miljø A/S, Ladelundvej 85, 6600 Vejen.

Reflab, 2010. Bestemmelse af olie i jord, Gaskromatografisk metode. Reflab metode 1:2010. Referencelaboratorium for Miljømålinger, Eurofins Miljø A/S, Ladelundvej 85, 6600 Vejen.

Saari, E., 2009. Towards minimizing measurement uncertainty in total petroleum hydrocarbon determination by GC-FID. Ph.D. thesis, Uulu University Press, Oulu, Finland.

TPHCWG, 1998. Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media. Volume 1. Amherst Scientific Publishers, 150 Fearing Street Amherst, Massachusetts 01002.



### **Klassificering af shredderaffald ud fra indhold af kulbrinter**

Shredderaffald klassificeres i Danmark generelt som farligt affald. Det sker blandt andet på grund af indholdet af forskellige diesel- og olieculbrinter (TPH).

Formålet med dette projekt har været at beskrive årsagerne til og konsekvenserne af, at en del af TPH-kontamineringen formentlig kan tilskrives tunge kulbrinter, som er til stede i faste matricer. Samtidigt skal det vurderes, om det er rimeligt at udelade bidrag fra disse i klassificeringen af shredderaffald.

Det konkluderes i rapporten, at analyserne af TPH-indholdet i shredderaffald sandsynligvis er påvirket af falsk-positive bidrag af matrixkomponenter fra plast i C20-C40-intervallet. Ved anvendelse af acetonefri ekstraktion, elimineres en stor del af det falsk-positive bidrag af matrixkomponenter, og metoden kan anvendes til klassificeringsformål.

Rapportens sidste del indeholder en vejledning til kommuner, shreddervirksomheder mv., som beskriver, hvordan der bør analyseres for indhold af TPH, hvordan resultaterne fortolkes, og hvordan prøve-tagning samt afrapportering bør foretages. Vejledningen skal betragtes som et supplement til Miljøprojekt nr. 1374 "Forprojekt til analyse af shredderaffald ift. farlighed", fra 2011.



**Miljøministeriet**  
Miljøstyrelsen

Strandgade 29  
DK - 1401 København K  
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

**[www.mst.dk](http://www.mst.dk)**