Vejledning fra Miljøstyrelsen

Nr. 9 1998

Branchevejledning for forurenede garverigrunde

Miljø- og Energiministeriet **Miljøstyrelsen**

Vejledning fra Miljøstyrelsen
Nr. 9 1998

Branchevejledning for forurenede garverigrunde

Appendiks 3.4 til Miljøstyrelsens vejledning om oprydning på forurenede lokaliteter

Miljø- og Energiministeriet **Miljøstyrelsen**

Indhold

1 Indledning 3

2 Generel beskrivelse af branchen 5

2.1 Branchedefinition og afgrænsning 5

2.2 Branchens strukturelle udvikling 6

3 Processer, teknologi og miljø- belastning 9

3.1 Procesbeskrivelse 9

3.2 Produktionsindretning 9

3.3 Delprocesser 11
3.3.1 Kalkhusprocesser 11
3.3.2 Garvning 14
3.3.3 Farvning og fedtning 16
3.3.4 Finish og tørring 17

4 Potentiel forureningsrisiko 21

4.1 Oversigt over potentielle forureningskomponenter 21

4.2 Stofbeskrivelse 23

5 Undersøgelser 25

5.1 Generelt 25

5.2 Orienteringsfasen 25
5.2.1 Status for branchens miljøbelastning 26

5.3 Undersøgelsesfasen 27
5.3.1 Prøvetagning 27
5.3.2 Analyser 29

6 Erfaringsopsamling 35

7 Litteraturliste 39

Bilag 1 41

Bilag 2 59

1 Indledning

I den generelle vejledning om oprydning af forurenede lokaliteter er overordnet beskrevet, hvorledes forureningsundersøgelser og afværgeforanstaltninger gennemføres /12/. I tilknytning til den generelle vejledning er nærværende branchespecifikke vejledning udarbejdet. Branchevejledningen er udarbejdet på baggrund af Miljøstyrelsens "Branchevejledning for garverigrunde", udgivet i 1992 /1/ samt en brancheorientering udgivet af Amternes Depotenhed i 1997 /13/. Nærværende vejledning er en opdatering af den tidligere udgave. Revisionen er baseret på de erfaringer, der er opnået indenfor undersøgelse og afværgeforanstaltninger på tidligere garverigrunde.

Nærværende vejledning skal benyttes sammen med den generelle vejledning. Vejledningen indeholder anvisninger og status over viden om forurening af grunde, hvor der har ligget eller stadig ligger garverier.

I oktober 1996 er der gennemført registreringsundersøgelser på 46 ejendomme, hvor der har været/er et garveri.

Det vides, at der i Danmark siden ca. 1900 har været mere end 300 garverier, hvorfor det forventes, at der fortsat skal udføres en del registreringsundersøgelser på garverier.

Vejledningen indeholder anvisninger og status over viden om forurening af grunde, hvor der har ligget eller stadig ligger garvervirksomheder. Vejledningen dækker garverier, hvor skind er forarbejdet med vegetabilske, syntetiske og/eller mineralske garvestoffer (herunder krom).

Der er især fokuseret på:

- garverier som har benyttet kromgarvning,
- garverier som har benyttet forskellige opløsningsmidler til affedtning især de chlorerede opløsningsmidler.

Det er her vurderet, at disse garverier er de mest kritiske i relation til forureningstyper og omfang.

I kapitel 2 defineres branchen, og der gives en kort indføring i branchens strukturelle udvikling og sammensætning.

I kapitel 3 beskrives produktionsmetoden på et garveri samt miljøbelastningen af jord og grundvand, som kan forventes fra denne branche.

I kapitel 4 gives en oversigt over potentielle forureningskilder, og for udvalgte branchespecifikke forureningskomponenter gives kemiske data.

I kapitel 5 beskrives en fremgangsmåde til at finde relevante historiske oplysninger frem, anbefalinger af hvilke kilder, som er relevante at undersøge samt anbefalinger af, hvorledes den tekniske undersøgelse kan udformes, herunder valg af prøvetagnings- og analyse metodik.

I kapitel 6 gives en erfaringsopsamling ud fra udvalgte undersøgelser.

I kapitel 7 er der givet en oversigt over anvendt litteratur.

2 Generel beskrivelse af branchen

2.1 Branchedefinition og afgrænsning

Branchedefinition- og afgrænsning

Garveribranchen omfatter virksomheder som garver afhårede huder og skind for at konservere og blødgøre dem samt tilføre dem forskellige egenskaber som styrke, smidighed, fylde og blødhed /1/.

Læder, som er garveribranchens færdige produkt, forarbejdes andetsted i industrien for fremstilling af lædervarer som fx sko, tøj, møbler m.m.

Ved garvning forstås i denne branchebeskrivelse virksomheder, som i produktionen indbefatter følgende processer: i) kalkhusprocesser, som renser og forbereder huder og skind til garvning, ii) selve garvningen, iii) farvning og fedtning af læderet samt iv) finish og tørring af læderet.

Historisk har garveribranchen været et håndværk til et stykke ind i dette århundrede, hvor en vis industrialisering tog sin begyndelse. Industrialiseringen tog fart efter 2. verdenskrig, hvor garveribranchen oplevede en voldsom udvikling inden for teknologi og produktion. I de sidste årtier er der sket en stor tilbagegang i antallet af garverier i Danmark.

Ved pelsberedning garves på en speciel måde med håret eller ulden på huder og skind til produktion af pelse. Pelsberedning omtales ikke i denne branchevejledning.

Danmarks Statistik

Garverier er i Danmark Statistiks erhvervsgrupperingskode placeret i gruppe 191000.

Erhvervsregistre

Garverier findes i Kraks Vejviser, Hvem leverer hvad? (1997 udg.) side 693 spalte 1759.

Garveribranchen er opført under kode 19.10.00 Garverier i Greens erhvervsregister. Koden er Nace, Dansk branchekode.

Garveribranchen er opført under kode 24 410 03 Garvere i Kompas erhvervsregister.

Brancheforeninger

Garverforeningen i Danmark er brancheforening for garveribranchen. Dansk Teknologisk Institut udfører teknologiudvikling, miljøbeskrivelser m.m. for garveribranchen.

Museer

På Slagterimuseet i Roskilde findes en afdeling for garverier.

2.2 Branchens strukturelle udvikling

Historisk udvikling

Garveribranchen omtales første gang som et selvstændigt erhverv i Danmark i 1615 /2, 3/. Indtil da og mange år frem var det skomagere og sadelmagere, som i forbindelse med deres håndværk udførte garvningen.

Med den begyndende industrialisering ændredes garvningen i begyndelsen af dette århundrede sig langsomt fra at være et håndværksmæssigt erhverv til en egentlig industri. Inden for de sidste 40 til 50 år har garveribranchen oplevet en voldsom industrialisering.

Overordnet er der 3 garvemetoder, som har været eller bliver benyttet på danske garverier:

- Vegetabilsk garvning
- Mineralsk garvning
- Syntetisk garvning

Vegetabilsk garvning er den ældste garvemetode, og går tilbage til menneskets ældste tider. Garvning med fedtstoffer var den først anvendte metode, men omkring 400 år før vores tidsregning blev der som garvestoffer også benyttet forskellige planteekstrakter. Dette var den fremherskende garvemetode indtil begyndelsen af dette århundrede.

Den vegetabilske garvning på garverier foregik frem til dette århundrede ved stabling af huderne i gruber med bark strøet mellem huderne. Gruben blev fyldt med vand, og garvestofferne (planteekstrakter) trængte så fra barken ud i vandet og fra vandet ind i huderne. Det tog lang tid, op til 1 år, at garve på den måde /5/.

I slutningen af forrige århundrede blev garvning med krom introduceret, og i starten af dette århundrede begyndte garvning med syntetiske garvestoffer.

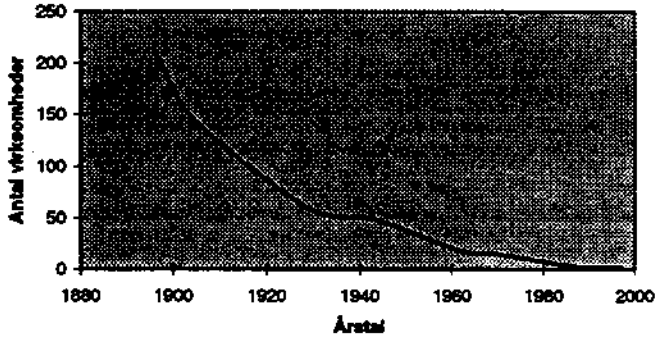
Garvning med krom har siden begyndelsen af dette århundrede vundet større og større indpas og blev hurtigt den dominerende garvemetode. I dag er 90 til 95% af verdens læderproduktion kromgarvet.

Udviklingen er teknologisk gået i retning af, at garvetiden er blevet kortere, at flere procestrin er blevet mekaniseret, samt at anvendelsen af kemikalier er steget /4/.

De hyppigst anvendte råvarer er huder af kvæg samt skind af får og geder, herefter samlet benævnt som huder.

Antal virksomheder

Udviklingen i antallet af garverier i Danmark er vist i fig. 3.1.



Figur 2.1
Antallet af garverier i Danmark /4, 6/.

I Danmark har der på et tidspunkt ligget et eller flere garverier i hver købstad. I dag er der kun 2 garverier tilbage, beliggende henholdsvis i Svendborg, Swewi A/S, og i Fåborg, Scandinavian Leather A/S /6/.

I starten af dette århundrede var der beskæftiget mellem 400 og 500 mennesker i garveribranchen. Tallet steg til 800 i starten af 1920'erne, men faldt til 300 ved depressionen i slutningen af 1920'erne. De efterfølgende 15 år steg antallet af medarbejdere til mellem 1.000 og 1.100, hvor det stabiliserede sig i en årrække. I 1960'erne begyndte antallet af garverier for alvor at falde, og med den nye miljølovgivning i begyndelsen af 1970'erne gik det stærkt. Antallet

af beskæftigede i garveribranchen faldt tilsvarende, og i dag er der 180 medarbejdere på danske garverier. På de store garverier har der i garveribranchens storhedstid været op mod 200 medarbejdere /7/.

3 Processer, teknologi og miljø-belastning

3.1 Procesbeskrivelse

Produktionen i et garveri kan inddeles i fire overordnede delprocesser:

- Kalkhusprocesser (forbehandling)
- Garvning
- Farvning og fedtning (efterbehandling)
- Finish og tørring (efterbehandling)

Disse delprocesser er i det følgende benyttet som udgangspunkt for beskrivelsen af garvning og dennes miljøbelastning.

Ved kalkhusprocesserne affedtes skind fra får, og efter garvningen affedtes alle typer huder og skind med organiske opløsningsmidler. I finishfarvninger benyttes der også organiske opløsningsmidler.

Kalkhusprocesserne, garvningen, affedtningen og den våde farvning er alle våde processer, hvor der benyttes meget store mængder vand i produktionen, mens de tørre farveprocesser og finishbehandlinger er uden anvendelse af vand.

3.2 Produktionsindretning

I det følgende er produktionsindretningen beskrevet i et typisk garveri, som det principielt har set ud de sidste 50-60 år /2, 5, 7/. Det er ikke muligt at tegne et kort med placeringen af de forskellige installationer i forhold til hinanden, da det vil være meget specifikt for det enkelte garveri.

De våde processer i garvningen, dvs. kalkhusprocesserne, garvningen, affedtningen, den våde farvning og fedtningen, foregår i haller med valker (vandret liggende roterende cylinder) eller store kar, som indeholder vandige opløsninger af garvestoffer, kemikalier, farvestoffer m.m., hvori huderne udsættes for kemiske behandlinger i et bestemt tidsrum og en bestemt rækkefølge.

I de tørre processer i garvningen, dvs. den tørre farvning og finishbehandlinger, indgår diverse påsmøringer eller påsprøjtninger af farvestoffer, topfinish og glans m.m., og skindene udsættes for forskellige tørreprocesser. Disse aktiviteter udføres i rum og kabiner, som er udført til formålet.

I et laboratorium på garveriet bliver der under produktionen taget analyser af opløsningerne fra kalkning, pyring (se side 12), pickling (se side 12) samt garvevæsker og farveblandinger m.m., og nyindkøbte kemikalier og garvestoffer kan grovanalyseres. Den kemiske sammensætning og indhold af kemikalier beskrives af leverandøren på data- og sikkerhedsblade.

I et kemikalierum opbevares garvestoffer, kemikalier, farvestoffer m.m.

Råvarelageret bruges til opbevaring af de saltede huder, der købes på hudecentraler. Garverierne ligger ikke inde med et stort lager på grund af råvarernes pris. Alle huder går over en hudehandel, der renskærer huderne, da de købes pr. kg og ellers ville veje for meget. Tidligere modtog nogle garverier huder fra egnen og saltede dem selv. Garveriet skar selv ører og andet overflødigt affald af huderne.

Skind klar til salg opbevares på et separat lager.

Garverier har et sindigt system af rør og kanaler til tilledning af procesvand samt afledning og opsamling af brugt og spildt procesvand fra valker og kar.

I forbindelse med spildevandssystemet kan der være installeret riste, sedimentationsbassiner, fældningsbassiner m.m., hvorved kemikalier og affald fra huderne kan fjernes fra vandet.

Nogle af de store garverier har eget kraftanlæg til produktion af elektricitet og varmt vand til virksomheden. Energien til turbine- og generatoranlæg er typisk fremskaffet ved fyring med olie.

Det store forbrug af vand bliver i nogle tilfælde dækket af egne boringer på grunden med tilhørende vandværk med pumpeanlæg og vandtårn.

3.3 Delprocesser

3.3.1 Kalkhusprocesser

Arbejdsmetoder

Kalkhusprocesserne har til formål at rense huderne for snuds, kød- og fedtrester samt vaske og opbløde huderne, så de kan modtage garvestofferne.

Kalkhusprocesserne kan opdeles i udblødning, kalkning, skavning, afkalkning og pyring, samt pickling ved kromgarvning. Ved kalkhusprocesserne benyttes der overvejende uorganiske kemikalier. Hovedparten af de benyttede uorganiske kemikalier er natriumchlorid, calciumhydroxid og natriumsulfid, som tilsammen udgør 68 % af det totale forbrug af uorganiske kemikalier.

- *Udblødningen* skal bringe råvarerne så nær som muligt tilbage til den friskt afslagtede tilstand og rense huderne for blod, snavs og gødning.

  Når dyrene bliver slagtet, saltes huderne for at undgå forrådnelse, og i denne tilstand ankommer huderne til garverierne /5/. Visse af de importerede huder har været konserveret med DDT og PCB /1/. Arsenik-baserede stoffer har også været benyttet til konservering af huder.

  Ved udblødningen opbløddes huderne i store kar med vand i 1 til 2 dage. For at reducere bakterieangreb blev vandtemperaturen ved blødningen før i tiden holdt lav. Senere er der anvendt forskellige bakteriedræbende midler, som fx chlorphenoler og kvarternære ammoniumforbindelser.

  Ved udblødningen er benyttes forskellige salte som fx natriumsulfid, natriumhydroxyd, ammoniumcarbonat samt også i nogen udstrækning detergenter.

  Som detergenter har alkylphenol-forbindelser, som fx ethyoxyleret nonylphenol, været meget benyttet, men er blevet erstattet af andre forbindelser, da nedbrydningsprodukterne kan bioakkumuleres /9/.

- *Kalkningen* fjerner overhuden og dermed hårene og gør huderne modtagelige for garvestofferne. Kalkningen udføres typisk med opløsninger af læsket kalk. Endvidere kan der anvendes forskel-

lige kemikalier, som fx sulfider, fx arsendisulfid eller enzymer med hårløsende egenskaber.

Ved kalkningen opløses overhuden. Fibrene i læderhuden sveller op, og læderhudens kollagen blødgøres, så garvestofferne kan trænge ind. De kalkede, afhårede huder benævnes bløsser.

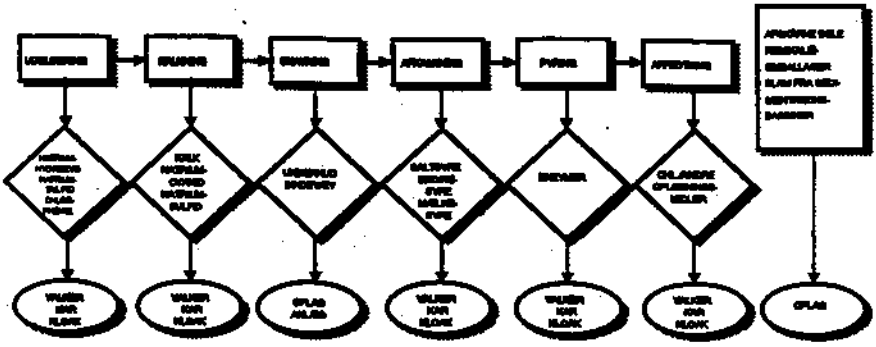
- *Skavningen*, som er en rent mekanisk proces, fjerner underhud og løst bindevæv i skavemaskiner. Endvidere kan hudernes nerv fraspaltes i spaltemaskiner. Affald fra skavningen kan bruges i biogasanlæg.
- *Afkalkningen* af skindene er vigtig af hensyn til den efterfølgende garvning. Afkalkningen udføres ved udvaskning i vand tilsat syrer, der danner letopløselige salte med kalken, som fx saltsyre, eddikesyre og mælkesyre. Ved afkalkningen justeres skindenes pH.
- *Pyringen* fjerner visse proteiner fra skindene for at blødgøre dem. Pyringen udføres i vand tilsat enzymer.

Hvis skindene skal kromgarves, foretages der før selve garvningen en pickling, som er en behandling med vandige opløsninger af syrer, fx svovlsyre, og natriumchlorid (salt).

Når fåreskind garves, er det nødvendigt at affedte skindene. Affedtningen kan foretages i forbindelse med kalkhusprocesserne. Affedtningens placering i processerne kan variere. Der affedtes bl.a. med benzin, alifatiske kulbrinter (C6-C10) og chlorerede opløsningsmidler (trichlorethylen, tetrachlorethylen).

Alle de nævnte behandlinger i kalkhuset har til formål at forberede råvaren til den egentlige garvning.

I figur 3.1 er kalkhusprocesserne afbildet grafisk.



Figur 3.1
Oversigt over arbejdsmetoder, potentielt forurenende stoffer/produkter samt potentielle forureningskilder ved kalkhusprocesser.

Miljøbelastning

Kalkhusprocesserne er våde processer, hvor der generelt er et stort spild af proces- og spildevand. Således er der spild på gulvet omkring valker og kar, når huderne flyttes imellem disse, og afdrypning når huderne tørres, hvilket eventuelt kan ske udendørs. Der er spild ved fyldning og tømning af valker og kar, og disse kan eventuelt være utætte. Der er spild ved kemikalielager og ved blanding af kemikalier.

Spildevandet fra kalkhusprocesserne indeholder store mængder COD, BOD og suspenderet organisk stof. Er der udført affedtninger, kan der være spild og afledning af organiske opløsningsmidler, derunder chlorerede opløsningsmidler. En stor del af de organiske opløsningsmidler vil afdampe til atmosfæren og ikke ende i spildevandet.

Endvidere vil der fremkomme fast affald i form af slam, hudtrevler, hår m.m. fra sedimentationsbassiner, eventuelt afskårne eller afbøvlede dele (hud, kød, fedt) fra huderne samt tomme kemikalieemballager.

Såfremt de anvendte syrer er udledt via kloak, kan syrebelastningen have forårsaget utætheder i dette system ved ætsning. Utætheder medfører risiko for spredning af forurening omkring kloakken.

3.3.2 Garvning

Garvningen udføres som vegetabilsk garvning, mineralgarvning eller garvning med syntetiske garvestoffer.

Fælles for garvemetoderne er, at de foregår i vandige opløsninger af garvestofferne. Opløsningerne benævnes bryer.

- *Vegetabilsk garvning* udføres med ekstrakter af forskellige plantedele. Her kan nævnes egebark, egetræ, granbark, kastanieved, eucalyptustræ, quebracho-ved, mimosa (akaciebark) og mangrovebark.

- *Syntetisk garvning* udføres med kunstigt fremstillede stoffer med lignende egenskaber som de vegetabilske garvestoffer. De syntetiske garvestoffer kan også anvendes som hjælpe- eller kombinationsstoffer ved både vegetabilsk garvning og kromgarvning.

  Til garvning af primært handskeskind anvendes garvning med alun (potaske) og i lille udstrækning med formalin.

- *Mineralsk garvning* foretages med opløsninger af kromsalte, aluminiumsalte og zirconiumsalte.

  Kromgarvningen er her den væsentlige. Kromgarvningen foregår med krom(III), der købes som krom(III)-salte eller fremstilles i garveriet ved reduktion af krom(VI)-salte eller fremkommer under selve garvningen ved reduktion af krom(VI)-salte.

  Ved garvning af visse typer sålelæder kan en kromgarvning være fulgt af behandling af læderet i en opløsning af blyacetat.

Efter garvningen vrides huderne i vridemaskiner for at presses vandet ud af skindene, og skindene neutraliseres med svage opløsninger af base.

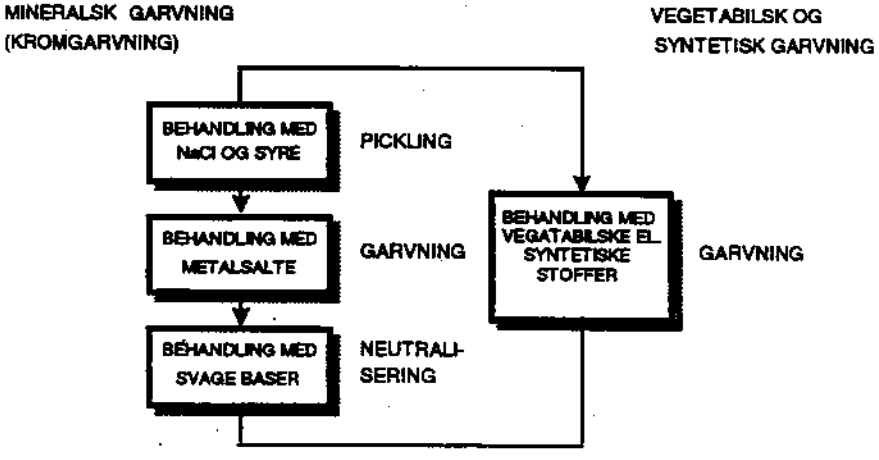
Idet kromgarvningen er meget vigtig, skal der knyttes en uddybende kommentar til denne:

Da man begyndte at kromgarve i 1900-1920 foregik det i et to-bads-system. Skindene blev først behandlet i en opløsning af kalium eller natriumdikromat i svovl- eller saltsyre. Her optræder krom(VI). I det andet bad reduceres krom(VI) til krom(III) med eksempelvis natriumthiosulfat som reduktionsmiddel. Det er krom(III), der er virksom ved selve garvningen /1/.

Før anden verdenskrig blev et-bads-metoden almindelig. Her anvendes forskellige forbindelser af krom(III). Disse blev enten købt direkte eller fremstillet i garveriet ved reduktion af forskellige krom(VI)-forbindelser /1/. Efter 1950 er der på danske garverier kun brugt krom(III), som stadig bruges.

Det fremstillede læder skal gerne have en ensartet tykkelse. Svære huder til fx sålelæder anvendes gerne i fuld tykkelse, mens fx overlæder eller møbellæder skal spaltes. Spaltningen kan foregå i kalkhuset eller efter garvningen og foretages på en spaltemaskine med en båndkniv, som tillader en spaltning med en tiendedel millimeters nøjagtighed.

I figur 3.2 er garveprocesserne afbildet grafisk.



Figur 3.2
Garveprocesser.

Miljøbelastning

Garvning er en våd proces, og miljøbelastningen svarer derfor principielt til miljøbelastningen ved kalkhusprocesser med spild og afdrypning ved flytning og tørring af huder m.m.

Proces- og spildevand indeholder krom, som i moderne garverier kan fældes og fjernes fra spildevandet. Endvidere anvendes der i dag langt mindre krom, som derudover bliver kemisk bundet i læderet, og som derfor ikke udledes til recipient. Krom kan forekomme i koncentrationer på op til 3,5% i spildevandsslammet.

3.3.3 Farvning og fedtning

Arbejdsmetoder

Før farvningen og fedtningen kan der eftergarves. Eftergarvningen kan foretages som mineralsk, vegetabilsk eller syntetisk garvning.

Umiddelbart før fåreskind farves, kan det være nødvendigt at affedte skindene. Dette kan også være tilfældet, selvom der er affedtet ved kalkhusprocesserne. Affedtningen kan bl.a. ske med benzin, trichlorethylen, og tetrachlorethylen.

Langt størstedelen af de benyttede chlorerede opløsningsmidler fordamper til atmosfæren, men en mindre del kan ende i spildevandet /8/.

Garverier benytter i dag vandopløselige produkter ved slutbehandling af læder, dvs. at produkterne indeholder lidt opløsningsmiddel, cirka 10%, som fortyndes med vand. Tidligere fortyndede man med ethylglycol eller butylacetat.

En stor del af de garvede skind farves inden brug. Farvningens udførelse afhænger af den forudgående garvemetode. Farvningen af skind kan ske i farvevalker og kar (vådfarvning) eller ved påsmøring og påsprøjtning (tørfarvning). Ved vådfarvning benyttes anilinfarver, herunder metalkompleksfarver og azofarver, og ved tørfarvning benyttes pigmentfarver.

Til farvningen anvendes en lang række forskellige farvestoffer. En del af farvestofferne anvendes opløst eller suspenderet i vand. Der anvendes dog også farvestoffer, som kræver brug af organiske opløsningsmidler. Det drejer sig primært om forskellige alkoholer, estre, ketoner, xylener og toluen.

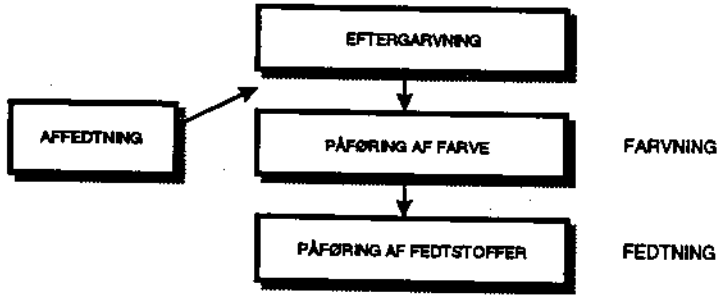
Af de farvestoffer, der benyttes i slutbehandlingen, har de gule og røde traditionelt været baseret på bly og cadmium.

Efter farvning bliver skindene typisk indfedtet. Formålet med fedtningen er at give skindene smidighed og fylde. Der anvendes animalske fedtstoffer (talg, spækolie, fiskeolie og tran), vegetabilske fedtstoffer (linolie) og mineralske fedtstoffer (raffinerede mineralolier).

Syntetiske fedtstoffer kan indeholde chlor, men er efterhånden erstattet af andre fedtstoffer.

Som den sidste operation i våd afdeling inden tørring og finish benyttes en udsættermaskine, som glatter rynker ud m.m.

I figur 3.3 er farvning og fedtning afbildet grafisk.



Figur 3.3
Farvning og fedtning

Miljøbelastning

Ved vådfarvning og fedtning, der er våde processer, er miljøbelastningen principielt som ved kalkhusprocesserne og garvningen med spild og afdrypning ved flytning og tørring af huder.

Er der foretaget affedtninger med organiske opløsningsmidler, derunder chlorerede opløsningsmidler, kan der være spild og afledning af disse. En stor del af de organiske opløsningsmidler vil afdampe til atmosfæren og ikke ende i spildevandet. Ved tørfarvning kan der fremkomme små mængder fast affald, derunder tomme kemikalieemballager.

3.3.4 Finish og tørring

Betegnelsen finish dækker over en lang række arbejdsmetoder, der skal give skindene forskellige egenskaber som glans, blødhed, duft, smidighed og andet. Der er her tale om forskellige mekaniske metoder.

Til sidst tørres de færdige skind. Der tilsigtes her, at den tilbageblevne vandmængde i skindene er jævnt fordelt. Tørringen foregår typisk i opvarmede, ventilerede tørrestuer.

Indbefattet i finishprocesserne er en lang række mekaniske behandlinger, som udføres på mange forskellige slags maskiner:

- Stollemaskiner (læderet gøres blødt og smidigt)
- Slibemaskiner/slibetromler (sliber ruskind på kødsiden)
- Hydraulisk presse (presser skindet glat eller laver mønstre)
- Strygning (binder finishlagene sammen)

Arbejdsprocessen, fra de rå huder og skind ankommer og til de er færdigbehandlede, tager omkring 6 uger.

Miljøbelastning

Ved finish og tørring kan der fremkomme små mængder fast affald, derunder tomme kemikalieemballager. Derudover vil der fremkomme afskårne dele fra læderet.

Generelt vil miljøbelastningen på garverier være koncentreret om de våde processer med spild og afdrypning ved flytning og tørring af huder, samt spild og afledning af proces- og spildevand via spildevandssystem og sedimentationsbassiner m.m.

Ved de tørre processer opstår der kun små mængder fast affald. Ved finish-processerne kan der ske en afdampning til atmosfæren med fx organiske opløsningsmidler.

Derudover kan der være spild fra nedgravede fyringsolietanke og tanke til opbevaring af organiske opløsningsmidler eller andre kemikalier, samt deponering og udvaskning på grunden fra nedgravet affald som tomme kemikalieemballager, spildevandsslam m.m.

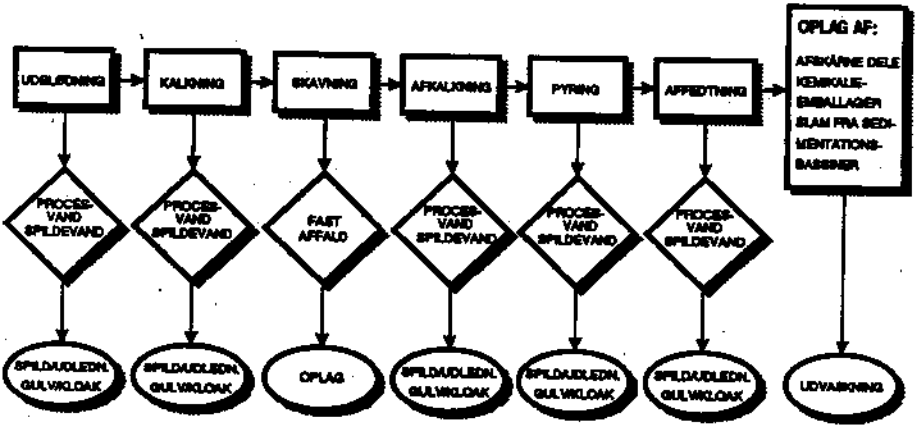
Spildevandet indeholder store mængder COD, BOD, suspenderet organisk stof samt krom, sulfid og chlorid.

De største miljøbelastende stoffer vil ofte være krom fra kromgarvningen og organiske opløsningsmidler fra affedtninger.

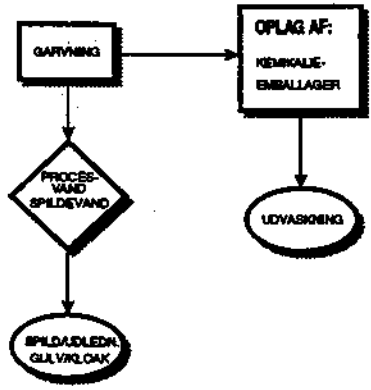
Frem til ca. 1950 er der anvendt krom(VI) og krom(III) og efter ca. 1950 er der anvendt krom(III).

Opløsningsmidler blev brugt i koncentreret form frem til starten af 1970'erne. Derefter blev vandbaserede opløsninger med ca. 11-13% opløsningsmidler anvendt, hvorved forbruget gik meget ned.

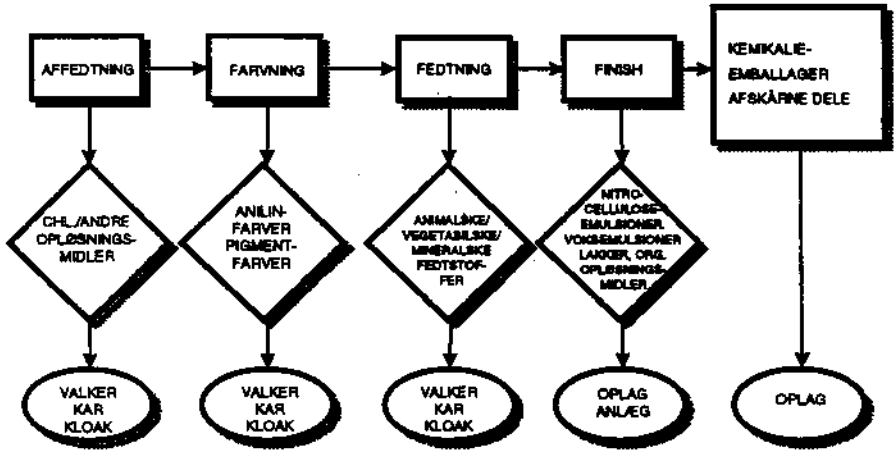
I figur 3.4, 3.5 og 3.6 er vist flowskemaer for de forskellige processer i garvningen. I bilag 2, tabel 1, er de benyttede kemikalier beskrevet detaljeret for hver delproces.



Figur 3.4
Kalkhusprocesser.



Figur 3.5
Garvning



Figur 3.6
Oversigt over arbejdsmetoder, potentielt forurenende stoffer/produkter samt potentielle forureningskilder ved farvning og fedtning.

4 Potentiel forureningsrisiko

4.1 Oversigt over potentielle forureningskomponenter

I garveribranchen benyttes et stort antal forskellige kemikalier til fremstilling af læder.

En undersøgelse at kemikalieforbruget i nordiske garverier og pelsberederier fra 1977 og første halvår af 1978 viste, at der blev anvendt cirka 1.500 forskellige kemiske produkter. Ses der bort fra farvestoffer og finishmidler, kommer tallet ned på omkring 650. Kun cirka 100 af disse er organiske og uorganiske standardkemikalier (navngivet med kemisk betegnelse), mens langt de fleste forhandles under handelsnavne (navngivet med producentens betegnelse) /8/.

I bilag 2, tabel 1.1, er vist de væsentligste af de anvendte kemikalier i garverier bedømt på forbrug og farlighed. Kemikalierne er anført for de enkelte procestrin og beskriver kilder og transportveje til eventuel spredning og forurening. Tabellen indeholder de vigtigste kemikalier brugt i historisk tid, og er derfor ikke nødvendigvis beskrivende for et moderne garveri i dag.

En oversigt over mængden af kemikalier, der som et gennemsnit benyttes i garveribranchen er vist i bilag 2, tabel 1.2.

En oversigt over forbruget af organiske opløsningsmidler i de nordiske garverier i 1977 og første halvår af 1978 er vist i bilag 2, tabel 1.3

Tabellen skal tages med forbehold, da brugen af vandbaserede metoder ved slutbehandling og brugen af enzymer og detergenter ved affedtning er voksende /9/.

For hver ton saltede råhuder og forbrug af de i bilag 2 beskrevne kemikaliemængder produceres der 188 kg læder /9/.

I tabel 4.1 er angivet de væsentlige miljøbelastninger i garveribranchen bedømt på volumen og farlighed og med angivelse af kilde og spredning.

Tabel 4.1
Miljøbelastning ved processer benyttet i garveribranchen.

PROCES	KILDER	SPREDNING	FORURENENDE STOFFER/ PRODUKTER
VÅDE PRO-CESSER: Kalkme-processer Garvning Våd-farvning Affedtning Fedtning	• Garverikar og -valker • Kloaksystem • Bassiner, kanaler og rørsystemer • Kemikalie-lager • Tanke til opbevaring af kemikalier og organiske opløsnings-midler	• Stort spild af vand på det omkring-liggende gulv forårsaget af flytning af huder mellem valker og kar. Udsivning fra gulv • Afdrypning af huder (eventuelt udendørs) • Spild ved fyldning og tømning af valker og kar • Utætheder i valker, kar, rørsystemer (spildevandet indeholder sulfid, S^{2-}, og sulfat, SO_4^{2-} som kan give forøget tæring af spildevandssy-stemerne) • Spild ved kemikalielager, eller hvor kemikalier er blandet fx ved fremstilling af vandige opløsnin-ger til garvning, farvning eller affedtning	• Benzen • Toluen • Ethylbenzen • Xylener • Naphthalen • Natriumcyanid • Pentachlor-phenol • Tetrachlor-methan • Trichlormethan • Trichlorethylen • Tetrachlore-thylen • 1,1,1-trichlorethan • Butylacetat • Ethylglycol • Acetone • Krom (III) • Krom (VI)
TØRRE PRO-CESSER: Tør-farvning Finish og tørring (efterbe-handling)	• Kemikalie-lager • Affaldsoplag	• Spild ved eller hvor kemikalier er blandet fx ved fremstilling af vandige opløsnin-ger til garvning, farvning eller affedtning • Meget små mængder fast affald	• Pigmentfarver • Nitrocellulose-emulsioner/-lak-ker • Polyurethan • PVC-produkter • Voksemulsioner • Vandbaserede farver og lakker • Organiske opløsnings-midler

Tabel 4.1 fortsat.

PROCES	KILDER	SPREDNING	FORURENENDE STOFFER/ PRODUKTER
Øvrige aktiviteter	• Nedgravet affald • Nedgravede olietanke	• Udstedser samt spild ved påfyldning • Ikke garvede afskårne dele (hud, kød, fedt) samt garvede afskårne og afhøvlede dele • Slam fra sedimentations-bassiner • Tomme kemikalieembal-lager	• Fuel olie og fyr-gasolie • Krom (slam, garvet skind) • Principielt alle stoffer

Vedrørende kilder til forurening angivet i tabel 4.1 gælder det for procesvand/spildevand, at alle installationer, hvor der er opbevaring eller behandling af vand er potentielle forureningskilder. Dvs. gulve, valker, kar, tanke, rørsystemer, sedimentationsbassiner, vandbe-handlingsbassiner, slamanlæg m.m.

For alle kemikalier benyttet på et garveri gælder det, at diffuse spild kan give ophav til forurening af jord og grundvand. Disse potentielle spild må antages at ske ved kemikalielager, og hvor kemikalier er blandet og opløst i vand.

4.2 Stofbeskrivelse

I bilag 1 findes datablade for de kemikalier i tabel 4.1, som vurderes at have den største miljømæssige, når det gælder forurening af jord, grundvand og luft. Denne vurdering er baseret på såvel volumen som farlighed af de anvendte stoffer. De beskrevne kemikalier er vist i tabel 4.2.

Tabel 4.2
Oversigt over stoffer nævnt i stofdatablade i bilag 1

Udvalgte stoffer	*Produktgrupper*
Benzen	Affedtningsmidler, finishmidler
Toluen	Affedtningsmidler, finishmidler
Ethylbenzen	Affedtningsmidler, finishmidler
Xylener	Affedtningsmidler, finishmidler
Pentachlorphenol	Biocider ved blødning
Tetrachlormethan	Affedtningsmidler
Trichlormethan	Affedtningsmidler
Trichlorethylen	Affedtningsmidler
1,1,2,2-Tetrachlorethylen	Affedtningsmidler
1,1,1-Trichlorethan	Affedtningsmidler
Butylacetat	Affedtningsmidler, finishmidler
Ethylglycol	Affedtningsmidler, finishmidler
Acetone	Affedtningsmiddel
Krom	Garvestof i kromgarvning, farvestoffer
Arsen	Kalkning, udblødning
Bly	Garvning, farvestoffer

Databladene viser fysisk-kemiske data som molvægt, densitet, kogepunkt, damptryk, vandopløselighed og oktanol-vand fordelingskoefficient. Endvidere er det anført, om stoffet er optaget på listen over farlige stoffer /10/.

Ud fra de fysisk kemiske egenskaber er det i databladet anført, i hvilken fase (jord, vand eller luft) man vil forvente lettest at finde stoffet.

5 Undersøgelser

5.1 Generelt

- I lighed med undersøgelse af grunde anvendt til andre formål indledes undersøgelsen med en orienteringsfase efterfulgt af en undersøgelsesfase. For en nærmere beskrivelse af en orienterings- og undersøgelsesfase henvises til den generelle vejledning om oprydning af forurenede lokaliteter /12/, hvori der beskrives, hvorledes en undersøgelse mest hensigtsmæssigt gennemføres. I vejledningen gennemgås:

Orienteringsfasen

- Indsamling af historiske data om arealanvendelsen.
- Indhentning af geologiske og hydrologiske data for området.
- En besigtigelse af lokaliteten.
- Vurdering af de indsamlede data og opstilling af en hypotese for mulige forureninger.

Undersøgelser

- Prøvetagning af jord og vand.
- Prøvetagning af luft
- Kemiske undersøgelses- og analysemetoder.
- Indsamling af data vedrørende bygninger (i forb. med indeklimasikring)
- Geologi og hydrologi

5.2 Orienteringsfasen

Overordnet udføres orienteringsfasen som beskrevet i den generelle vejledning /12/. Ved udarbejdelse af historisk redegørelse for garverigrunde er det især af betydning at få oplysninger om placering af:

- Produktionsanlæg,
- kloakker, drænledninger og øvrige rørforbindelser,
- eventuelle faskiner eller septiktanke,
- sedimentationsbassiner, der kan have været utætte eller hvorfra, der kan have været overløb,
- olietanke,
- eventuelt kemikalielager, tromleplads for fyldte/tomme tønder.

På garverigrunde kan det endvidere være af stor betydning for opstilling af analyseprogrammer at få oplysninger om anvendte processer og kemikalier.

Det er vigtigt, at få informationer om anvendte garvemetoder, herunder især informationer, om der er kromgarvet eller brugt chlorerede opløsningsmidler ved garveprocesserne.

Det er endvidere vigtigt at supplere disse oplysninger med informationer om driftsperioder.

Kilder til indhentning af informationer er nævnt i den generelle vejledning /12/.

For garverigrunde kan det dog være relevant at supplere med informationer indhentet via Dansk Teknologisk Institut (herunder den tidligere garverforsøgsstation).

5.2.1 Status for branchens miljøbelastning

På garverier kan der som omtalt i de tidligere afsnit være flere kilder til jord og grundvandsforurening. I kapitel 3 og 4 er der udarbejdet oversigter over mulige miljøbelastninger fra de forskellige aktiviteter, der kan foregå/har foregået på garverier. I oversigterne er de mest sandsynlige miljøbelastninger nævnt.

På baggrund af ovennævnte tabeller er der nedenfor givet en prioriteret liste over forureningskilder på et garveri /13/. Der gøres opmærksom på, at listen er baseret på generelle erfaringer, hvorfor listen i hvert enkelt tilfælde skal vurderes sammen med de konkrete forhold på det aktuelle garveri.

Indledningsvis bør undersøgelsen målrettes mod de lokaliteter på grunden, som kortlægningen har afsløret som potentielt forurenede. Det er lokaliteter, hvor der er udført forurenende aktiviteter, oplagret eller deponeret forurenende stoffer samt afledt forurenende stoffer.

Kilder som altid medtages i en undersøgelse
• Garverikar og valker
• Bassiner kanaler og rørsystemer
• Tanke til opbevaring af kemikalier
• Kemikalieoplag udendørs
Kilder som anbefales medtaget i en undersøgelse
• Utætte kloakker
• Nedgravede olietanke
Kilder som i specielle tilfælde kan medtages i en undersøgelse
• Nedgravet affald

5.3 Undersøgelsesfasen

Jordprøver udtages i tilknytning til udførelse af lokaliserings- og undersøgelsesboringer. Udførelse af boringer og udtagning af jordprøver er beskrevet i vejledningen om oprydning af forurenede lokaliteter /12/.

Ved undersøgelse af overfladenære tungmetalforureninger på garverigrunde er det endvidere muligt at udtage terrænnære jordprøver ved prøvegravninger. Udtagning af vand- og luftprøver er beskrevet i vejledningen om oprydning af forurenede lokaliteter /12/.

5.3.1 Prøvetagning

På lokaliteter hvor der har foregået garvirivirksomhed, anbefales følgende prøvetagning:

- Udførelse af miljøtekniske boringer og udtagning af jordprøver ved punktkilder (garverikar, kloaksystemer, bassiner, tanke, kemikalielager, affaldsoplag)
- Prøvegravninger med udtagelse af jordprøver til undersøgelse af spredte kilder (nedgravet affald, kemikalielager)
- Vandprøvetagning på lokaliteter med terrænnært grundvandsmagasin

Boringer

Udførelse af boringer og udtagning af jord- og vandprøver er beskrevet i Miljøstyrelsens vejledning om oprydning på forurenede lokaliteter /12/. Boringer er velegnede til at undersøge omkring punktkilder samt til undersøgelser af grundvandsforurening.

Gravninger

I forbindelse med undersøgelse af mere diffus forurening, bør det overvejes at supplere borearbejdet med gravninger, fx hvor metalspåner eller bearbejdede emner har stået til afdrypning af kølesmøremidler.

Gravninger er velegnede til at undersøge store arealer for diffus forurening. Gravningerne kan udføres med maskiner, fx rendegraver eller "bob cat" eller med håndkraft vha. spade eller jordspyd/håndbor.

Vandprøvetagning

Det anbefales, at der nedstrøms de potentielt forurenende aktiviteter udføres én eller flere filtersatte undersøgelsesboringer med henblik på vandprøvetagning i eventuelle terrænnære grundvandsmagasiner.

På lokaliteter hvor der findes et terrænnært grundvandsmagasin, anbefales det at minimum en boring pr. lokalitet filtersættes med henblik på vandprøvetagning. Vandprøvetagning er beskrevet i /12/.

Poreluftmålinger

For at placere boringerne mest ideelt i forhold til de potentielle forureningskilder kan det i nogle tilfælde være hensigtsmæssigt at placere boringerne inde i bygninger eller udføre indendørs poreluftsmålinger.

Ved undersøgelse for flygtige komponenter som fx chlorerede kulbrinter, mineralsk terpentin eller cellulosefortynder i tilknytning til affedtningsanlæg, afløbsledninger, kemikalieopbevaring eller lignende, kan der med fordel udføres poreluftmålinger.

Poreluften udtages ved hjælp af jordspyd, der hamres ned i jorden. Analyse af poreluften kan foregå enten ved direkte injektion i transportabel gaschromatograf (GC) ved hjælp af glassprøjte eller Tedlarpose, eller ved opsamling på kulrør og efterfølgende analyse på laboratorium. Den relative mængde af flygtige, ioniserbare stoffer i poreluften kan endvidere bestemmes i felten ved en PID-måling.

Det pointeres, at poreluftsmålinger ikke erstatter jord- og vandprøver, men er et supplement til disse undersøgelser.

5.3.2 Analyser

Indledende prøvebeskrivelse

Den indledende karakterisering foretages på samtlige jordprøver, der er udtaget i forbindelse med feltarbejdet.

Den indledende karakterisering bør omfatte:

- registrering af laggrænser i jordprofilet
- geologisk karakterisering i felten
- registrering af misfarvninger
- PID-måling (måling med photoionisationsdetektor)
- FID måling kan evt. benyttes, hvis fx specielt trichlorethan eftersøges

Der kan evt. suppleres med PID-måling og felt-tests udført på stedet.

PID-målinger kan afsløre uventede forureninger med flygtige stoffer, som fx flygtige oliekomponenter og opløsningsmidler. Retningslinier for udførelse af PID-målinger er anført i Miljøstyrelsens vejledning om prøvetagning og analyse af jordprøver /11/.

For vandprøver vil det som regel på forhånd være besluttet, hvilke boringer der skal benyttes til prøvetagning, hvorfor der som regel ikke foretages indledende karakterisering.

Såfremt der registreres lugt eller tilstedeværelse af oliefilm i forbindelse med prøvetagningen, skal dette noteres.

Feltanalyser

På garverigrunde kan det anbefales at anvende følgende feltanalyser:

- Tungmetalscreening med røntgenfluorescensteknik (EDXRF)
- Screening for oliekomponenter med Felt Test Kit

Metalforurening lader sig kun i sjældne tilfælde spore ved den indledende karakterisering. Det bør derfor overvejes at supplere den indledende karakterisering med anvendelse af feltmetoder til metalscreening af et større antal jordprøver.

Kemiske analyser

Nedenfor er givet forslag til analyseprogrammer for såvel jord-, vand- og poreluftprøver. Analyseprogrammerne medtager de komponenter, der er hyppigst forekommende på garverigrunde. Der skal dog gøres opmærksom på, at der, som det fremgår af bilag 1, findes talrige forskellige produkter, der kan have været anvendt på et garveri. Nedenstående analyseprogrammer kan derfor udvides med analyse for specifikke komponenter, hvis den historiske redegørelse indikerer anvendelse af specielle produkter.

Jordprøver

Ved undersøgelser af garverier anbefales, at udvalgte jordprøver analyseres for parametrene anført i tabel 5.1.

Tabel 5.1
Analyseprogram for jordprøver på et garveri.

Analyse-program	Følgende parametre bestemmes	Analyse-metode	Detektions-grænseniveau
Organiske stoffer	BTEX Benzin Petroleum Fyringsolieolie	Ekstraherbare, organiske stoffer ved GC/FID evt. i kombination med GC/MS	Ca. 0,1 mg/kg TS for enkelt-komponenter 2-50 mg/kg for sammensatte produkter
Metaller	Krom Arsen Bly	ICP eller AAS	0,1-2 mg/kg

Kun hvis det er fuldstændig sikkert, at der ikke er brugt krom på den undersøgte garverigrund, kan denne parameter udelukkes fra de kemiske analyser.

Informationer fra orienteringsfasen vil dog sjældent helt kunne afvise mulighederne for forurening med de i tabel 5.1 nævnte parametre. Om nødvendigt udvides analyseprogrammet

Organiske komponenter

Der udføres en screeningsanalyse ved gaschromatografi med flammeionisationsdetektion, GC/FID til undersøgelse for organiske forureningskomponenter i de jordprøver, hvor der findes forhøjet PID-udslag og/eller lugt/misfarvning.

Hvor der har været affedtning/afrensning med chlorerede opløsningsmidler, kan man nær afløbsledning fra denne proces vælge at udtage en jordprøve til analyse for disse komponenter ved GC/ECD (Electron Capture Detection). Der er dog tale om flygtige forbindelser, hvorfor den analyserede jordprøve bør suppleres med vandanalyser, hvis muligt, eller poreluftanalyser.

Analysemetoderne er kort beskrevet i vejledning om prøvetagning og analyse af jord /11/.

Generelt anbefales det at prioritere analyse på vand og poreluft, hvor dette er muligt. I tilfælde af, at dette ikke er muligt, bør jordanalyser inddrages.

Metaller

På lokaliteter, hvor der har været kromgarvning, kan der være forurenet med krom; kalkning og udblødning kan forårsage forurening med arsen, og garvning og farvning kan forårsage forurening med bly.

Hvis der har været anvendt to-bads-metoden ved kromgarvning, kan analyseprogrammet for udvalgte jordprøver suppleres med analyse for krom(VI). Dette gælder også, hvis et-bads-metoden har været benyttet, og garveriet selv har fremstillet krom(III) ved reduktion af forskellige krom(VI)-forbindelser. Efter ca. 1950 er der kun brugt krom(III).

Ved mineralsk garvning er der også benyttet aluminium og zirconium, men da disse metaller ikke er videre toksiske og ret almindelige i naturen, udgør de ingen miljømæssig risiko.

Der findes flere metoder til analyse for ovennævnte metaller. Alle metaller kan bestemmes ved atomabsorbtion, AAS eller ved plasmaemissions spektroskopi, ICP. ICP er en teknik, der er vundet frem de seneste år, fordi teknikken muliggør bestemmelse af flere elementer/metaller samtidig, hvilket billiggør analyserne.

Udviklingen af ICP teknikken har ført til, at detektionsgrænseniveauet nu er omtrent ens for de to metoder; traditionel AAS med flamme henholdsvis ICP.

Detektionsgrænserne varierer mellem laboratorierne, men ligger på ca. 0,1-2 mg/kg jord for de fleste metaller ved AAS med flamme eller ICP. Ønskes meget lave detektionsgrænser, kan AAS med grafitovn give detektionsgrænser, der er mindst en faktor 10 lavere end traditionel AAS. Både AAS og ICP kræver prøveforberedelse i form af syreopslukning forud for selve målingen.

Garveriprocesserne kan have forårsaget forurening med sulfid (S^{2-}) og sulfat (SO_4^{2-}), men erfaringerne viser dog, at disse stoffer normalt ikke er de kritiske jordforureninger på en garverigrund /1/.

Erfaringer fra undersøgelser af garverigrunde viser, at kromforureninger typisk udgør de mest kritiske jordforureninger /1/.

Da pH har betydning for vurdering af metallernes mobilitet i jorden, specielt krom(VI), kan måling af pH medtages i analyseprogrammet.

Det foreslåede analyseprogram kan reduceres eller udbygges afhængigt af oplysninger om anvendte kemikalier på lokaliteten.

Hvis der findes fyldestgørende og pålidelige informationer om, at

der kun er anvendt bestemte midler, kan analyseprogrammet reduceres.

Vandprøver

Det anbefales, at vandprøver fra garverigrunde analyseres for stofferne anført i tabel 5.2.

Tabel 5.2

Analyseprogram for vandprøver på et garveri.

Analyse-program	Følgende parametre bestemmes	Analysemetode	Detektions-grænseniveau
Oliekom-ponenter og produkter	BTEX Naphthalen Benzin Petroleum Fyringsolie	Ekstraherbare, organiske stoffer ved GC/FID	0,2-1 µg/l for enkeltkom-ponenter
Chlorerede opløsnings-midler	Tetrachlor-methan Trichlormethan Trichlorethylen Tetrachlo-rethylen 1,1,1-trichlorethan	Halogenerede, organiske stoffer ved GC/ECD	Ca. 0,04 µg/l
Vand-blandbare opløsnings-midler	Butylacetat Ethylglycol Acetone	Analyse ved GC/FID GC/MS	0,5-5,0 mg/l
Metaller	Krom Arsen	AAS	0,001 mg/l
Andre uorganiske stoffer	Ammonium Chlorid Sulfat Sulfid	DS 224 DS 239/DS 249 DS 286/SM 426C DS 278	>0,065 mg/l >5 mg/l >1 mg/l >1 mg/l
Andet	pH Ledningsevne	DS DS	- -

Ofte anses det ikke for relevant at analysere vandprøver for metaller, da disse i de fleste tilfælde er forholdsvis immobile. Lav pH kan imidlertid øge metallernes mobilitet i jorden. Dette kan være relevant for krom.

Hvis der har været anvendt to-bads-metoden ved kromgarvning, kan analyseprogrammet for vandprøver suppleres med analyser for krom(VI), som er mere mobilt end krom(III). Dette gælder også, hvis et-bads-metoden har været benyttet, og garveriet selv har fremstillet krom(III) ved reduktion af forskellige krom(VI)-forbindelser. Efter ca. 1950 er der kun brugt krom(III).

Det kan også være relevant at analysere for phenoler og chlorphenoler samt for indhold af NVOC (ikke flygtigt organisk carbon) og AOX (adsorberbare, organiske, halogenerede stoffer) /1/.

Erfaringerne viser, at forureninger med chlorerede opløsningsmidler kan være de mest kritiske stoffer i forhold til grundvandsforurening /1/.

Som anført for jordprøver kan analyseprogrammet for vandprøver ligeledes reduceres eller udbygges afhængigt af, hvilke oplysninger om anvendte midler der kan fremskaffes i den konkrete undersøgelse.

Angående beskrivelse af de enkelte analysemetoder henvises til metodebeskrivelser for jordprøver.

Poreluftmålinger

Ved anvendelse af poreluftmålinger på lokaliteter hvor der er eller har været garverier, anbefales følgende analyseprogram:

Tabel 5.3
Analyseprogram for poreluftprøver på et garveri.

Analyseprogram	Følgende parametre kvantificeres	Analysemetode
Phenoler	Phenol Cresol Xylenol	GC/ECD
Aromatiske kulbrinter	Benzen Toluen Xylener Naphthalen Methylnaphthalener	GC/MS
PAH	Phenanthren Benz(a)pyren	GC/MS

Poreluftmålinger kan udføres både ved direkte måling i felten og ved opsamling på fx kulrør og efterfølgende måling i laboratoriet.

Det vil være en fordel at udføre poreluftmålinger nær nedgravede tanke og ved afløbsledning fra affedtnings-/renseprocesser.

Med hensyn til poreluftmålinger er det vigtigt at sikre sig, at lokaliteten er velegnet til udtagning af poreluftprøver. Metodens effektivitet er betinget af jordens permeabilitet, hvilket betyder at fx kompakt moræneler er uegnet til poreluftundersøgelse. Oppumpning af poreluft bør derfor overvåges af en vacuummåler for at sikre, at der holdes en passende luftstrøm fra den umættede zone. Med hensyn til udførelse henvises til Miljøstyrelsens vejledning om oprydning af forurenede lokaliteter, /12/.

Anvendte analysemetoder er beskrevet i forbindelse med analyser for jordprøver.

6 Erfaringsopsamling

Status 1997

I alt skønnes der at findes omkring 300 lokaliteter i Danmark, hvor der ligger eller har ligget garverivirksomheder. I oktober 1996 er der gennemført registreringsundersøgelser på 46 ejendomme, hvor der har været garveri.

Grundlaget for erfaringsopsamlingen

De følgende afsnit i denne vejledning giver en oversigt over den erfaring, der er opnået ved forureningsundersøgelse på forurenede garverigrunde med hensyn til jord- og grundvandsforurening /14/, /15/.

Ved erfaringsopsamlingen er der taget udgangspunkt i erfaringsopsamlingen fra den tidligere udgave af denne vejledning. Som supplement er inddraget oplysninger fra en enkelt ny undersøgelse, hvor der er udført undersøgelse af indeklimaet. I alt er der anvendt oplysninger fra 8 lokaliteter, herefter benævnt 1-8.

Forurening i jord

I tabel 6.1 ses, at der blev påvist kromforurening på 7 af 8 undersøgte grunde. På en grund var den maksimalt påviste koncentration af krom 140 mg /kg, derudover lå niveauet for maksimalt påviste koncentrationer af krom på de enkelte lokaliteter på 1-6.000 mg/kg.

På lokalitet nr. 3 var kromforureningen i 5 meters dybde på omkring 130 mg/kg. Forureningen er ikke afgrænset nedadtil. I de fleste tilfælde er kromforureningen i jord dog begrænset til de øverste 2-3 meter.

Det høje indhold af krom på lokalitet nr. 7 blev påvist i jordprøver udtaget lige over bunden af et opfyldt kar, som havde været anvendt i produktionen. På lokaliteterne 1, 2, 3 og 8 blev der analyseret for arsen. I en enkelt undersøgelse blev der påvist indhold af arsen på 17 mg/kg, hvilket er lidt over baggrundsniveauet, men under jordkvalitetskriteriet.

Der blev påvist olieforureninger på lokaliteterne 3 og 4. Olieforureningen stammer for begge lokaliteter fra tankanlæg på grundene. På lokalitet 6 blev der påvist en meget svag olieforurening. På lokalitet nr. 2 blev der påvist PAH i et fyldlag. Denne forurening menes at være tilført med den påkørte fyld. På lokalitet nr. 4 blev der påvist tetrachlorethylen ned til 5 meter under terræn. Forureningen blev ikke afgrænset nedadtil. På lokalitet 8 blev der påvist mindre indhold af PAH, ekstraherbare stoffer og phenoler.

Tabel 6.1
Forurening i jord /14, 15, 16/.

Garverigrund nr.	Forureningstype	Antal analyser	Max. koncentration mg/kg	Vertikal udbredelse i m u.t.
1	Krom	17	6.100	0-1,5*
2	Krom	12	4.400	0-2
	PAH	3	70	0-1*
3	Krom	45	4.000	0-5*
	Olie	21	2.900	0-4
4	Krom	42	146	0-2
	Tetrachlorethylen	53	60	0-5*
	Kulbrinter	44	2.800	0-4*
5	-	-	-	-
6	Krom	51	820	0-3
	Kulbrinter (olie)	3	1-5	0-3
7	Krom	77	140.000	0-4
8	Krom	11	260	0-1
	Zink	11	790	0-2
	Bly	11	900	0-2
	PAH	6	12	0-3,5
	Phenoler	10	12	0-3,5

* Forureningen ikke afgrænset nedadtil.

Forurening i grundvand

I tabel 6.2 er vist en række analyseresultater fra prøver udtaget i grundvandet under garverigrunde.

Tabel 6.2
Forurening i grundvand /14, 15, 16/.

Garverigrund nr.	Terrænnært grundvand		Dybereliggende grundvand	
	Forureningstype	Koncentration µg/l	Forureningstype	Koncentration µg/l
1	Krom	27-320		
	Trichlorethylen	0,2-0,5		
	Tetrachlorethylen	0,9-1,3	-	-
	Tetrachlormethan	0,2		

Garveri-grund nr.	Terrænnært grundvand		Dybereliggende grundvand	
2	Krom	12-130	-	-
3	-	-	Krom	ikke påvist
4	Tetrachlor-ethylen	530-800	-	-
5	-	-	Trichlor-ethylen	11.000
6	-	-	-	-
7	-	-	Krom	18
8	Phenol	1-57.000	Phenol	ikke påvist
	Cresoler	0,3-5.500	Cresoler	ikke påvist
	Xylenoler	0,5-1.700	Xylenoler	ikke påvist
	Cyanid	10-1.290	Cyanid	ikke påvist
	Toluen	5,8-150	Toluen	ikke påvist
	C9-C10	85-365	C9-C10	ikke påvist
	benzener	86-110	benzener	ikke påvist
	Naphthalen		Naphthalen	

På lokaliteterne 1, 2, og 4 blev vandprøver fra terrænnære magasiner analyseret for indhold af krom. På 2 af disse lokaliteter blev der påvist en forhøjelse af kromniveauet i grundvandet. På lokalitet nr. 3 er der analyseret en prøve fra et dybereliggende magasin. Der blev ikke påvist krom ved analysen. På lokalitet nr. 7 er der påvist indhold af krom i en prøve fra et dybereliggende magasin. Indholdet er sandsynligvis forhøjet og dermed et udtryk for en forureningspåvirkning.

På to lokaliteter er der analyseret for indhold af chlorerede alifater i terrænnære magasiner. Der blev påvist chlorerede alifater på begge lokaliteter, på den ene i relativt høje koncentrationer (530-800 µg/l).

På lokalitet nr. 7 blev der påvist en kraftig forurening med trichlorethylen i et dybereliggende magasin. På lokaliteten havde der tidligere ligget et pelsbererederi.
Der er analyseret for flygtige aromater på lokalitet nr. 1 og 8. Kun på lokalitet nr. 8 blev der påvist indhold. Her blev der desuden konstateret høje indhold af phenol i et øvre sekundært magasin. Phenolerne menes at stamme fra et nedgravet garvekar. Herudover er der konstateret indhold af cyanid op til 1.290 µg/l.

Indeklimaforurening

Kun på en enkelt lokalitet er der foretaget vurdering af indeklimaet. Beregningen er foretaget på baggrund af koncentrationer af benzen og toluen i grundvandet på henholdsvis 25 µg/l og 150 µg/l. Trods

de relativt lave indhold viser beregningerne, at der kan være risiko for påvirkning af indeklimaet /17/.

7 Litteraturliste

/1/ Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 5 1992. Branchevejledning for forurenede garverigrunde. Miljøstyrelsen 1992.

/2/ Rasmus Jensen. Ebeltoft-Læder gennem 200 År. Ebeltoft 1950.

/3/ Laurits Pedersen. Københavns Garverlavs bog, 1635-1935. København 1935.

/4/ Lossepladsprojektet. Udredningsrapport U2. Forurenede industrigrunde. København 1988.

/5/ Politikens Danske Industrihåndbog. Sådan laves det. København 1966.

/6/ Konsulent og garver Ove Rasmussen, Svendborg. Personlig kommentar.

/7/ Bjørløw. Kromlæderfabrik A/S 1898-1948. København 1948.

/8/ Willy Frendrup. Nordisk læderforskningsråd. Kemikalieforbruget i de nordiske garverier og pelsberederier. Tåstrup 1979.

/9/ Nordic Council of Ministers. Nordisk Seminar- og Arbejdsrapport 1993:516. Possibilities for a Reduction of pollution Load from Tanneries. Copenhagen 1993.

/10/ Miljø- og Energiministeriet. Bekendtgørelse af listen over farlige stoffer, bind 1, 2 og 3. 1996

/11/ Miljøstyrelsen; Udkast til "Vejledning om prøvetagning og analyse af jord", Miljøstyrelsen, 14. februar 1997.

/12/ Vejledning om oprydning af forurenede lokaliteter. Miljøstyrelsen 1997.

/13/ Historisk beskrivelse af garveriers mulige miljøbelastning - specielt med henblik på jord- og grundvandsforurening. Carl Bro, 1997.

/14/ Materiale fra undersøgelser af danske garverigrunde stillet til rådighed af Miljøstyrelsen, 1990.

/15/ Dansk Amtsvandingeniørforening, 1990. Kemikalieaffaldsdepoter. Oversigt over afsluttede undersøgelser. Status pr. 1. januar 1990. Arbejdsrapport, juli 1990.

/16/ Rambøll Hannemann & Højlund A/S, 1992. Supplerende miljøundersøgelse. Tidligere garvervirksomhed. Roskildevej 53-55. Affaldsdepot nr. 147.20.

/17/ Carl Bro A/S. Supplerende miljøundersøgelse, Roskildevej 53-55, matr. nr. 28f, Affaldsdepot nr. 147.20. December 1992.

Bilag 1

Stofdatablade

Fareklasser i henhold til "listen over farlige stoffer":

E:	Eksplosiv
O:	Brandnærende
Fx:	Yderst brandfarlig
F:	Meget brandfarlig
Tx:	Meget giftig
T:	Giftig
Xn:	Sundhedsskadelig
C:	Ætsende
Xi:	Lokalirriterende
Carc1,2 ell.3:	Kræftfremkaldende
Mut1, 2 ell.3:	Mutagen
Rep1, 2 ell.3:	Reproduktionstoksisk

Navn	Benzen	Enhed	Referencer
Synonymer	Benzol	-	/1/
CAS nr.	71-43-2	-	/2/
Kemisk formel	C_6H_6	-	/1/
Tilstandsform	farveløs væske		/1/
Molvægt	78,11	g/mol	/1/
Densitet	0,8786	g/ml	/1/
Kogepunkt	80,1	°C	/1/
Vandopløselighed	1780 (ved 20° C)	mg/l	/1/
Damptryk	76 (ved 20° C) 60 (ved 15° C)	mmHg	/1/
Oktanol-vand fordelingsforhold (log)	2,13	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Fareklasse: Carc1, F, T	-	/2/
Forekommer i:			
Jord	(+)		
Grundvand	+		
Poreluft	+		

Navn	Toluen	Enhed	Referencer
Synonymer	Toluol, methylben-zen, phenylmethan	-	/1/
CAS nr.	108-88-3	-	/2/
Kemisk formel	C_7H_8	-	/1/
Tilstandsform	farveløs væske	-	/1/
Molvægt	92,1	g/mol	/1/
Densitet	0,867	g/ml	/1/
Kogepunkt	110,8	°C	/1/
Vandopløselighed	470 (ved 20° C)	mg/l	/1/
Damptryk	10 (ved 6,4° C) 22 (ved 20° C) 40 (ved 31,8° C)	mmHg	/1/
Oktanol-vand fordelingsforhold (log)	2,69	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Fareklasse: F, Xn konc.≥ 12,5 %: Xn	-	/2/
Forekommer i:			
Jord	+		
Grundvand	+		
Poreluft	+		

Navn	Ethylbenzen	Enhed	Referencer
Synonymer	Phenylethan	-	/1/
CAS nr.	100-41-4	-	/2/
Kemisk formel	C_8H_{10}	-	/1/
Tilstandsform	farveløs væske	-	/1/
Molvægt	106,17	g/mol	/1/
Densitet	0,867	g/ml	/1/
Kogepunkt	136,2	°C	/1/
Vandopløselighed	140 (ved 15° C) 152 (ved 20° C)	mg/l	/1/
Damptryk	7 (ved 20° C) 12 (ved 30° C)	mmHg	/1/
Oktanol-vand fordelingsforhold (log)	3,15	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Pareklasse: F, Xn konc.≤ 25%: Xn	-	/2/
Forekommer i:			
Jord	+		
Grundvand	+		
Poreluft	+		

Navn	Ortho-xylen	Enhed	Referencer
Synonymer	o-xylen, 1,2-dimethylbenzen, o-dimethylbenzen, 1,2-xylen, o-xylol	-	/1/
CAS nr.	95-47-6	-	/2/
Kemisk formel	$C_6H_4(CH_3)_2$	-	/1/
Tilstandsform	farvelgs væske	-	/1/
Molvægt	106,17	g/mol	/1/
Densitet	0,88	g/ml	/1/
Kogepunkt	144,4	°C	/1/
Vandopløselighed	175 (ved 20° C)	mg/l	/1/
Damptryk	5 (ved 20° C) 9 (ved 30° C)	mmHg	/1/
Oktanol-vand fordelingsforhold (log)	2,77	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Fareklasse: Xn, Xi	-	/2/
Forekommer i:			
Jord	+		
Grundvand	+		
Poreluft	+		

Navn	Meta-xylen	Enhed	Referencer
Synonymer	m-xylen, 1,3-dimethylbenzen, m-dimethylbenzen, 1,3-xylen, m-xylol	-	/1/
CAS nr.	108-38-3	-	/2/
Kemisk formel	$C_6H_4(CH_3)_2$	-	/1/
Tilstandsform	farveløs væske	-	/1/
Molvægt	106,16	g/mol	/1/
Densitet	0,864	g/ml	/1/
Kogepunkt	139	°C	/1/
Vandopløselighed	135 (ved 20° C)	mg/l	/3/
Damptryk	6 (ved 20° C) 11 (ved 30° C)	mmHg	/1/
Oktanol-vand fordelingsforhold (log)	3,20	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Fareklasse: Xn, Xi	-	/2/
Forekommer i:			
Jord	+		
Grundvand	+		
Poreluft	+		

Navn	Para-xylen	Enhed	Referencer
Synonymer	p-xylen, 1,4-dimethylbenzen, p-dimethylbenzen, 1,4-xylen, p-xylol	-	/1/
CAS nr.	106-42-3	-	/2/
Kemisk formel	$C_6H_4(CH_3)_2$	-	/1/
Tilstandsform	farveløs væske	-	/1/
Molvægt	106,17	g/mol	/1/
Densitet	0,86	g/ml	/1/
Kogepunkt	138,4	°C	/1/
Vandopløselighed	198 (ved 25° C)	mg/l	/1/
Damptryk	6,5 (ved 20° C) 12 (ved 30° C)	mmHg	/1/
Oktanol-vand fordelingsforhold (log)	3,15	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Fareklasse: Xn, Xi	-	/2/
Forekommer i:			
Jord	+		
Grundvand	+		
Poreluft	+		

Navn	Pentachlorphenol	Enhed	Referencer
Synonymer	PCP	-	/1/
CAS nr.	87-86-5	-	/1/
Kemisk formel	C_6Cl_5OH	-	/1/
Tilstandsform	Fast stof	-	/1/
Molvægt	266,53	g/mol	/1/
Densitet	1,978	g/ml	/1/
Kogepunkt	310	°C	/1/
Vandopløselighed	5 mg/l (0° C), 14 mg/l (20° C)	mg/l	/1/
Damptryk	0,00011 (20° C)	mmHg	/1/
Oktanol-vand fordelingsforhold (log)	5,01		/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Klasse: T, Tx, Xi, Carc3, N		/2/
Forekommer i:			
Jord	+		
Grundvand			
Poreluft			

Navn	Tetrachlormethan	Enhed	Referencer
Synonymer	Carbontetrachlorid	-	/1/
CAS nr.	56-23-5	-	/2/
Kemisk formel	CCl_4	-	/1/
Tilstandsform	Farveløs væske	-	/1/
Molvægt	153,82	g/mol	/1/
Densitet	1,597	g/ml	/3/
Smeltepunkt	-23	°C	/1/
Kogepunkt	76,7	°C	/1/
Vandopløselighed	800 (20° C)	mg/l	/1/
Damptryk	90 (20° C)	mm Hg	/1/
Oktanol-vand fordelingsforhold (log)	2,64	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	T Carc3; N	-	/2/
Forekommer i:			
Jord	+		
Grundvand	+		
Poreluft	+		

Navn	Trichlormethan	Enhed	Referencer
Synonymer	Chloroform	-	/1/
CAS nr.	67-66-3	-	/2/
Kemisk formel	$CHCl_3$	-	/1/
Tilstandsform	Farveløs væske	-	/1/
Molvægt	119,38	g/mol	/1/
Densitet	1,489	g/ml	/5/
Smeltepunkt	-64	°C	/1/
Kogepunkt	62	°C	/1/
Vandopløselighed	8.000 (ved 20° C)	mg/l	/1/
Damptryk	160	mm Hg	/1/
Oktanol-vand fordelingsforhold (log)	1,97	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Xn Xi; Carc3	-	/2/
Forekommer i:			
Jord	(+)		
Grundvand	+		
Poreluft	+		

Navn	Trichlorethylen	Enhed	Referencer
Synonymer	Ethylentrichlorid, TRI, TCE	-	/1/
CAS nr.	79-01-6	-	/2/
Kemisk formel	CCl_2=CHCl	-	/1/
Tilstandsform	Farveløs væske	-	/1/
Molvægt	131,5	g/mol	/1/
Densitet	1,4556 (25° C)	g/ml	/3/
Smeltepunkt	-87	°C	/1/
Kogepunkt	86,7	°C	/1/
Vandopløselighed	1.100 (ved 25° C)	mg/l	/1/
Damptryk	60	mm Hg	/1/
Oktanol-vand fordelingsforhold (log)	2,53	-	/5/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Carc3 Xn (konc.>1%)	-	/2/
Forekommer i:			
Jord			
Grundvand	+		
Poreluft	+		

Navn	1,1,2,2-Tetrachlorethylen	Enhed	Referencer
Synonymer	Perchlorethylen, PER Ethylentetrachlorid, PCE	-	/1/
CAS nr.	127-18-4	-	/2/
Kemisk formel	CCl_2CCl_2	-	/1/
Tilstandsform	Farveløs væske	-	/1/
Molvægt	165,83	g/mol	/1/
Densitet	1,6311	g/ml	/4/
Smeltepunkt	-22,7	°C	/1/
Kogepunkt	121,4	°C	/1/
Vandopløselighed	1,626 (ved 20° C)	mg/l	/1/
Damptryk	14	mm Hg	/1/
Oktanol-vand fordelingsforhold (log)	2,60	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Carc3 Xn (konc.>1%)	-	/2/
Forekommer i:			
Jord	+		
Grundvand	+		
Poreluft	+		

Navn	1,1,1-Trichlorethan	Enhed	Referencer
Synonymer	Methylchloroform	-	/1/
CAS nr.	71-55-6	-	/2/
Kemisk formel	CH_3CCl_3	-	/1/
Tilstandsform	Farveløs væske	-	/1/
Molvægt	133,41	g/mol	/1/
Densitet	1,3376	g/ml	/3/
Smeltepunkt	-32	°C	/1/
Kogepunkt	74,1	°C	/4/
Vandopløselighed	4.400 (ved 20° C)	mg/l	/1/
Damptryk	100 (20° C)	mm Hg	/1/
Oktanol-vand fordelingsforhold (log)	2,49	-	/5/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Xn; N	-	/2/
Forekommer i:			
Jord			
Grundvand	+		
Poreluft	+		

Navn	Butylacetat	Enhed	Referencer
Synonymer	Butylethanoat	-	/1/
CAS nr.	123-86-4	-	/1/
Kemisk formel	$CH_3COO(CH_2)_3CH_3$	-	/1/
Tilstandsform	væske	-	/1/
Molvægt	116,2	g/mol	/1/
Densitet	0,882	g/ml	/1/
Kogepunkt	124/1127	°C	/1/
Vandopløselighed	14.000 (ved 20° C)	mg/l	/1/
Damptryk	-	mmHg	-
Oktanol-vand fordelingsforhold (log)	-	-	-
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"		-	/2/
Forekommer i:			
Jord			
Grundvand	+		
Poreluft			

Navn	Ethylglycol	Enhed	Referencer
Synonymer	Ethylenglycolmono-ethylether, ethoxol	-	/1/
CAS nr.	110-80-5	-	/2/
Kemisk formel	$C_2H_5OCH_2CH_2OH$	-	/1/
Tilstandsform	væske	-	/1/
Molvægt	90,1	g/mol	/1/
Densitet	0,93	g/ml	/1/
Kogepunkt	135	°C	/1/
Vandopløselighed	vandblandbar	mg/l	/1/
Damptryk	3,8 (ved 20° C)	mmHg	/1/
Oktanol-vand fordelingsforhold (log)	-0,54	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Rep2 Xn	-	/2/
Forekommer i:			
Jord			
Grundvand	+		
Poreluft			

Navn	Acetone	Enhed	Referencer
Synonymer	Dimethylketon 2-Propanon DMK	-	/1/
CAS nr.	67-64-1	-	/2/
Kemisk formel	CH_3COCH_3	-	/1/
Tilstandsform	væske	-	/1/
Molvægt	58.08	g/mol	/1/
Densitet	0,791	g/ml	/1/
Kogepunkt	56,2	°C	/1/
Vandopløselighed	vandblandbar	mg/l	/1/
Damptryk	270 (30° C)	mmHg	/1/
Oktanol-vand fordelingsforhold (log)	-0,24	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	F	-	/2/
Forekommer i:			
Jord			
Grundvand	+		
Poreluft	+		

Navn	Arsen
Kemisk betegnelse	As
Atomnummer	33
Generelt	As er et metalloid (halvmetal). Den mest anvendte arsenforbindelse er As_2O_3 (hvid arsenik). Arsen er toxisk for de fleste organismer, herunder mennesker, dyr og planter.
Optræder i følgende oxidationstrin	0, +III, +V og -III.
Mest forekommende ioner i jord/vand	I terrestiske miljøer optræder arsen primært som oxyanionerne arsenat As(+V) og arsenit As(+III): AsO_4^{3-}, $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$(arsenat) AsO_3^{3-}, $H_2AsO_3^-$(arsenit)
Redoxforhold	Under aerobe forhold findes arsen som arsenat, under reducerende forhold som arsenit, og under stærkt reducerende forhold kan arsen findes som arsin As(-III)
Udfældning/ opløselighed	Generelt er As(+III)-salte mere opløselige end As(+V)-salte, hvilket betyder at arsen vil være mere opløseligt (4-10 gange mere) under reducerende forhold.
Sorption	Arsen optræder overvejende som anioner, og er derfor ikke styret af sorption som de kationiske metaller.
Komplexering	Komplexdannelse er antageligt ikke af betydning for arsens mobilitet, da arsen som nævnt primært findes som anioner i jord-grundvandsmiljøet
Mobilitet/ Forekommer i	
jord	+
vand	(+)
luft	
Klassificering ihht. "listen over farlige stoffer"	Arsen og arsenforbindelser er klassificeret som "giftig" (faresymbol T). Nogle arsenforbindelser (oxider samt arsensyre og salte heraf) er endvidere klassificeret som "kræftfremkaldende". Arsentrioxid er klassificeret som "meget giftig" og "kræftfremkaldende".

Reference: /5/

Navn	Bly
Kemisk betegnelse	Pb
Atomnummer	82
Generelt	Bly er et toxisk tungmetal.
Optræder i følgende oxidationstrin	Bly forekommer på følgende oxidationstrin: 0, +II og +IV. For bly er oxidationstrin +II det mest sædvanlige og stabile i naturen.
Mest forekommende ioner i jord/vand	Bly optræder som Pb^{2+} i det terrestiske miljø.
Redoxforhold	Ingen praktisk betydning
Udfældning/ opløselighed	Udfældningsreaktioner har stor betydning for bly i det terrestiske miljø. Bly kan bla. udfældes som sulfider, carbonater, sulfater, hydroxider.
Sorption	Bly tilbageholdes kraftigt i jord som følge af både udfældninger og sorption, men det kan være vanskeligt at adskille effekterne af de to forskellige processer, hvilket man skal være opmærksom på ved benyttelse af K_d-værdier.
Komplexering	Bly danner komplexer med både uorganiske (chlorid og carbonat) og organiske ligander. Bly komplexerer i modsætning til de fleste andre metaller villigt med organisk stof.
Mobilitet/ Forekommer i	
jord	+
vand	
luft	
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Blyforbindelser klassificeres generelt som "sundhedsskadelige" (faresymbol Xn) og reproduktionsskadende. Enkelte blyforbindelser er klassificeret som "kræftfremkaldende", det gælder bla. blykromat og organiske blyforbindelser (som fx tetraethyl-bly).

Reference: /5/

Navn	Krom
Kemisk betegnelse	Cr
Atomnummer	24
Generelt	Krom er et essentielt metal/mineral for mennesker, men kan give allergiske reaktioner i højere koncentrationer.
Optræder i følgende oxidationstrin	Krom forekommer på følgende oxidationstrin: 0, +II, +III og +VI. I salte er +III det hyppigst forekommende. Kromforbindelser, hvor krom er i oxidationstrin +II, er ustabile.
Mest forekommende ioner i jord/vand	Cr(+III) findes som trivalent krom, Cr^{3+}, mens Cr(+VI) i det terrestiske miljø findes som anionen kromat, CrO_4^{2-} eller $HCrO_4^-$.
Redoxforhold	Redoxforhold har stor betydning for kroms opførsel i jord og grundvand, da Cr(+VI) er mere mobilt end Cr(+III) pga. dannelsen af oxyanioner. Endvidere er Cr(+VI) forbindelser mere toxiske end Cr(+III).
Udfældning/ opløselighed	Udfældning har betydning for Cr(+III)forbindelsers opførsel i jord og grundvand, da Cr(+III) kan udfældes som hydroxid. Cr(+VI) vil under de fleste miljørelevante forhold findes i opløsning, dog med udfældning af bariumkromat som mulig undtagelse.
Sorption	Sorption har mindre betydning for kroms opførsel i jord og grundvand. Sorptionen af kromat er stigende ved faldende pH, men sorptionen er afhængig af konkurrencen fra andre anioner, fx fosfat.
Komplexering	Cr(+III) danner villigt komplexer, men kun hydroxykomplexer har praktisk betydning i miljøet. Cr(+VI) danner ikke komplexer, da det optræder som anion.
Mobilitet/ Forekommer i	
jord	+
vand	+ (oxiderede forhold)
luft	
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Krom(+VI)forbindelser som fx kromtrioxid er klassificeret som "kræftfremkaldende".

Reference: /5/

Bilag 2

Type og forbrug af kemiske stoffer

Tabel 1.1
Udvalgte væsentlige kemikalier i garveriprocesserne.

Proces/ delproces	Navn	Rene kemiske betegnelser
Udblødning	Natriumhydroxyd Natriumsulfid Ammoniumcarbonat Detergenter (non- og anioniske) Biocider	NaOH Na_2S $(NH_4)_2CO_3$ Chlorphenoler, DDT, PCB mfl.
Kalkning	Kalk Natriumsulfid Natriumbisulfid Arsendisulfid Natriumcyanid Dimethylaminsulfat	$Ca(OH)_2$ Na_2S NaHS As_2S_3 NaCN $(CH_3)_2NHSO_4$
Aftalkning	Saltsyre Myresyre Eddikesyre Mælkesyre Borsyre Ammoniumsulfat Ammoniumchlorid	HCl HCOOH CH_3COOH $CH_3CHOHCOOH$ H_3BO_3 $(NH_4)_2SO_4$ NH_4Cl
Pyring	Enzymer	Fx trypsin, og pepsin fra dyrs bugspytkirtel
Pickling	Svovlsyre Organiske syrer Natriumchlorid	H_2SO_4 Fx myresyre og eddikesyre NaCl
Vegetabilsk garvning	Mimosa Quebracho Kastanie (højmolekylære forbindelser af phenol karakter)	 Fx pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$ Fx pyrokakin, $C_6H_4(OH)_2$
Mineralsk garvning	Kromalun, Cr(III) Dikromater, Cr(VI) Alun	$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, $K_2Cr_2O_7$ $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Proces/ delproces	Navn	Rene kemiske betegnelser
	Al-Cr-garvestoffer Zr-garvestoffer Blyacetat	 $Pb(CH_3COO)_2$
Neutralisation ved kromgarvning	Natriumacetat Natriumbicarbonat Ammoniumbicarbonat Boraks	Na_2CO_3 $NaHCO_3$ $(NH_4)HCO_3$ $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Syntetisk garvning	Naphthalensulfonsyre Sulfonerede phenol-kondensater	
Andre garvestoffer	Formaldehyd Glutaraldehyd Harzgarvestoffer	HCOH $CHOCH_2CH_2CH_2CHO$ (kondensater af formaldehyd, urea, dicyanidamid m.m.)
Affedtning	Organiske opløsningsmidler (benzin, trichlorethylen, tetrachlormethan, tetrachlorethylen, ethanol, butylacetat, ethylglycol, acetone) Detergenter (non- og anioniske)	$CCl_2=CHCl$ CCl_4 CCl_3CCl_3 C_2H_5OH $CH_3COO(CH_2)_3CH_3$ $(CH_2OH)_2$ $CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3$
Farvning	Anilinfarve (herunder metalkompleksfarver, og azofarver) Pigmentfarver	Cr, Co, Pb, Cd, alkoholer, estre, ketoner, xylener, toluen mfl.
	Nitrocelluloseemulsioner eller lakker Polyurethan PVC-produkter Voksemulsioner Vandbaserede farver og lakker Organiske opløsningsmidler	Overfladebehandling

Til tabel 1.1 kan der knyttes følgende bemærkninger:

Huder konserveres ikke med DDT og PCB mere.

Ved kalkning sluttede brugen af arsendisulfid, natriumcyanid og dimethylaminsulfat i 1950 - 60.

Af miljømæssige årsager er pyring gået stærkt frem i 1990'erne.

Ved mineralsk garvning er der benyttet krom(VI) og krom(III) frem til ca. 1950, hvorefter der er benyttet krom(III).

Stoffer angivet i tabel 1.1 under andre garvestoffer bruges ikke meget mere.

Stoffer angivet i tabel 1.1 under farvning bruges stadigvæk alle.

Tabel 1.2
En oversigt over mængden af kemikalier, der som et gennemsnit benyttes i garveribranchen er beskrevet i /6/ og vist i tabel 4.2.

	kg pr. ton saltede råhuder	kg tørvægt pr. ton saltede råhuder
Uorgaiske standard kemikalier	215	207
Organiske standard kemikalier	35	30
Enzympræparater	7	7
Detergenter	8	5
Biocider	1	1
Stoffer til kromgarvning	80	71
Stoffer til vegetabilsk og syntetisk garvning	40	34
Harzgarvestoffer og farvningshjælpemidler	10	10
Anilinfarver	9	8
Fedtningsmidler	40	28
Imprægneringsmidler	2	1
Pigmentfarver	4	4
Finish-midler	46	16
Organiske opløsnings-midler[1)]	24	-
Total	531	422

1) Brugt som organiske opløsningsmidler. Yderligere 8 kg/ton saltede råhuder bruges som bestanddele i finish-midler.

Tabel 1.3
Forbruget af organiske opløsningsmidler i de nordiske garverier i 1977 og første halvår af 1978. Efter /6/.

	% af total forbrug af opløsningsmidler	Kg pr. ton saltede råhuder
Estere (butyl-, isobutyl-, og ethyl acetater)	28	9,0
Alifatiske hydrocarboner	20	6,4
Glycoler	16	5,1
Alkoholer	14	4,5
Ketoner	11	3,5
Chlorerede hydrocarboner	6	1,9
Aromatiske hydrocarboner	5	1,6
Total	100	32

Litteraturliste til bilag:

/1/ Karel Verschuren. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. 1983.

/2/ Miljø- og Energiministeriet. Bekendtgørelse af listen over farlige stoffer, bind 1, 2 og 3. 1996.

/3/ The Merck Index. 1989.

/4/ N.R.Sax and R.J.Lewis Sr. Dangerous Properties of Industrial Materials. Seventh Edition. 1988.

/5/ Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand: Bind 2. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, nr. 20, 1996.

/6/ Nordic Council of Ministers. Nordisk Seminar- og Arbejdsrapport 1993:516. Possibilities for reduction of pollution Load from Tanneries. Copenhagen 1993.

Registreringsblad

Udgiver: Miljø- og Energiministeriet. Miljøstyrelsen
Strandgade 29, 1401 København K
telefon 32660100 telefax 32660479 http://www.mst.dk

Serietitel, nr.: Vejledning fra Miljøstyrelsen, 9/1998

Udgivelsesår: 1998

Titel:
Branchevejledning for forurenede garverigrunde

Undertitel:
Appendiks 3.4 til Miljøstyrelsens vejledning om oprydning på forurenede lokaliteter

Forfatter(e):

Udførende institution(er):
Geoteknisk Institut

Resumé:
Branchen beskrives udviklingsmæssigt og metodemæssigt. Der gives anvisninger om mulige forureningskilder og forurenende stoffer på garverigrunde i forhold til de anvendte garvemetoder. Der er en status på viden om garverigrunde baseret på en erfaringsopsamling.

Emneord:
garveriindustri; jord; rensning; grundvand; oprydning; metodik; prøvetagning; analysemetoder; arsen CAS 7440-38-2; krom CAS 7440-47-3; bly CAS 7439-92-1; pentaklorfenol CAS 87-86-5; trikloreten CAS 79-01-6; benzen CAS 71-43-2; toluen CAS 108-88-3; etylbenzen CAS 100-41-4; xylener; CAS 95-47-6

Andre oplysninger:
Appendiks 3.4. til "Oprydning på forurenede lokaliteter - Hovedbind" (Vejledning fra Miljøstyrelsen, 6/1998). Erstatter Vejledning fra Miljøstyrelsen, 5/1992.

Md./år for redaktionens afslutning: oktober 1998

Sideantal: 64 **Format:** A5

Oplag: 800

ISBN: 87-7909-079-6 **ISSN:** 0108-6375

Tryk: Notex - Tryk & Design a-s, Albertslund

Pris (inkl. moms): 75 kr.

Kan købes i: Miljøbutikken, Læderstræde 1-3, 1201 København K
telefon 33379292 telefax 33927690 e-post milbut@si.dk

Må citeres med kildeangivelse

Trykt på 100% genbrugspapir Cyclus

Branchevejledning for forurenede garverigrunde

Vejledning nr. 9 1998

Appendiks 3.4

Branchen beskrives udviklingsmæssigt og metodemæssigt. Der gives anvisninger på mulige forureningskilder og forurenende stoffer på garverigrunde i forhold til de anvendte garvemetoder. Der er en status på viden om garverigrunde baseret på en erfaringsopsamling.

Pris kr. 75,- (inkl. 25% moms)

ISSN nr. 0108-6375
ISBN nr. 87-7909-079-6
Kan købes i Miljøbutikken
Telefon: 33 37 92 92 Fax: 33 92 76 90
e-post milbut@si.dk

Miljø- og Energiministeriet **Miljøstyrelsen**
Strandgade 29 · 1401 København K · Tlf 32 66 01 00

Miljøstyrelsen