

Osäkerheter och detekteringsgränser

Databasen Allaska innehåller kvantitativ information om askors egenskaper i en kondenserad form. Genom att söka i Allaska kan användaren få tillgång till värdena för de storheter som är av intresse, och en hänvisning till källan för uppgiften. För att rapporten från en sökning skall vara överskådlig sammanfattas resultaten med hjälp av statistiska storheter som medelvärde, median, maximum och minimum.

Det som inte syns bland de siffror som visas är osäkerheten eller felgränsen i varje värde. För kemiska analyser finns även frågan hur värden under detekteringsgränsen för ett ämne dels redovisas i Allaska, dels hanteras i en rapport från en sökning.

Osäkerhet

De värden som har lagts in i databasen är resultatet från en test eller en analys (t ex den kemiska sammansättningen). De felgränser eller osäkerheter som hör till detta värde anges dock inte i Allaska, bl a därför att denna information ofta inte lämnats till Allaska.

Enda sättet att få veta vilka osäkerheterna är i ett värde är därför att i ett första steg gå till forskningsrapporten. I bästa fall erhålls den information som söktes. Vanligast är dock att detaljerade rapporter från analyslaboratorier inte reproduceras i dessa forskningsrapporter. Nästa steg kan vara att ta kontakt med projektets utförare för att få fram originalrapporterna.

Det kan i detta sammanhang vara värt att veta att osäkerheten i kemiska analyser (för den kemiska sammansättningen och lakteter) brukar vara i storleksordningen 20 – 30 % av det resultat som anges. För andra testmetoder hänvisas till forskningsrapporterna.

Detekterbarhet

Kemiska analysmetoder har inte oändlig känslighet. Det finns en koncentrationsgräns under vilken koncentrationen av ett ämne inte kan bestämmas: utslaget är så litet att man inte vet om det finns något utslag eller om det är allmänt brus. I rapporter från analyser kan detta redovisas med ett u.d.¹ eller med < tecknet plus ett värde.

Det finns olika skolor för hur sådana resultat för enskilda prov skall återges i en samling av resultat för flera prov²:

- Med värdet 0
- Med halva värdet på detekteringsgränsen
- Med hela värdet på detekteringsgränsen
- Med inget värde alls (u.d. eller blankt)

I inledningen av arbetet med Allaska beslutades att inte ange något värde alls när rapporten angav ”mindre än ett värde”: nyttan av att för alla analyser av tenn ange < 60 mg/kg ansågs vara begränsat, och så kunde Access inte hantera värden med ett < eller > tecken.

¹ Tecknen u.d. betyder ”under detekteringsgränsen”, d v s ej kunnat detekteras och kvantifieras med angivna metoden

² Se t ex Helsel D R; ”Fabricating data: how substituting values for non-detects can ruin results, and what can be done about it”, Chemosphere 65(2006), sid 2434-2439

Det har dock som konsekvens att svaret från en sökning kan ge 35 värden i medelvärdet för kromhalten, 2 i medelvärdet för kvicksilverhalten. Det kan innebära att för övriga 33 prov var kvicksilverhalten under detekteringsgränsen, men det kan också innebära att för några bland dessa 33 var det så och att för resten av proven fanns ingen uppgift därför att kvicksilver inte analyserades.

En konsekvens av detta beslut är bl a att endast de riktigt höga kvicksilverhalterna ingår i det medelvärde som redovisas i rapporten från en sökning, och detta medelvärde är då en grov överskattning av det sannolika medelvärdet.

Det är naturligtvis inte helt tillfredsställande. Under 2008 har Accessgränssnittet för Allaska modifierats: en flagga har införts för tecknet <, vilket betyder att denna halt är en detekteringsgräns eller bestämbarhetsgräns. Fr o m 2008 skall detekteringsgränsen läggas in för den aktuella storheten. Under 2009 kommer de data som tidigare lagts in i Allaska att gås igenom och kompletteras.

Statistiken (medelvärdet och medianen) kommer alltså fr o m 2009 att beräknas med detekteringsgränsen där det riktiga värdet underskrider detta och med det aktuella värdet när det överskrider detekteringsgränsen.

Summahalter

Frågan om värden under detekteringsgränsen har betydelse även i ett annat sammanhang: när halten av enskilda ämnen adderas till en summahalt. Det gäller för t ex PAH, PCB och PCDD/F³. Per 2009-01-01 har inga sådana uppgifter registrerats i Allaska, men det förväntas att sådana läggs in i en snar framtid.

I en kemisk analys av en kategori av ämnen som PAH adderas i ”Summa EPA16” halten av alla 16 PAH-ämnen i analysen. När ett eller flera ämnen förekommer i halter under detekteringsgränsen lägger man in detekteringsgränsen, eller halva dess värde, i summan i stället för det värde som inte finns.

Den konsekvens som detta förfarande kan ha är t ex att summahalten överskrider ett gränsvärde, trots att inget kunde detekteras, om detekteringsgränsen är lite väl hög i förhållande till regelverkets gränsvärde. Om analysmetoden ger < 0,2 mg/kg för alla PAH i EPA16 summan, blir summahalten 3,2 mg/kg, vilket överskrider ett gränsvärde på 2 mg/kg.

Blankprover

Vi badar i ett hav av kemikalier, i hemmet, på laboratoriet och utomhus. Provet kontamineras vid uttaget, vid dess transport och förvaring och under analysarbetet i laboratoriet. Det haltvärde som erhålls för ett ämne kan återspegla mer analyslaboratoriets miljö än förhållanden där provet togs. För att kunna påvisa detta används därför ett s k blankprov, d v s ett tomt provkärl som får gå igenom samma analysprocedur. Detta är rutin vid analys av PCDD/F.

³ PAH, Polycykliska Aromatiska Kolväten, PCB, Polyklorerade Bifenyl, och PCDD/F, Polyklorerade DibenzoDioxiner och –Furaner (i dagligt tal, dioxiner och furaner)

Om analysresultatet för det verkliga provet ligger i samma nivå som blankprovet står man inför en variant av ”under detekteringsgränsen”. I sådana lägen rapporteras provets halt som en sifferuppgift med ”i nivå med blankprovet” inom parentes. Orden inom parentes har dock en tendens att ramla bort i bearbetningen av data i större sammanhang.

Graden av återvinning

I vissa sammanhang kan ett analysvärde för ett organiskt ämne ligga lägre än den verkliga halten: under provets förbehandling extraheras det ofullständigt. Detta inträffar särskilt för aromatiska föreningar som PAH som sitter hårt fast på oförbrända kolet i en aska. En bestämd mängd av en intern standard brukar då tillsättas provet och kvoten mellan den halt som erhålls ur analysen och denna kända halt brukar anges som återvinningsgraden. Innebörden av en låg återvinningsgrad, t ex 10 %, är att den verkliga halten av det ämne som analyseras troligen är mycket högre än värdet som analysen gav.

Avvikande värden

I en samling av värden för en storhet kan det hända att ett eller flera av värden avviker mer eller mindre kraftigt från de övriga.

Det går inte att bestämma om något värde är ”fel” och vilket värde är ”fel” enbart med uppgifterna i Allaska utan en utredning med hjälp av primärdata.

Anledningarna till stora variationer kan vara många:

- Brister i provtagningen – provet är inte representativt för det heterogena materialet då provtagningen inte utjämnat de variationer som kan förekomma. Kraftiga variationer är mer vanligt förekommande för stickprov än för samlingsprov
- Analysfel, skrivfel
- Provet har kontaminerats
- Provet är inte vad det har sagts vara

De värden som skrivs in i Allaska kontrolleras. Trots detta kan uppenbart felaktiga uppgifter som t ex ”870 %” förekomma för en koncentration. I så fall, meddela Svenska Energiaskor, så kontrolleras detta värde en gång till mot originalrapporten och rättas.