

*Förslag till riktvärden
för förorenade
bensinstationer*

Naturvårdsverket
Svenska Petroleum Institutet

4889

*Förslag till riktvärden
för förorenade
bensinstationer*

Naturvårdsverket
Svenska Petroleum Institutet

Beställningsadress:
Naturvårdsverket
Kundtjänst
106 48 Stockholm
Tfn: 08-698 10 00
Fax: 08-698 15 15
E-post: kundtjanst@environ.se
Internet-hemsida: <http://www.environ.se>

ISBN 91-620-4889-9 **pdf**
ISSN 0282-7298

© Naturvårdsverket
Tryck: Naturvårdsverkets reprocentral 1998/06
Upplaga: 1000 ex

Förord

För att riktigt prioritera undersökningar och åtgärder av förorenade områden krävs väl gjorda riskbedömningar där riskerna för negativa effekter på människa och miljö identifieras och kvantifieras. 1996 gav Naturvårdsverket ut generella riktvärden för förorenad mark. Generella riktvärden för olja, eller petroleumprodukter, är inte angivna i den rapporten.

Behovet av riktvärden för ämnen på förorenade bensinstationer aktualiserades i samband med det avtal som upprättats våren 1997 mellan Svenska Petroleum Institutet, SPI, Svenska Kommunförbundet och Naturvårdsverket där oljebolagen i Sverige förbinder sig att sanera en mängd nedlagda bensinstationer.

Denna rapport ger vägledning till hur riskbedömningar med branschspecifika riktvärden bör göras på förorenade bensinstationer. Riktvärdena är förslag och första årets arbete med saneringar av bensinstationer genomförda av SPIMFAB skall ge de erfarenheter som behövs för att ge ut en slutlig version.

Arbetet med att ta fram dessa riktvärden för förorenade bensinstationer har skett i samarbete mellan Naturvårdsverket och SPI och i samråd med Svenska Kommunförbundet. Arbetet har gjorts i en projektgrupp ledd av Fredrika Norman från Naturvårdsverket och Martin Gavelius från Coopers & Lybrand Management Consulting AB som representerat SPI. Övriga deltagare från Naturvårdsverket har varit Olov von Heidenstam och från SPI Knut Naess (Statoil) och Kåre Lindmark (Shell). Dessutom har Mark Elert från Kemakta Konsult AB medverkat i projektgruppen. En referensgrupp från SPI har bestått av Lee Björkman (Kuwait Petroleum), Rolf Randborg (Preem Petroleum), Johnny Sandberg (OK), Bo-Magnus Malmström (DuPont Conoco), Hans Carlsson (Hydro) och Kurt Karlsson (Din-X). Kontaktperson för Svenska Kommunförbundet har varit Ann-Sofi Eriksson.

Rapporten är uppdelad i två delar. Del 1 innehåller principer för riktvärdena, riktvärdeslistor och vägledning för tillämpning och del 2 innehåller en noggrann beskrivning av beräkningsmodell och dataunderlag.

DEL 1

Beräkningsprinciper och vägledning för tillämpning

Innehåll del 1:

Sammanfattning	4
1 Inledning	5
Bakgrund	5
Avgränsningar	6
Förstudie	7
2 Ämnen på bensinstationer	9
Toxicitet - människa	11
Toxicitet - miljö	12
Indelning av riktvärden	13
3 Principer för riktvärden för förorenade områden	16
Tolerabla risker	17
Markanvändning och exponeringsförhållanden	18
Markförhållanden och jorddjup	20
MARK - modell för beräkning	20
GRUNDVATTEN - metod för beräkning	22
4 Resultat av beräkningarna	23
Mark	23
Grundvatten	25
5 Tillämpning av riktvärden vid riskbedömning	26
Förenklad riskbedömning	26
Fördjupad riskbedömning	30
Ordförklaring och register	32
Referenser	35
Rapporter utgivna av Naturvårdsverket om efterbehandling och sanering t o m juni 1998	36
Bilaga 1: Analyser och övrig provhantering	38
Bilaga 2: Om fältmetoder och deras relation till laboratorieanalyser	53
Bilaga 3: Övriga ämnen på bensinstationer	54
Bilaga 4: Frågeformulär för att bedöma om riktvärdena kan användas ...	56
Bilaga 5: Indata för framtagande av riktvärden för förorenat grundvatten	58
Bilaga 6: Bakgrundshalter i mark i tätorter	60
Bilaga 7: Jämförelse mellan tre modeller för beräkning av riktvärden ...	61

Sammanfattning

Naturvårdsverket och Svenska Petroleum Institutet har i samarbete utarbetat riktvärden för mark och grundvatten på förorenade bensinstationer, så kallade branschspecifika riktvärden.

Ämnen som förorenar bensinstationer härrör främst från bensin och diesel som är blandningar av hundratals ämnen. Toxiciteten av dessa ämnen för människa varierar kraftigt. Hudirritation, störningar på centrala nervsystemet och cancer är exempel på effekter. Miljöeffekterna av ämnena är mindre kända än hälsoeffekterna men reproduktionsstörningar, mutagena och cancerogena effekter har observerats.

Ett arbete med att gruppera alifater och aromater med avseende på deras rörlighet i miljön och deras toxicitet har gjorts av en amerikansk grupp kallad TPHCWG. Riktvärdena i mark i denna rapport baseras på TPHCWGs gruppindelning och data om spridning och toxicitet. Riktvärden ges för 6 grupper av alifater, två grupper av aromater, BTEX, PAH och 5 tillsatser till bensin, däribland bly. Den modell som använts för beräkning av riktvärdena är en vidareutveckling av den som använts för att beräkna de generella riktvärdena för förorenad mark som gavs ut av Naturvårdsverket 1996. Riktvärdena är utarbetade för fem markanvändningstyper, känslig markanvändning, mindre känslig markanvändning med och utan grundvattenuttag, park och mark med litet utnyttjande. Beräkningarna av riktvärdena tar hänsyn till jordart och jorddjup.

Riktvärdena för mark gäller för många men inte alla objekt i branschen. Innan de används måste ett antal viktiga faktorer gås igenom för att bedöma om förutsättningarna på objektet stämmer med de som använts vid beräkningarna. Det är aspekter som objektets storlek, samverkans effekter mellan föroreningarna, halt organisk kol i marken, markanvändningen etc som bedöms. Ett frågeformulär finns för att underlätta bedömningen.

Några viktiga avgränsningar är att riktvärdena inte är samma sak som åtgärds mål eftersom tekniska och ekonomiska aspekter inte är med vid framtagandet. Riktvärdena gäller främst för "gamla föroreningar" och inte akuta situationer som t ex olyckor med tankbilar. Riktvärdena är utarbetade för bensinstationer, men kan under vissa förutsättningar även användas på andra platser.

Riktvärden för grundvatten har inte samma indelning för aromater och alifater men i övrigt är det samma ämnen som riktvärden beräknats för. Riktvärdena för grundvatten baseras på principen att grundvattnet ska vara möjligt att dricka och närbeläget ytvatten ska inte förorenas.

Rapporten tar inte upp hur prover ska tas, däremot behandlas hur provhantering och analys av prover bör ske då riktvärden ska användas.

1 Inledning

Bakgrund

Mark- och vattenområden har förorenats under lång tid. Naturvårdsverket uppskattar att det finns ca 22 000 lokalt förorenade områden i landet där föroreningshalterna betydligt överskrider de halter som finns i omgivningen. Flera tusen av de förorenade områdena i landet är bensinstationer.

Naturvårdsverket har under många år arbetat med kunskapsuppbyggnad, utveckling av verktyg och styrmedel, uppbyggnad av ett system för efterbehandlingsarbetet i landet och med genomförande av åtgärder.

I december 1996 gav Naturvårdsverket ut rapporten "Generella riktvärden för förorenad mark" (Naturvårdsverket 1996a). I den rapporten ges generella riktvärden för 36 ämnen eller grupper av ämnen samt en beskrivning av hur de tagits fram och hur de är tänkta att användas. Vad gäller ämnen som är vanliga på förorenade bensinstationer angavs i rapporten endast riktvärden för bensen, toluen, etylbensen, xylen, PAH och bly. Behovet av att komplettera dessa generella riktvärden med övriga parametrar relevanta för förorenade bensinstationer var stort.

Våren 1997 skrevs ett avtal mellan Naturvårdsverket, SPI (Svenska Petroleum Institutet) och Svenska Kommunförbundet där oljebolagen i Sverige via sitt bolag SPIMFAB åtar sig att ansvara för identifiering, utvärdering, undersökning och sanering av fastigheter på vilka detaljistförsäljning av motorbensin till vägtrafikfordon bedrivits och där denna försäljning upphört under perioden 1 juli 1969 till 31 december 1994. Detta sker på frivillig grund och i samarbete med berörda myndigheter. Naturvårdsverket SPI och Svenska Kommunförbundet har överenskommit att arbeta i ett saneringsråd för att vägleda SPIMFABs arbete. I saneringsrådet kommer även Petroleumhandelns riksförbund att ingå.

I arbetet med att åtgärda ett förorenat område ingår många moment såsom inventering, fältundersökning, riskbedömning, åtgärdsutredning, framtagande av åtgärds mål, projektering, åtgärder och uppföljning. De riktvärden som presenteras i denna rapport är tänkta att användas i riskbedömningsmomenten.

Bedömning av risker med förorenade områden går ut på att identifiera och kvantifiera riskerna för människa och miljö. Detta kan göras med varierande ambitionsnivå och säkerhet beroende på sammanhang och omfattningen på dataunderlaget. Naturvårdsverket har identifierat tre nivåer; riskklassning samt förenklad riskbedömning och fördjupad riskbedömning. För samtliga tre nivåer görs en sammanvägning av följande fyra delar:

- *Föroreningarnas farlighet*, bedömning av hur hälso- och miljöfarliga de föroreningar är som förekommer på objektet.
- *Föroreningsnivå*, bedömning av halter och mängder av förorening på objektet.
- *Spridningsförutsättningar*, bedömning av förutsättningar för föroreningarnas vidare spridning i miljön.
- *Känslighet/skyddsvärde*, bedömning av hur människor, djur och växter kan exponeras och hur allvarligt man ser på denna exponering.

Riskklassning görs i samband med inventering och riktvärden kommer till användning vid bedömning av föroreningsnivå. I Naturvårdsverkets rapport "Förorenade områden - vägledning för inventering och riskklassning" beskrivs den generella metodiken i detalj (Naturvårdsverket 1996c).

Förenklad riskbedömning görs för att avgöra i vilken grad ett markområde är förorenat, om det behöver åtgärdas och i så fall ner till vilka nivåer. Förenklad riskbedömning kan också användas för att avgöra om renade massor kan återföras objektet eller användas på annan plats. Till hjälp för att avgöra detta kan, under vissa förutsättningar, de generella riktvärdena (Naturvårdsverket, 1996a) och/eller de branschspecifika riktvärdena som ges i denna rapport användas.

Om förhållandena på objektet är sådana att de generella eller de branschspecifika riktvärdena inte kan användas, eller att riktvärden inte finns, bör *fördjupad riskbedömning* göras och platsspecifikt beräknade riktvärden användas.

Avgränsningar

Provtagning och analys

Det är av stor vikt vid riskbedömningar och vid jämförelser av risker mellan olika objekt att haltbestämningar och andra insamlade uppgifter har gjorts på ett riktigt och enhetligt sätt. Naturvårdsverket har utgivit ett flertal rapporter om provtagning av förorenade områden. De finns angivna under rubriken "undersökning" i "Rapporter utgivna av Naturvårdsverket om efterbehandling och sanering t o m juni 1998" sid 36.

I denna rapport anges **inte**

- i vilka medier som prover skall tas (mark, grundvatten, ytvatten, sediment, luft),
- hur provtagning skall genomföras (hur många prover, hur tätt, på vilka djup eller med vilka metoder),
- vilka ämnen/ämnesgrupper som tagna prover skall analyseras på,
- vilka prover som skall analyseras med vilka metoder.

Något om laboratorieanalyser kontra fältanalyser ges dock i bilaga 2.

Det som anges i denna rapport är att då prover tas och analyseras för att resultaten skall jämföras med givna riktvärden skall detta göras i enlighet med vad som står i denna rapport i bilaga 1 eller med andra metoder med motsvarande kvalitet.

Åtgärds mål

Åtgärds mål är mål som anger vilka resultat som skall uppnås på det enskilda objektet. Målen tas fram genom att väga tekniska, ekonomiska, miljömässiga och andra aspekter t ex politik, kulturminnesvård mot varandra. Även aspekter som nedbrytningshastighet av nedbrytbara föroreningar och bakgrundshalter i regionen kan vägas in. Bakgrundshalter av vissa ämnen ges i bilaga 6 och en modell för bedömning av nedbrytning ges i del 2 i kapitel 9.

Åtgärds målen är dels av mer övergripande karaktär där man i stora drag beskriver vad som skall uppnås. Målen är också med detaljerade sk, åtgärds krav där man anger vad som skall åstadkommas för att uppnå de övergripande målen. De bör ange:

- 1) vilka massor som skall åtgärdas och hur de skall åtgärdas (vilken teknik),
- 2) hur borttagna massor eller restprodukter från behandling skall tas om hand,
- 3) vilka resthalter och restmängder som accepteras efter åtgärdernas avslutande ,
- 4) hur och med vilken säkerhet man säkerställer att moment 3 uppnås och
- 5) vilka eventuella markanvändningsrestriktioner som behövs för att minimera riskerna.

Riktvärden är inte samma sak som åtgärds mål, men kan vara del av underlaget vid framtagande av dessa.

Förstudie

En internationell inventering har gjorts av riskbedömningsmetodik för petroleumprodukter i mark. Två institut av intresse har givit ut eller kommer att ge ut modeller för riskbedömning och beräkning av riktvärden, ASTM, American Society for Testing and Materials, (ASTM E -1739) och CONCAWE, The Oil Companies' European Organisation for Environmental and Health Protection (Concawe, 1997).

CONCAWEs dokument är en komplettering av ASTM- modellen. Man har utgått från den amerikanska beslutsmetodiken RBCA men menar att flera kompletteringar bör göras för att anpassa den amerikanska modellens exponeringsantaganden och toxicitetsvärden till en mera europeisk modell (Concawe 1997). CONCAWE har nyligen påbörjat sitt arbete.

ASTM och CONCAWEs antaganden har jämförts med den svenska modellen som används för beräkning av de generella riktvärden (Naturvårdsverket 1996b). Jämförelsen visar att de tre modellerna till stora delar har samma uppbyggnad. Den största skillnaden är att endast den svenska modellen tar hänsyn till effekter i miljön, se bilaga 7.

Från Naturvårdsverkets sida har det bedömts som angeläget att samma modell används vid beräkningar av riktvärden för ämnen på bensinstationer som för de generella riktvärdena (Naturvårdsverket 1996b). Från oljebranschen har det dessutom bedömts som angeläget att den modell som används stämmer överens med vad som används i andra länder inom branschen. Resultatet som presenteras i denna rapport är branschspecifika riktvärden beräknade utifrån den svenska modellen men där vissa modifieringar skett för att bättre anpassas till situationerna på bensinstationer.

En metod för beräkning av riktvärden i grundvatten har utarbetats inom projektet.

2 Ämnen på bensinstationer

Diesel och bensin är blandningar av en rad komponenter som kemiskt sett hör till huvudgrupperna:

- Alifatiska kolväten som består av alkaner och alkener.
 - Alkaner är raka kolkedjor (n-alkaner) eller förgrenade kolkedjor (iso-alkaner), har den generella formeln C_nH_{2n+2n} , och kallas också paraffiner.
 - Alkener är raka kedjor (n-alkener) eller förgrenade kolkedjor (isoalkener) med en eller flera dubbelbindningar mellan kolatomerna. Monoalkener (alkener med en dubbelbindning) har generell formel C_nH_{2n} . Dubbelbindningarna gör molekylerna mindre stabila och ökar deras reaktivitet. Alkener kallas också omättade alifater eller olefiner.
- Alicykliska kolväten består av en eller flera mättade ringstrukturer av kolatomer. Kallas också naftener, cykloalkaner eller cykloparaffiner och har generell formel C_nH_{2n} . Om man tar bort två, fyra eller flera väteatomer uppstår omättade alicykliska kolväten s k cykloolefiner. Fortsättningsvis i rapporten kommer de alicykliska kolvätena att ingå i begreppet alifatiska kolväten.
- Aromatiska kolväten är omättade cykliska kolväten som strukturmässigt bygger på en eller flera bensenmolekyler, C_6H_6 , där sex kolatomer är sammanbundna i en ring. Dessa kolväten är mycket stabila. Dock nedbryts framförallt bensen. Kombinationer med alifatiska sidokedjor eller andra mättade eller omättade ringar till bensenstrukturen resulterar i hundratals varianter. Exempel på varianter med en bensenring är förutom bensen, toluen, xylen och etylbensen, dessa ämnen betecknas ofta BTEX. Flera sammansatta bensenringar kallas polycykliska aromatiska kolväten (PAH). I vissa sammanhang används även begreppet PAH för att täcka in ämnen bestående av två bensenringar, naftalen.

Petroleumkolväten kännetecknas av en minskande flyktighet och vattenlöslighet med stigande antal kolatomer. Förmågan att bindas till organiskt material ökar med antalet kolatomer. Generellt har aromatiska kolväten högre vattenlöslighet och sämre förmåga att bindas till organiskt material än alifatiska kolväten. De är därför oftast är mer mobila. En sammanställning av de kemisk-fysikaliska egenskaperna hos petroleumkolväten presenteras i del 2, tabell 3.

Bensin

Bensin består till största delen av alifater i form av alkaner och monoaromater, tabell 1. De flesta komponenter i bensin förångas mycket snabbt. Något beroende av årstiden förångas de lättaste kolvätena inom timmar eller dagar efter ett spill

medan förångning av de tyngre kolvätena tar veckor eller månader.

I Skandinavien har det omsatts och omsätts bensin där bensinens komponenter vanligen är okända. Det finns idag restriktioner på bensins innehåll av bensen och totala aromater.

Vid framställning av 98-oktanig blyfri bensin, är det mycket vanligt att använda syreinhållande komponenter som till exempel metyltertiärbutyleter, MTBE. Ett problem med MTBE är att den är helt eller delvis vattenlöslig och att den därigenom drar med sig kolväten över i vattenfasen. Bensin med MTBE infördes på den svenska marknaden 1980.

Bly har tillsatts till bensinen som ett smörjmedel till motorerna. De sista 30 åren har blytillsatsen i Sverige minskats från 0,8 till 0,15 g/liter bensin till att vara utfasad 1993/94. De vanligaste tillsatserna i dag är renande additiver (tensider utan metaller) och smörjande additiver (organiska kalium- eller natriumföreningar). Tillsatserna är små, 0,2 - 1,5 g/liter bensin, men kan trots detta behöva uppmärksammas eftersom de vid spill eller läckage har låg eller ingen förångning samt att de kan ha en emulgerande effekt som leder till att lösligheten för kolväten i vatten ökar.

Tabell 1: Typisk kemisk sammansättning av bensin och diesel/eldningsolja 1 på den svenska marknaden i dag, i volymprocent

Ämnen/kolväten	Bensin	Diesel/ eldningsolja 1
Alifater		
C4	4-10	0
>C5-C8	26-60	35-50
>C8-C16	1-3	
>C16-C35	0	
Cykliska alifater		
>C5-C8	1-8	20- 25
>C8-C11+	0-1	10-15
Aromater		
C6- bensen	1-3	0
>C7-C8 (toluen, etylbensen och xylen)	12-24	0
>C8-C16	9-20	5-35
>C16-C35	0	5-10
Summa PAH	0	0-15
Metyltertiärbutyleter (MTBE)	0-10	0

Diesel och lätt eldningsolja

Diesel och eldningsolja 1 består till största delen av alifater i form av alkaner och alicykliska föreningar, tabell 1. Diesel förångas normalt långsammare och i mindre grad från marken än bensin.

Det används inga tillsatser av blyföreningar, alkoholer eller MTBE i diesel eller lätta eldningsoljor. De vanligaste tillsatserna är istället renande additiver (tensider utan metaller) och polymerer som modifierar uppbyggnaden av vax vid låga temperaturer.

Exempel på övriga ämnen, förutom bensin och diesel, som kan förekomma på bensinstationer ges i bilaga 3.

Toxicitet - människa

Alkaner. Effekter på centrala nervsystemet, CNS, förekommer främst vid exponering för de grenade lågmolekylära alkanerna (C5 till C9). n-hexan bedöms vara den mest toxiska av alkanerna. Denna förening är också den enda alkan för vilken USEPA har tagit fram ett referensvärde för långtidsexponering. Andra hexaner och övriga alkaner har betydligt lägre toxicitet. Tyngre alkaner har en avtagande toxicitet med ökande molekylvikt. Det finns inga bevis för att alkaner är fullständiga cancerogener, däremot misstänker man att de högre alkanerna (C10 eller större) kan fungera som cancerogener i samverkan med andra ämnen eller som promotorer av cancer.

Alkener är inte speciellt toxiska och har inte visats ge skador på nervsystemet. Upprepad exponering vid höga doser av lättare alkener kan ge skador på blod och benmärg hos försöksdjur, med dessa effekter har inte setts hos människa.

Cykloalkaner är liksom alkaner hudirriterande och kan ge effekter på nervsystemet. Den toxiska aktiviteten är på en liknande nivå som för alifaterna.

Aromater. Bensen, toluen, xylen och etylbensen kan vid hög exponering ge skador på CNS, lever och njurar. Bensen är också klassad som cancerogen. Bensen kan orsaka leukemi. Hälsoeffekten av kronisk exponering för PAH är hudirritation, blodförgiftning, njur- eller leverskador. Flera PAH är misstänkta eller troliga cancerogener. Benso(a)pyren har i djurförsök visats ge cancer i mag-tarmkanalen och i lungorna. Exponering för blandningar innehållande olika PAH kan ge upphov till cancer.

Tillsatser. MTBE ger vid höga doser i djurförsök njurskador, nervskador och reproduktionsskador. MTBE eller dess sönderfallsprodukter i kroppen misstänks vara cancerogena.

Petroleumprodukter är mycket komplexa blandningar av hundratals föreningar. Endast för ett fåtal av dessa föreningar är de långsiktiga hälsoriskerna kända och kvantifierade. De komplexa blandningarna medför svårigheter vid bedömningen av riskerna i samband med markföroreningar. Flera olika angreppssätt har prövats vad gäller att bedöma hälsorisker av petroleumprodukter i mark.

- 1) En metod som använts är att bedöma toxiciteten på hela produkten exempelvis för bensin och diesel. Problem är att man ofta inte vet vilken produkt som föroreningen ursprungligen bestod av och att sammansättningen av föroreningarna i marken förändras med tiden på grund av nedbrytning, förångning och utlakning.
- 2) En annan metod är att identifiera ett fåtal nyckelkomponenter som har hög toxicitet och genom att bedöma riskerna med utgångspunkt från dessa kunna få en uppfattning om den totala risken. Detta förutsätter att de identifierade nyckelkomponenterna dominerar riskbilden även när föroreningen legat i marken under lång tid, vilket inte alltid är fallet.
- 3) På senare tid har en tredje metod börjat användas där man delar in petroleumprodukten i ett antal fraktioner med likartade fysikaliska-kemiska och toxiska egenskaper. Denna metod har använts i USA (MDEP, 1994; TPHCWG, 1997a,b och c). I den senast utvecklade metoden delas alifater och aromater in i 6 respektive 7 fraktioner. Varje fraktion tilldelas sedan värden för de parametrar som bestämmer rörligheten i marken och de toxikologiska egenskaperna.

Toxicitet - miljö

Miljöeffekten av de ämnen som kan förekomma på en förorenad bensinstation varierar kraftigt mellan olika miljöer och olika arter. Petroleumkolväten påverkar en rad processer i organismer och kan därigenom orsaka skador på olika organ och funktioner, t ex reproduktion. Få kvantitativa uppgifter finns om ekotoxiciteten av petroleumkolväten. De data som finns är spridda mellan diverse artgrupper, varav de flesta gäller akvatiska organismer. På grund av det bristfälliga dataunderlaget är bedömningen av miljöriskerna förknippade med större osäkerheter än bedömningen av hälsoriskerna.

För *alifater* finns mycket lite information, de data som finns gäller huvudsakligen för ämnen som ingår i de lättare fraktionerna (n-hexan, n-heptan och cyklohexan).

Mer information finns tillgänglig för *aromatiska kolväten*, där de flesta data gäller akvatiska organismer. Fiskar verkar känsligare för bensen än ryggradslösa djur och växter. Måttligt toxicitet för bensen har observerats i insekter. Toxicitet av toluen kan vara mycket hög för vissa jordlevande organismer, t ex dagmask, medan toxicitet för växter är mycket låg. För bl a PAH och bensen har mutagena

och cancerogena effekter observerats i laboratorieförsök. PAH kan orsaka tumörliknande förändringar i akvatiska organismer.

Upptaget av en förorening kan ske direkt från det omgivande mediet (vatten, jord eller sediment) eller indirekt via födan. Upptaget via födan är generellt sett viktigast i jordar, medan det direkta upptaget vanligen dominerar i vatten och sediment. För vissa arter kan dock förhållandena vara annorlunda.

Ämnen med hög bioackumulerbarhet kan ansamlas till nivåer som är skadliga för organismen själv eller för djur som lever på den. De föroreningar som diskuteras i denna rapport visar en stor variation i bioackumulation. På teoretisk grund uppskattas att bioackumulationen ökar med ökande antal kolatomer. Inom gruppen aromater finns stora skillnader. Liten eller ingen bioackumulation har observerats för etylbensen och xylen. Måttligt bioackumulation av toluen i fisk har rapporterats och hög bioackumulation rapporterats i grönalger. Mycket hög bioackumulation har rapporterats för vissa PAH i en rad akvatiska och terrestra organismer.

Indelning av riktvärden

Mark

Branschspecifika riktvärden är framtagna för de ämnen som man förmodar oftast medför de största riskerna på bensinstationer dvs ämnen från bensin och diesel.

Den mest kompletta sammanställningen av fysikaliska-kemiska och humantoxikologiska data för ämnen som ingår i petroleumprodukter har genomförts av "Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group" (TPHCWG 1997a,b och c). Denna grupp har som syfte att utveckla riskbaserade riktvärden för områden förorenade med petroleum och består av representanter för industrin, myndigheter och forskning.

TPHCWG har valt att ta fram data för 13 väldefinierade grupper av ämnen (fraktioner) som ingår i olika petroleumprodukter. Dessa utgår från likheter i kemiska, fysikaliska och toxiska egenskaper. Indelning är gjord efter ämnens ekvivalenta koltal "Equivalent Carbon number" som är ämnets kokpunkt eller retentionstid vid gaskromatografering normaliserat till den för n-alkaner. Det ekvivalenta koltalet kan därför anta decimala värden t ex har cyklohexan ett EC på 6,59. Alifatiska respektive aromatiska ämnen hanteras separat eftersom de har väsentligt skilda egenskaper, se del 2.

Mot denna bakgrund har riktvärden för förorenad mark på bensinstationer delats in efter likartade kemiska och toxiska egenskaper. Vissa av TPHCWG-metodens fraktionerna har slagits samman till större fraktioner. För alifaterna har dessutom ett separat riktvärde angivits för summan av ett antal fraktioner, för att ta hänsyn

till samtidig exponering ifrån ämnen med likartade toxikologiska egenskaper. Utöver de organiska blyföreningarna och MTBE har ytterligare två ämnen som härrör från blytillsatserna valts under rubriken Övriga.

PAHerna delas upp i cancerogena och övriga PAH. Som cancerogena PAH räknas de som av USEPA klassats i cancerklass A eller B (cancerogen för människa respektive troligen cancerogen för människa).

Följande ämnen eller grupper av ämnen har valts för beräkning av riktvärden i förorenad mark på bensinstationer.

- Alifater
 - ◆ C5-C8
 - ◆ >C8-C10
 - ◆ >C10-C12
 - ◆ >C12-C16
 - ◆ Summa C5-C16
 - ◆ >C16-C35
- Aromater
 - ◆ Bensen
 - ◆ Toluen, etylbensen, xylen
 - ◆ >C8-C10
 - ◆ >C10-C35
- Polycykliska aromatiska kolväten (PAH)
 - ◆ Cancerogena PAH, angivet som summan av: benso(a)antracen, krysen, benso(b)fluoranten, benso(k)fluoranten, benso(a)pyren, indeno(1,2,3-cd)pyren och dibenso(a,h)antracen.
 - ◆ Övriga PAH, angivet som summan av: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren och benso(ghi)perylen.
- Övriga
 - ◆ Metylteriärbutyleter, MTBE
 - ◆ 1,2-diklorethan
 - ◆ 1,2-dibrometan
 - ◆ Bly (oorganiskt)
 - ◆ Tetraetylble

Ämnen från annan verksamhet på bensinstationerna har inte givits riktvärden i denna rapport.

Grundvatten

För grundvatten har använts en annan indelning av ämnen än för mark. Indelningen är en följd av att separata toxikologiska data för de olika fraktionerna som används för analyser av petroleumkolväten i mark inte funnits att tillgå. Det har således inte varit meningsfullt med den finare indelningen som gjorts för föroreningar i mark.

Riktvärden för förorenat grundvatten på bensinstationer har tagits fram för:

- ◆ Opolära alifatiska kolväten
- ◆ Totalt extraherbara aromatiska ämnen
- ◆ Bensen
- ◆ Toluen
- ◆ Etylbensen
- ◆ Xylen
- ◆ Cancerogena PAH, angivet som summan av: benso(a)antracen, krysen, benso(b)fluoranten, benso(k)fluoranten, benso(a)pyren, indeno(1,2,3-cd)pyren och dibenso(a,h)antracen.
- ◆ Övriga PAH, angivet som summan av: naftalen, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren och benso(ghi)perylen.
- ◆ Metyltertiärbutyleter, MTBE
- ◆ 1,2-diklormetan
- ◆ 1,2-dibrometan
- ◆ Bly (oorganiskt)

3 Principer för riktvärden för förorenade områden

Riktvärden för förorenade områden markerar en nivå som bör underskridas för att undvika risk för oönskade effekter. Detta behöver dock inte innebära att en halt över riktvärdet medför dessa oönskade effekter.

Riktvärden kan tas fram för ett enskilt objekt, platsspecifikt riktvärde, där förhållandena på objektet vad gäller t ex exponeringssituationer och spridningsvägar styr nivån på riktvärdet. Riktvärden kan även tas fram som gäller för hela landet, generella riktvärden, där beräkningen baserar sig på förhållanden på ett tänkt Sverigetypiskt objekt. Riktvärdena presenterade i denna rapport är branschspecifika, de är framräknade för förhållanden som råder på ett tänkt branschtypiskt objekt.

För beräkning och användning av riktvärden har ett antal grundläggande principer fastlagts:

Principer för riktvärden för förorenade områden

- Människor skyddas på individnivå. Miljön skyddas genom att säkerställa de ekologiska funktioner som krävs för den tänkta användningen av området.
- De gäller för halter i mark, grundvatten eller sediment på lokalt begränsade områden som har belastats med föroreningar från en punktkälla. De är inte avsedda som miljö kvalitetsmål för storskalig påverkan och inte heller för påverkan av luftburna eller andra diffusa föroreningar.
- De är inte en nivå upp till vilken det är acceptabelt att förorena.
- De är att betrakta som rekommendationer och är ej juridiskt bindande.
- De är inte synonyma med de acceptabla resthalter som anges i åtgärdskraven eftersom de inte är utarbetade med hänsyn tagen till teknik och ekonomi.
- De sätts så att eventuell spridning av föroreningarna vidare i miljön inte medför hälsorisker eller oönskade miljöeffekter i andra medier.
- De gäller för prover som analyserats och i övrigt hanterats med metoder angivna för detta ändamål av Naturvårdsverket eller metoder med motsvarande kvalitet.
- De beräknas med ett antagande om att all analyserbar förorening är tillgänglig för spridning och upptag, vilket i vissa situationer kan innebära en kraftig överskattning av risken om tillgängligheten är väsentligt begränsad. Om det

med säkerhet kan visas, till exempel genom lakförsök, att bara en viss andel av föroreningen är tillgänglig för spridning och/eller upptag, kan det riktvärdet tillämpas på denna andel. Man bör tänka på vilka omvandlingar och löslighetsförändringar som kan ske i ett långt tidsperspektiv.

Principer för generella och branschspecifika riktvärden (inte platspecifika)

- De beräknas för att kunna gälla för ett stort antal objekt i landet/branschen.
- De tar endast i mycket begränsad omfattning hänsyn till samverkans effekter mellan föroreningar.

Principer för branschspecifika riktvärden för förorenad mark på bensinstationer

- De är beräknade för föroreningar över grundvattenytan. Riktvärdena ger dock ett skydd även vid förorenad jord under grundvattenytan om inte grundvattenuttag sker nära det förorenade området (närmare än ca 200 - 300 m), se del 2 kapitel 8. Grundvattnet skyddas då inte.
- De är inte beräknade med hänsyn tagen till framtida nedbrytning i mark utan är avsedda att användas på föroreningsförhållanden som råder i dagsläget och därmed den nedbrytning som redan skett. För petroleumkolväten sker under gynnsamma förutsättningar en betydande nedbrytning vilket innebär att exponeringen på lång sikt minskar. Frågan om nedbrytning bör tas upp i samband med att åtgärds mål bestäms för objektet, se del 2 kapitel 9.
- De är beräknade för ett förorenat område med en area på ca 1000 m². För större förorenade ytor underskattas i vissa fall riskerna för grundvattenföroreningar.

Tolerabla risker

De humantoxikologiskt baserade risknivåerna ("tolerabla risker") som används för beräkning av riktvärden, oavsett typ, är sådana som används av olika myndigheter och organisationer i liknande sammanhang.

- Exponeringen för ämnen från ett förorenat område skall för en enskild individ inte överskrida tolerabla intag angivna av WHO eller andra likvärdiga organisationer. Dessa anges oftast som TDI (tolerabelt dagligt intag). TDI-värden är en uppskattning av den mängd av ett ämne i mat eller dricksvatten som kan intas dagligen under en livstid utan påvisbara hälsoeffekter. Genom att använda säkerhetsfaktorer tas hänsyn till olika individers känslighet för föroreningar. Mängden antas vara beroende av kroppsvikten och anges t ex i mg per kg kroppsvikt och dag. Internationella och nationella organisationer

har arbetat i många år med att ta fram sådana värden för en rad olika ämnen. Terminologin varierar dock. TDI används bl a för WHO's dricksvattennormer, för livsmedelstillsatser används ADI (Acceptable Daily Intake) och för metaller och oorganiska ämnen används PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake). USEPA använder RfD (Reference Dose) för intag via munnen och RfC (Reference Concentration) för ämnen som inandas.

- Riktvärdesnivån, lågrisknivån, för genotoxiska cancerogena ämnen baseras på en lägsta nivå motsvarande maximalt ett extra cancerfall per 100 000 exponerade under en livstid.
- Beräknade halter i grundvatten som tas till dricksvatten skall inte överskrida dricksvattennormer från Livsmedelsverket (SVL 1993), WHO (WHO 1993) eller likvärdiga organisationer. Dessa baserar sig vanligen på att ett intag på 2 liter/dygn inte skall utgöra mer än en viss andel av TDI, vanligen 10-20%.

Skyddet av miljön inom ett markområde bygger på principen att markens funktioner skall upprätthållas. Det antas att markens funktion skyddas om de flesta arter av markflora och markfauna (inklusive mikroorganismer) skyddas. Den tolerabla risken uttrycks därför som en högsta procentandel av arterna i ett ekosystem som kan tillåtas få påverkas av föroreningen. Genom olika metoder uppskattas sedan den föroreningsnivå som motsvarar den tolerabla risken. Markekosystemens känslighet för föroreningar är så pass bristfälligt undersökta att värdena ofta är behäftade med stora osäkerheter.

Skyddet av ytvatten och sediment i närbelägen sjö eller vattendrag bygger på principen att skydda de känsligaste formerna av liv i sötvatten.

Markanvändning och exponeringsförhållanden

Riktvärdena för mark på förorenade bensinstationer är beräknade för de tre markanvändningar som generella riktvärden är beräknade för (KM, MKM GV och MKM) samt ytterligare två som är aktuella för nedlagda bensinstationer. Nedlagda bensinstationer ligger ofta på platser där marken har litet utnyttjande av människor. Dessa områden kan ha ett högt skydd för miljön t ex parker, grönområden, skogsmark etc (Park). Det kan också finnas områden där miljön av olika orsaker inte anses behöva ett lika högt skydd t ex områden i anslutning till motorvägar eller dylikt (MLU).

Exponeringsvägar och exponerade grupper samt skyddsvärdet för miljön varierar, mellan markanvändningarna, se tabell 2. Utförligare beskrivning ges i underlagsrapporten (Naturvårdsverket 1996b) och i del 2 i denna rapport. De fem typerna av markanvändning är:

- KM *Känslig markanvändning* - markkvaliteten begränsar inte val av markanvändning och grundvattnet skyddas. Detta benämns ibland "multifunktionalitet". Marken kan exempelvis utnyttjas för bostäder, daghem, odling och djurhållning och grundvatten kan tas ut. De exponerade grupperna antas vara barn och vuxna som är permanent bosatta inom området under en livstid. Dessa människor antas ha ett normalt levnadssätt vad gäller t ex kostvanor och aktiviteter. Oftast är barns exponering gränssättande. De flesta typerna av markekosystem skyddas. Ekosystemet i närbelägna ytvatten skyddas.
- MKM GV *Mindre känslig markanvändning med grundvattenskydd* - markkvaliteten begränsar val av markanvändning. Grundvatten kan tas ut vid ett visst avstånd från föroreningen. Marken kan exempelvis användas för kontor, industrier eller vägar. De exponerade grupperna vid mindre känslig markanvändning antas vara personer som vistas på objektet under sin yrkesverksamma tid samt barn som vistas på området tillfälligt. Skyddsnivån för markmiljön ger förutsättningar till markfunktioner av betydelse för denna typ av markanvändning t ex odling av prydnadsväxter, skydd av djur som tillfälligt befinner sig på platsen. Ekosystemet i närbelägna ytvatten skyddas.
- MKM *Mindre känslig markanvändning* - som MKM GV men grundvattnet skyddas inte.
- Park *Parkmark* - markkvaliteten begränsar val av markanvändning och grundvattnet skyddas. Inga byggnader finns eller planeras. Marken används inte för odling. Marken används för vandring, promenader, lek, bär och svampplockning, tältning etc. Exponerade grupper är barn och vuxna som tillfälligtvis eller korta men regelbundna tider vistas på objektet. Skydd för miljön motsvarande KM. Marken kan utnyttjas för park, grönområde, naturmark, skog etc, se del 2.
- MLU *Mark med litet utnyttjande* - Skydd för människa motsvarande "Park" och skydd av miljön motsvarande MKM.

Tabell 2: Exponeringsantaganden vid de olika markanvändningsalternativen

Människa:	KM	MKM GV	MKM	Park	MLU
Exponerade grupper	Barn, vuxna	Yrkes- arbetande vuxna, barn tillfälligt	Yrkes- arbetande vuxna, barn tillfälligt	Barn, vuxna	Barn, vuxna
Antal dagar per år vistelse på området / antal dagar per år utevistelse	365 / 180	129 / 60	129 / 60	20 / 20	20/20
Hänsyn har tagits till följande exponeringsvägar					
Intag av jord, hudkontakt, inandning av damm och ångor.	X	X	X	X	X
Intag av grundvatten	X	X		X	X
Intag av grönsaker /bär och svamp	X			X	X
Intag av fisk	X			X	X
Miljö	KM	MKM GV	MKM	Park	MLU
Effekter inom området	högt skydd	lägre skydd	lägre skydd	högt skydd	lägre skydd
Effekter i ytvattenrecipient	högt skydd	högt skydd	högt skydd	högt skydd	lägre skydd

Markförhållanden och jorddjup

Riktvärden för förorenad mark på bensinstationer har beräknats för tre jordartstyper som täcker in typiska förhållanden i Sverige se även del 2. Dessa är:

- *Genomsläppliga* jordarter, t ex sand, grus, grusig morän, grövre siltjordar,
- *Normaltäta* jordarter, t ex silt- och mojordar, sandig morän och siltmorän,
- *Täta* jordarter, t ex lera och moränlera

Riktvärdena har också beräknats för tre olika jorddjup; 0-0,7 meter, 0,7-2 meter och under 2 meter. För dessa jorddjup varierar halten organiskt kol och aktuella exponeringsvägar.

MARK - modell för beräkning

Beräkningen av riktvärden för förorenad mark på bensinstationer har utgått från den modell som använts i beräkningen av generella riktvärden för förorenad mark (Naturvårdsverket 1996 a och b). Modellen har modifierats i punkterna nedan, mer detaljerade beskrivningar om detta finns i del 2.

- + Ytterligare två markanvändningar har införts.
- + Möjlighet att anpassa riktvärdena beroende av markförhållanden.

- ✦ Möjlighet att anpassa riktvärdena beroende av markdjupet.
- ✦ Ny modell för beräkning av transport av ångor till inomhusluft.
- ✦ Modifiering av modellen för beräkning av utspädning till brunnar.

För att beräkna branschspecifika riktvärden behövs:

- ✓ Fysikaliska och kemiska data av betydelse för beräkning av fastläggning och spridning.
- ✓ Data rörande utspädning i grundvatten, ytvatten och inomhusluft.
- ✓ Data för att kvantifiera exponeringen via de utvalda exponeringsvägarna.
- ✓ Human- och ekotoxikologiska data för de utvalda ämnena/ämnesgrupperna.

Parametervärden som bedömts vara anpassade för förhållanden i branschen har valts från internationella och svenska källor. Eftersom betydande osäkerheter föreligger för många av de parametrar som används så har försiktiga värden valts. Många parametrar är i verkligheten fördelningar, de konstanta värden som modellen använder sig av har i dessa fall valts så att risken för att effekterna inte skall underskattas för flertalet av fall. Ingen heltäckande analys har dock gjorts av medelvärden och variationsbredd för de ingående parametrarna.

För varje ämne beräknas, eller inhämtas från litteraturen, så många som möjligt av följande värden/uppgifter:

- I** värde baserat på humantoxikologiska effekter
- II** värde baserat på ekotoxikologiska effekter
- III** bakgrundshalt i naturliga miljöer för ämnen som förekommer naturligt
- IV** lukt - och smakgräns för dricksvatten samt luktgräns för luft
- V** gräns satt av tekniska krav för dricksvatten
- VI** data om bakgrundsexponering
- VII** uppgifter om hur akuttoxiskt ämnet är
- VIII** detektionsgränser

I första hand fastställs sedan riktvärdet utifrån det lägsta av det humantoxikologiskt baserade och ekotoxikologiskt baserade värdet.

Detta värde kan justeras uppåt eller nedåt beroende på hur de andra värdena/uppgifterna ser ut. Hur justeringen går till, för punkterna III-VII, beskrivs i rapporten "Generella riktvärden för förorenad mark" (Naturvårdsverket 1996a).

Detektionsgränsen bör vara högst 1/10 av riktvärdet. För punkten VIII gäller att om det framräknade värdet är lägre än detektionsgränsen sätts riktvärdet till det framräknade värdet trots att så låga nivåer i dag inte kan detekteras.

Detektionsgränsen anges som en fotnot i riktvärdestabellen. I dessa fall kommer detektionsgränsen att användas istället i riskbedömningen. Då överskrids de acceptabla risker som beskrivs ovan och principen om att värdet man använder skall vara effektbaserat frångås. Utveckling av analysmetoder som klarar lägre detektionsgränser kan leda till att situationen förbättras utan att riktvärdet behöver ändras.

GRUNDVATTEN - metod för beräkning

Det har tagits hänsyn två situationer vid framtagandet av riktvärden för förorenat grundvatten. Den ena är att människan exponeras då det förorenade grundvattnet tas upp ur brunn och används för dricksvatten, bevattning av växter eller djurhållning. Den andra situationen är den då förorenat grundvatten strömmar ut i ett ytvatten och akvatiska organismer kan exponeras. För varje ämne eller ämnesgrupp inhämtas från litteraturen uppgifter om:

- ◆ dricksvattennormer
- ◆ ytvattenkvalitetskriterier
- ◆ lukt och smakgräns för dricksvatten
- ◆ detektionsgränser

Ytvattenkvalitetskriterier multipliceras med 600 beroende på en utspädning som sker då grundvattnet strömmar ut i ytvatten (del 2 kapitel 8). Utspädningsfaktorn mellan grundvatten och ytvatten varierar beroende på grundvattentillgången i området. Den valda utspädningsfaktorn representerar områden med måttlig grundvattentillgång.

Det lägsta av dricksvattennormen och vattenkvalitetskriteriet*600 väljs i första hand som riktvärde. För vissa ämnen kan detta värde justeras med hänsyn till lukt- och smakgränser. När lukt- och smakgränserna är givna som intervall har ett geometriskt medelvärde använts. I bilaga 5 ges använda indata och referenser.

4 Resultat av beräkningarna

Mark

Branschspecifika riktvärden för mark på förorenade bensinstationer presenteras i tabell 4. Det har eftersträvat att för de fem markanvändningsalternativen ange riktvärden för en jordtyp och ett jorddjup.

De inledningsvis beräknade värdena för de tre olika jordtyperna och de tre olika jorddjupen har slagits samman om variationerna varit små. Det avrundade medelvärdet har satts som riktvärde. De acceptabla riskerna överskrids inte med detta angreppssätt. I de fall variationerna varit stora har flera jorddjup eller flera jordtyper angivits.

Områden med känslig markanvändning (KM) skall efter avslutade åtgärder kunna lämnas helt utan restriktioner vad avser användningen av marken, utan att risk för negativa effekter skall uppstå. Om marken är uppdelad i nivåer med olika tillåtna halter kan omgrävning medföra risker. För att undvika detta förekommer ingen uppdelning i jorddjup på känslig markanvändning.

Av försiktighetsskäl får riktvärdena för ett ämne för de olika markanvändningarna inte variera för mycket. För två ämnen är riktvärdena för vissa markanvändningar lägre än de framräknade värdena.

Dessa branschspecifika riktvärden för förorenad mark på bensinstationer är utarbetade för att gälla många men inte alla förorenade bensinstationer. Innan de används måste därför en bedömning göras om förutsättningarna för aktuellt objekt medger att riktvärdet kan användas. Detta görs genom att gå igenom ett antal viktiga frågeställningar. Vilka dessa är och hur detta bör göras beskrivs nedan i kapitel 5.

Värdena i tabell 4 kan komma att revideras om nya data och erfarenheter blir tillgängliga som motiverar en ändring.

Tabell 4: Förslag till riktvärden för ämnen i mark vid förorenade bensinstationer i mg/kgTS. KM = känslig markanvändning, MKM GV = mindre känslig markanvändning med grundvattenskydd, MKM = mindre känslig markanvändning utan grundvattenskydd, Park = parkmark, MLU = mark med litet utnyttjande. Juni 1998.

Markanvändning		KM	MKM GV			MKM			Park / MLU		
Djup meter / Ämne/ämnesgrupp			<0,7	0,7-2	>2	<0,7	0,7-2	>2	<0,7	0,7-2	>2
ALIFATER											
>C5-C8		50	200			200			50 / 200		
>C8-C10	normaltäta	100	350			350			100 / 500		
	täta	"	500			500			"		
	genomsläppliga	10	35			35			"		
>C10-C12	normaltäta, täta	100	500			500			100 / 500		
	genomsläppliga	35	120			120			"		
>C12-C16		100	500			500			100 / 500		
Summa >C5-C16		100	500			500			100 / 500		
>C16-C35		100	1000			1000			100 / 1000		
AROMATER											
Bensen	normaltäta	0,08	0,4			0,4	3	0,6			
	täta	"	"			1,2	20	"			
	genomsläppliga	0,01	0,04			0,04	0,04	"			
Σ touen, etylbenzen, xylen	normaltäta, täta	10	40			60			30 / 40		
	genomsläppliga	"	25			30			"		
>C8-C10	normaltäta, täta	40	200			200			100 / 200		
	genomsläppliga	8	30			30			"		
>C10-C35		20	40			40			20 / 40		
Summa cancerogena PAH		0,3	8	40	8	40	8	20 / 40			
Summa övriga PAH		20	40			40			20 / 40		
ÖVRIGA											
MTBE	normaltäta, täta	6	35			120			35		
	genomsläppliga	3	15			"			15		
1,2-diklorethan	normaltäta	0,05	0,15	0,7	0,2	2	0,7				
	täta	0,1	0,4	"	0,8	20	"				
	genomsläppliga	0,005	0,02	0,02	0,02	0,02	"				
1,2-dibrometan	normaltäta, täta	0,00002 *	0,0002 *			0,02			0,0002*		
	genomsläppliga	"	"			0,05			"		
Bly (oorganiskt)		100	300			300			150 / 300		
Tetraetylble	normaltäta, täta	0,00004 *	0,004			0,04			0,0003 *		
	genomsläppliga	"	"			0,001			"		

* = värden ligger under detektionsgränsen som är 0,004 mg/kgTS för 1,2 dibrometan och 0,001 för tetraetylble.

Grundvatten

Resultatet av bedömningarna ges i tabell 5. Värdena i tabell 5 kan komma att revideras om nya data och erfarenheter blir tillgängliga som motiverar en ändring.

Tabell 5: Förslag till riktvärden för ämnen i grundvatten vid förorenade bensinstationer i mg/l. Juni 1998.

Ämne/ämnesgrupp	Riktvärde grundvatten
Opolära alifatiska kolväten	0,1
Totalt extraherbara aromatiska ämnen	0,1
Bensen	0,01
Toluen	0,06
Etylbensen	0,02
Xylen	0,2
Summa cancerogena PAH	0,0002
Summa övriga PAH	0,01
MTBE	0,05
Bly	0,01
1,2-dikloretan	0,03
1,2-dibrometan	0,001

5 Tillämpning av riktvärden vid riskbedömning

Förenklad riskbedömning

Branschspecifika riktvärden används främst i förenklad riskbedömning.

Branschspecifika riktvärden för **mark** gäller för många men inte alla objekt i branschen. Innan de används går man igenom ett antal förutsättningar för aktuellt objekt för att avgöra om de kan användas.

Branschspecifika riktvärden för **grundvatten** däremot gäller för samtliga objekt i branschen där man avser att skydda grundvattnet.

I den förenklade riskbedömningen bedöms riskerna för alla medier som är påverkade eller kan komma att påverkas. Förenklad riskbedömning görs för alla bensinstationer som är aktuella för efterbehandlingsåtgärder. Underlag för den förenklade riskbedömningen utgörs av information från fältstudier, provtagningar och analyser.

*Bedömning av om branschspecifika riktvärden för **mark** är tillämpliga*

Den första delen av den förenklade riskbedömningen innebär att man avgör om förutsättningarna för aktuellt objekt medger att branschspecifika riktvärden för mark på bensinstationer kan användas. Det gör man med hjälp av frågorna nedan. Om riskerna på objektet underskattas kan det branschspecifika riktvärdet inte användas utan fördjupad riskbedömning bör göras och platsspecifikt riktvärde tas fram. Om riskerna överskattas kan riktvärdet användas för objektet men i vissa fall kan det ändå vara motiverat att göra fördjupad riskbedömning.

Till hjälp vid utvärderingen av frågorna kan frågeformuläret i bilaga 4 användas.

Allmänna förutsättningar

- I Finns det riktvärden för de föroreningar på objektet som utgör de största riskerna? Om inte behöver platsspecifika riktvärden utarbetas för de ämnen som utgör de största riskerna för att inte **underskatta** risken.
- II Stämmer någon av de fem markanvändningstyperna med platsens nuvarande och framtida användning? Om inte beskriv vilka exponeringsvägar som saknas eller inte är relevanta i det aktuella fallet. Om avvikelsen från de givna markanvändningsalternativen är avgörande för riskbilden kan **riskerna** antingen **underskattas** eller **överskattas** beroende på situationen.

- III Riktvärdena är beräknade för ett förorenat område med en area på ca 1000 m². För större förorenade ytor **underskattas** i vissa fall riskerna för grundvattenföroreningar.

Spridningsförutsättningar

- IV Riktvärdena är beräknade med typiska sammansättningar av svenska jordar vad avser kornstorleksfördelning och halt organiskt kol, se tabell 6. Riktvärden har beräknats för tre marktyper. Om marktypen på området avviker markant från de antagna förhållandena ger riktvärdena inte en bra uppskattning av risken.
- Riktvärdena **överskattar** risken om jordlagren är mycket finkorniga och/eller har mycket hög halt organiskt kol. En metod för att korrigera riktvärdet med avseende på halt organisk kol i marken ges i del 2 kapitel 10.
 - Riktvärdena **underskattar** risken om jordlagren är mycket grovkorniga och/eller har mycket låg halt organiskt material.

Tabell 6: Halten organiskt kol i % och kornstorlek i mm vid olika marktyper, antaganden i modellen.

Jordartstyp	Djup 0-0,7 m	Djup 0,7-2,0 m	Djup >2,0 m
Halt organiskt kol i %			
Genomsläpplig (sand)	1	0,5	0,5
Normaltät (morän)	2	0,5	0,5
Tät (lera)	2	0,5	0,5
Utspädningsfaktorer inomhusluft			
Genomsläpplig (sand)	1 / 1300	1 / 1600	1 / 2900
Normaltät (morän)	1 / 5500	1 / 21 000	1 / 300 000
Tät (lera)	1 / 22 000	1 / 110 000	1 / 2 000 000

- V Riktvärdena är beräknade utgående från en försiktig uppskattad utspädning till närbelägna brunnar. De utspädningsförhållanden som används i modellen ges i tabell 7.
- Riktvärdena **överskattar** risken om grundvattentillgången i området är stor eller mycket stor.
 - Riktvärdena **underskattar** risken om grundvattentillgången inom området är mycket liten **och** om brunnar finns i området.

Tabell 7: Parametrar och värden använda vid framräknandet av branschspecifika riktvärden för bensinstationer.

Parameter	Värde i modellen
Utspädning porvatten / grundvatten KM	1 / 15
Utspädning porvatten / grundvatten MKM GV/ Park och MLU	1 / 80
Utspädning grundvatten/ytvatten	1 / 600

- VI För oorganiskt bly är pH-värdet av betydelse. Beräkningar för bly har gjorts för att täcka in ett intervall mellan pH 5 och 7. För bly ökar rörligheten med sjunkande pH vilket medför att ett väsentligt lägre pH innebär att det branschspecifika riktvärdet **underskattas** riskerna.

Känslighet och skyddsvärde.

- VII Modellen tar hänsyn till samverkan mellan vissa petroleumkolväten. För alifater, aromater och PAH gäller det alla föreningar inom respektive grupp och C5-C16 för alifater. Hänsyn tas inte till samverkan mellan andra ämnen och petroleumkolväten. Om samverkans effekter bedöms öka riskerna på objekten **underskattas** riskerna.
- VIII De branschspecifika riktvärdena för bensinstationer är utarbetade för att skydda människor med normalt levnadssätt. Om extremt känsliga grupper av människor skall skyddas, t ex att ett bostadsområde för allergiker planeras, **underskattas** riskerna. Det är inte heller säkert att människor med ett i något avseende ovanligt levnadssätt som avsevärt ökar exponeringsrisken skyddas.
- IX Branschspecifika riktvärden för bensinstationer är satta för att skydda de flesta typer av svenska ekosystem. Om det på området finns särskilt känsliga eller speciellt skyddsvärda arter/ekosystem som hotas av föroreningen kan riskerna eventuellt **underskattas**.

Tillämpning av Branschspecifika riktvärden för bensinstationer

Den andra delen av förenklad riskbedömning är att bedöma föroreningsnivå och åtgärdsbehov med hjälp av branschspecifika riktvärden om de är tillämpliga.

En bedömning av vilken grad olika delar av objektet är förorenade görs genom att utvärdera för vilka ämnen/ämnesgrupper och med hur mycket halterna överskrider riktvärdet. På områden där halten av något ämne markant överskrider riktvärdet

finns ett behov av att åtgärda föroreningen för att undvika risk för oönskade effekter på människor eller miljö.

För riktvärden för **alifater** gäller dels att man måste jämföra det uppmätta värderna med de olika fraktionernas riktvärden, dels får summan av de uppmätta värderna för fraktionerna i intervallet C5-C16 inte överstiga riktvärdet för summa C5-C16.

PAH i jordproverna kommer att mätas i aromatfraktionen >C10-C35 och cancerogena PAH eller övriga PAH. Riktvärden för cancerogena och övriga PAH tar hänsyn till hälso- och miljörisker med 16 utvalda PAH. Vissa andra PAH t ex metylerad naftalen, fenantren och pyren kan förekomma på bensinstationer. Dessa har toxikologiska, fysikaliska och kemiska egenskaper som täcks in av de riktvärden som gäller för aromatfraktionen C10-C35. Därför bör man vid misstanke om PAH-förorening använda riktvärdet för aromater på fraktionerna >C10-C35 i kombination med riktvärdet på cancerogena PAH och övriga PAH.

I den förenklade riskbedömningen bör också tas upp föroreningsmängder och mängder förorenade volymer samt bakgrundshalter i regionen och hur dessa faktorer påverkar riskbilden. Viss data om bakgrundshalter ges i bilaga 6.

Vid återförande eller annan användning av rena massor bör man tänka på att riktvärden för mark anger den nivå ner till vilken ett förorenat markområde bör renas. Riktvärdena är inte en nivå upp till vilken det är acceptabelt att förorena. Om en åtgärd innebär att förorenad jord behandlas på annan plats kan rena massor återföras till objektet så länge halterna håller sig under riktvärdet för aktuell markanvändning och den totala mängden förorening är minskad. En reduktion av föroreningshalten genom att blanda ut den förorenade jorden med rena eller rena massor kan inte accepteras.

Vid bedömning av om rena massor kan användas på annan plats än på objektet kan riktvärden för mark i vissa fall utgöra en utgångspunkt. Om områden som idag är "rena", dvs inte lokalt påverkade, tillförs restprodukter med halter under riktvärdet men över den lokala bakgrundshalten ökas både halterna och mängderna på platsen. Om detta är acceptabelt måste avgöras från fall till fall, men generellt kan sägas att det är olämpligt att tillföra föroreningar till känsliga eller skyddsvärda områden som till exempel naturskyddade områden eller områden där grundvatten tas till dricksvatten.

Dokumentation

Det är viktigt att dokumentationen vid förenklad riskbedömning görs på ett noggrant sätt. Det måste vara möjligt för personer som inte varit med i arbetet att sätta sig in i problematiken, följa resonemangen och förstå resultaten. Följande punkter bör vara med i en redovisning av arbetet.

- * Bakgrund, inventering och riskklassning, utförda fältundersökningar med avseende på metoder och analysresultat samt det förorenade områdets historia med verksamheten som är orsak till föroreningen.
- * Organisation, hur arbetet utförts och vilka personer som deltagit i t ex arbetsgrupper, som experter eller i referensgrupper.
- * Syfte och mål, problemställningar och avgränsningar.
- * Bedömning om branschspecifika riktvärden är tillämpliga. De frågor som beskrivs ovan besvaras och överväganden och bedömningar som gjorts under arbetet beskrivs och sammanfattas i ett utlåtande om branschspecifika riktvärden kan användas eller ej. Detta bör åtföljas av en beskrivning av vilka moment som inneburit de största svårigheterna och vilka antaganden som innehåller de största respektive de minsta osäkerheterna.
- * Tillämpning av branschspecifika riktvärden. I de fall branschspecifika riktvärden kan användas bör bedömningar av föroreningsnivå och åtgärdsbehov redovisas.
- * Fortsatt arbete. Vid behov bör förslag lämnas på önskvärda kompletterande uppgifter som kan göra riskbedömningen säkrare.

Fördjupad riskbedömning

En fördjupad riskbedömning bör göras för objekt där det i den förenklade riskbedömningen konstaterats att de branschspecifika riktvärdena inte kan användas eller där det kan vara ekonomiskt motiverat att ta hänsyn till flera parametrar i modellen. Det kan t ex gälla en mer detaljerad beräkning av spridningen till grundvattentäkter och, om tillräckligt med information finns, även en bedömning av nedbrytningen under transporten till en brunn. Detta förutsätter god kännedom om de geohydrologiska förhållandena inom och kring det aktuella objektet.

En fördjupad riskbedömning görs med samma syfte som en förenklad riskbedömning och ett platsspecifikt riktvärde används på samma sätt som ett generellt eller branschspecifikt.

För att utarbeta platsspecifika riktvärden för föroreningar som saknar branschspecifika/generella riktvärden måste fysikaliska-kemiska, humantoxikologiska och ekotoxikologiska data tas fram.

Vid utarbetande av platsspecifika riktvärden kan med fördel tillvägagångssättet för de branschspecifika riktvärdena användas eller den metod som använts för beräkning av de generella riktvärden för förorenad mark (Naturvårdsverket 1996a

och b). I del 2 finns en sammanställning över de formler och värden på parametrar som används. Dessa kan ändras för de givna förutsättningarna på platsen. Vid framräknandet av platsspecifika riktvärden bör de risknivåer och principer för beräkning och användande som beskrivs i kapitel 3 användas.

För beräkning av platsspecifika riktvärden justerade med avseende på jordens innehåll av organiskt kol kan en modell beskriven i del 2 kapitel 10 användas.

Dokumentationen av en fördjupad riskbedömning bör i stort sett följa de anvisningar som gäller för dokumentation av förenklad riskbedömning, se sid 29. Istället för "Bedömning om branschspecifika riktvärden är tillämpliga" bör här redovisas "Utarbetande av platsspecifika riktvärden". Här bör anges vilka moment som inneburit de största svårigheterna och vilka antaganden som innehåller de största respektive de minsta osäkerheterna.

Ordförklaring och register

Ord	Förklaring
Acceptabla resthalter	De halter som man beslutat får förekomma på objektet efter det att åtgärderna är avslutade.
Alicykliska kolväten	Alicykliska kolväten består av en eller flera mättade ringstrukturer av kolatomer. Kallas också naftener, cykloalkaner eller cykloparaffiner och har generell formel C_nH_{2n} .
Alifatiska kolväten	Kolföreningar som endast innehåller öppna, ej ringformade strukturer
Antropogena ämnen	Ämnen som är skapade av människan och inte förekommer naturligt.
Aromatiska kolväten	Cykliska kolväten med en eller flera bensenringar i sina strukturer
Bakgrundsbelastning	En persons intag av ett ämne t ex via födan eller inandning.
Bakgrundshalt	Naturlig halt + antropogent diffust tillskott utan punktkällor.
Branschkartläggning	En branschvis genomgång och kartläggning av efterbehandlingsbehovet i landet för ca 60 utvalda branscher, utförd 1992-1994 (Naturvårdsverket 1995).
Branschspecifikt riktvärde	Ett riktvärde utarbetat för förorenade områden inom en viss bransch som anger en nivå under vilken risk för oönskade effekter på människor och miljö inte föreligger. Gäller för många men inte alla objekt i branschen.
Efterbehandlingsobjekt	Synonymt med förorenat område. Ett område, deponi, mark, grundvatten eller sediment som är förorenat och vars halter påtagligt överskrider lokal/regional bakgrundshalt.
Ekvivalent koltal	Ett ämnes kokpunkt eller retentionstid vid gaskromatografering normaliserat till kokpunkt eller retentionstid för n-alkaner. Det ekvivalenta koltalet kan anta decimala värden.
Fördjupad riskbedömning	En riskbedömning av ett förorenat område som görs om generella eller branschspecifika riktvärden inte kan användas eller då sådana inte finns. Ett platsspecifikt riktvärde utarbetas och används för att bedöma föroreningsnivå och åtgärdsbehov.
Förenklad riskbedömning	En riskbedömning av ett förorenat område där man utreder om förutsättningarna på objektet medger att generella eller branschspecifika riktvärden kan användas. Om detta är fallet används det dessa till att bedöma föroreningsnivå och åtgärdsbehov.
Förorenat område	Se efterbehandlingsobjekt
Föroreningars farlighet	En av de fyra delar som tillsammans bildar grunden för bedömning av risker. Här bedöms hur hälso- och miljöfarliga de föroreningar är som förekommer på objektet.

Föroreningsnivå	En av de fyra delar som tillsammans bildar grunden för bedömning av risker. Anger graden av förorening. Halterna på objektet relateras till lokal/regional bakgrundshalt och riktvärde och redovisas med fördel på kartor. Om möjligt ska även mängderna på objektet anges.
Generellt riktvärde	Ett riktvärde som gäller för hela landet och som anger en nivå under vilken risk för oönskade effekter på människor och miljö inte föreligger. Gäller för många men inte alla objekt i landet.
Inventering	Ett arbete som innebär genomgång av arkivmaterial och översiktliga fältundersökningar som görs för att uppskatta den potentiella risken med det förorenade området.
Känslighet/skyddsvärde	En av de fyra delar som tillsammans bildar grunden för bedömning av risker. Här bedöms hur människor, växter och djur kan exponeras för föroreningarna och hur allvarligt man ser på denna exponering.
KM	Förkortning för K änslig M arkanvändning, som är en av de fem markanvändningar som branschspecifika riktvärden för bensinstationer finns utarbetade för. Markkvaliteten begränsar inte val av markanvändning och grundvattnet skyddas, d v s all markanvändning är tillåten.
MKM	Förkortning för M indre K änslig M arkanvändning, som är en av de fem markanvändningar som branschspecifika riktvärden för bensinstationer finns utarbetade för. Markkvaliteten begränsar val av markanvändning och grundvattnet skyddas inte. Marken kan användas för kontor, industri, vägar etc.
MKM GV	Förkortning för M indre K änslig M arkanvändning med G rund V attenskydd, som är en av de fem markanvändningar som branschspecifika riktvärden för bensinstationer finns utarbetade för. Markkvaliteten begränsar val av markanvändning och grundvattnet skyddas. Marken kan användas för kontor, industri, vägar etc.
MLU	Förkortning för M ark med L itet U tnyttjande, är en av de fem markanvändningar som branschspecifika riktvärden för bensinstationer finns utarbetade för. På marken finns inga byggnader, ingen odling sker, grundvattnet skyddas och miljön har lägre skydd.
Markanvändning	Det ändamål för vilket ett mark- eller vattenområde utnyttjas eller kommer att utnyttjas.
Medium	Avses i rapporten mark, grundvatten, sediment och ytvatten.
Naturlig halt	Den halt som skulle föreligga utan antropogen påverkan.
PAH	Polycykliska aromatiska kolväten, aromatiska kolväten uppbyggda av tre eller flera sammanfogade bensenringar. I vissa sammanhang används även begreppet PAH för att täcka in ämnen bestående av två bensenringar.

Park	Parkmark, är en av de fem markanvändningar som branschspecifika riktvärden för bensinstationer finns utarbetade för. markkvaliteten begränsar val av markanvändning. På marken finns inga byggnader, ingen odling sker, grundvattnet skyddas och marken används som park, grönområde eller dylikt.
Persistenta ämnen	Ämnen som är svårnedbrytbara i naturliga miljöer och därför ackumuleras i miljön.
Påverkansområde	Det område som påverkats eller kan komma att påverkas av föroreningarna från ett förorenat område.
Riskbedömning	De risker som ett förorenat område kan ge upphov till identifieras och kvantifieras.
Riskvärdering	De i riskbedömningen framtagna riskerna ställs i förhållande till andra aspekter såsom teknik, ekonomi och politik.
Riktvärde	Den halt av förorening över vilken risk för oönskade effekter på människor eller miljö kan föreligga.
Risiklassning	En bedömning av sannolikheten för och allvarligheten av de oönskade effekter på människor eller miljö som ett förorenat område kan ge upphov till. Riskklassningen görs i ett inventeringsskede och objekten indelas fyra riskklasser.
Spridnings-förutsättningar	En av de fyra delar som tillsammans bildar grunden för bedömning av risker. Här bedöms förutsättningarna för vidare spridning av föroreningarna i miljön.
Åtgärdsbehov	Det behov av åtgärder som finns på ett förorenat område för att komma från dagens situation ner till föroreningsnivåer som inte innebär risk för negativa effekter för människor eller miljö.
Åtgärds mål	De övergripande hälso- och miljömål med åtgärderna som arbetats fram genom att värdera riskerna med objektet i förhållande till bland annat kostnader, tillgänglig teknik och politik.
Åtgärds krav	De krav som ställs på åtgärderna för att säkerställa att åtgärds målen blir uppfyllda.

Referenser

ASTM E-1739, Standars for risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Relesed Sites.

Concawe 1997, European oil industry guide for risk-based assessment of contaminated sites, report no. 2/97.

Groundwater Services, Inc 1997, Tier2 RBCA TOOL KIT, Guidance Manual for Risk-Based Corrective Action, version 3/97.

MDEP (1994): Background documentation for the development of the MCP numerical standards, Massachusetts Department of Environmental Protection, Bureau of Waste Site Cleanup and Office of Research and Standards.

Naturvårdsverket 1995, Branschkartläggningen, en översiktlig kartläggning av efterbehandlingsbehovet i Sverige, rapprt nummer 4393

Naturvårdsverket 1996a, Generella riktvärden för förorenad mark - beräkningsprinciper och vägledning för tillämpning, Rapport nr 4638

Naturvårdsverket 1996b, Development of generic guideline vaues - model and data used for generic guideline values for contaminated soils in Sweden, Report nr 4639

Naturvårdsverket 1996c, Förorenade områden - vägledning för översiktliga inventeringar och riskklassningar, remissversion.

SVL 1993, Livsmedelsverkets kungörelse om dricksvatten, SVL SF 1993:35

TPHCWG (1997a): A risk-based approach for the management of Total Petroleum Hydrocarbons in soil. A technical overview of the petroleum hydrocarbon risk assessment approach of the TPH Criteria Working Group, TPH Criteria Working Group (<http://voyager.wpafb.af.mil>).

TPHCWG (1997b): Selection of representative TPH fractions based on fate and transport considerations, Volume III, TPH Criteria Working Group, Fate and Transport Technical Action Group (<http://voyager.wpafb.af.mil>).

TPHCWG (1997c): Development of fraction specific Reference Doses (RfDs) and Reference Concentrations (RfCs) for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)., Volume IV, TPH Criteria Working Group, Toxicological Technical Action Group (<http://voyager.wpafb.af.mil>).

WHO 1993, guidelines for drinking water quality, volume 1, Recommendation, second edition, WHO, Geneva

Rapporter utgivna av Naturvårdsverket om efterbehandling och sanering t o m juni 1998

<i>Beställnings nr</i>	<i>ÖVERSIKTLIGT</i>	
4836-8	Modeller för miljögeotekniska tillämpningar	1997
4803-1	Efterbehandling av förorenade områden. Vägledning för planering och genomförande av efterbehandlingsprojekt	1997
4607-1	Flerårsplaner för efterbehandling. Vägledning 1996	1996
4454-0	Handlingsprogram för efterbehandling	1995
9680-x	Nu sätter vi fart på arbetet (Kortversion av handlingsprogram)	1995
4318-8	Inför ett långsiktigt saneringsarbete. Lägesrapport	1994
	<i>INVENTERINGAR</i>	
Remissupplaga, kontaktperson: Per Gullbring	Förorenade områden - Vägledning för inventeringar och riskklassningar	1996
4396-x	Inventering och riskklassificering av gamla gruvavfallsupplag	1995
4393-5	Branschkartläggningen - En översiktlig kartläggning av efterbehandlingsbehovet i Sverige	1995
4100-2	Gasverkstomter i Sverige	1993
	<i>UNDERSÖKNINGAR</i>	
4808	Requirements for site remediation. Guidelines for assuring the achievement of acceptable residual concentrations and quantities - methods and quality aspects.	1997
4807	Åtgärdskrav vid efterbehandling. Vägledning för säkerställande av att acceptabla resthalter och restmängder uppnås - metoder och säkerhet.	1997
4667	Rätt datakvalitet - Vägledning i kvalitetssäkring vid miljötekniska undersökningar	1996
4566-0	Fältanalyser av förorenad mark - översikt och jämförelse med konventionella metoder	1996
4310-2	Vägledning för miljötekniska markundersökningar. I. Strategi.	1994
4311-0	Vägledning för miljötekniska markundersökningar. II. Fältarbete	1994
4368-4	Miljöprover med träskyddsmedel	1994
1120	Provtagning, grundvatten och jord. En handbok för byxfickan	1992
9290-1	Föroreningstransport i mark och grundvatten	1991
9353-3	Undersökning av föroreningars transport med spridningsmodeller	1991
3387-5	Grundvattenprovtagning i jordlager	1987
	<i>BEDÖMNING AV HÄLSO- OCH MILJÖRISK</i>	
4854	Fördjupad riskbedömning för Rassebygds avfallsupplag. Modellering av PCB-spridning till luft och vatten.	1998
4638	Generella riktvärden för förorenad mark. Beräkningsprinciper och vägledning för tillämpning	1996
4639	Development of generic guideline values. Models and data used for generic guideline values for contaminated soils in Sweden	1996

4640	Bakgrundshalter i mark. Halter av vissa metaller och organiska ämnen i jord i tätort och på landsbygd.	1996
4473-7	Föroreningar i deponier och mark. Ämnens spridning och omvandling	1995
ÅTGÄRDSTEKNIK		
4445-1	Åtgärdsteknik för oljeförorenad mark - Metoder för efterbehandling och sanering	1995
4449-4	Metoder för sanering av förorenade sediment i japan	1995
4184-3	Efterbehandling av PCB-förorenade områden	1993
4232-7	Åtgärdsteknik. Metoder för efterbehandling och sanering av förorenad mark	1993
ERFARENHETER OCH UTFÖRDA PROJEKT		
4580-6	Behandling av arsenik och kreosotförorenat grundvatten - Ett års erfarenhet från drift av en pilotanläggning	1996
4655	Kemikalieolyckor vid vattentäkter - erfarenheter av sanering	1996
4178-9	Efterbehandling - Pågående och genomförda projekt	1993
4117-7	Sanering av Järnsjön. Huvudstudie	1992
3997-0	Sanering av Järnsjön i Emån. Åtgärder och överväganden	1992
EFTERBEHANDLINGSAFKTAVLAD		
9459-9	Malmö gasverk	
9448-3	Kemira	
9508-0	Stettin/Luvsjö	
9460-2	Solgården	
9458-0	Hjältevad	
9457-2	Hasselfors	
9453-x	Vansbro	
9502-1	Blekhholmstorget	
LAGSTIFTNING OCH FINANSIERING		
4796-5	Miljöriskområden - Förslag till förordning och vägledning för tillämpning	1997
4188-6	Vem ska betala - Efterbehandling av förorenad mark	1994
4354-4	Vem har ansvaret - Rättsläget idag och förslag för framtiden	1994
ÖVRIGT		
4474-5	Sluttäckning av avfallsupplag. Krav, material, utförande och metoder	1995
BFR Rapport R55:1991	Flyktiga organiska ämnen i förorenad jord. Metodik vid provtagning, analys och utvärdering.	1991

Bilaga 1: Analyser och övrig provhantering

Denna bilaga behandlar hur prover skall hanteras och analyseras då resultaten av analyserna ska jämföras med de branschspecifika riktvärden som ges i huvudtexten. Andra metoder med motsvarande kvalitet kan också användas.

Bilagan innehåller ett avsnitt om hanteringskedjan, ett om upparbetning och analys, ett om nya och mindre beprövade tekniker och några avsnitt med vissa metodbeskrivningar. De senare har sammanställts av Tomas Alsberg, ITM, Stockholms Universitet.

Hanteringskedjan

Naturvårdsverket har utgivit ett flertal rapporter om provtagning av förorenade områden. De finns angivna under rubriken "undersökning" i "Rapporter utgivna av Naturvårdsverket om efterbehandling och sanering t o m juni 1998" sid 36. Annan lämplig litteratur är t ex Miljöstyrelsen 1995. Nedan följer att antal punkter som speciellt bör påpekas.

Rapporten "Åtgärdskrav vid efterbehandling" bör speciellt nämnas (Naturvårdsverket 1997). Den tar upp hur tätt man bör ta prover och hur man statistiskt bearbetar dem för att säkerställa att man uppnår de halter i marken som eftersträvas.

En förutsättning är fackmannamässig hantering av prov som skickas till laboratoriet. Laboratoriet har förutom sitt eget kvalitetsansvar ansvar för fungerande samspel mellan provtagare och transportörer.

De slutliga resultaten är beroende av samtliga led i hanteringskedjan, dvs provtagning, förbehandling, transport, lagring, upparbetning och analys. Ett kvalitetskontrollprogram är därför nödvändigt. Det innebär att vissa kontrollprover behöver tas. Gör man avvikelser från standard eller utkast till standard skall dessa tydligt framgå och beskrivas.

Allmänt kan sägas att hur proverna bör tas inom ett område beror på de aktuella föroreningarna och de platsspecifika förhållandena. Förutsatt att ingen förbehandling behöver ske kan mängden prov normalt vara 20 g för analys av organiska ämnen och 100 g för analys av metaller.

Förbehandling kan i viss utsträckning behöva göras i fält. Det är viktigt att de krav som finns för transport och lagring iakttas, se även bilaga 2 i Naturvårdsverket 1996a.

Provningsrapport bör utformas enligt avsnittet om provningsrapporter i SS-EN 45001.

Då kromatogram har registrerats bör kopia ingå i rapporten och original bevaras i 10 år. Provmaterial för arkiv eller som i övrigt icke använts bör bevaras under viss tid som anges eller enligt överenskommelse, t ex tre månader efter att rapporten har lämnats.

Provtagning av jord för analys av lättflyktiga kolväten (VOC) måste utföras så att förlusten av flyktiga komponenter minimeras. Detta uppnås genom att ta "ostörda" prover, som omedelbart överförs till gastäta provkärl utan onödig exponering för luften, se avsnittet om metodbeskrivningar för bestämning av lättflyktiga kolväten nedan och NORDTEST-referens.

Kostnaden för fältverksamheten är ofta så stor att det är bättre att ta fler prover än vad man planerat att analysera, än att behöva göra en kompletterande provtagning om det visar sig att det behövs fler prover.

Upparbetning och analys

Halt organiskt kol.

För beräkningar av riktvärdena har "Sverigetypiska" värden använts och halten organiskt kol satts till 0,5-2% beroende på jordtyp och jorddjup. Halt organiskt kol skall därför mätas i några prov per undersökningsområde. Vid stora variationer måste fler prov tas och bestämningar göras. Först bestäms organiskt innehåll i provet som glödförlust, SS 02 81 13-1. För att få halten organiskt kol multipliceras erhållit värde med 0,57. Enligt strukturformler utgörs 57 procent av glödförlusten av kol. Alternativt kan metoden SS ISO 11 465 användas.

Vatteninnehåll.

Eftersom analysresultaten för jordproverna presenteras som mg/kgTS måste vatteninnehåll (torrsubstans, TS) bestämmas, för viss andel av samtliga prov. För bestämning av vatteninnehållet tillämpas SS ISO 11 465 (1995) eller SS 0281 13 (1981).

Alifatiska och aromatiska kolväten

Kolväten vid gamla bensinstationstomter kan spänna över ett brett register, ämnen med 5-35 kolatomer (C5 till C35). Detta innebär att det krävs flera angreppssätt, såväl vad avser provtagning som analysförfaranden. Framför allt skiljer det mellan lätt- och mellanflyktiga ämnen. De tyngre kolvätena, såsom PAH, bör också särbehandlas.

För analys av petroleumprodukter i jordprover ska GC-metod användas. IR ger ej

den uppdelning som krävs för att resultaten ska kunna jämföras med riktvärdena.

För analys av lättflyktiga petroleumkolväten i förorenad mark rekommenderas GC-MS som slutbestämningsteknik, efter provtagning med statisk head-space, dynamisk head-space eller Solid Phase Micro Extraction (SPME-teknik) av gasfasen. Masspektrometern kan användas antingen i "scan mode" eller "selected ion recording" (SIR) mode, även benämnt "multiple ion detektion" (MID).

Flyktiga kolväten, såsom komponenter i bensin och dieselloja, detekteras med masspektrometer (MS) eller flamjonisationsdetektor (FID) efter gaskromatografisk separation med kapillärkolonn (GC). Masspektrometern (MS) är att föredra p g a sin högre specificitet och lägre detektionsgräns. Genom att utnyttja masskromatogram för grupp-specifika fragmentjoner som exempelvis $m/z=57$ för alifater och $m/z=91$ för aromater, kan dessa grupper av ämnen "separeras" och kvantifieras med GC-MS utan föregående våtkemisk separation.

För aromater och alifater rekommenderas metoden GC/MS. Statisk Head Space-teknik rekommenderas som provberedning för ämnen upp till max C22. För enbart oljekomponenter kan beredning ske enligt THC-metoden i NORDTEST, vilken lämpar sig främst för mellanflyktiga ämnen.

För oljor där bensin inte ingår rekommenderas GC/MS eller Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). Den senare lämpar sig bäst för mellanflyktiga ämnen. Om det bedöms att separation ej behövs mellan alifater och aromater kan NORDTEST-metoden användas. NORDTEST-metoden saknar detta separationssteg.

För prover där även lättflyktiga kolväten ingår kan en kombination av två metoder vara lämplig. De lättflyktiga komponenterna (VOC) analyseras med "statisk Head-Space-teknik" följt av GC/MS. De tyngre kolvätena analyseras med GC/MS eller GC/FID med TPH-metoden. Detta behövs främst p g a att pentan används som lösningsmedel för såväl TPH-metoden som NORDTEST-metoden och stör registreringen av de lägre homologerna, där aromaterna (BTEX) är särskilt väsentliga från hälso- och miljösynpunkt. Separat prov måste därför tas och analyseras för homologerna med kolantal (C5 - C7).

För petroleumkolväten i vattenprover kan tills vidare IR-metoden utnyttjas. Det är givetvis tilltalande och önskvärt att använda GC, d.v.s. samma metoder som för jordprov.

Polycykliska aromatiska kolväten (PAH)

För PAH-er bör extraktion enligt NORDTEST eller med toluen användas. Cancerogena PAH-er används för detektion med GC/MS och för övriga PAH-er används detektion med GC/MS eller GC/FID. Vilka PAH-er det gäller ges på sid 16. I

spilloljerester förekommer ofta PAHerna: metylfenantren, dimetylfenantren, 1-metylpyren och 2 metylpyren.

Tillsatser

Som tillsatser i bensin har använts metyltertiärbutyleter (MTBE), 1,2-diklorethan (DCE) och 1,2dibrometan (DBE) samt tetraetylbley (TEL). Alla dessa är mycket flyktiga och hanteras som lättflyktiga organiska föreningar (VOC). Lämplig teknik är upparbetning med statisk eller dynamisk Headspace, (Purge and Trap) och gaskromatografi/masspektrometri (GC/MS) för separation och bestämning.

Bly

För bestämning av oorganiskt bly, se Naturvårdsverket 1996a, bilaga 2.

Tabell B1.1: Analys och uppberedningsmetoder

ÄMNE / GRUPP AV ÄMNEN		Riktvärde KM mg/kg	METODER				
			UPPARBETNING		ANALYS		
			Extrak tion	Head Space	GC/FID	GC/MS	GC/ECD
ALIFATER							
C5-C8		50	-	+	(+)	+	
>C8-C10	normaltäta, täta genomsläppliga	100 10	(+)	+	(+)	+	
>C10-C12	normaltäta, täta genomsläppliga	100 35	(+)	+	(+)	+	
>C12-C16		100	(+)	+	(+)	+	
Summa >C5-C16		100	-	+	(+)	+	
>C16-C35		100	+	-	+	+	
AROMATER							
Bensen	normaltäta, täta genomsläppliga	0,08 0,01	+ ¹⁾	+	-	+ ²⁾	-
Sum toluen, etylbensen, xylen		8	+ ¹⁾	+	+	+	-
>C8-C10	normaltäta, täta genomsläppliga	30 8	-	+	(+)	+	
>C10-C35		20	+ ⁴⁾	+ ⁵⁾	+	+	
PAH, (kvantifiera alla ingående ämnen, dela sedan upp i delsummer.)							
Summa cancerogena PAH		0,3	+	-	-	+	-
Summa övriga PAH		20	+	-	+	+	-
ÖVRIGA							
MTBE	normaltäta, täta genomsläppliga	6 3		+		+	
1,2 diklorethan	normaltäta, täta genomsläppliga	0,1 0,005		+		+	
1,2 dibrometan		0,00002		+		+	
tetraetylbly		0,00004	+ ³⁾	+		+	+
METALLER			AAS flamma	AAS ugn	ICP AES	ICP MS	XRF
Bly, Pb		100	+	+	-	+	+

- 1) Extraktion för analys av VOC är möjlig under förutsättning att åtgärder vidtas för att minimera industrieförluster, samt att lämpliga interna standards (helst deuteriummärkta analoger) används.
2) Bensen i koncentrationer nära KM-värdet bör bestämmas med SIM-analys.
3) Även derivatisering och koncentrerung.
4) högre homologer; 6) lägre homologer
+ Metoden tillämplig
(+) Metoden kan efter bedömning vara acceptabel
- Metoden ej tillämplig

Tabell B1.2: Översikt, metoder för ämnen i grundvatten

Ämne/ämnesgrupp	Halt mg/l	Analysmetod
Opolära alifatiska kolväten	0,1	SS 02 81 45, utgåva 4
Totalt extraherbara aromater	0,1	
Bensen	0,01	Anges i texten
Toluen	0,06	
Etylbensen	0,02	
Xylen	0,02	
Summa cancerogena PAH	0,0002	
Summa övriga PAH	0,01	
Metyltertiärbutyleter, MTBE	0,05	
Bly	0,01	
1,2 diklormetan	0,03	
1,2 dibrometan	0,001	Naturvårdsverket 1996a, bilaga 2

Nya och mindre beprövade tekniker.

Solid phase micro extraction, SPME

Solid phase micro extraction, SPME är en lösningsmedelsfri teknik för extraktion av organiska ämnen från vatten eller uppslammad jord. Tekniken omfattar två processer, upptag av analyterna på extraktionsmaterialet samt termisk desorption av ämnena i en GCinjektor, se nedan.

Direkt analys av vattenprov

Direkt gaskromatografisk analys av vattenprov är en möjlighet, som är sparsamt utnyttjad idag. Church och medarbetare (Church et al 1997) beskriver en metod för analys av bl a MTBE och dess nedbrytningsprodukter, genom direktinjektion av vatten på en polär GC-kolonn. De rapporterar linjära kalibreringskurvor för MTBE i intervallet 0.1-10 000 ug/l, och en mycket god överensstämmelse med resultat från parallell analys med P & T GC-MS. Författarna framhåller denna tekniks fördelar främst vad gäller polära nedbrytningsprodukter som kan vara svåra att analysera med P & T.

Polycykliska aromatiska kolväten (PAH)

Alternativa metoder som kan komma i fråga för analys av PAH är

HPLC/fluorescensdetektor eller HPLC/MS.

Superkritisk extraktion, SFE (information)

Extraktion med superkritiskt medium, SFE, har med framgång använts för extraktion av semivolatila föreningar som PAH och PCB från fasta matriser som jord och sediment (Böwadt och Hawthorne, 1995). SFE har endast i mindre omfattning använts för extraktion av flyktiga ämnen. Yang et al 1995 undersökte två olika metoder "sorbent trapping" respektive "solvent trapping", för att fånga upp SFE-extraktet (Yang et al 1995). Dessa jämfördes med Soxhletextraktion av BTEX och TPH från jord. De fann att bägge SFE-varianterna gav högre extraktionsutbyten än Soxhlet, troligen beroende på större förångningsförluster vid Soxhlet. Systemet med "sorbent trapping" var något effektivare än "solvent trapping". Författarna rapporterar koncentrationer av enstaka BTEX-komponenter i jord i det låga ng/g området med GC-FID-bestämning.

Olja i vatten

EU-projektet för bestämning av olja i vatten (StOIW) är nu inne i steg 3, som innebär sluttestning av 5 metoder, alla av GC-typ. En av metoderna använder SPME för upparbetningen. Projektet ska slutrapporteras våren 1998. För kolväten i vatten behålls därför kortsiktigt IR-metoden i avvaktan på resultat från EU-projektet StOIW.

Oljeindex

Inom ISO och CEN förbereds samordnad röstningsprocedur inom water quality för bestämning av ett oljeindex med GC/FID.

Metodbeskrivningar för bestämning av lättflyktiga kolväten, VOC (Volatile Organic Compounds)

Analys av lättflyktiga ämnen görs lämpligen med separat metod eftersom det är förknippat med stora svårigheter att optimera en och samma metod för både lätt- och svårflyktiga komponenter. Vad gäller lättflyktiga ämnen är det just den höga flyktigheten som utgör ett problem, genom att varje steg från provtagning till analys utgör en risk för förlust av analyt. Därför bör clean-up och koncentrerings i möjligaste mån undvikas. Förutom att minimera antalet hanteringssteg, bör surrogatstandarder (eller intern standarder) tillsättas i ett så tidigt skede som möjligt. Surrogatstandarderna bör vidare vara så lika provkomponenterna som möjligt, helst isotopmärkta analoger. Slutbestämningsmetoden bör ha en så låg detektionsgräns som möjligt, för att minimera behovet av koncentrerings av prov

eller extrakt.

Val av detektor - rekommendationer

Flyktiga kolväten såsom BTEX kvantifieras vanligen med masspektrometer (MS) eller FID, efter gaskromatografisk separation med kapillärkolonn. Masspektrometern är att föredra som detektor p g a av sin högre specificitet och lägre detektionsgräns. Genom att utnyttja masskromatogram för gruppsspecifika fragmentjoner som exempelvis $m/z=57$ för alifater och $m/z=91$ för aromater, kan dessa grupper av ämnen "separeras" och kvantifieras med GC-MS utan föregående våtkemisk separation.

Även för metyl-tert-butyleter (MTBE) är MS att föredra före FID, p g a högre specificitet och lägre detektionsgräns. För detektion av dikloretan [DCE, eller etylendiklorid (EDC)] och dibrometan [DBE, eller etylendibromid (EDB)] används electron capture detector (ECD) eller MS, likaledes efter gaskromatografisk detektion. Även här är MS att föredra speciellt p g a den högre specificiteten. För analys av organiska blyföreningar som tetraetylbly (TEL) rekommenderas GC-MS före FID och GC-atomabsorptionspektrometri.

Analys/uppärbetning - statisk head-space

Head-spaceanalys innebär att gasfasen över en vätska eller fast prov analyseras. Man skiljer vanligen på statisk och dynamisk head-space (purge and trap). Med statisk head-space utnyttjas det förhållandet att ämnet eller ämnena som ska analyseras fördelar sig mellan provet och gasfasen i kärlet som provet förvaras i. Här eftersträvas att ett jämviktstillstånd inställer sig. Koncentrationen i gasfasen är beroende av ämnets inneboende egenskaper framförallt ångtryck, men även av yttre faktorer såsom temperatur. I vatten kan jämvikten förskjutas mot gasfasen genom att tillsätta salt, s.k utsaltning. Jordprov kan slammas upp i vatten, varefter analys görs på gasfasen ovanför suspensionen efter vederbörlig homogenisering och jämviktning. Statisk head-space lämpar sig för ämnen med relativt höga ångtryck, som ger kvantifierbara koncentrationer i gasfasen vid relevanta koncentrationer i ursprungsmatrisen. Kalibrering görs med "rena" vatten- respektive jordprover till vilka kända mängder av analyter tillsatts. Kvaliteten hos resultatet är i hög grad beroende av att analysbetingelserna är reproducerbara, dvs att tid och temperatur för jämviktsinställelse är samma för kalibreringsstandard och prov. Metoden lämpar sig därför väl för automatisering, och färdiga system finns kommersiellt tillgängliga (Kolb and Ettore, 1997).

Analys/uppärbetning - dynamisk head-space

Dynamisk head-space eller "Purge and Trap" (P&T) är en variant av head-space,

som även denna utnyttjar ämnenas ångtryck. Med P&T eftersträvas ej att ett jämviktstillstånd inställer sig, utan det viktiga är att analyterna överföres kvantitativt från prov till analysinstrument, som vanligen är GC. Överföringen sker genom att en gasström driver av analyterna från provmatrisen, oftast genom att gasen leds genom provet och vidare till ett anrikningssteg, som kan vara en vätska, ett fast adsorbent eller kylfälla. Vid den efterföljande analysen drivs ämnena av från adsorbentet med bärgasen under uppvärmning, följt av en återkoncentrering i kolonnens början i en kylfälla. Ett antal varianter av P&T finns kommersiellt tillgängliga exempelvis kan anrikningssteget vara integrerat med GC'n, dvs ett prov i taget anrikas med efterföljande analys. Det finns även GC-system med möjlighet att ladda en karusell med upp till 100 adsorbenttror med redan anrikade prover som sedan analyseras i tät följd. Med den första varianten måste jord- och vattenproverna föras till analysinstrumentet, vilket inte är nödvändigt med den andra varianten.

Valet mellan statisk och dynamisk head-space avgörs i princip av detektionsgränsen (eller av tillgängligheten hos lämplig apparatur). Statisk head-space är mindre tekniskt komplex, och mindre känslig för störningar (saknar gasanrikningssteg och adsorbent). I de fall kraven på detektionsgräns ej kan uppfyllas med statisk head-space är P&T ett alternativ som bör beaktas. Med P&T analyseras hela provet, och möjligheten finns att öka provmängden för att erhålla en lägre detektionsgräns. Ringstad och Westby beskrev inom ramen för Nordtest en P&T-metod som i huvudsak bygger på EPA-metoderna nr 8240 och nr 8260 "Gas Chromatography/Mass Spectrometry for Volatile Organics."

Analys/uppberedning - solid phase micro extraction, SPME

SPME är en lösningsmedelsfri teknik för extraktion av organiska ämnen från vatten. Tekniken omfattar två processer

- 1) upptag av analyterna på extraktionsmaterialet
- 2) termisk desorption av ämnena i en GC-injektor

Extraktionsmaterialet som är belagt på utsidan av en tunn kvartsfiber utgörs av en trögflytande vattenolöslig vätska, t ex polydimetylsiloxan, en fas som är lämplig för opolära ämnen. Fibern är monterad i en sprutliknande anordning utrustad med en skyddande stålkapillär, som omsluter fibern då den förs genom provflaskans respektive GC-injektorns septum. Under anrikning och desorption är fibern frilagd.

Tekniken är flexibel såtillvida att fibern antingen kan föras ned i provlösningen för extraktion (Langenfeld et al, 1996) eller också kan extraktion av gasfasen göras (som vid statisk head-space) (Gorecki et al, 1996). Valet av extraktionssätt är beroende av fördelningskonstanter och ångtryck hos de ämnen som ska analyseras. Gasfasanrikning är att föredra bl a för att varken fiber eller GC-kolonn riskerar att kontamineras av svårflyktiga föroreningar. Dessutom blir

kromatogrammen mindre störda. För de ämnen som är aktuella här är gasfasanrikning tillämplig.

Vid analys av jord kan denna slammas upp i vatten på samma sätt som vid analys med statisk head-space. Vid provtagning av gasfasen med SPME måste då hänsyn tas till att flera jämviktstillstånd skall inställa sig, d v s mellan jord och vatten, mellan vatten och gasfas samt mellan gasfas och fiber. I princip är det inte nödvändigt att invänta att jämvikt har inställt sig, under förutsättning att man har exakt kontroll över analysbetingelserna såsom temperatur och tid för extraktion. Det bör även betonas att volymsbestämningen är mer kritisk med SPME än vid konventionell statisk head-space.

Analys/slutbestämning

För analys av flyktiga bensinkomponenter och additiv i förorenad mark och grundvatten rekommenderas GC-MS som slutbestämningsteknik, efter upparbetning med statisk head-space, dynamisk head-space eller SPME-teknik av gasfasen. Masspektrometern kan användas antingen i "scan mode" eller "selected ion recording" (SIR) mode, även benämnt "multiple ion detection" (MID).

NORDTEST Metod 1: Analys av VOC i jord. Lösningsextraktion (modifiering av EPA metod 8270 "Gas Chromatography/Mass Spectrometry for Semivolatile Organics"). Extraktion görs med en blandning av metanol och pentan innehållande en blandning av internstandarder. Extraktet torkas med natriumsulfat, och analyseras med GC-MS. Kvantifiering av enskilda ämnen görs med extern standard, med korrigering för internstandardernas respons. Metoden kan användas för VOC med kokpunkt > 50°C. Typiska detektionsgränser: 0.02-0.2 mg/kg (Ringstad and Westby, 1996).

NORDTEST Metod 2: Analys av VOC i jord. Dynamisk head-space (Purge & Trap) (motsvarar EPA metoderna 8240 och 8260 "Gas Chromatography/Mass Spectrometry for Volatile Organics"). Jordprov tas ut med en cylinder med kolv (typ modifierad spruta) och överförs omedelbart till en head-spaceflaska med Teflonbelagt septum, innehållande metanol som konserveringsmedel. (Detta provtagningssätt avser provgrop eller vägg vid utgrävning. Allmänt om provtagning av VOC och om provtagning på större djup, se sid 100 -101 NORDTEST). Intern standard tillsättes genom septumet, och provet koncentreras med dynamisk head-space (Purge & Trap). Slutbestämningen görs med GC-MS. Kvantifiering av enskilda ämnen görs med extern standard, med korrigering för internstandardernas respons. Metoden kan användas för VOC med kokpunkt i intervallet 0°C till 250°C. Typiska detektionsgränser: 0.005-0.05 mg/kg (Ringstad and Westby, 1996).

Tabell B1:3. Detektionsgränser rapporterade i litteraturen

<u>Substans/ämne</u>	<u>Jord, ug/kg</u>	<u>Vatten, ug/l</u>	<u>Analysteknik</u>	<u>Bestämningsteknik</u>	<u>Referens</u>
BTEX		0.3 -3.6	SPME	GC-FID	Langenfeld
		1	Head-space	GC-PID	Roe et al
	<1		SFE	GC-FID	Yang et al
	5-50		P & T	GC-MS	NordtVOC2
	20-100		lösnmextr	GC-FID	Nordt.totHC
		0.4	P & T	GC-MS	MacGillivray
ISO/TC		1	head-space	GC-FID	
MTBE		0.1	DAI	GC-MS, MID	Church
DCE					
DBE					
TEL		0.005	SPME	GC-ITMS	Gorecki
TEL		0.1	SPME	GC-FID	Gorecki

Jämförande studier

Statisk headspace vs P&T

Voice och Kolb jämförde statisk headspace med P&T för analys av ett antal klorerade lösningsmedel samt BTEX i jord (fem olika jordtyper). Bägge metoderna inkluderade GC med Halldetektor och fotojonisationsdetektor (PID) i serie, för slutbestämning. Direkt headspace analys av jordprov uppslammat i vatten med 1 timmes jämviktning vid 95 °C var överlägset P&T avseende extraktionsutbyten och precision för de flesta jord-analytkombinationer. För jordar med högt innehåll av organiskt material(80%) var utbytet sämre, men det förbättrades om provet agiterades under jämviktningssfasen. Man undersökte också provvolymens betydelse och utsaltningseffekten för statisk headspace, och fann att jämfört med 5 ml volym och utan salt ökade extraktionsutbytet med mellan 3.7 och 4.6 ggr för BTEX (vid en koncentration av 10 ug/l) om volymen ökades till 10 ml och salt tillsattes.

Statisk headspace SPME vs P&T

MacGillivray och medarbetare jämförde korrelationen mellan headspace SPME (GC-FID) och Purge and Trap (GC-MS) för bestämning av BTEX i vatten i haltområdet 4 - 140 ug/l , och fann en mycket god överensstämmelse mellan de båda metoderna för alla undersökta ämnen, med linjära korrelationskoefficienter större än 0.999. Detektionsgränserna som rapporterades återfinns i tabell B1:4. Med hänsyn till att GC-MS i SIR-mode är känsligare än både GC-FID och GC-MS i scan mode fanns utrymme för ytterligare sänkning av detektionsgränserna för bägge metoderna. Genom att mäta vattenfasen med NaCl erhöles med HS-SPME 2 till 5 ggr högre extraktionsutbyten för de olika BTEX-komponenterna.

Tabell B1:4. Detektionsgränser för headspace-SPME och Purge & Trap enl MacGillivray et al, 1994.

	Detektionsgränser, ug/l	
	<u>HS-SPME</u>	<u>P&T</u>
Bensen	0.7	0.38
Toluen	0.30	0.37
m/p-xylen	0.23	0.72
o-xylen	0.19	0.30

Metodbeskrivningar för bestämning av tyngre kolväten eller totalkolväten

Totala petroleumkolväten (Characterization of Total Petroleum Hydrocarbons in soil, TPH)

Med metoden bestäms petroleumkolväten i jord i haltområdet 20 till 100 mg/kg. Metoden beskriver analys av alifatiska och aromatiska kolväten, samt deras kokpunkts/molekylviktsfördelning-fördelning. Den avser bestämning av kolväten i området C6-C28, dvs kokpunktsintervallet 70-450 °C. Metoden föreskriver vidare ett stegvis analysförfarande, där steg ett innebär analys av ofraktionerat extrakt för beräkning av totalkolvätehalten. Prov för vilken totalhalten understiger en bestämd aktionsgräns analyseras ej vidare, bortsett från att en kokpunktsfördelningsbestämning görs utifrån kromatogrammet från steg ett.

Prov vilkas totalkolvätehalter överstiger aktionsgränsen, fraktioneras på en alumina- eller silicakolonn för kvantitering av alifater och aromater samt dessa ämnesgruppers kokpunkts/molekylviktsfördelning. I de fall en grupp av prover uppvisar likadana "fingerprint" i steg ett, är det tillräckligt om ett representativt prov analyseras vidare i steg två.

Summarisk metodbeskrivning är att kolvätena extraheras från jorden genom omrörning/skakning i n-hexan. Fraktionering görs med alumina eller silicakolonn, eluerad med n-pentan (alifatfraktionen) och diklormetan (alumina) eller diklormetan/acetone (1:1, silica) för aromatfraktionen. Kvantitering görs med GC-FID, genom utnyttjande av rena kolväten som referenssubstanser och dessutom tekniska blandningar (olika petroleumprodukter) då detta är möjligt. I de fall föroreningens "fingerprint" överensstämmer med en teknisk blandning är det senare att föredra. Metodens fördelar: Metoden kräver ej speciellt dyrbar eller avancerad utrustning. Metodens begränsningar och nackdelar: Lättflyktiga komponenter såsom additiv analyseras ej. Ej heller PAH. Metoden är relativt arbetskrävande med flera manuella arbetsmoment vilket utgör en källa till såväl systematiska som slumpmässiga fel. Metoden utnyttjar diklormetan, vilket är en nackdel från miljö- och arbetarskyddssynpunkt (TPGCWG).

Analys av totalkolväten (NORDTEST)

Jordprov á 50 g tas med en provtagare, lämpligen i form av en cylinder med kolv

(typ modifierad spruta). Provet överförs omedelbart till en 100 till 250 ml membranförsluten kolv. En blandning av pentan (innehållande internstandarder) och 0.05 M pyrofosfatlösning injiceras genom membranet. Därefter skakas kolven i 2 timmar, följt av fassetparation. Pentanfasen överförs till GC-flaskor, och analyseras med GC-FID. Kvantifiering görs genom att kromatogrammets hela area efter lösningsmedelstoppen t o m n-C₃₅ jämförs med motsvarande area för jämförbara tekniska produkter. Metoden kan användas för kolväten med kokpunkter i intervallet 70°C till 490°C. Typiska detektionsgränser: 0.02-0.1 mg/kg för BTEX, 5 mg/kg för dieselolja, 25 mg/kg för eldningsolja (Dybdahl 1996).

Referenser till bilaga 1

Böwadt, S. and Hawthorne, S., B.: Supercritical Fluid Extraction in Environmental Analysis, *J. Chromatogr. A.* 703, 549-571, 1995.

Characterisation of C6 to C 28 Petroleum Hydrocarbons in soil, June 1997.

Church, C., D., Isabelle, L., Pankow, J., F., Rose, D. L., Tratnyek, P., G.: Method of determination of methyl tert butyl ether and its degradation products in water, *Environ. Sci. Technol.*, 31(12) 3723-26, 1997.

Dybdahl, H., P.: Analysis of total hydrocarbons, in Karstensen, K., H., (Editor) *Nordic Guidelines for Chemical Analysis of Contaminated Soil Samples*, NordtestTechn Report 329, pp 118 -125, 1996.

Gorecki, T. and Pawliszyn, J.: Determination of tetraethyllead and inorganic lead in water by solid phase microextraction gas chromatography, *Anal. Chem.* 68(17), 3008-14, 1996.

GRO 1994a, b och c, Interim Final Petroleum Report: Development of health-based alternative to the total petroleum hydrocarbon (TPH) parameter. Bureau of Waste Site Clean up. Massachusetts Departement of environmental Protection, Boston MA.

Modified GRO. Method for Determining Gasoline Range Organics. Wisconsin DNR. Publ-SW- 140. (august 1994)

Johansson, M., Baxter, D., C., and Frech, W.: Signal-to-noise ratios for coupled gas chromatography-atomic absorption spectrometry using quartz tube atomizers, *J. Anal. At. Spectrom.*, 10(10)711-20, 1995.

Langenfeld, J., J., Hawthorne, S., B., and Miller, D., J.: Quantitative analysis of fuel-related hydrocarbons in surface water and wastewater samples by solid-phase microextraction, *Anal. Chem.* 68(1)144-155, 1996.

MacGillivray, B., Pawliszyn, J., Fowlie, P., and Sagara, C.: Headspace solid-phase microextraction versus purge and trap for the determination of substituted benzene compounds in water, *J. Chromatogr. Sci.*, 32, 317-322, 1994.

Naturvårdsverket 1996a. Bilaga 2 Analyser och övrig provhantering till Generella riktvärden för förorenad mark NV Rapport 4638

NORDTEST 1997. *Nordic Guidelines for Chemical Analysis of Contaminated Soil Samples*. NORDTEST Technical Report 329.

Ringstad, O. and Westby, T.: Analysis of Volatile Organic Compounds in: Karstensen, K., H. (Editor), *Nordic Guidelines for Chemical Analysis of Contaminated Soil Samples*, Nordtest Techn. Report 329 pp 98 - 110, 1996.

Roe, V., D., Lacy, M., J., and Stuart, J., D.: Manual headspace method to analyze for the volatile aromatics of gasoline in groundwater and soil samples, *Anal. Chem.*, 61, 2584-2585, 1989.

- Schumacher, B., A. and Ward, S., E.: Quantitation reference compounds and VOC recoveries from soils by purge-and-trap GC-MS, *Environ. Sci Technol.*, 31, 2287-91, 1997.
- SS 02 81 45 Vattenundersökningar - Bestämning av olja i vatten. Infrarödspektrofotometrisk metod. Utgåva 4 1996-06-05. Samt motsvarande ISO Techn Report 11046 (1994-06-01) Soil Quality - Determination of mineral oil content- Method by infrared spectrometry and gas chromatographic method.
- SS-EN 450011989-1 Provningslaboratorier - Allmänna krav på verksamhet
- SS-ISO-11 465, 1995, Markundersökningar - förbehandling av jordprov för fysikalisk och kemisk analys.
- SS02 81 13 - 1, 1981, Vattenundersökningar - bestämning av torrsbstans och glödningsrest i vatten, slam och sediment
- TPHCWG (1997a): A risk-based approach for the management of Total Petroleum Hydrocarbons in soil. A technical overview of the petroleum hydrocarbon risk assessment approach of the TPH Criteria Working Group, TPH Criteria Working Group (<http://voyager.wpafb.af.mil>).
- TPHCWG (1997b): Selection of representative TPH fractions based on fate and transport considerations, Volume III, TPH Criteria Working Group, Fate and Transport Technical Action Group (<http://voyager.wpafb.af.mil>).
- TPHCWG (1997c): Development of fraction specific Reference Doses (RfDs) and Reference Concentrations (RfCs) for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)., Volume IV, TPH Criteria Working Group, Toxicological Technical Action Group (<http://voyager.wpafb.af.mil>).
- Voice, T., C. and Kolb, B.: Comparison of European and American techniques for the analysis of volatile organic compounds in environmental matrices, *J. Chromatogr. Sci.*, 32, 306-311, 1994.
- Voice, T., C. and Kolb, B.: Static and dynamic headspace analysis of volatile organic compounds in soils, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 709-713, 1993.
- Xiang, Y., Morgan, S., L., and Watt. B., E.: TPH and BTEX quantitation in gasoline and diesel contaminated soils by capillary gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. Sci.*, 33, 98-108, 1995.
- Yang, Y., Hawthorne, S.,B., and Miller, D., J.: Comparison of sorbent and solvent trapping after supercritical fluid extraction of volatile petroleum hydrocarbons from soil, *J. Chromatogr. A*, 699, 265-276, 1995.

Bilaga 2: Om fältmetoder och deras relation till laboratorieanalyser

Fältanalyser är ett bra hjälpmedel vid undersökningar. Det finns flera metoder som kan vara lämpliga. I fält gäller i ännu högre grad än i laboratoriet att man måste känna till metodernas starka och svaga sidor. Hög kvalitet på enskilda bestämningar kan bara uppnås genom laboratorieanalyser, men antalet prov/undersökta positioner är väsentligt för helhetsbilden och då är fältmetoderna snabbare och billigare. I tabell B2 ges mätprinciper, media som kan mätas i, ämnen, resultat kvalitet och viktiga begränsningar.

Tabell B2: Sammanställning av metoder som kan vara aktuella för fältanalys av olje- och metallförorenad jord. (Källa: Jacobsson o Widmark i redovisning till SPIMFAB 1997)

Mätprincip	PID	Fält-GC	fält-IR	Rea-gensrör	Fälttest kit	Immun oassay	XRF
Jonisering	X	X					
Kromatografi		X					
Spektrometri			X				
Färgreaktion				X	X	X	
Antikroppar						X	
Fluorescens							X
Media							
Porluft	X	X	X	X			
Vatten		X	X	X	X	X	
Jord		X	X		X	X	X
Ämnen							
Lätt- medelflyktiga org	X	X	X	X	X	(X)	
Svårflyktiga org			X		X	X	
Metaller							X
Resultat							
Kvantitativt	X	X	X				X
Halvkvantitativt				X	X	X	
Indikativt	X	X	X	X			
Begränsningar							
Extrema temperaturer	X	X	X	X	X	X	X
Fykt	X						X
Låga konc (<10 ppm*)			X	X			

* Gäller mätning av jord och porluft

Bilaga 3: Övriga ämnen på bensinstationer

På de markområden som klassas som gamla bensinstationer har inte bara bränslen hanterats utan även andra ämnen. Dessa ämnen kommer från produkter som sålts som komplement till bränsleförsäljningen. Exempel på verksamheter som har bedrivits eller produkter som hanterats ges nedan. Information kan hämtas från Kemikalieinspektionen (Kemikalieinspektionen 1990a och b, 1992a och b samt 1995a och b).

- ✓ Smörjmedel. Miljöfarliga ämnen som metalliskt bly och blyföreningar.
- ✓ Rostskyddsmedel. Ämnen som epoxi, gummi, zink, krom, lacknafta, industribensin, xylen, kadmium och metalliskt bly och blyföreningar.
- ✓ Tätningssmassa, lim spackel m m. Förekomsten av miljöfarliga ämnen omfattar främst triklöretylen. Dessutom har ämnet dibutylftalat ingått som mjukgörare i styrenbaserade produkter.
- ✓ Bromsvätska. Innehåller glykoler och etrar.
- ✓ Frostskyddsmedel. Främst etylenlykol till kylare
- ✓ Färger och lack. Består huvudsakligen av lösningsmedel, bindemedel och färgpigment. Lösningsmedlen har bland annat varit xylen, toluen, butanol, etylbensen, glykoletrar (etylenglykol och etylglykolacetat), metylenklorid, triklöretylen och metanol.
- ✓ Tvättmedel. Svårnedbrytbara ämnen som alkylfenoletoxilater, nonylfenoler m m samt olika petroleumkolväten.
- ✓ Avfettningssmedel. Olika petroleumnitrater, alkaliska föreningar samt klorerade kolväten som triklöretylen.
- ✓ Bilvaxer. Ämnen som triklöretylen, kvartära ammoniumföreningar, DTDMAC, DSDMAC.
- ✓ Avrinningsmedel. Glykoletrar, Isopropanoler
- ✓ Färgborttagningsmedel. Medel för att ta bort färg från metallytor. Ofta metylenklorid men även myrsyra, ättiksyra och fenol har förekommit.

✓ Kemtvättar. Perklöretylen

Flera av produkterna innehåller ämnen som är toxiska, men även föroreningar som inte är toxiska men mycket svårnedbrytbara. I vilken omfattning dessa ämnen förekommer som föroreningar i mark eller grundvatten på bensinstationer är oklart.

Referenser till bilaga 3

Kemikalieinspektionen 1990a, rapport 1/90

Kemikalieinspektionen 1990b, rapport 12/90

Kemikalieinspektionen 1992a, rapport 3/92

Kemikalieinspektionen 1992b, rapport 8/92

Kemikalieinspektionen 1995a, rapport 7/95

Kemikalieinspektionen 1995b, rapport 8/95

Naturvårdsverket 1996e, Fordonstvätt Mål och riktvärden, 96:1

Bilaga 4: Frågeformulär för att bedöma om riktvärdena kan användas

Frågeformuläret nedan kan användas som en del i den förenklade riskbedömningen, där man skall bedöma om förutsättningarna på objektet medger att ett branschspecifikt riktvärde för bensinstationer kan användas. Utförligare beskrivning om hur detta görs finns i kapitel 5.

Om svaret på alla nedanstående frågor är "ja stämmer" kan riktvärdet användas. Om svaret på någon fråga är "nej/stämmer inte" bör man skriva ned de förutsättningar som istället gäller för objektet och göra en bedömning av hur viktig parametern är. Eventuellt kan riktvärdet användas. Om svaret på många av frågorna är "nej/stämmer inte" bör man inte använda riktvärde utan istället göra en fördjupad riskbedömning. Om svaret är "vet ej" på många av frågorna är det motiverat att utföra ytterligare fältundersökningar på objektet.

Fråga	Ja/ stämmer	Nej/ stämmer inte	Vet ej
-------	----------------	-------------------------	-----------

I Finns det generella eller branschspecifika riktvärden för de föroreningar som utgör den största risken på objektet?

II Stämmer någon av de fem markanvändningsalternativen KM, MKM GV, MKM, Park eller MLU med objektets nuvarande och framtida markanvändning?

Om ja, vilket markanvändningsalternativ stämmer (ringa in)

KM **MKM GV** **MKM** **Park** **MLU**

Om nej, vilka väsentliga exponeringsvägar är eller kommer att bli aktuella?

III Är det förorenade området mindre än 1000 m²?

IV Stämmer någon av följande jordtyper med förhållandena på objektet?

Marktyp/djup	0-0,7 m	0,7-2,0 m	>2,0 m
Genomsläpplig	1	0,5	0,5
Normaltät	2	0,5	0,5
Tät	2	0,5	0,5

Om nej, vilken är halten organiskt kol i jorden och vilken är kornstorleken?

fortsättning, Fråga	Ja/ stämmer	Nej/ stämmer inte	Vet ej
---------------------	----------------	-------------------------	-----------

V Är utspädningen mellan porvatten och grundvatten för den valda marktypen ungefärligen överensstämmande med den i beräkningarna:

KM 15 ggr	MKM GV 80 ggr	MKM 80 ggr	Park 80 ggr	MLU 80 ggr
--------------	------------------	---------------	----------------	---------------

Om nej, hur stor är utspädning mellan porvatten och grundvatten?

.....

VI Är markens surhetsgrad mellan pH 5 och pH 7?

Om nej, vilket är pH-värdet i marken?

.....

VII Modellen tar hänsyn till samverkan mellan vissa petroleumkolväten inom grupperna alifater, aromater och polycykliska aromater. På objektet finns inte andra ämnen som kan samverka.

Om detta inte stämmer, vilka ämnen samverkar och hur?

.....

VIII På objektet finns inte människor med ovanliga levnadssätt som ökar exponeringsrisken avsevärt.

Om detta inte stämmer, vilka levnadssätt och exponeringar är aktuella ?

.....

IX På objektet finns inte känsliga eller hotade arter eller specifikt skyddsvärda ekosystem som kan exponeras för föroreningen.

Om detta inte stämmer, vilka känsliga ekosystem eller arter finns?

.....

Bilaga 5: Indata för framtagande av riktvärden för förorenat grundvatten

Tabell B5: Indata för framtagande av riktvärden för förorenat grundvatten, halter i mg/l

Ämne/ämnesgrupp	Dricksvatten - Hälsa	Dricksvatten - Smak-lukt A)	Risker för ytvatten B)	Riktvärde
Opolära alifatiska kolväten		(0,01-1) b) c)	60 (0,1 * 600) d)	0,1 f)
Totalt extraherbara aromatiska ämnen		(0,002 - 2)		0,1 f)
Bensen	0,01 a)		6 (0,01*600) g)	0,01
Toluen	0,7 a)	0,06 (0,024-0,170) a)	1,2 (0,002 * 600) e)	0,06
Etylbensen	0,3 a)	0,02 (0,002-0,2) a)	6 (0,01 * 600) g)	0,02
Xylen	0,5 a)	0,2 (0,02 - 1,8) a)		0,2
Cancerogena PAH	0,0002 b)			0,0002
Icke cancerogena PAH	0,01 c)			0,01
MTBE	0,3 h)	0,05 (0,020 - 0,15) i)	420 (0,7 * 600) d)	0,05
Bly	0,01 a),b)		0,6 (0,001 * 600) e)	0,01
1,2-diklorethan	0,03 a)		60 (0,1 * 600) e)	0,03
1,2dibrometan	0,001 c)			0,001

A) När smak och luktgränser är givna som intervall har geometriskt medelvärde använts.

B) Den halt i grundvatten som efter utspädning 1/600 inte ger värden i ytvatten som överstiger ytvattenkriterierna

a) WHO Drinking water guidelines (WHO, 1993)

b) Livsmedelsverkets kungörelse om dricksvatten (SLV, 1993)

c) Guidelines for use at contaminated sites in Ontario (Ontario MOEE, 1996)

d) Riktvärde för ytvatten uppskattat baserat på tillgängliga ekotoxtester

e) Canadian Water Quality Guidelines (CCME, 1996)

f) Ungefärlig detektionsgräns med analys enligt IR-metoden svensk standard.

g) Miljøstyrelsen (1995)

h) Beräknat från 10% av TDI-värdet antagande 2 l/dag och 60 kg kroppsvikt.

i) Drinking water advisory: MTBE (USEPA, 1997)

Referenser till bilaga 5

USEPA (1997): Drinking water advisory: Consumer acceptability advice and health effects analysis on Methyl Tertiary-Butyl Ether (MtBE), EPA-F-97-009, US Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, VA.

Miljøstyrelsen (1995): Water quality criteria for selected priority substances, Ministry of Environment and Energy, Danish Environmental Protection Agency, Denmark, Working Report 44.

WHO (1996): Guidelines for drinking water quality, Second edition, Volume 2, Health criteria and supporting information, World Health Organization, Geneva.

CCME, Ontario MOEE 1996, Guidelines for use of contaminated sites in Ontario, PIBS 3161EOI, Ontario Ministry of Environment and for the environment.

SVL 1993, Livsmedelsverkets kungörelse om dricksvatten, SVL SF 1993:35

WHO 1993, guidelines for drinking water quality, volume 1, Recommendation, second edition, WHO, Geneva

Bilaga 6: Bakgrundshalter i mark i tätorter

Det kan vara av intresse att ha kännedom om vilka halter den storskaliga spridningen av kolväten har medfört i olika miljöer för att avgöra om objektet är förorenat av punktkälla eller inte. Vad gäller de ämnen som kan förekomma på förorenade bensinstationer är det inte troligt att föroreningarna är naturliga.

Tabell B5: Halter av olika petroleumkolväten i jordprover från tätorter. Antal prov 50. Halter i mg/kgTS. Källa, "Bakgrundshalter i mark - halter av vissa metaller och organiska ämnen i jord i tätort och på landsbygd", rapport 4640, Naturvårdsverket 1997.

Ämne/ämnesgrupp	Antal värden över detektionsgräns	Minimivärde	Percentiler			Maximivärde
			25	50	90	
Petroleumkolväten						
totalt extraherbara alifatiska ämnen	50	13	25	30	83	150
totalt extraherbara aromatiska ämnen	40	(0)	11	14	32	71
opolära alifatiska kolväten	40	(0)	3	7	13	42
Enkla aromatiska kolväten						
bensen	2	(0)	—	—	—	2.50
toluen	18	(0)	0.15	0.21	0.47	0.76
Klorerade alifatiska kolväten						
tetrakloretylen	9	(0)	—	—	—	0.30
1,1,1-triklorethan	30	(0)	(0)	0.17	0.32	0.39
triklorometan	37	(0)	0.11	0.18	0.89	1.80
Summa kloralifatiska kolv.	40	(0)	0.23	0.43	1.03	2.02
Polycykliska aromatiska kolväten						
acenaftalen	2	(0)	—	—	—	0.09
acenaften	2	(0)	—	—	—	0.02
naftalen	3	(0)	—	—	—	0.04
dibenso(a,h)antracen*	3	(0)	—	—	—	0.40
fluoren	6	(0)	—	—	—	0.24
tracen	11	(0)	—	—	—	0.18
fenantren	30	(0)	(0)	0.02	0.48	3.21
benso(a)antracen*	31	(0)	(0)	0.03	0.40	1.80
benso(a)pyren*	31	(0)	(0)	0.03	0.44	1.96
benso(g,h,i)perylene	33	(0)	(0)	0.03	0.35	1.20
indeno(1,2,3-c,d)pyren*	34	(0)	(0)	0.03	0.35	1.23
pyren	38	(0)	0.01	0.08	0.64	2.90
krysen*	39	(0)	0.02	0.07	0.50	1.66
fluoranten	39	(0)	0.02	0.11	0.96	4.10
benso(k)fluoranten*	41	(0)	0.02	0.06	0.36	1.50
benso(b)fluoranten*	41	(0)	0.01	0.07	0.70	2.60
Summa PAH	43	(0)	0.12	0.56	5.21	19.51
Summa cancerogena PAH*	43	(0)	0.06	0.32	2.54	9.80
Summa övriga PAH	40	(0)	0.06	0.27	2.67	9.97

(0) värden inom parentes är under detektionsgränsen

* cancerogent ämne

Bilaga 7: Jämförelse mellan tre modeller för beräkning av riktvärden

Tabell B6: Jämförelse mellan tre olika modeller för beräkning av riktvärden

Naturvårdsverket "Generella riktvärden för förorenad mark" rapport nr 4638.	CONCAWE	ASTM (RBCA)
- - - Humantoxikologiska exponeringsvägar - - -		
-Intag av jord	-Intag av jord	-Intag av jord
-Hudkontakt med jord	-Hudkontakt med jord	-Hudkontakt med jord
-Inandning av damm	-Inandning av damm	-Inandning av damm
-Inandning av ångor	-Inandning av ångor	-Inandning av ångor
-Intag av grundvatten	-Intag av grundvatten	-Intag av grundvatten
-	-Effekter i ytvatten	-Effekter i ytvatten
-Intag av grönsaker	-Intag av grönsaker	-
-	-Intag av kött	-
-Intag av fisk	-Intag av fisk	-
-	-Upptag vid duschning	-
- - - Ekotoxikologiska exponeringsvägar - - -		
-Effekter i ytvatten	-	-
-Ekotox inom området	-	-
- - - Samverkan mellan olika exponeringsvägar - - -		
Tar hänsyn till samverkan mellan alla exponeringsvägar	Tar hänsyn till samverkan mellan alla exponeringsvägar	Tar ej hänsyn till samverkan
- - - Val av exponeringsvägar - - -		
Markanvändning	Markanvändning	Ej hänsyn till markanvändning platsspecifik
- - - Exponeringsantaganden modifierade från: - - -		
CSOIL, MDEP, USEPA	Europeiska modeller om sådana finns, USEPA	USEPA
- - - Toxikologiska värden - - -		
WHO, IMM (Svenska), USEPA, Holländska	WHO, Holländska, USEPA, UK	USEPA
- - - Exponerad - - -		
Vuxen eller Barn	Vuxen eller Barn	Vuxen
- - - Riktvärden för TPH, (Total Petroleum Hydrocarbons)som TPHCWG - - -		
-	Ja	Nej

DEL 2:

**Dataunderlag och beräkningsmodell
för riktvärden för mark på förorenade
bensinstationer**

Innehåll Del 2:

Sammanfattning	4
1 Inledning	6
2 Exponeringsdata	7
3 Ämnesspecifika data	10
3.1 Fysikalisk-kemiska data	10
3.2 Humantoxikologiska data	11
3.4 Ekotoxikologiska data	15
4 Park och MLU	20
4.2 Skydd av miljö	21
5 Markförhållanden	22
5.1 Jordartstyper	22
5.2 Parametervariationer	22
6 Riktvärdenas beroende av jorddjupet	26
7 Utspädningsfaktorer i byggnader	27
7.1 Transport av ångor genom marken in i byggnader	27
7.2 Minskning av förångningen med tiden	31
8 Utspädning i vatten	33
8.1 Brunnar i jord	33
8.2 Brunnar i berg	35
8.3 Förorenad jord under grundvattenytan	36
8.4 Större vattentäkter	37
8.5 Ytvatten	37
8.6 Utspädningsfaktor för KM	38
8.7 Utspädningsfaktor för MKM	38
9 Nedbrytning av föroreningar	39
9.1 Föroreningar i det primära förorenade området	39
9.2 Föroreningar som transporteras med grundvattnet	39
9.3 Enkel modell för nedbrytning	40
9.4 Exempel på effekten av nedbrytning för BTEX	41
10 Metod för korrigering för olika halter av organiskt kol i jorden ..	42
10.1 Hälsoriskbaserade riktvärden	42
10.2 Miljöriskbaserade värden	42
10.3 Sammanvägning av riktvärden	43
10.4 Metod för beräkning av korrektionsfaktor	44
10.5 Korrigering av de miljöriskbaserade värden	45
Notationer	47
Referenser	48

Sammanfattning

Den modell som använts för beräkning av branschspecifika riktvärden för bensinstationer bygger på den modell som utvecklats för Naturvårdsverkets generella riktvärden (Naturvårdsverket, 1996a och 1996b). Ett antal förändringar har gjorts för att bättre anpassa modellen till föroreningar och förhållanden som förekommer vid förorenade bensinstationer.

Fysikaliska-kemiska, och toxikologiska data har tagits fram för petroleumkolväten och andra ämnen som ingår i bensin och diesel. I huvudsak har data som tagits fram av "Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group" (TPHCWG, 1997ab) för olika petroleumfraktioner använts.

De ekotoxikologiska värdena har beräknats på ett liknande sätt som i den generella modellen. För jord används Nederländska värden (C-values), saknas sådana värden har en litteratursökning efter data genomförts. För flertalet av föreningar (t ex alkaner) finns dock inte tillräckligt med bakgrundsmaterial för att ta fram rimligt säkra data. För dessa föreningar har "ekotoxikologiska interimsvärden" definierats.

Markanvändningstyperna Park och Mark med lågt utnyttjande (MLU) har definierats för att kunna ta fram rimliga riktvärden för bensinstationer som legat utefter vägar utan omgivande bebyggelse och där ingen bebyggelse kan tänkas ske inom en rimlig framtid.

I den branschspecifika modellen har möjligheter att anpassa riktvärdena beroende av markförhållanden, halt organiskt kol och djupet till föroreningen har införts. Värden har beräknats för tre jordartstyper som täcker in typiska förhållanden i Sverige. Värden har också beräknats för olika djup till föroreningen.

En ny modell för beräkning av transport av ångor till inomhusluft har tagits fram. Den beskriver situationen vid ett hus där marken under det dränerande lagret är förorenat på ett visst djup. Modellen baserar sig på att ångor diffunderar genom den befintliga marken upp till det dränerande lagret och därifrån sugas in i huset.

Den metod som används för att ta fram utspädning i grundvatten i den generella modellen har utökats för att ta hänsyn till olika geohydrologiska förhållanden och olika typer av vattentäcker.

Biologisk nedbrytning av föroreningar är betydelsefull för petroleumkolväten i jordar, men varierar mycket kraftigt från plats till plats. En god kännedom om platsen krävs därför för att bedöma förutsättningarna för biologisk nedbrytning. Den branschspecifika modellen beaktar därför inte nedbrytning, men i rapporten ges exempel på en enkel modell för uppskattning av effekten av nedbrytning.

En förenklad metod har tagits fram för att justera de branschspecifika riktvärdena för bensinstationer med avseende på halten organiskt kol i jorden. Halten organiskt kol i jorden styr hur starkt bunden en organisk förorening är till de fasta partiklarna i jorden och därmed i vilken omfattning den kan spridas till människan. Korrigering av de branschspecifika riktvärdena kan göras inom intervallet 0,5 och 15 viktsprocent organiskt kol.

1 Inledning

I denna del beskrivs den modell som använts för beräkning av branschspecifika riktvärden för bensinstationer. Modellen bygger på den modell som utvecklats för Naturvårdsverkets generella riktvärden (Naturvårdsverket, 1996a och 1996b). Information om de grundläggande antagandena redovisas i Naturvårdsverket (1996b). I denna del redovisas de förändringar som gjorts i modellen samt de indata som används.

De förändringar som gjorts i modellen för Naturvårdsverkets generella riktvärden för att anpassa den till de branschspecifika kraven berör följande områden:

- ✦ Fysikaliska-kemiska, humantoxikologiska och ekotoxikologiska data har tagits fram för petroleumkolväten och andra ämnen som ingår i bensin och diesel (kap 3).
- ✦ Ytterligare två markanvändning har införts "Park" och Mark med litet utnyttjande, "MLU" (kap 4).
- ✦ Möjlighet att anpassa riktvärdena beroende av markförhållanden (kap 5).
- ✦ Möjlighet att anpassa riktvärdena beroende av djupet till föroreningen (kap 6).
- ✦ Ny modell för beräkning av transport av ångor till inomhusluft (kap 7).
- ✦ Modifiering av modellen för beräkning av utspädning till brunnar (kap 8).

En enkel modell för att ta hänsyn till nedbrytning av lösta komponenter som transporteras i grundvattnet redovisas i kap 9. Denna modell har dock inte använts vid beräkning av riktvärden. I kapitel 10 redovisas en metod för att korrigera riktvärdet för olika halter av organiskt kol i jorden.

2 Exponeringsdata

De exponeringsantaganden som använts för de branschspecifika riktvärdena sammanfattas i tabell 1. Exponeringsdata anges i form av hur stor den genomsnittliga dagliga exponeringen är för de kontaktmedier som gäller för de olika exponeringsvägarna. Dessa motsvarar parametrarna R_{is} , R_{du} , R_{id} , R_{iv} , R_{iw} och R_{ig} i kapitel 3 av underlagsrapporten för de generella riktvärdena (Naturvårdsverket, 1996b). Till exempel anges under rubriken "Direkt intag" den genomsnittliga dagliga exponeringen för förorenad jord. Värdena presenteras för de fyra markanvändningstyperna:

KM	Känslig Markanvändning
MKM GV	Mindre Känslig Markanvändning med grundvattenuttag
MKM	Mindre Känslig Markanvändning
Park	Parkmark
MLU	Mark med Lågt Utnyttjande

Definition av markanvändningstyperna ges i del 1. I avsnitt 4 ges en närmare definition av markanvändningstypen Park och MLU.

De branschspecifika riktvärdena för bensinstationer tar hänsyn till vilken jordart som finns på platsen och vilket djup som föroreningen ligger på. De olika marktyperna har olika halt organiskt kol vilket bestämmer hur fast föroreningen sitter i jorden. Dessutom varierar vattenhalten i marken med jordart. Detta är av betydelse för transporten av ångor i marken och påverkar därigenom hur stor utspädning som råder mellan halt i porluft och halt inne i byggnader. Djupet som föroreningen ligger på inverkar på vilka exponeringsvägar som kan förekomma och är av betydelse för transporten av ångor i marken. I tabell 2 redovisas de parametrar som varierar med jordart och föroreningsdjup.

Tabell 1: Exponeringsdata för branschspecifika riktvärden för bensinstationer

Typ	KM	MKM GV	MKM	Park	MLU
Direkt intag					
Kronisk exponering (mg/kg,d)	10	3	3		6
Exponering cancer (mg/kg,d)	15	1	1		8
Hudkontakt					
Kronisk exponering (mg/kg,d)	20	7	7		6
Exponering cancer (mg/kg,d)	3	1	1		12
Inandning av damm					
Koncentration (mg/m ³)	41	41	41		35
Tidsfaktor	1	33	33		54
Kronisk exponering (mg/kg,d)	16	5	5		8
Exponering cancer (mg/kg,d)	1	3	3		4
Inandning av ångor					
Utspädningsfaktor	beroende av jordart och djup, se tabell b2:2				
Tidsfaktor	1	33	33		54
Kronisk exponering (mg/kg,d)/(g/m ³)	500	170	170		28
Exponering cancer (mg/kg,d)/(g/m ³)	300	100	100		16
Intag av dricksvatten					
Avstånd till brunn (m)	0	500	-		500
Utspädningsfaktor brunn	15	80	-		80
Kronisk exponering (l/kg,d)	67	67	-		67
Exponering cancer (l/kg,d)	3	3	-		3
Intag av grönsaker					
Andel hemodlat	3	-	-		används ej
Kronisk exponering (kg/kg,d)	1	-	-		2
Exponering cancer (kg/kg,d)	4	-	-		6

Tabell 2. Parametrar som för branschspecifika riktvärden varierats med jordart och föroreningsdjup.

Marktyp	Djup till förorening		
	0 - 0,7 m	0,7 - 2 m	>2 m
Halt organiskt kol			
Genomsläppliga	1%	0,5%	0,5%
Normaltäta	2%	0,5%	0,5%
Täta	2%	0,5%	0,5%
Utspädningsfaktorer inomhusluft			
Genomsläppliga	1/1300	1/1600	1/2900
Normaltäta	1/5500	1/21 000	1/300 000
Täta	1/22 000	1/110 000	1 /2 000 000

En närmare beskrivning av jordarterna ges i avsnitt 5. De utspädningsfaktorer som anges i tabell 2 avser endast den del av utspädningen som beror av konstant diffusion genom marken och utspädningen i byggnaden. Den utspädning som sker p g a att mycket lättflyktiga ämnen försvinner beräknas specifikt för varje ämne. Se avsnitt 6 för närmare detaljer.

3 Ämnesspecifika data

För flera av de ämnen som är aktuella vid bensinstationstomter finns inga ämnesspecifika data framtagna för den generella riktvärdesmodellen. För dessa ämnen har sökning gjorts i databaser och relevant litteratur. De data som samlats in är:

- fysikaliska-kemiska data
- humantoxikologiska data
- ekotoxikologiska data

Den mest kompletta sammanställningen av fysikalisk-kemiska och humantoxikologiska data för ämnen som ingår i petroleumprodukter har genomförts av "Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group" (TPHCWG, 1997a). Denna grupp har som syfte att utveckla riskbaserade riktvärden för områden förorenat med petroleum och består av representanter för industri, myndigheter och forskning.

TPHCWG har valt att ta fram data för 13 väldefinierade grupper av ämnen (fraktioner) som ingår i olika petroleumprodukter. Dessa fraktioner baserar sig på likhet i kemiska, fysikaliska och toxiska egenskaper och är indelade efter ämnets ekvivalenta koltal "Equivalent Carbon number". Detta är ett ämnets kokpunkt eller retentionstid vid gaskromatografering normaliserat till kokpunkt eller retentionstid för n-alkaner. Alifatiska respektive aromatiska ämnen hanteras separat eftersom dessa har väsentligt skilda egenskaper.

För bedömning av cancerteffekter har bensen och benso(a)pyren (cancerogena PAH) använts som indikatorsubstanser.

3.1 Fysikalisk-kemiska data

TPHCWG (1997b) har tagit fram fysikaliska-kemiska data för de olika fraktionerna genom att sammanställa data för 260 ämnen. Parametrar såsom löslighet, Henrys konstant och sorptionsegenskaper har sedan korrelerats mot ekvivalent koltal (EC). Separata regressionssamband har tagits fram för alifatiska respektive aromatiska ämnen. Dessa uttryck ger en bra uppskattning i de flesta fall. Henrys konstant för lätta aromater överskattas dock kraftig. Därför har experimentellt uppmätta värden använts i beräkningarna.

De fysikaliska-kemiska egenskaperna för fraktioner har sedan ansatts som egenskaperna för mittpunkten i intervallet, d v s C_{12} - C_{14} representeras av egenskaperna för C_{13} .

De fysikaliska-kemiska data som anges av TPHCWG (1997b) för alifater och

aromater redovisas i tabell 3. För övriga ämnen har data tagits från USEPA (1996), EPRI (1988) och HSDB (Hazardous Substances Data Base) (1997).

Tabell 3 Fysikaliska-kemiska data

Fraktion	Löslighet (mg/l)	Kow	Koc	Henrys konstant (-)
Alifater				
C ₅ -C ₆	36	1900	800	34
>C ₆ - C ₈	5.4	9700	4000	51
>C ₈ - C ₁₀	0.43	77000	32000	82
>C ₁₀ - C ₁₂	0.034	600000	250 000	130
>C ₁₂ - C ₁₆	0.00076	1.2·10 ⁷	5·10 ⁶	540
>C ₁₆ - C ₂₁	1.3·10 ⁻⁶	2·10 ⁹	1·10 ⁹	6400
>C ₂₁ - C ₃₅				
Aromater				
bensen (C ₆)	1800	190	80	0.23
toluen, etylbensen, xylen (C ₇ - C ₈)	520	610	250	0.27
>C ₈ - C ₁₀	65	3900	1600	0.49
>C ₁₀ - C ₁₂	25	6100	2500	0.14
>C ₁₂ - C ₁₆	5.8	12200	5000	0.054
>C ₁₆ - C ₂₁	0.51	38600	16000	0.013
>C ₂₁ - C ₃₅	0.0066	310 000	130000	0.00068
Cancerogena PAH (benso(a)pyren)	0,0016	1.3·10 ⁶	1·10 ⁶	4.6·10 ⁻⁵
Övriga ämnen				
MTBE	48 000	20	8.2	0.02
1,2 dikloretan	8700	30	12	0.05
1,2-dibrometan	4300	91	37	0.03
tetraetylbly	71	1000	418	0.0026

För oorganiskt bly har K_d-värdet på 1000 l/kg från Naturvårdsverkets generella riktvärden använts.

3.2 Humantoxikologiska data

De humantoxikologiska data, referensdos för intag via munnen (RfD) respektive referenskoncentration (RfC), som ansatts av TPHCWG (1997c) för olika petroleumfraktioner redovisas i tabell 4. Värden för övriga ämnen har tagits från WHO (1993 och 1996), USEPAs databas IRIS (1997) samt från, provinsen Ontarios modell för riktvärden (Ontario MOEE, 1996), se tabell B2.4.

Tabell 4: Humantoxikologiska data.

Fraktion	Substans för humantoxikologisk bedömning	Tolerabelt dagligt intag (mg/kg,d)	Referens-koncentration (mg/m ³)
Alifater			
C ₅ -C ₆	n-hexan, hexanblandningar n-heptan	5	18.4
>C ₆ - C ₈			
>C ₈ - C ₁₀	n-nonan, avaromatiserade produkter, jetbränsle	0.1	1
>C ₁₀ - C ₁₂			
>C ₁₂ - C ₁₆			
>C ₁₆ - C ₂₁	White mineral oil	2	ej tillgängligt
>C ₂₁ - C ₃₅			
Aromater			
bensen (C ₆)	cancerrisk bensen	3.3·10 ⁻⁴	1.3·10 ⁻³
>C ₇ - C ₈	toluen, etylbensen, xylen	0.2	0.4
>C ₈ - C ₁₀	isopropylbensen, naftalen, aromatismixar	0.04	0.2
>C ₁₀ - C ₁₂			
>C ₁₂ - C ₁₆			
>C ₁₆ - C ₂₁	pyren som surrogat	0.03	ej tillgängligt
>C ₂₁ - C ₃₅			
Cancerogena PAH	cancerrisk benso(a)pyren	2.3·10 ⁻⁵	1.1·10 ⁻⁷
Övriga ämnen			
MTBE		0,1	3
1,2 diklorethan	cancerrisk	0.001	3.8·10 ⁻⁴
1,2-dibrometan	cancerrisk	1.2·10 ⁻⁷	4.6·10 ⁻⁵
tetraetylbly		10 ⁻⁷	
oorganiskt bly		3.5·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴

Alifater

För alifater C₆ - C₈ bygger TPHCWG sitt värde på studier av n-hexan, n-heptan och kommersiella hexanblandningar. RfD-värdet för ren n-hexan (0,06 mg/kg,d) är betydligt lägre än värdet för n-heptan (2 mg/kg,d) och de kommersiella blandningarna (5 mg/kg,d). Även RfC-värdet (18/mg/m³) bygger på studier av kommersiella hexanblandningar. Detta värde är betydligt högre än det värde USEPA tagit fram för ren n-hexan (0,2 mg/m³). TPHCWG anser att RfD och RfC-värden för kommersiella hexanblandningar är lämpligast använda eftersom det tar hänsyn till inverkan av olika komponenter och pga att innehållet av n-hexan är lågt i de allra flesta petroleumprodukter.

Även för fraktionen >C₈ - C₁₆ anser TPHCWG att störst vikt skall läggas på toxikologiska studier av blandningar såsom jetbränsle och avaromatiserade

alifatblandningar. Dessa anger ett RfD-värde på 0,1 mg/kg,d vilket är lägre än det värde som MDEP (1994) angivit för n-nonan (0.6 mg/kg,d). RfC-värdet motsvarar det som erhållits vid studier på blandningar av kolväten inom denna fraktion.

TPHCWG baserar sitt värde för fraktionen $>C_{16} - C_{35}$ på studier av "White mineral oils", komplexa blandningar av huvudsakligen mättade alkaner och cykloalkaner med mycket lågt aromatinnehåll vilka gav ett RfD på 2 mg/kg,d. Data för att fastställa något RfC-värde finns ej tillgängliga. Dessa ämnen har också så låg flyktighet att exponering genom inandning är obetydlig.

Aromater

För bensen är cancer den dominerande effekten och det riskbaserade värde som användes i Naturvårdsverkets generella modell (Naturvårdsverket, 1996b). Detta värde bygger på IMM (1990) och är mycket snarlikt de värden som används av USEPA, WHO och i Kanada.

De referenskoncentrationer som TPHCWG anger för monoaromaterna ($>C_7 - C_8$), dvs toluen, xylen och etylbensen, är högre än vissa av de värden som användes för dessa ämnen i den generella modellen. För de generella riktvärden användes 0,04 mg/m³ vilket anges som en lågrisknivå av IMM (Victorin, 1991). Detta värde är baserat på den minsta koncentration där effekter iakttagits dividerat med en säkerhetsfaktor 1000. TPHCWG anger samma värde som USEPA för toluen (0,4 mg/m³). Detta värde är baserat på studier av arbetare som exponerats för toluen. De värden TPHCWG rapporterar för xylen och etylbensen ligger högre (1 mg/m³). IMM:s värden är framtagna på slutet av 1980-talet och är satta med stor säkerhetsmarginal. USEPA:s värde för referenskoncentration för toluen bygger på senare undersökningar och säkerhetsfaktorer som kan betraktas som mer underbyggda.

För de generella riktvärdena användes WHO:s TDI-värden från 1993 på 0,225 för toluen, 0,18 mg/kg,d för xylen, och 0,097 för etylbensen. TPHCWG menar att toluen bäst representerar denna fraktion och väljer därför ett värde på 0,2 mg/kg,d för hela fraktionen. USEPA:s anger ett högre värde för xylen (2 mg/kg,d), vilket TPHCWG inte bedömer vara tillräckligt försiktigt för hela fraktionen.

För fraktionen $>C_8 - C_{16}$ angav toxikologiska studier för 8 olika komponenter samt naftalen/metylnaftalen-blandningar RfD-värden mellan 0,03 och 0,3 mg/kg,d. TPHCWG bedömde att ett värde på 0,04 mg/kg,d är representativt för hela fraktionen. Betydligt färre data finns att bestämma ett RfC-värde. TPHCWG har valt att basera sitt värde (0,2 mg/m³) på försök med aromatmixar med C₉.

Få data finns för att bestämma ett RfD-värde för aromatfraktionen $>C_{16} - C_{35}$. TPHCWG har valt att använda pyren som surrogatsubstans för denna grupp och menar att detta sannolikt är konservativt eftersom pyren ligger vid den lägre

gränsen av fraktionen. För bedömning av cancerogena PAH har benso(a)pyren använts som indikatorsubstans med samma värde som i Naturvårdsverkets generella modell (WHO, 1993).

Metyltertiärbutyleter, TBE

De flesta studier på MTBE behandlar inhalation, endast ett begränsat antal studier finns tillgängliga på toxicitet av MTBE vid oralt intag. USEPA (1997) har nyligen gjort en genomgång av toxikologiska undersökningar av MTBE i syfte att fastställa en dricksvattennorm. De drar slutsatsen att toxikologiska data är otillräckliga för att ta fram ett hälsoriskbaserat värde och rekommenderar istället en dricksvattennorm baserad på lukt- och smakgränser. De konstaterar samtidigt att dessa gränser ger en 10 - 100 gånger större marginal mot icke-cancereffekter än ett RfD-värde och ger en cancerrisk som är lägre än de amerikanska föreskrifterna.

Health Canada angav 1991 en referenskoncentration på 0,037 mg/m³ baserat på råttförsök som gett en NOAEL-värde justerat för långtidsexponering på 369 mg/m³ och en säkerhetsfaktor på 10000. Orsaken till den höga säkerhetsfaktorn var bristande längd på försöken, avsaknad av data om cancerogenitet samt att minimala effekter observerats vid NOAEL. USEPA (1993) och ATSDR (1994) anger ett högre värde (3 mg/m³), baserat på en tvåårsstudie med råttor som gav ett NOAEL på 260 mg/m³ och en säkerhetsfaktor på 100. Vi har valt USEPA och ATSDRs värde eftersom dessa baserar sig på försök som utförts under en längre tid. I Ontarios riktvärden för jord från 1996 anges en referenskoncentration på 0,5 mg/m³.

Health Canada angav 1991 ett TDI-värde på 0,01 mg/kg,d baserat på råttförsök som gav ett NOAEL-värde på 100 mg/kg,d och en säkerhetsfaktor på 10000. Orsaken till den höga säkerhetsfaktorn var bristande längd på försöken, avsaknad av data om cancerogenitet samt att minimala effekter observerats vid NOAEL. Samma försök har även använts för att uppskatta hälsoeffekter av dricksvattenintag, men i detta fall har en säkerhetsfaktor på 1000 använts (NTSC,1997), vilket skulle motsvara ett TDI-värde på 0,1 mg/kg,d. I Ontarios riktvärden för jord (1996) anges ett RfD-värde på 0,052 mg/kg,d medan RIVM (1995) anger ett värde på 0,9 mg/kg,d. En amerikansk arbetsgrupp rörande MTBE har föreslagit en metod att omvandla från luftkoncentration till dos (NSTC, 1997). Med denna metod skulle en referenskoncentration på 3 mg/m³ motsvara en dos på mellan 0,15 och 0,9 mg/kg,d. För beräkning av de branschspecifika riktvärdena har ett TDI-värde på 0,1 mg/kg,d använts.

USEPA (1997) konstaterar att cancerogenitetsstudier stöder slutsatsen att MTBE eller dess sönderfallsprodukter i kroppen har potential att orsaka cancer vid höga doser, däremot är data otillräckliga för att göra en kvantitativ bedömning av risken vid låga doser.

1,2-dikloretan och 1,2-dibrometan

För 1,2-dikloretan baserar sig det tolerabla dagliga intaget på data från WHO (1996) och en extra risk för cancer av 1 på 100 000 under en livstid, vilket ger ett TDI på 0,001 mg/kg,d. WHO's riskuppskattning har getts företräde framför den USEPA gjort baserat på data från samma försök (IRIS, 1997). USEPA anger en högre cancerrisk än WHO.

Den bromerade varianten (1,2-dibrometan) är mer toxisk. För detta ämne saknas uppgifter från WHO (1996) och det använda värdet baserar sig på cancerriskfaktorer från IRIS (1997). Detta medför att skillnaden i TDI mellan 1,2-dikloretan och 1,2-dibrometan blir mycket stor.

Referenskoncentrationen för 1,2-dikloretan och 1,2-dibrometan bygger på data från IRIS (1997).

Bly

För oorganiskt bly används samma TDI-värde som i Naturvårdsverkets generella modell baserat på data presenterade i WHO (1993). Organiskt bly är mer toxiskt och misstänks vara cancerogent, men få kvantitativa toxikologiska riskbedömningar är gjorda. Värdet på tolerabelt dagligt intag (10^{-7} mg/kg,d) för tetraetylblead är taget från IRIS (1997) och baseras på data från djurförsök som gav ett LOAEL på 0,0012 µg/kg,d med en säkerhetsfaktor på 10000. Detta värde är troligen satt med stora säkerhetsmarginaler.

3.4 Ekotoxikologiska data

De nivåer på miljöskyddet som eftersträvas är likvärdiga med de nivåer som satts för Naturvårdsverkets generella riktvärden. Dessa nivåer är:

- Känslig Markanvändning och Park - jorden skall kunna fullgöra en rad olika funktioner, inklusive användning för odling
- Mindre Känslig Markanvändning och MLU - en lägre grad av skydd än för Känslig Markanvändning och Park, dock kan nivåer som innebär en utslagning av markekosystemet inte accepteras.
- Recipient, närbeläget ytvatten. Allvarliga störning av populationer av sötvattenorganismer får inte förekomma. Förutsättningarna för de ekologiska funktionerna ska skyddas.

Av praktiska skäl, baserade sig Naturvårdsverkets generella riktvärden på ekologiska kvalitetskriterier framtagna av andra myndigheter. För jord, används de ekotoxikologiska värden som tagits fram i Nederländerna (C-values), vilka motsvarar en nivå av påverkan som kan accepteras för MKM. Eftersom denna nivå inte är i linje med de skyddsnivåer som angetts för KM, användes i detta fall halva det nederländska C-värdet. För ytvatten, CCMEs "Water quality criteria" har skyddsmål som motsvarar skyddsnivåer som angetts för ytvatten. Hur olika miljö kvalitetsnormer motsvarar olika skyddsmål beror på metoden som används för att ta fram värden och för att ta hänsyn till osäkerheterna.

Miljö kvalitetskriterier baseras på data från standardiserade akuta eller kroniska ekotoxikologiska tester på ett begränsat antal arter. Stora osäkerheter är förknippade med kriterievärden som försöker fastställa en föroreningskoncentration som motsvarar en viss grad av påverkan på ekosystemet. Olika metoder har utvecklats för att ta fram "ofarliga" koncentrationer för ämnen i ekosystem genom extrapolation från tillgängliga ekotoxikologiska data. Metoderna skiljer sig också i hur osäkerheterna beaktas.

Den första metod tar hänsyn till osäkerheterna genom användning av säkerhetsfaktorer. Dessa metoder brukar fastställa kvalitet och mängd data som behövs för att fastställa koncentrationen av ett ämne där inga effekter på organismer i ekosystem förväntas. Vidare anges för vilka taxonomiska enheter data behövs för att underlagsdata skall betraktas som representativa för ekosystemet. Säkerhetsfaktorer används för att ta hänsyn till osäkerheten i data. Denna metod används av CCME för att ta fram kriterier för miljöskydd i ytvatten.

Den andra metoden antar att olika organismers känslighet för en miljöförorening är statistiskt fördelad (t ex log-logistic, log-normal eller triangulär). Denna fördelning används sedan för att bestämma den nivå som motsvarar en definierad skyddsnivå. De nederländska C-värdena har tagits fram med denna metod. En säkerhetsmarginal byggs in i modellen genom att öka vidden av den statistiska fördelningen. Ekotoxikologiska riktvärden för MKM (Nederländska C-värdet) motsvarar koncentrationen där 50% jordlevande arter skyddas mot toxiska effekter. Riktvärden för KM fastställs till hälften av C-värdet. Det är inte möjligt att exakt ange hur stor andel av arterna som skyddas vid denna föroreningsnivå i marken men för många ämnen, motsvarar hälften C-värden ungefär den lägsta koncentration där toxikologiska effekter observerats.

Ingen av metoderna försöker identifiera de känsligaste organismer. Istället antas det att användning av en säkerhetsfaktor (första metoden) eller justering av den framtagna fördelningen (andra metoden) är tillräckligt skyddande för de känsligaste delarna av ekosystemen.

Nederländska C-värden finns inte tillgängliga för en rad av de föreningar som ingår i petroleumprodukter och har behandlats i denna studie. I de fall värden finns tillgängliga har dessa använts. I de fall värden inte finns tillgängliga har en

litteratursökning efter ekotoxikologiska data genomförts. För flertalet av föreningar finns inga eller mycket få resultat av ekotoxikologiska tester redovisade, och tillgängliga data är nästan undantagslöst för akvatiska organismer.

Det har sedan länge accepterats att ekotoxikologiska data för akvatiska organismer måste användas för att uppskatta riktvärden för jord eftersom data för marklevande organismer är mycket fåtaliga. En metod för detta har utvecklats i Nederländerna. Denna metod används också i Canada. Eftersom de tillgängliga testdata ofta uttrycks som LC_{50} -värden (den halt som dödar 50% av individerna i ett test) och dessutom endast är utförda på ett begränsat antal organismer rekommenderar miljödepartementet i Canada att en metod med "hyperkonservativa" säkerhetsfaktorer används för att härleda nivåer som säkert inte ger någon effekt. Säkerhetsfaktorerna varierar mellan 10 och 1000 beroende på vilka data som finns tillgängliga. Om denna metod tillämpas strikt erhålles mycket låga riktvärden för många av de föreningar som här studeras. Ett exempel är n-hexan där det lägsta rapporterade LC_{50} -värdet är 4 mg/l. Med de tillgängliga data rekommenderas en säkerhetsfaktor på 100. Omvandlat till en halt i jord ($K_d=25$ l/kg) motsvarar detta en halt på 1 mg/kg.

Slutsatsen av den genomgång som gjorts av ekotoxikologiska data är att för vissa ämnen (framförallt alifater) saknas tillräckligt med bakgrundsmaterial för att ta fram rimligt säkra data. För att ändå inte sätta riktvärdena orimligt högt i de fall hälsoeffekterna beräknas vara låga har dock "ekotoxikologiska interimsvärden" definierats. Dessa syftar till att ge skydd mot miljöeffekter, estetiska effekter och andra problem som kan uppstå. Dessa är dock inte beräknade på samma vetenskapliga grund som de hälsoriskbaserade riktvärdena eller de ekotoxikologiska riktvärdena.

Som ett komplement för bedömningen av ekotoxikologiska interimsvärden för förorening har också riktvärden för oljeföroreningar i andra länder studerats. Dessa varierar stort mellan olika länder och de grunder med vilka värdena är satta har oftast inte redovisats. Till viss del kan skillnaden i värden förklaras av olika indelning i petroleumfraktioner eller användningsområde för riktvärdena.

De värden som använts för branschspecifika riktvärden ges i tabell B2:5. Nedan ges en motivering till de valda värdena.

Alifater

Ekotoxikologiska testdata finns tillgängliga för akvatiska organismer framförallt för n-hexan. Dessa tyder på en ekotoxicitet för n-hexan som motsvarar bensen. De enstaka värden som rapporteras för n-heptan och cyklohexan indikerar att dessa är mindre ekotoxiska än n-hexan. Eftersom n-hexan inte kan förväntas dominera ekotoxiciteten av de lätta alifatfraktionerna bör riktvärdet för ekotoxiska effekter för dessa fraktioner vara några gånger högre än för bensen.

För alifaterna i fraktionerna C₅-C₆, C₆-C₈ har ett ekotoxikologiskt interimsvärde på 50 mg/kg valts för Känslig Markanvändning. Detta motsvarar det nederländska "målvärdet" samt den danska "Köpenhamnslistans" värde för Klass 1 (fri användning av jordmassor). För Mindre Känslig Markanvändning har ett takvärde på 200 mg/kg valts. Detta motsvarar övre gränsen för "Köpenhamnslistans" värde för Klass 2 (begränsad användning av jordmassor).

För alifater i fraktionerna C₈-C₁₀ och större saknas helt ekotoxikologiska data. För dessa har ett ekotoxikologiskt interimsvärde på 100 mg/kg satts för Känslig Markanvändning. Detta värde motsvarar det riktvärde som Ontario tillämpar för petroleumkolväten (gasoline/diesel) för jordbruksmark. För Mindre Känslig Markanvändning sätts ett takvärden på 500 mg/kg för fraktionerna mellan C₈ -C₁₆ vilket motsvarar den övre gränsen för "Köpenhamnslistans" Klass 2 för mer högkokande oljeprodukter. För de tyngre fraktionerna, C₁₆ - C₃₅, har ett ekotoxikologiskt interimsvärde på 1000 mg/kg satts. Detta motsvarar det riktvärde som Ontario tillämpar för tyngre petroleumkolväten för både bostadsmark och industrimark.

Aromater

För aromater finns nederländska riktvärden för bensen, toluen, C₉-aromater och PAH. Värdet för fraktionen C₇-C₈ har satts lägre än det nederländska värdet för toluen (130 mg/kg), eftersom ekotoxiciteten av toluen, etylbensen och sannolikt också xylen nyligen omvärderats av CCME i Canada (CCME, 1996) och befunnits vara mer ekotoxiska än vid tidigare uppskattningar. De värden som används motsvarar halva det värde som användes för Naturvårdsverkets generella riktvärden. Det nederländska värdet för C₉-aromater (Kreule et al, 1995) har använts för fraktionen C₈-C₁₀ och värdet för PAH för de fraktioner som är tyngre än C₁₂.

Övriga ämnen

För MTBE finns ett ekotoxikologiskt värde framtaget i Nederländerna. Inga värden finns tillgängliga för 1,2-dikloretan, 1,2-dibrometan eller organiskt bly. För oorganiskt bly har värdet från Naturvårdsverkets generella riktvärden använts.

Tabell 5: Ekotoxikologiska riktvärden och interimsvärden

Fraktion	KM (mg/kg)	MKM (mg/kg)	Ytvatten (mg/l)
Alifater			
C ₅ -C ₆	50	200	
>C ₆ - C ₈			
>C ₈ - C ₁₀	100	500	
>C ₁₀ - C ₁₂			
>C ₁₂ - C ₁₆			
>C ₁₆ - C ₂₁	100	1000	
>C ₂₁ - C ₃₅			
Aromater			
bensen	12	24	0.01
toluen, etylbensen, xylen (>C ₇ - C ₈) ¹⁾	30	60	0.01
>C ₈ - C ₁₀	100	200	
>C ₁₀ - C ₁₂	20	40	
>C ₁₂ - C ₁₆			
>C ₁₆ - C ₂₁			
>C ₂₁ - C ₃₅			
Cancerogena PAH	20	40	
Övriga ämnen			
MTBE	60	120	
1,2 dikloretan	60		0,1
1,2-dibrometan			
tetraetylblead			0,03
oorganiskt bly	150	300	1

Värden i kursivstil anger interimsvärden satta i de fall endast ett mycket bristfälligt material om ekotoxiska effekter finns tillgängligt.

1) Ekotoxikologiska data för toluen indikerar att det holländska värdet kan underskatta riskerna för miljön. Värdena är därför sänkta i förhållande till Naturvårdsverkets generella riktvärden.

4 Park och MLU

Markanvändningstyperna Park och Mark med lågt utnyttjande (MLU) har definierats för att kunna ta fram riktvärden för bensinstationer som legat på områden där begyggelse saknas och inte förväntas i framtiden. Det kan vara grönområden, parker, skog eller mark som ligger invid en större väg. I sådana områden kan exponeringen ur humantoxikologisk synvinkel förväntas vara betydligt lägre än för Mindre Känslig Markanvändning (MKM).

4.1 Skydd av hälsa

De exponeringsvägar som beaktas för Park och MLU är följande:

Intag av jord	Exponeringstid justerad
Hudkontakt	Exponeringstid justerad
Inandning av damm	Utevistelse samt exponeringstid justerad
Inandning av ångor	Utevistelse samt exponeringstid justerad
Intag av grundvatten	Skydd av grundvatten 500 meter bort (MKM)
Intag av grödor	Bär- och svamplockning skall kunna ske utan risk

I de generella riktvärdena antas en exponeringstid av 365 dagar per år för Känslig Markanvändning och 120 dagar per år för Mindre Känslig Markanvändning (undantag hudkontakt). Markanvändningarna Park och MLU avser sådan mark där människor endast tillfälligtvis befinner sig på, t ex passerar vid dagliga promenader, utför skogsarbete eller idkar friluftsliv, t ex tältar på några dagar per år. För att inte riskera att människor som tillfälligtvis vistas på området utsätts för en för hög exponering har exponeringstiden satts till 20 dagar per år.

För exponeringsvägen inandning av damm har koncentrationen i utomhusluft använts, 0,035 mg/m³ (Naturvårdsverket, 1996b). För exponeringsvägen inandning av ångor har utspädningen antagits vara 100 gånger större för utomhusluft än för inomhusluft. Denna faktor bygger på jämförelser med USEPAs modell för utspädning i utomhusluft (USEPA, 1996).

Exponering p g a av intag av bär eller svamp som plockats inom området uppskattas på samma sätt som intag av grödor. På grund av områdets begränsade storlek har det årliga intaget uppskattats till 1 kg/år för både barn och vuxna av bär och svamp från det förorenade området.

4.2 Skydd av miljö

För Park är skyddet av miljön motsvarande det som gäller Känslig Markanvändning. Mark med Lågt Utnyttjande har ett skydd av miljön som är lika som för MKM och MKM GV.

5 Markförhållanden

5.1 Jordartstyper

Riktvärden har beräknats för ett antal jordarter som täcker in typiska förhållanden i Sverige. Dessa är:

- **Genomsläppliga jordarter**, t ex sand, grus, grusig morän, grövre siltjordar
- **Normaltäta jordarter**, t ex silt- och mojordar, sandig-siltig morän, sandig morän, silt morän och sand morän
- **Täta jordarter**, t ex lera och moränlera

En beskrivning av jordarters indelning och benämning ges i BFR (1992).

De ”typiska” egenskaper som satts för dessa marktyper redovisas i tabell 6. Stora variationer kan dock förväntas inom dessa marktyper. Halten organiskt kol beror i högre grad av djupet under markytan än av jordtyp. Därför har ett värde på 2% ansatts för de ytliga lagren (< 0,7 m) av normaltäta och täta jordarter och ett värde på 1% för det ytliga lagret på de genomsläppliga jordarterna. För de djupare lagren har ett värde på 0,5% satts för samtliga jordartstyper. Värdet 0,5% har valts som ett lägsta värde mot bakgrund av att den modell som uppskattar fastläggningen av organiska föreningar på jordar inte är tillämplig för låga halter organiskt kol. Vid lägre halter av organiskt kol än 0,5% blir fastläggning på andra material i jorden betydelsefull och den modell som användes riskerar att kraftigt underskatta fastläggningen. Även den vattenhalt och lufthalt som används i modellen varierar mellan olika djup.

Tabell 6: Jordarter med ”typiska” parametrar.

Jordarter	Total porositet	Vattenhalt [cm ³ /cm ³]			Lufthalt [cm ³ /cm ³]	Organiskt kol [%]		
		0,2m	0,7m	2 m		0,2m	0,7m	2 m
Genomsläppliga	35%	0,11	0,11	0,13	0,22 - 0,24	1	0,5	0,5
Normal täta	40%	0,31	0,32	0,35	0,05 - 0,09	2	0,5	0,5
Täta	45%	0,39	0,40	0,42	0,03 - 0,06	2	0,5	0,5

5.2 Parametervariationer

För att studera modellens känslighet har variationer gjorts av de parametrar som beror av markens egenskaper:

- **andel organiskt kol** har varierats mellan 0,1% (lågt värde för minerallera eller sand) till 10% motsvarande en jord med mycket organiskt material. Detta spann täcker in de allra flesta jordtyperna i Sverige
- **vattenhalten** i jorden har varierats mellan 20 och 80%.

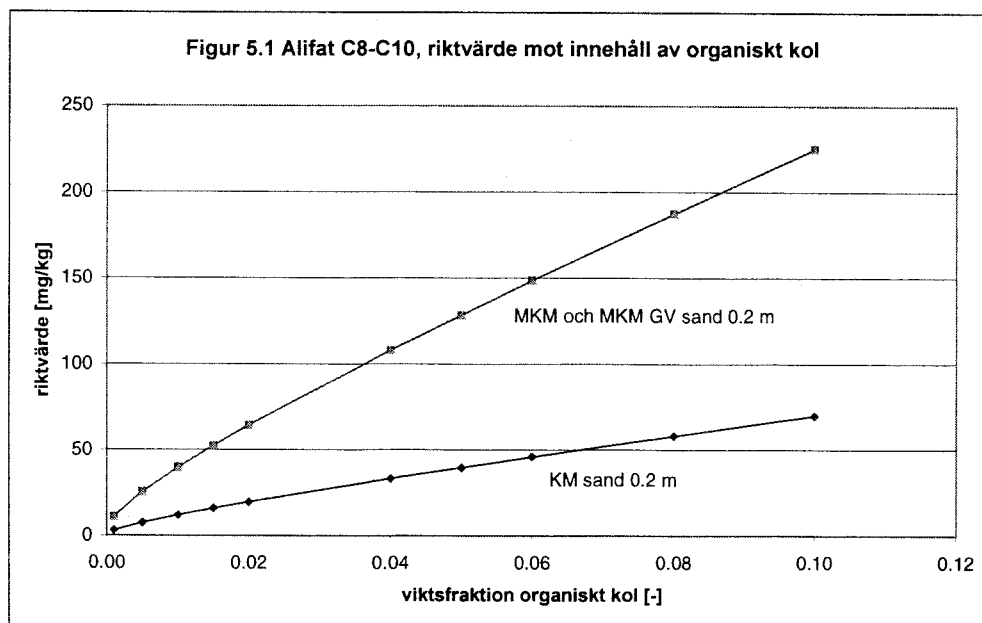
- **jordens densitet** har varierats mellan 1.3 till 1.8 g/cm³

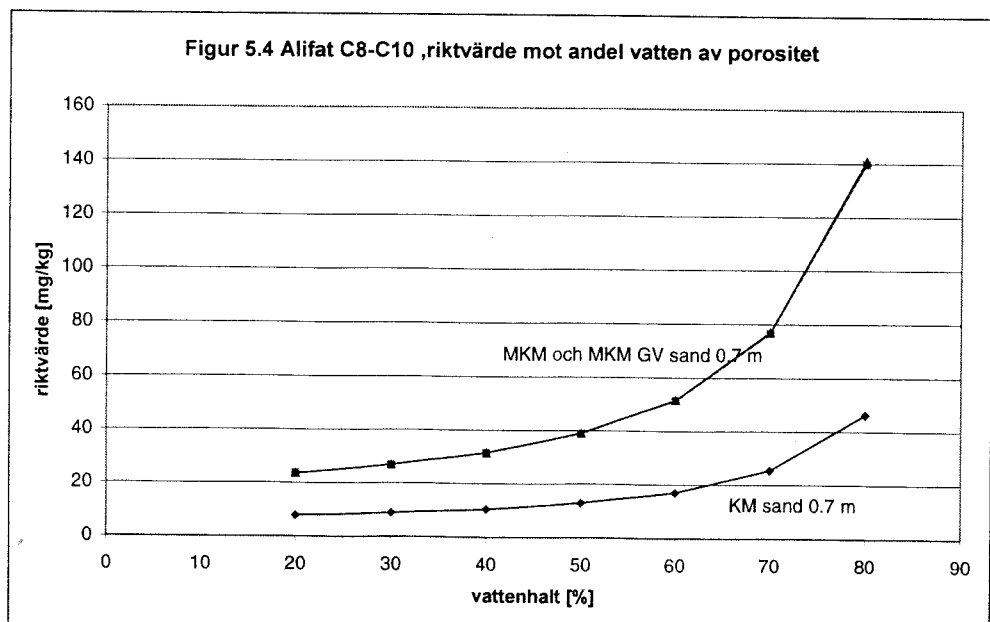
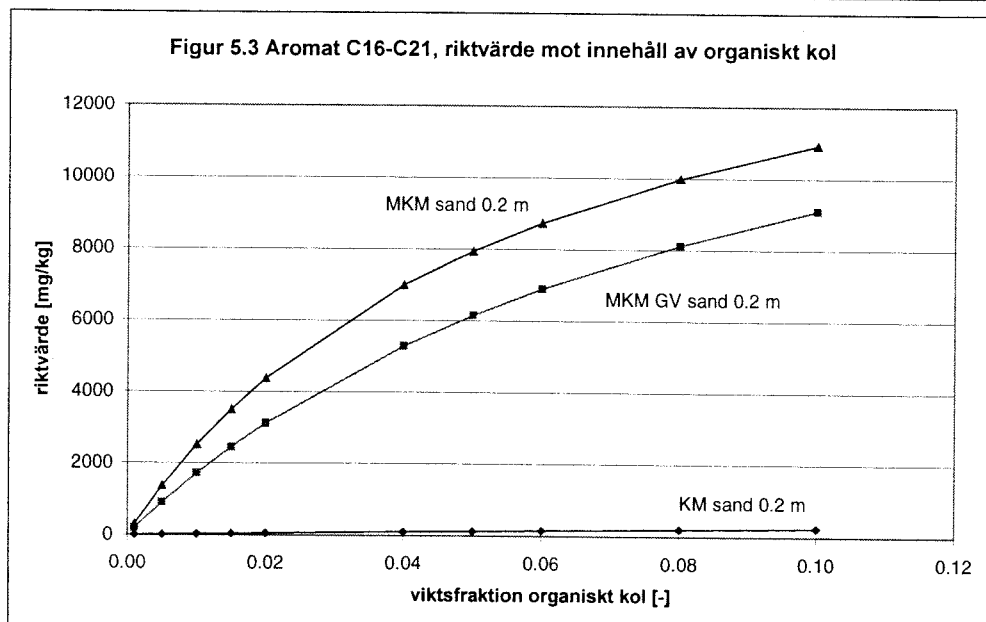
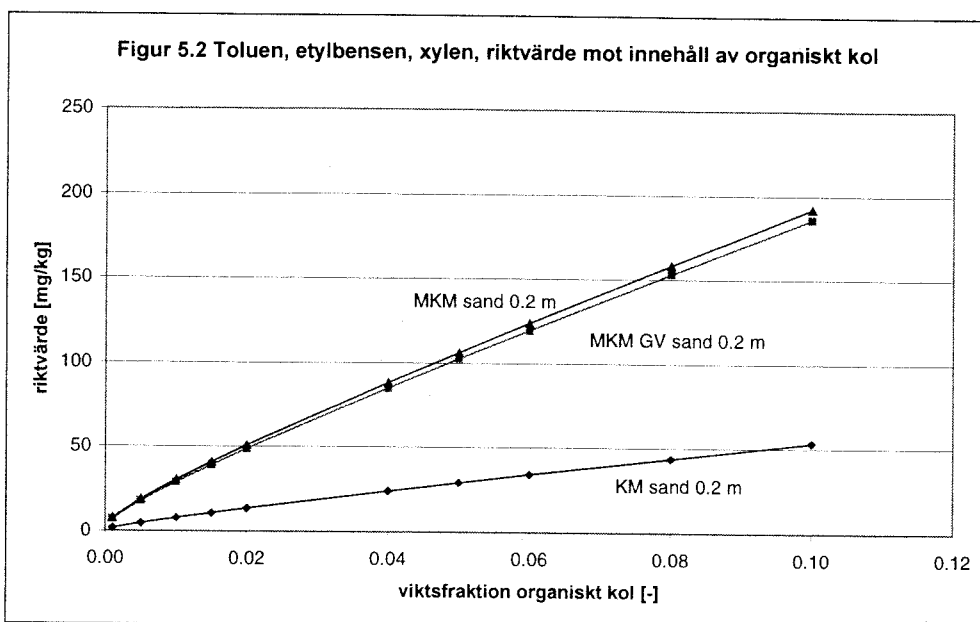
Inverkan av dessa variationer på hälsoriskbaserade riktvärdet för alifater C₈ - C₁₀, toluen, etylbensen och xylen samt aromater C₁₆ - C₂₁ har gjorts. I parameterstudien har grundvärden för genomsläpplig jord (sand) använts.

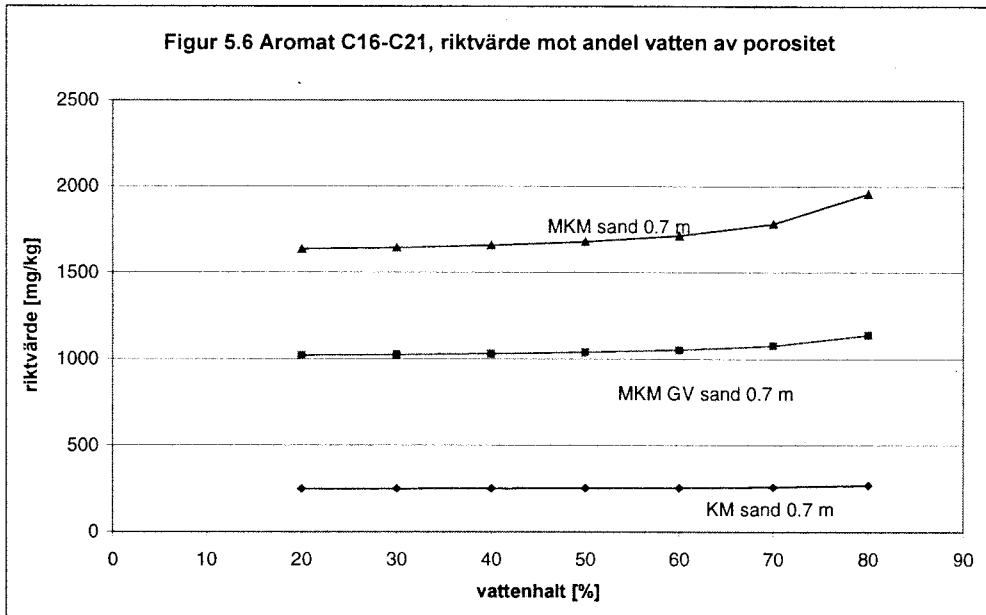
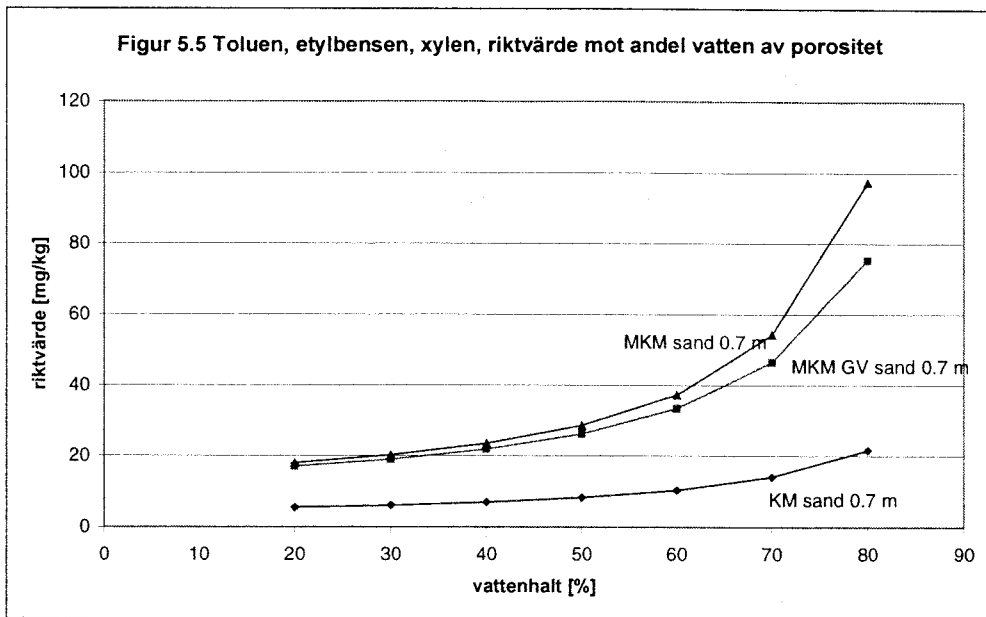
Absolut störst effekt har andelen organiskt material i jorden, se figur 5.1- 5.3. Riktvärdet för alifater C₈ - C₁₀ (MKM) varierar mellan 10 mg/kg vid 0,1% organiskt kol till 225 mg/kg halten 10%. Ökningen av det hälsoriskbaserade riktvärdet är i det närmaste linjär för halter organiskt kol större än 2%. Liknande variationer erhöles för toluen, etylbensen och xylen som varierar mellan 7 - 185 mg/kg. För aromater C₁₆ -C₂₁ märks en klart avtagande ökningstakt vid högre halter organiskt kol. Detta beror på att direkta exponeringsvägar som ej påverkas av halten organiskt kol får större betydelse.

Vattenhalten i jorden hade mycket liten inverkan på det hälsoriskbaserade riktvärdet i den generella modellen (Naturvårdsverket, 1996b) beroende på den modell som användes för att uppskatta transporten av ångor till byggnader. För de branschspecifika riktvärdena har en ny modell för transport av ångor lagts till (se avsnitt 6) . I denna modell är transporten av ångor i marken (och därmed utspädningsfaktorn för byggnader) starkt beroende av vattenhalten i jorden, se Figur 5.4 - 5.6. Variationen av vattenhalt i jorden har mycket liten inverkan på det hälsoriskbaserade riktvärdet vid vattenhalter under ca 50%. Vid högre vattenhalter minskar diffusion av ångor kraftigt och det hälsoriskbaserade värdet ökar för de ämnen där inandning av ångor är en viktig exponeringsväg, t ex alifater C₈ - C₁₀ samt toluen, etylbensen och xylen

Variation av jordens densitet har mycket liten inverkan på riktvärdet, mindre än 2% för extremvärdena.







6 Riktvärdenas beroende av jorddjupet

I avsnitt 6 redovisas hur halten i inomhusluft i byggnader som ligger i förorenad mark påverkas av djupet till föroreningen. Men även flera andra exponeringsvägar påverkas av djupet:

- direkt intag av förorenad jord
- hudkontakt med förorenad jord
- inandning av damm
- intag av grönsaker odlad på förorenad jord

Baserat på vilka djup som olika installationer normalt ligger vid bensinstationer har följande gränser definierats: 0, 0,7 och 2 meter. De antaganden som gjorts för de olika exponeringsvägarna redovisas i tabell 7.

Tabell 7: Antagande om djupberoende för olika exponeringsvägar.

Exponeringsväg	Antagande
Direkt intag	ingen exponering djupare än 2 meter
Hudkontakt	ingen exponering djupare än 2 meter
Inandning av damm	ingen exponering djupare än 0,7 m
Inandning av ångor	utspädning djupberoende (avsnitt 6)
Intag av grönsaker	ingen exponering djupare än 0,7 m

Gränsen 2 meter för direkt intag och hudkontakt har valts eftersom grävning av ledningar m m normalt inte görs djupare än 2 meter. Gränsen 0,7 meter för intag av grönsaker har valts eftersom de flesta grönsakers rötter inte sträcker sig djupare än så.

7 Utspädningsfaktorer i byggnader

Exponering genom inandning av ångor är en betydelsefull exponeringsväg för flera av de ämnen som ingår i petroleumprodukter. Riktvärdet för denna exponeringsväg bestäms av:

- halten ångor i jorden (bestäms av föroreningshalt, förorenings kemisk-fysikaliska egenskaper samt jordens egenskaper)
- utspädningsfaktor halt i jord/halt i byggnad (en faktor som innehåller både transporten in i byggnaden och utspädningen i den ventilerade byggnaden)
- vistelsetiden i byggnaden.

Den parameter som har störst osäkerhet är utspädningsfaktorn. I den generella modellen används den empiriska faktorn (1/20 000) som tagits fram av Massachusetts Department of Environmental Protection (MDEP) (1994). Denna faktor ligger mellan de i Nederländerna använda teoretiskt beräknade faktorerna för hus med kryppgrund (1/5000) och hus med betongplatta (1/ 70 000) (ECETOC, 1992).

7.1 Transport av ångor genom marken in i byggnader

Data och modeller för inträngning av radon i byggnader har studerats (Åkerblom et al, 1990). Dessa ger en utspädning mellan luften direkt under byggnaden och luften i byggnaden mellan en faktor 1/1000 till ca 1/10. Den låga utspädningen erhålls i det fall en mycket stor mängd luft läcker in från grunden (10 m³/timme). Dessa siffror anger en lägre grad av utspädning än de som använts för den generella modellen (1/20 000). Siffrorna kan dock inte jämföras direkt eftersom de siffror som använts för de generella riktvärdena anger utspädningen mellan jämviktshalten i porluft och halt inomhus. De modeller som används för radon lämpar sig dock inte för att uppskatta den utspädning som sker mellan porluften och luften direkt under byggnaden och kan därför inte beskriva hur olika djup av föroreningen inverkar.

Istället har en enkel modell tagits fram som beskriver situationen för ett hus med ett dränerande lager under, se figur 7.1. Marken under det dränerande lagret är förorenat på ett visst djup. Modellen baserar sig på att ångor diffunderar genom den befintliga marken upp till det dränerande lagret. Därifrån kan de sugas in i huset. Den mängd förorening som kan diffundera genom marken per tidsenhet, Q_{mark} (mg/d], bestäms av:

$$Q_{\text{mark}} = AD \frac{C_0 - C_d}{Z} \quad (1)$$

Z djup till föroreningen (m)

- D diffusivitet av ånga i marken (en funktion av porositet och vattenhalt) (m^2/d)
 A yta under huset (m^2)
 C_0 koncentration av förorening i porluft av den förorenade jorden (mg/m^3)
 C_d koncentration av förorening i luften i det dränerande lagret (mg/m^3)

där diffusiviteten av ångan i marken uppskattas enligt:

$$D = D_0 \frac{\theta_a^{(10/3)}}{\varepsilon^2} \quad (2)$$

där θ_a är lufthalten i jorden och ε är jordens porositet.

Den mängd förorening som kan tas sig ut från det dränerande lagret beräknas enligt modellen för radonhalt i hus (Åkerblom et al, 1990). Transporten av förorening in i huset ges av:

$$Q_{hus} = C_d \cdot L \quad (3)$$

Halten av förorening inne i huset, C_{hus} (mg/m^3), bestäms av:

$$C_{hus} = \frac{Q_{hus}}{V_{hus} l} = C_d \frac{L}{V_{hus} l} \quad (4)$$

- L läckage av markluft in i huset (m^3/d)
 V_{hus} husets inre volym (m^3)
 l luftomsättningen i huset (d^{-1})

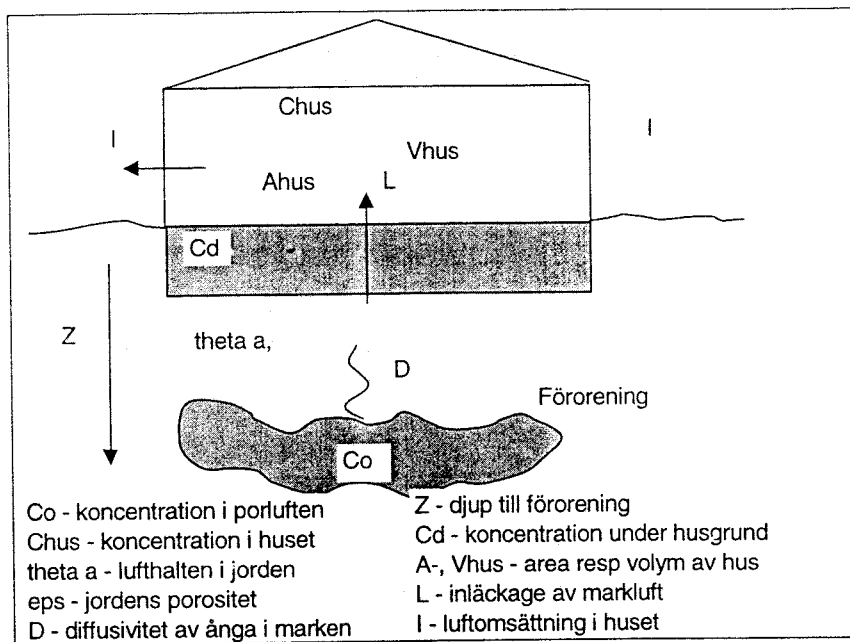
Med antagandet om att all förorening som diffunderar ut genom marken under huset läcker in i huset ($Q_{mark} = Q_{hus}$) kan koncentration i luften i det dränerande lagret elimineras från ekvationerna. Då erhålls ett uttryck för hur utspädningsfaktorn mellan halten i porluft förhåller sig till halten inomhus, DF_{ia} :

$$DF_{ia} = \frac{C_{hus}}{C_0} = \frac{L}{V_{hus} l} \cdot \frac{\frac{AD}{Z}}{L + \frac{AD}{Z}} \quad (5)$$

Parametrar och använda värden definieras i tabell 8.

Tabell 8: Parametrar för beräkning av utspädningsfaktorer för inomhusluft

	Parameter	Värde	Enhet
V_{hus}	husets inre volym	240	m^3
L	inläckage av markluft	2.4 (0,1 m^3/h)	m^3/d
A	area husgrund	100	m^2
Z	djup till förorening	varierande	m
l	luftomsättning i huset	12 (0,5 h^{-1})	d^{-1}
D_0	diffusivitet i ren luft	0,7 ($8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)	m^2/d
θ_a	lufthalt i jorden	varierar med djup och marktyp (se tabell 2.1)	m^3/m^3
ε	jordens porositet	varierar med marktyp (se tabell 2.1)	m^3/m^3



Figur 7.1 Gasdiffusion av förorening från mark in i byggnad

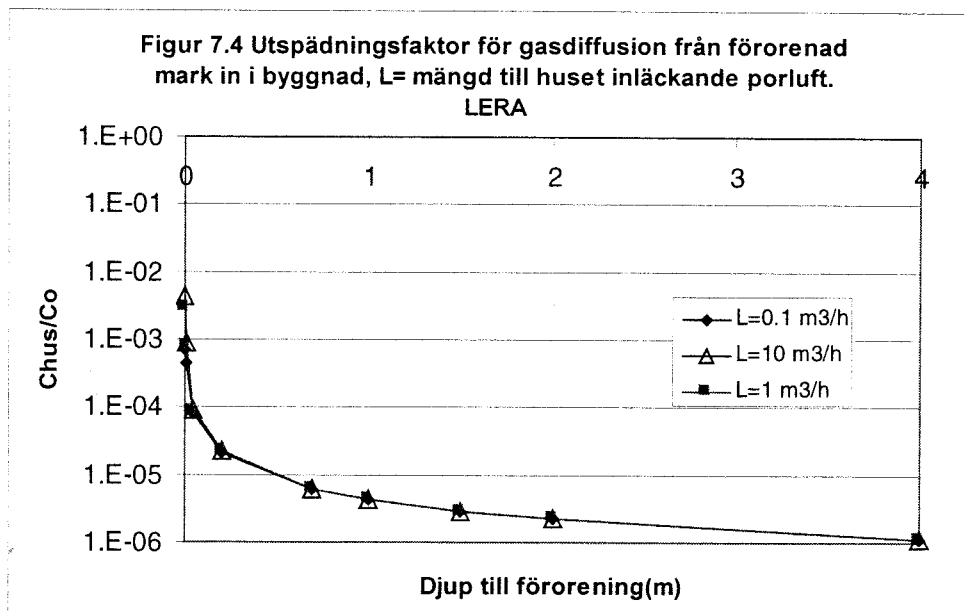
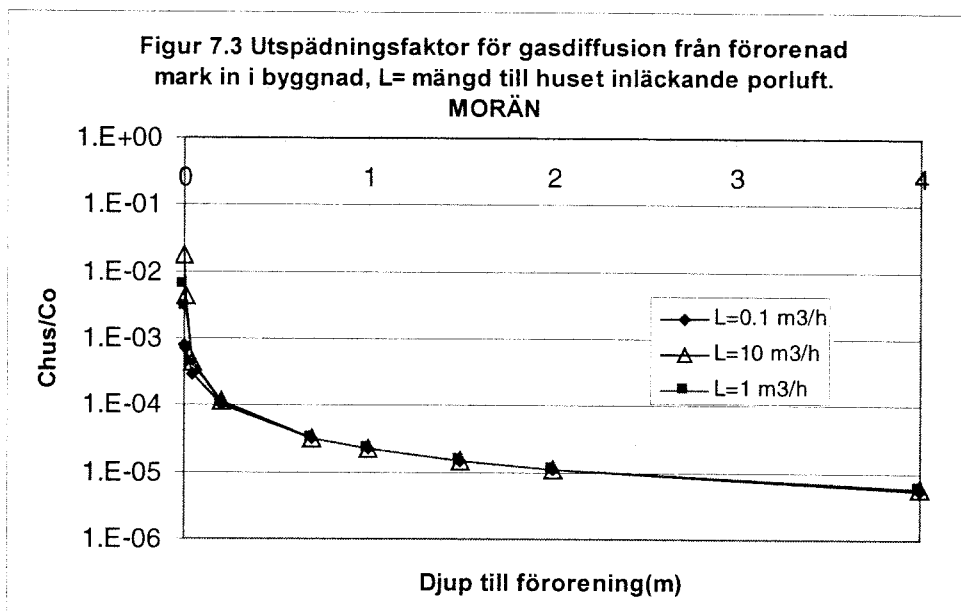
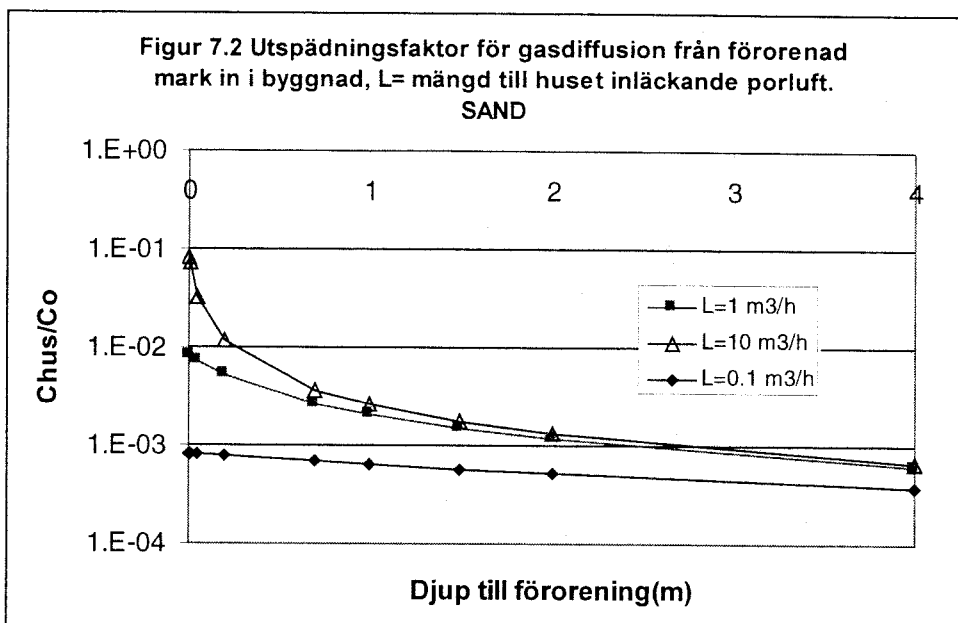
Utspänningsfaktorer har beräknats för olika djup till föroreningen och olika jordartstyper: sand, morän och lera. Utspänningsfaktorn som funktion av djupet av föroreningen redovisas i figurerna 7.2 - 7.4 för sand, morän respektive lera. Utspänningsfaktorn blir i detta fall oberoende av läckaget av markluft till huset för morän och lera, utom vid mycket ytligt liggande föroreningar. Detta beror på att flödet av föroreningar huvudsakligen bestäms av diffusionen genom marken. Ett högt läckage in i huset medför därför lägre halter i luften i det dränerande lagret under huset, men inte ett ökat flöde in i huset.

I tabell 9 redovisas de utspänningsfaktorer mellan porluft och inomhusluft som beräknats med denna modell. De värden som redovisas har beräknats med de indata som redovisas i tabell 7 och 8.

Tabell 9: Utspänningsfaktorer mellan porluft och inomhusluft.

Marktyp	Djup till förorening		
	0, 0,7 m	0,7-2 m	>2 m
Sand	1/1300	1/1600	1/2900
Morän	1/5500	1/21 000	1/300 000
Lera	1/22 000	1/110 000	1/2 000 000

Den främsta orsaken till den stora skillnaden i utspänningsfaktorer mellan olika jordarter är de olika vattenhalterna. Diffusion av förorening genom en jord med mycket vattenfyllda porer är avsevärt mer långsam än om porerna huvudsakligen är luftfyllda.



7.2 Minskning av förångningen med tiden

Den utspädning som beräknats för sand är avsevärt lägre än den som använts för de generella riktvärdena, 1/20 000. Den modell som används beaktar dock ingen minskning av föroreningskällan p g a borttransport av förorening. De föroreningar för vilka inandning av ångor är en betydelsefull exponeringsväg har oftast lågt K_d -värde och hög Henrys konstant.

Detta innebär att det markskikt som ligger närmast under huset kommer att utarmas på förorening och att halterna i inomhusluften kommer att sjunka med tiden relativt snabbt. För att ta hänsyn till denna effekt har utspädningsfaktorn för inomhusluft uppskattats med en modell som bygger på den modell USEPA tagit fram för beräkning av "Soil Screening Levels" (USEPA, 1996). Denna modell bygger på att medelvärdet av halten i luften ovanför den förorenade jorden beräknas genom att integrera det tidsberoende utläckaget.

Eftersom utläckaget även beror av föroreningens egenskaper blir denna utspädningsfaktor olika för olika ämnen. I USEPAs modell beräknas ett medelvärde av halten i omgivningsluften över 30 år. Detta innebär att halten under de första åren kan väsentligt överstiga det använda värdet. I modellen för branschspecifika riktvärden har istället ett medelvärde över 5 år använts. Skillnaden mellan de två sätten att beräkna medelvärdet är en faktor ca 2,5. Den utspädningsfaktor som beräknats enligt denna modell ges av:

$$DF_{SSL} = \frac{A}{V_{hus} l} 2 \sqrt{\frac{D_a}{\pi T} \left[\frac{\theta_w + H\theta_a + K_d \rho}{H} \right]} \quad (6)$$

där den apparenta diffusiviteten D_a ges av:

$$D_a = \frac{D}{\frac{\rho K_d}{H} + \frac{\theta_w}{H} + \theta_a} \quad (7)$$

där

- T är integrationstiden (5 år)
- ρ är markens densitet [kg/m^3]
- K_d är fördelningsfaktorn mellan jord och porvatten (m^3/kg)
- H är Henrys konstant (-)
- θ_w är vattenhalten i jorden (m^3 vatten / m^3 total)
- θ_a är lufthalten i jorden (m^3 luft / m^3 totalt)

7.3 Beräkning av total utspädningsfaktor

I modellen för branschspecifika riktvärden för bensinstationer används sedan summan av utspädningsfaktorn enligt tabell B2:8 och den utspädningsfaktor som

beräknats enligt den modifierade USEPA-modellen ($DF_{\text{tot}} = DF + DF_{\text{SSL}}$). Den första faktorn tar hänsyn till den utspädning som sker på grund av diffusion genom ett skikt med icke förorenad jord, medan den andra tar hänsyn till den utspädning som sker p g a att förorening förångas från den del av den förorenade jorden som ligger närmast markytan. På detta sätt undviks de mest extrema fallen då en mycket flyktig förorening ligger ytligt och initialt ger mycket höga halter som dock snabbt reduceras. Exempelvis blir utspädningsfaktorn för bensen som lägst 4 600 i det översta lagret av sanden och 19 400 i det översta lagret av moränen.

8 Utspädning i vatten

Exponering genom intag av dricksvatten är i den generella modellen styrande för flera ämnen i petroleumprodukter. Exponeringen bestäms av:

- halten i vattnet i jordens porer (bestäms av föroreningshalt, föroreningens kemisk-fysikaliska egenskaper samt jordens egenskaper)
- utspädningsfaktorn halt i porvatten/halt i brunnsvatten
- konsumtionen av dricksvatten.

Den metod som används för att ta fram utspädningsfaktorn i den generella modellen är mycket förenklad, men bedöms ge rimliga uppskattningar av utspädningen i mindre jordbrunnar nära det förorenade området. I många fall kan också de geohydrologiska förhållandena på platsen och vattentäktens utformning kraftigt avvika från de antaganden som görs i modellen för de generella riktvärdena. Det kan t ex röra sig om brunnar i vattenförande lager, bergborrade brunnar, kommunala vattentäkter med ett stort vattenuttag eller ytvattentäkter. För att enkelt kunna uppskatta riskerna för förorening av dricksvatten vid sådana situationer har riktvärdesmodellen kompletteras för att kunna hantera ett antal typiska situationer.

För följande situationer har utspädningen till en brunn uppskattats:

- Jordbrunnar i grundvattenmagasin med liten, måttlig, stor respektive mycket stor grundvattentillgång
- Bergborrade brunnar i områden med mindre goda, tämligen goda respektive goda uttagsmöjligheter
- Utspädning i det fallet marken omedelbart under grundvattenytan förorenats
- Brunnar för flera hushåll eller kommunala vattentäkter

Utgångspunkten har varit de hydrogeologiska kartor som ges ut av Sveriges Geologiska Undersökningar (SGU). På dessa kartblad anges grundvattentillgången i jordlagren och uttagsmöjligheten i berg.

8.1 Brunnar i jord

Grundvattentillgången i jordlagren anger storleksordningen av ett grundvattenmagasins kontinuerliga produktionskapacitet, vanligen det naturliga grundvattentillskottet till magasinet. Detta har använts för att ge ett mått på den utspädning av det vatten som kommer från den förorenade marken som uppkommer i grundvattenmagasinet. I SGUs kartor anges 4-5 klasser på grundvattentillgång. Vi har använt följande:

- liten eller ingen grundvattentillgång, storleksordning $< 80 \text{ m}^3/\text{d}$

- måttlig grundvattentillgång, storleksordning 80 - 400 m³/d
- stor grundvattentillgång, storleksordning 400 - 2000 m³/d
- mycket stor grundvattentillgång, storleksordning > 2000 m³/d

För beräkningarna har följande antaganden använts (se figur 8.1):

- lägsta gränsen i intervallet har använts för områden med måttlig, stor eller mycket stor grundvattentillgång.
- för områden med liten eller ingen grundvattentillgång har ett värde på 20 m³/d använts.
- mängden infiltrerande nederbörd över en typisk bensinstationstomt har uppskattats till 0,5 m³/d ($\approx 200 \text{ m}^3/\text{år}$) utgående från en infiltration på 200 mm/år och en yta på ca 1000 m². (Dessa värden varierar mellan olika delar av landet och mellan olika objekt, men de valda värdena bedöms vara försiktiga.)
- akviferen, grundvattenmagasinet, antas ha en bredd av 100 meter och en mäktighet på 20 meter.
- utspädningen beräknas med den modell som använts för Naturvårdsverkets generella riktvärden.
- modellen har kompletterats med spridning av föroeningen i riktning vinkelrätt mot grundvattenflödet.

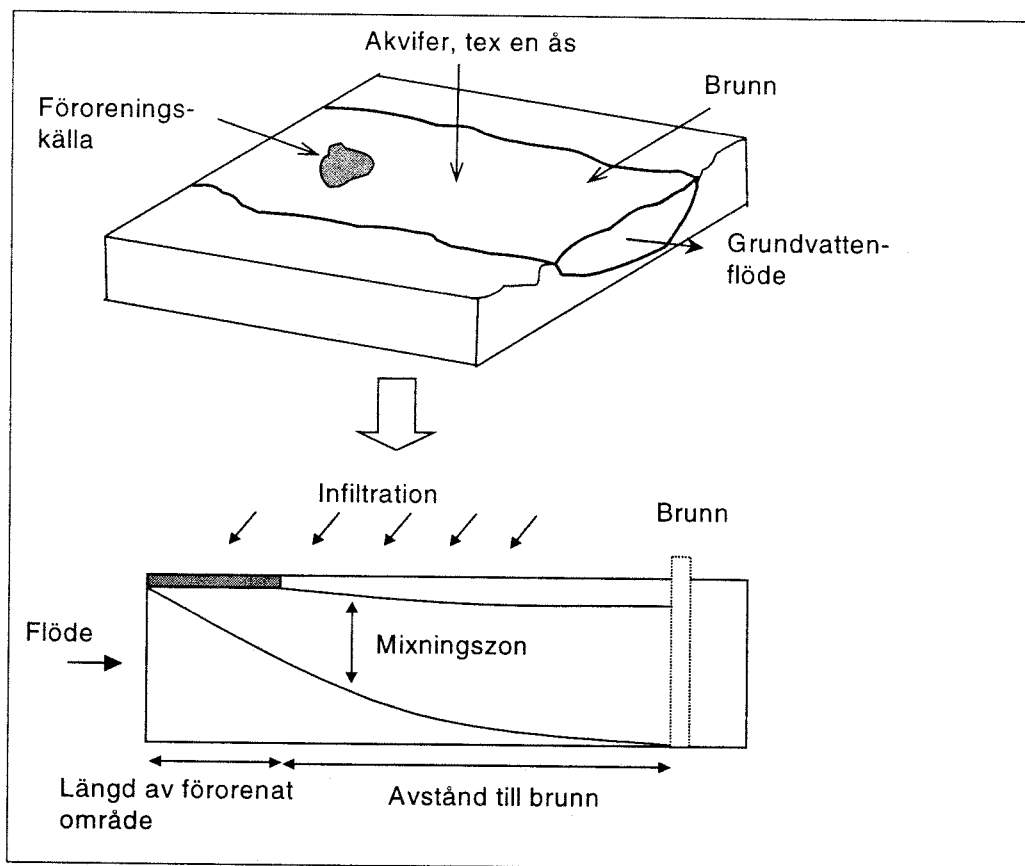
I tabell 10 redovisas de utspädningsfaktorer som uppskattats på detta sätt.

Tabell 10: Utspädningsfaktorer i jordbrunnar.

Grundvattentillgång	Avstånd	Utspädningsfaktor
liten (20 m ³ /d)	0	1/5
	35	1/12
	100	1/30
	500	1/80
måttlig (80 m ³ /d)	0	1/12
	35	1/30
	100	1/80
	500	1/200
stor (400 m ³ /d)	0	1/50
	35	1/130
	100	1/300
	500	1/800
mycket stor (2000 m ³ /d)	0	1/200
	35	1/600
	100	1/1600
	500	1/4000

Dessa utspädningsfaktorer gäller för mindre brunnar (enskilda hushåll eller flera hushåll) med följande kommentarer:

- de utspädningsfaktorer som beräknats på detta sätt gäller för brunnar som ligger nedströms det förorenade området
- den förorenade jorden ligger ovanför grundvattenytan
- lokala förhållanden kan ge utspädningar som avviker från dessa siffror
- ingen fastläggning sker i marken (kan fördröja föroreningar av brunnar)
- ingen nedbrytning sker under transporten mot brunnen (se avsnitt 9)



Figur 8.1 Utspädning av förorening för brunn nedströms förorenad akvifer

8.2 Brunnar i berg

För bergborrade brunnar kan stora lokala skillnader i kapaciteten finnas. SGUs kartor anger mediankapaciteten i området, dvs den kapacitet som hälften av brunnarna har högre kapacitet än och hälften har lägre kapacitet än. Följande indelning används:

- mindre goda uttagsmöjligheter, mediankapacitet $< 15 \text{ m}^3/\text{d}$
- tämligen goda uttagsmöjligheter, mediankapacitet $15\text{-}50 \text{ m}^3/\text{d}$
- goda uttagsmöjligheter, mediankapacitet $50\text{-}150 \text{ m}^3/\text{d}$

För beräkningarna har följande antaganden använts:

- halva den lägsta gränsen i intervallet ($7,5 \text{ m}^3/\text{d}$) har använts för områden med tämligen goda eller goda uttagsmöjligheter. Detta för att täcka in brunnar med lägre kapacitet än medianvärdet.
- för områden med mindre goda uttagsmöjligheter har ett värde på $2 \text{ m}^3/\text{d}$ använts.
- mängden infiltrerande nederbörd över en typisk bensinstationstomt som når berggrunden har uppskattats till $0,1 \text{ m}^3/\text{d}$ ($\approx 40 \text{ m}^3/\text{år}$) utgående från en grundvattenbildning på $40 \text{ mm}/\text{år}$ och en yta på ca 1000 m^2 . (Dessa värden varierar mellan olika delar av landet och mellan olika objekt, men de valda värdena bedöms vara försiktiga.)
- utspädningen beräknas som kvoten mellan infiltrationen över det förorenade området och grundvattentillgången.

Uppskattade utspädningsfaktorer redovisas i tabell 11.

Tabell 11: Utspädningsfaktorer för bergborrade brunnar.

Uttagsmöjligheter	Antagen kapacitet	Utspädningsfaktor
mindre goda	$2 \text{ m}^3/\text{d}$	1/20
tämligen goda	$7,5 \text{ m}^3/\text{d}$	1/75
goda	$25 \text{ m}^3/\text{d}$	1/250

Dessa utspädningsfaktorer gäller för mindre brunnar (enskilda hushåll eller flera hushåll) med följande kommentarer:

- de utspädningsfaktorer som beräknats på detta sätt gäller för brunnar som ligger nedströms det förorenade området på ett större avstånd än ca 200 meter
- för brunnar som ligger närmare än 200 meter bör de utspädningsfaktorer som används i den generella modellen användas (1/15 - 1/20).
- lokala förhållanden kan ge utspädningar som avviker från dessa siffror.

8.3 Förorenad jord under grundvattenytan

De beräknade utspädningsfaktorer som redovisats ovan gäller i det fall föroreningen ligger ovanför grundvattenytan. Under vissa omständigheter kan dock petroleumprodukter även förorena marken omedelbart under grundvattenytan, t ex om grundvattennivån pendlar upp och ned. En uppskattning av den utspädning som erhålls vid ett sådant fall har gjorts med följande antaganden:

- föroreningen har trängt ner 1 meter under grundvattenytan över hela

- området (30 x 30 meter) och lakas ut med det förbirinnande grundvattnet. utspädning sker genom att det förorenade grundvattnet sprids djupleds och sidleds i akviferen.

I detta fall är utspädningen relativt oberoende av grundvattentillgången i jordlagren. För brunnar som befinner sig mycket nära det förorenade området erhålls en liten utspädning, ca 1/4 - 1/6. För brunnar som befinner sig på längre avstånd än 300 meter erhålls en utspädning på ca 1/70.

8.4 Större vattentäkter

För större brunnar kan utspädningsfaktorn uppskattas utgående från kvoten mellan den mängd vatten som kan antas infiltrera på det förorenade området och uttaget i brunnen. Detta bygger på antagandet att allt förorenat vatten kan ta sig till brunnen, men att det där späds ut av vatten som kommer från annat håll.

Uttaget ur en enskild brunn som betjänar ett hushåll ligger vanligen på ca 1 m³/dygn. En utspädningsfaktor beräknad utifrån kvoten infiltration över området och uttag ur brunnen skulle ge lägre utspädningsfaktorer än de som beräknats ovan. Denna beräkning blir dock endast teoretisk eftersom infiltrationen inte sker jämnt över året. För att en brunn skall ha rimlig vattentillgång även under torrperioder krävs ett större upptagsområde än en bensinstationstomt. För större kommunala vattentäkter uppskattas uttaget till ca 0,3 m³/persondygn. För en kommunal vattentäkt som betjänar 1000 personer så skulle denna metod att uppskatta utspädningen ge en utspädningsfaktor på 1/600 - 1/3 000.

8.5 Ytvatten

I den branschspecifika modellen används en total utspädningsfaktor mellan porvatten och ytvatten för att beräkna eventuella effekter i ett närbeläget ytvatten. Utspädningsfaktorn mellan porvatten och ytvatten beräknas som kvoten mellan den mängd vatten som årligen antas infiltrera över det förorenade området och den mängd vatten som årligen passerar ett närbeläget mindre vattendrag eller sjö.

Mängden infiltrerande nederbörd uppskattas till 200 m³/år och mängden vatten som passerar ytvattendraget till 1 000 000 m³/år, samma värde som använts i den generella modellen. Dessa värden ger en utspädning mellan porvatten och ytvatten med en faktor 1/5 000.

Utspädningsfaktorn mellan grundvatten och ytvatten, DF_{sw} , varierar beroende på grundvattentillgången i området. Är grundvattentillgången god kommer grundvatten att utgöra en stor andel av flödet i ytvattnet. Därigenom kommer utspädningen mellan grundvatten och ytvatten att bli lägre. För områden med liten grundvattentillgång har DF_{sw} beräknas till 1/2000, för områden med måttlig

grundvattentillgång till 1/600 och för områden med stor grundvattentillgång har DF_{sw} beräknats till 1/140.

För beräkning av riktvärden i grundvatten har utspädningsfaktorn för måttlig grundvattentillgång använts (1/600). I den generella modellen (Naturvårdsverket, 1996b) uppskattas utspädningsfaktorn mellan grundvatten och ytvatten till 1/4000. Skillnaden beror på att grundvattenflödet från det förorenade området antas vara mindre i den generella modellen.

8.6 Utspädningsfaktor för KM

För Känslig Markanvändning antas att en brunn finns eller kan komma att anläggas i omedelbar anslutning till det förorenade området. En utspädningsfaktor på 1/15 har valts baserat på utspädningen i jordbrunnar i områden med måttlig grundvattentillgång (1/12) och värdet för bergborrade brunnar i områden med mindre goda uttagsmöjligheter (1/20). Detta är samma värde som används för Känslig Markanvändning i Naturvårdsverkets generella modell.

8.7 Utspädningsfaktor för MKM

För Mindre Känslig Markanvändning antas att en brunn finns eller kan komma att anläggas på ett avstånd av några hundra meter från det förorenade området. En utspädningsfaktor på 1/80 har valts baserat på utspädningen i jordbrunnar i områden med måttlig grundvattentillgång (1/80 för 100 meter och 1/200 för 500 meter) samt värdet för bergborrade brunnar i områden med tämligen goda uttagsmöjligheter (1/75).

Den valda utspädningsfaktorn ger en högre utspädning än vad som användes i den generella modellen (där användes 1/30). Skillnaden beror på att i den branschspecifika modellen beräknas grundvattenflödet baserat på SGUs klasser för grundvattentillgång. Dessutom inkluderas nu även spridning av förorening vinkelrätt från grundvattenflödet.

9 Nedbrytning av föroreningar

Petroleumkolväten i jordar påverkas av en rad processer, förångning, urlakning och nedbrytning. Detta innebär att halter och sammansättning av föroreningen kommer att förändras med tiden. Nedbrytning av föroreningar kan vara en betydelsefull process när det gäller att värdera riskerna med ett förorenat område. Omfattningen av nedbrytningen beror både på föroreningen och på de lokala förhållandena. Under gynnsamma förhållanden sker en betydande nedbrytning inom loppet av ett fåtal år. I ogynnsamma fall kan föroreningshalterna vara oförändrade under många årtionden. Förhållandena i Sverige med låga temperaturer och ofta dålig syretillgång är ofta begränsande för nedbrytningen.

Nedbrytning av föroreningar har betydelse i två avseenden:

1. Nedbrytning innebär att halten av föroreningar i det primärt förorenade området minskar.
2. Nedbrytning av förorening som transporteras bort med grundvatten gör att de halter som erhålls i dricksvatten minskar.

9.1 Föroreningar i det primära förorenade området

Nedbrytning av föroreningar i primärområdet är mycket kraftigt platsspecifikt och kan också påverkas genom aktiva åtgärder. Nedbrytning av petroleumkolväten i jordar sker huvudsakligen genom biokemiska processer. Viktiga faktorer för möjligheten till nedbrytning är föroreningens koncentration, syretillgången, tillgången på andra oxidanter och föroreningens tillgänglighet för mikroberna. Dessa faktorer varierar mycket kraftigt från plats till plats och god kännedom om platsen krävs för att bedöma förutsättningarna för biologisk nedbrytning. Vi har därför inte beaktat denna typ av nedbrytning utan föreslår att detta är en fråga som tas upp i samband med att åtgärdsåtgärder bestäms för platsen.

9.2 Föroreningar som transporteras med grundvattnet

Biologisk nedbrytning av organiska föroreningar innebär att föroreningen oxideras. För att detta skall ske krävs att något annat ämne reduceras. Kemiskt innebär detta att en elektron överförs från den organiska föroreningen till en elektronacceptor. Om syre finns närvarande så är detta den mest effektiva elektronacceptorn. Det syre som finns löst i vattnet förbrukas dock mycket snabbt. Biologisk nedbrytning av många organiska föroreningar begränsas därför ofta av den dåliga tillgången på syre. Under syrefria förhållanden kan dock andra ämnen såsom t ex nitrat, järn, sulfat, vara de elektronacceptorer som mikroberna behöver för nedbrytningen av kolväten. Även tillgången på dessa ämnen är begränsad i grundvatten och kan därigenom styra hur fort den biologiska nedbrytningen av organiska föroreningar sker.

Två typer av modeller som utvecklats för att beskriva biologisk nedbrytning i grundvattensystem är:

- 1:a ordningens reaktionsmodell där nedbrytningshastigheten är proportionell till halten löst förorening och bestäms av en hastighetskonstant
- reaktionsmodeller där nedbrytningshastigheten bestäms av tillgången på elektronacceptorer.

Den första typen av modell är enkel i sin utformning och kräver lite indata, men kan överskatta den biologiska nedbrytningen om tillgången på elektronacceptorer är begränsad. Den andra typen av modeller kräver större kännedom om grundvattensammansättning och flödesförhållanden. Ofta används båda metoderna i kombination. Exempel på datorprogram för biologisk nedbrytning i grundvatten är BIOPLUME II (Rifai et al, 1987) och BIOSCREEN (Newell et al, 1996).

9.3 Enkel modell för nedbrytning

Nedbrytning av förorening under transport med grundvatten innebär att halten i vattnet i nedströms liggande brunnar blir betydligt lägre. Detta skulle potentiellt kunna ge högre riktvärden. Den modell vi tagit fram bygger på följande antaganden:

- nedbrytning av vattenlösta föroreningar sker under transporten i akviferen
- nedbrytningen beskrivs av en 1:a ordningens reaktion
- transport av förorening i akviferen sker med det strömmande vattnet (advektion).
- transporttiden för upplösta föroreningar är en fördelning i tiden som bestäms av en dispersionskoefficient.

Med dessa antaganden kan den maximala halten av en upplöst förorening som uppnås i en brunn nedströms beskrivas av:

$$D_L \frac{d^2C}{dx^2} - V \frac{dC}{dx} - \lambda C = 0 \quad (8)$$

där D_L dispersionskoefficienten, V är grundvattenhastigheten och λ är hastighetskonstanten för nedbrytningen. Randvillkoren antas vara en konstant koncentration av förorening i det vatten som lakas ut från det förorenade området, C_0 , samt att koncentrationen på oändligt avstånd från det förorenade området är noll.

Lösningen till denna ekvation [van Genuchten och Alves, 1982] ger ett uttryck för hur den relativa halten förändras med avståndet från källan, x :

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left[\frac{(v - u) x}{2D_L}\right] \quad (9)$$

där

$$u = v \cdot \sqrt{1 + \frac{4\lambda D_L}{v^2}} \quad (10)$$

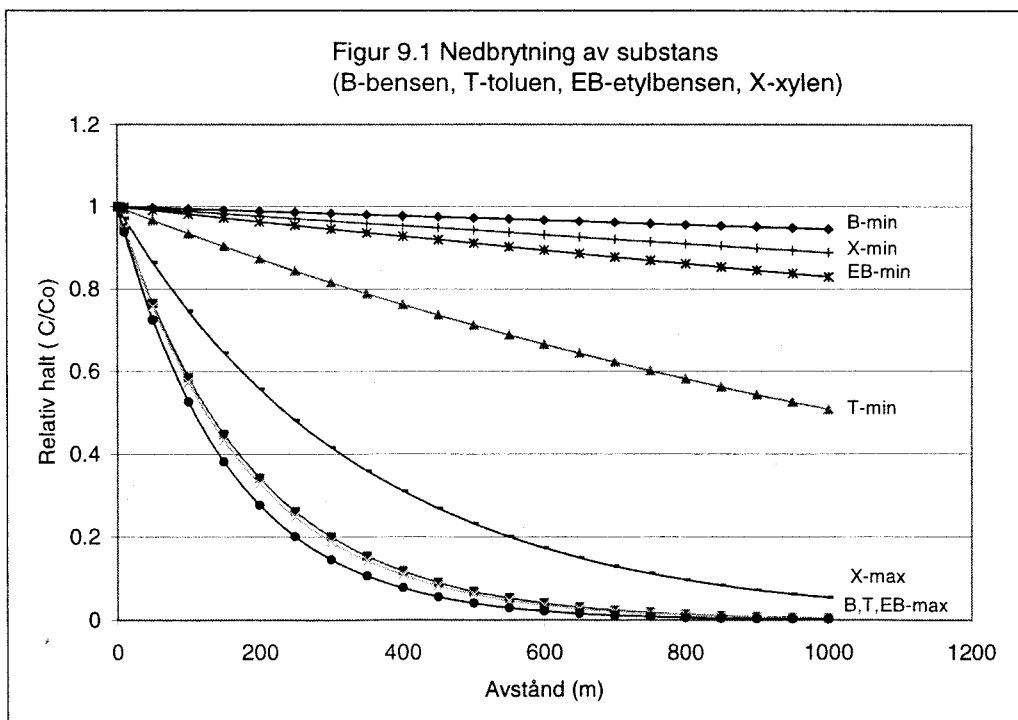
9.4 Exempel på effekten av nedbrytning för BTEX

Effekten av nedbrytning har beräknats för bensen, toluen, xylen och etylbensen (BTEX). Det högsta respektive lägsta värdet på hastighetskonstanter för nedbrytning som rapporterats har valts [ASTM, 1994]. Dessa redovisas i tabell 12. Övriga parametrar har valts för att motsvara fallet med akvifer med måttlig vattentillgång, vattenhastighet $v = 16$ m/d, dispersionskoefficient $D_L = 320$ m²/d.

Tabell 12: Rapporterade nedbrytningshastigheter för BTEX.

Ämne	Maximal nedbrytningshastighet [d ⁻¹]	Minimal nedbrytningshastighet [d ⁻¹]
Bensen	0,095	0,0009
Toluen	0,099	0,011
Etylbensen	0,116	0,003
Xylen	0,0495	0,0019

I figur 9.1 redovisas den relativa minskningen av koncentrationen p g a nedbrytningen som funktion av avståndet från källan. Om nedbrytningshastigheten motsvarar de högsta rapporterade värdena minskar halten ca 10 gånger 400 meter från källan. Med de lägsta rapporterade nedbrytningshastigheterna erhålls endast en obetydlig minskning av halten 1000 m från källan för bensen, etylbensen och xylen. För toluen erhålls en halvering av halten på avståndet 1000 m.



10 Metod för korrigering för olika halter av organiskt kol i jorden

Denna bilaga beskriver en förenklad metod att justera de branschspecifika riktvärdena för bensinstationer med avseende på halten organiskt kol i jorden.

I vilken grad en förorening är bunden till de fasta partiklarna i jorden påverkar kraftigt hur mobil en förorening är och därmed i vilken omfattning den kan spridas till människan. En förorenings bindning till jorden har visat sig ha ett i det närmaste linjärt förhållande till halten organiskt kol i jorden. Vid mycket låga halter av organiskt material i jorden (0,1 - 0,5%) kan dock andra komponenter i jorden vara av betydelse, t ex lermineraller, vilket gör att man får en fastläggning även i jordar med mycket lågt organiskt material. Vid höga halter av organiskt material (ca 15 - 20%) kan avvikelser från det linjära förhållandet uppträda. Korrigering av de branschspecifika riktvärdena kan göras inom intervallet 0,5 och 15 viktsprocent organiskt kol.

10.1 Hälsoriskbaserade riktvärden

Föroreningens mobilitet har en linjär inverkan på exponeringen via indirekta exponeringsvägar, t ex inandning av ångor, intag av förorenat grundvatten. För direkta exponeringsvägarna som intag av förorenad jord, inandning av damm och hudkontakt är förhållandet mera oklart. Därför har halten organiskt kol olika inverkan för olika föroreningar beroende på vilka exponeringsvägar som är av betydelse. För vissa ämnen, t ex bensen, ökar riktvärdet linjärt med ökande halt organiskt kol i jorden, medan för andra, t ex PAH, påverkar en ökning av halten organiskt kol inte nämnvärt riktvärdet.

10.2 Miljöriskbaserade värden

Även de ekotoxikologiskt baserade värdena kan förväntas påverkas av halten organiskt kol i jorden. Upptaget av en förorening av biologiska organismer beror dock både på porvattenhalt och halt i jorden (organismer i jorden med direkt intag av jord). Därmed finns anledning att utgå från att halten av organiskt kol inte påverkar det miljöriskbaserade riktvärdet linjärt. För föroreningar som fastläggs kraftigt i jorden är intaget av jord betydelsefullt, medan föroreningar som har låg fastläggning huvudsakligen tas in via porvattnet. För föroreningar med hög fastläggning kan riktvärdet förväntas öka relativt sett mindre än halten organiskt kol, medan för föroreningar med låg fastläggning kan riktvärdet förväntas öka proportionellt mot halten organiskt kol. Baserat på data från experiment med jordlevande maskars relativa intag av förorening direkt från jorden respektive från porvattnet som redovisas av van Gestel [1997] har förändringen av riktvärdet för

olika petroleumföreningar beräknats.

10.3 Sammanvägning av riktvärden

Det sammanvägda riktvärdet är det lägsta av det hälsoriskbaserade riktvärdet och det miljöriskbaserade riktvärdet. Eftersom halten organiskt kol inverkar olika på de olika riktvärden är det inte helt enkelt att uppskatta den kombinerade effekten. Att sätta upp variationer med halten organiskt kol i marken för samtliga ämnen/ämnesgrupper, markanvändningar och djup blir en komplicerad matris. Istället föreslås att en korregeringsformel med vars hjälp ett riktvärdet korregerat för annan halt organiskt material kan beräknas.

För korrigering för halter av organiskt kol **högre** än det som används i de branschspecifika riktvärdena används följande formel:

$$R^* = R \cdot (1 + K(f_{oc}^* - f_{oc})) \quad (1)$$

där

R^*	är riktvärdet korregerat för högre halt organiskt material
R	är det branschspecifika riktvärdet
K	är en ämnesspecifik korrektionsfaktor
f_{oc}^*	är viktsprocent organiskt kol på den aktuella platsen
f_{oc}	är viktsprocent organiskt kol som används för de branschspecifika riktvärdena

Beräkningar visar att relativt liten skillnad i korrektionsfaktor mellan olika markanvändningar och olika jordtyper, däremot finns vissa skillnader mellan djup. En gemensam faktor för alla jordtyper har därför tagits fram. Denna faktor har valts så att den ej underskattar risken. I tabell 13 ges en sammanställning av korrektionsfaktorer för djupintervallet 0 - 0,7 meter. För vissa ämnen är effekten av organiskt kolinnehåll så liten att en justering inte är motiverad.

Exempel

Ett objekt i normaltät jord (morän) har en halt organiskt kol på 6%. Det branschspecifika riktvärdet för MKM för alifater C8-C10 för ytlig mark är 300 mg/kg. Detta värde är beräknat för en halt organiskt kol på 2%. Korrektion med avseende på halten organiskt kol ger ett riktvärde:

$$R^* = 300 * (1 + (6 - 2) * 0,4) = 780 \text{ mg/kg}$$

Tabell 13: Ämnesspecifika korrektionsfaktorer (K) för förorenad jord med högre halt organiskt kol att använda i ekvation 1 för korrigering inom intervallet, $f_{oc} = 0.5 - 15\%$.

	Djup 0 - 0,7 m	Djup 0,7 - 2 m	Djup > 2 m
Alifater			
C5-C8	0.3	0.3	0.3
C8-C10	0.4	0.6	0.6
C10-C12	0.4	0.5	0.5
C12-C16	0.25	0.25	0.2
C16-C35	0.25	0.2	0.2
Aromater			
bensen	0.4	1	0.8
tol, etyl, xyl	0.5	0.6	0.7
C8-C10	0.5	0.6	0.7
C16-C35	0.5	0.6	0.4
PAH			
cancerogen	ingen korrektion	ingen korrektion	0.3
övriga	0.5	0.6	0.4
Övriga			
MTBE	0.3	0.4	0.4
1,2 dikloretan	0.25	0.5	0.5
1,2-dibrometan	0.2	0.2	1
oorganiskt bly	ingen korrektion	ingen korrektion	ingen korrektion
tetraetylbly	0.1	0.1	0.2

10.4 Metod för beräkning av korrektionsfaktor

Värden på den ämnesspecifika korrektionsfaktorn K har beräknats med modellen för riktvärden med hänsyn tagen både till hälsorisker och miljörisker. Riktvärden har beräknats dels för de standardvärden som ges i tabell 2 och dels för ett fall med en halt organiskt kol på 15% för samtliga jordtyper och samtliga djup. Vidare antas att riktvärdet ökar linjärt med ökande halt organiskt kol inom detta intervall. Korrektionsfaktorn anger den relativa ökning av riktvärden för en viss ökning av halten organiskt kol och beräknas enligt:

$$K = \frac{R_{15} - 1}{15 - f_{oc}} R_{rikt}$$

där R_{15} är riktvärdet beräknat med en halt organiskt kol på 15%, R_{rikt} är det branschspecifika riktvärdet och f_{oc} är den halt organiskt kol som använts vid den aktuella jordarten och djupet.

För de hälsoriskbaserade riktvärdena kan en korrigering med avseende halten organiskt kol göras direkt i modellen. För de miljöriskbaserade värdena har en speciell metodik utvecklats, se nedan.

10.5 Korrigering av de miljöriskbaserade värden

Den metod som använts bygger på att miljöeffekterna E_{EKO} beror både av föroreningshalten i jorden C_{jord} och föroreningshalten i porvattnet, C_{porv} vilket kan uttryckas som:

$$E_{EKO} = f_{jord} C_{jord} + f_{porv} C_{porv}$$

I den modell som används antas halten bunden i jorden vara proportionell till halten i porvattnet enligt:

$$C_{jord} = K_d C_{porv} = K_{oc} f_{oc} C_{porv}$$

Med hjälp av detta samband kan miljöeffekten relateras till halten bunden i jorden enligt:

$$E_{EKO} = C_{jord} \left(f_{jord} + \frac{f_{porv}}{K_{oc} f_{oc}} \right)$$

Vid bestämning av riktvärden sökes den totalkoncentration i jorden som ger en viss miljöeffekt. Totalkoncentrationen i jorden innefattar förorening som finns i porvattnet, porluften och bundet till fasta partiklar och beräknas enligt Naturvårdsverket, 1996b):

$$C_{tot} = C_{jord} \left[1 + \frac{\theta_w + \theta_a H}{K_{oc} f_{oc} \rho} \right]$$

Kvoten mellan C_{tot} och E_{EKO} , som ger ett mått på vilken halt av förorening som ger en given miljöpåverkan, kan då skrivas som:

$$\frac{C_{tot}}{E_{EKO}} = \frac{1 + \frac{\theta_w + \theta_a H}{K_{oc} f_{oc} \rho}}{f_{jord} + \frac{f_{porv}}{K_{oc} f_{oc}}}$$

Genom att jämföra hur kvoten mellan C_{tot}/E_{EKO} vid olika halt av organiskt kol i jorden erhålles ett mått på den relativa förändringen av det miljöriskbaserade riktvärdet C_{EKO} om halten organiskt kol ökar från A till B:

$$\frac{C_{EKO}^B}{C_{EKO}^A} = \frac{C_{tot}^B/E_{EKO}}{C_{tot}^A/E_{EKO}} = \frac{\left(1 + \frac{\theta_w + \theta_a H}{K_{oc} f_{oc}^B \rho} \right) / \left(f_{jord} + \frac{f_{porv}}{K_{oc} f_{oc}^B} \right)}{\left(1 + \frac{\theta_w + \theta_a H}{K_{oc} f_{oc}^A \rho} \right) / \left(f_{jord} + \frac{f_{porv}}{K_{oc} f_{oc}^A} \right)} = \frac{\left(1 + \frac{f_{porv}/f_{jord}}{K_{oc} f_{oc}^A} \right) \left(1 + \frac{\theta_w + \theta_a H}{K_{oc} f_{oc}^B \rho} \right)}{\left(1 + \frac{f_{porv}/f_{jord}}{K_{oc} f_{oc}^B} \right) \left(1 + \frac{\theta_w + \theta_a H}{K_{oc} f_{oc}^A \rho} \right)}$$

För att kunna använda detta relativt krångliga uttryck krävs att kvoten f_{porv}/f_{jord} är känd.

Vid studier av jordmaskar har man funnit att direkt upptag via jorden får ökande betydelse vid högre fettlöslighet av föroreningen (högre Kow-värde) (van Gestel, 1997). Den relativa betydelsen av dessa processer har utvärderats från försök med organiska föroreningar med olika Kow-värde (Belfroid, 1994). Enligt dessa försök varierar kvoten f_{porv}/f_{jord} enligt:

$$\frac{f_{porv}}{f_{jord}} = 10^{(0.496 \log Kow + 2.28)}$$

inom intervallet $\log Kow = 2 - 7$. Detta uttryck har använts för att utvärdera kvoten f_{porv}/f_{jord} . I beräkningarna har Kow begränsats till maximalt 10^7 , eftersom inga data för föreningar med högre Kow finns tillgängliga.

Beräkningen av korrektionsfaktorn har baserats sig på skillnaden mellan en jord med 2% organiskt kol och en jord med 15% organiskt kol.

Metoden för att korrigera det miljöriskbaserade värdet med avseende på halt organiskt kol är mer osäker än metoden som används för det hälsoriskbaserade värdet. Ingen generellt accepterad metod finns tillgänglig för korrigering av miljöriskvärden och det tillgängliga dataunderlaget är bristfälligt. Den metod som beskrivs i denna bilaga ger en mer försiktig korrektion än den som fås genom anta att endast koncentrationen i porvattnet är av betydelse för miljörisken.

Referenser

- Belfroid A C (1994): Toxokinetics of hydrophobic chemicals in earthworms. Validation of equilibrium partitioning theory, PhD Thesis, University of Utrecht.
- van Gestel C A M (1997): Scientific basis for extrapolating results from soil ecotoxicity test to field conditions and the use of bioassay, In: Ecotoxicological risk assessment of contaminants in soils, Ed. van Straalen N M and Løkke H, Ecotoxicology Series 5, Chapman and Hall, London.
- ASTM, MDEP och TPHCWG 1997a, skall även in i huvudrapportens refflista.
- ASTM (1994): Emergency Standard Guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites, ES 38-94, American Society for Testing and Materials.
- BFR, 1992, Jordarternas indelning och benämning, Geokemiska laboratorieanvisningar, del 2, Bygghälsöversynsrådet, Stockholm
- CCME (1994): A protocol for derivation of ecological effects-based and human-health-based soil quality criteria for contaminated sites, Final draft, Canadian Council of Ministers for the Environment.
- CCME (1996): Canadian Water Quality Guidelines. Canadian Council of Resource and Environment Ministers for the Environment.
- Denneman CAJ and van Gestel CAM (1990); Bodemverontreiniging en bodemecosystemen: voorstel voor C-(toetsings)waarden op basis van ecotoxicologische risico's. Bijlage bij rapportnr. 725201001. RIVM (National Institute of Public Health and Environmental Protection), Netherlands.
- ECETOC (1992): Hazard assessments of chemical contaminants in soil, 40, Revised appendix 3. European chemical industry ecology and toxicology centre.
- EPRI (1988): Chemical data for predicting the fate of organic compounds in water, Volume 2: Database, EPRI EA-5818 V2, Electric Power Research Institute, Palo Alto, Ca.
- HSDB (1997): Hazardous Substances Database, CD-ROM, US National Library of Medicine, update of March 1997.
- IRIS (1997): Integrated Risk Information System. US EPA, update of March 1997.
- Kreule P, van den Berg R, Waitz M F W and Swartjes F A (1995): Calculation of human-toxicological serious soil contamination concentrations and proposal for intervention values for clean-up of soil and groundwater: Third series of compounds, Report no 715810010. RIVM (National Institute of Public Health and Environmental Protection), Netherlands.
- MDEP (1994): Background documentation for the development of the MCP numerical standards, Massachusetts Department of Environmental Protection, Bureau of Waste Site Cleanup and Office of Research and Standards.
- Naturvårdsverket (1996a): Generella riktvärden för förorenad mark - beräkningsprinciper och vägledning för tillämpning. NV rapport 4638, Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm.
- Naturvårdsverket (1996b): Development of generic guidelines values - models and data used for the development of generic guideline values for contaminated soils in Sweden, NV report 4639, Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm.

- Newell C J, McLeod R K and Gonzales J R (1996): BIOSCREEN - Natural attenuation decision support system. User's manual version 1.3, EPA/600/R-96/087, US EPA.
- NSTC (1997): Interagency Assessment of oxygenated fuels, National Science and Technology Council Committee on Environment and Natural Resources, Washington DC
- Ontario MOEE (1996): Guidelines for use at contaminated sites in Ontario, PIBS 3161E01, Ontario Ministry of Environment and Energy.
- Rifai H S, Bedient P B, Wilson J T, Miller K M and Armstrong J M (1987): BIOPLUME II - Computer model of two-dimensional transport under influence of oxygen limited biodegradation in ground water. User's manual, version 1.0, Rice University, TX.
- Shell (1994): The concepts of HESP, Reference Manual, Human exposure to soil pollutants, Version 2.10a, Shell Internationale Petroleum, The Hague.
- Skare I and Engqvist A (1992): Amalgamfyllningar en beaktansvärd källa till tungmetall exponering, Läkartidningen, Vol 89, No 15.
- TPHCWG (1997a): A risk-based approach for the management of Total Petroleum Hydrocarbons in soil. A technical overview of the petroleum hydrocarbon risk assessment approach of the TPH Criteria Working Group, TPH Criteria Working Group (<http://voyager.wpafb.af.mil>).
- TPHCWG (1997b): Selection of representative TPH fractions based on fate and transport considerations, Volume III, TPH Criteria Working Group, Fate and Transport Technical Action Group (<http://voyager.wpafb.af.mil>).
- TPHCWG (1997c): Development of fraction specific Reference Doses (RfDs) and Reference Concentrations (RfCs) for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)., Volume IV, TPH Criteria Working Group, Toxicological Technical Action Group (<http://voyager.wpafb.af.mil>).
- USEPA (1996): Soil Screening Guidance: Technical Background document. EPA/540/R-95/128. PB96-963502, US EPA, Washington, VA.
- USEPA (1997): Drinking water advisory: Consumer acceptability advice and health effects analysis on Methyl Tertiary-Butyl Ether (MtBE), EPA-F-97-009, US Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, VA.
- van den Berg R, Bockting G J M, Crommentuijn G H and Janssen P J C M (1994): Proposal for intervention values for soil clean-up: Second series of chemicals, Report no 715810004, RIVM (National Institute of Public Health and Environmental Protection), Netherlands.
- van den Berg R (1995): Blootstelling van de mens aan bodemverontreiniging. Een kwalitatieve en kwantitatieve analyse, leidend tot voorstellen voor humaan toxicologische C-toetsingswaarden. Rapportnr 725201006. Modified version of original report from 1991. RIVM (National Institute of Public Health and Environmental Protection), Netherlands.
- van Gestel C A M (1997): Scientific basis for extrapolating results from soil ecotoxicity test to field conditions and the use of bioassay, In: Ecotoxicological risk assessment of contaminants in soils, Ed. van Straalen N M and Løkke H, Ecotoxicology Series 5, Chapman and Hall, London.
- van Genuchten M T (1980): A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 44, 892-898.

Victorin C (1991): Hälsoeffekter av luftföroreningar i utomhusluft. IMM rapport 2/91. Institutet för miljömedicin. Karolinska Institutet (In Swedish).

WHO (1987): Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publications, European Series No. 23. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.

WHO (1993): Guidelines for drinking water quality. Volume 1. Recommendations. Second Edition. WHO, Geneva.

WHO (1996): Guidelines for drinking water quality, Second edition, Volume 2, Health criteria and supporting information, World Health Organization, Geneva.

Åkerblom G, Pettersson B and Rosén B (1990): Radon i bostäder - Markradon, R85:1988 (rev 1990), Bygghälsöversynsmyndigheten.


RAPPORT 4889

Förslag till riktvärden för förorenade bensinstationer

RIKTVÄRDEN FÖR FÖRORENAD MARK och förorenat grundvatten på bensinstationer är framtagna för att underlätta bedömningen av hälso och miljörisker. För alifater, aromater, BTEX, PAH och tillsatser till bensin finns riktvärden beräknade.

Riktvärden för mark finns utarbetade för fem olika markanvändningar, för olika marktyper och för olika markdjup. Hur beräkningarna är gjorda anges i rapporten.

Riktvärdena kan sägas vara branschspecifika, de är utarbetade för att gälla de flesta bensinstationerna i landet. Innan de används måste en bedömning göras om förutsättningarna för aktuellt objekt medger att riktvärdet kan användas. Vägledning till hur riktvärdena ska användas ges i rapporten. Arbetet med att ta fram dessa värden har skett i samarbete mellan Naturvårdsverket och Svenska Petroleuminstitutet.

ISBN 91-620-4889-9 

ISSN 0282-7298

NATURVÅRDSVERKET FÖRLAG