

Miljøprojekt Nr. 728 2002  
Teknologiudviklingsprogrammet for  
jord- og grundvandsforurening.

## Kilder til jordforurening med tjære, herunder benzo(a)pyren i Danmark

Anne Falkenberg Jacqueline og Henning Hjuler  
NIRAS

Christian Grøn, Hans Peter Dybdahl, Kim Broholm  
og Preben Østfeldt  
DHI - Vand & Miljø

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

# Indhold

<b>FORORD</b>	<b>7</b>
<b>SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER</b>	<b>9</b>
<b>SUMMARY AND CONCLUSIONS</b>	<b>13</b>
<b>1 INDLEDNING</b>	<b>17</b>
1.1 BAGGRUND	17
1.2 FORMÅL	17
1.3 PROJEKTOMFANG	17
1.4 RAPPORTENS INDHOLD	17
<b>2 FREMGANGSMÅDE</b>	<b>19</b>
2.1 BENYTTETE AFGRÆNSNINGER	19
2.2 DATAOPSAMLING FRA DANSKE RAPPORTER OG ANDRE KILDER TIL OPLYSNINGER	19
2.3 LITTERATURSØGNING OG SYSTEMATISERING AF LITTERATUREN	19
2.4 VURDERING AF KILDER TIL PAH-FORURENING	20
<b>3 BASISVIDEN OM PAH</b>	<b>21</b>
3.1 KORTFATTEDE BESKRIVELSER AF PAH-FORBINDELSER	21
3.2 FYSISK-KEMISKE EGENSKABER	23
3.3 MILJØ- OG SUNDHEDSMÆSSIGE EFFEKTER	24
3.4 HVORFOR ER BENZO(A)PYREN OFTE ANVENDT SOM INDIKATOR ?	24
3.5 UDVIKLING I DANSKE KVALITETSKRITERIER FOR PAH	25
3.6 NUVÆRENDE DANSKE KVALITETSKRITERIER (JORD, VAND, LUFT)	26
3.7 UDENLANDSKE JORDKVALITETSKRITERIER	28
<b>4 OMDANNELSE I JORDMILJØET</b>	<b>31</b>
4.1 NEDBRYDNINGENS BETYDNING FOR JORDFORURENING MED PAH	31
4.2 NEDBRYDNING AF PAH GENERELT	31
4.3 AEROB NEDBRYDNING	32
4.4 ANAEROB NEDBRYDNING	34
4.5 EFFEKT AF VARIATIONER I INITIALFORURENINGENS SAMMENSÆTNING	34
4.6 STABILE NEDBRYDNINGSPRODUKTER	35
<b>5 PAH I PRODUKTER OG PROCESSER</b>	<b>36</b>
5.1 STENKULSTJÆRE	36
5.1.1 <i>Gasværker og stenkulstjære</i>	36
5.1.2 <i>Tjæredestillation</i>	38
5.1.3 <i>Vejtjære og tjærebrændt asfalt</i>	38
5.1.4 <i>Tagpapfabrikker</i>	39
5.1.5 <i>Træimprægnering</i>	39
5.1.6 <i>Tjæring af fiskegarn</i>	39

5.1.7	<i>Tjæreholdige produkter</i>	40
5.1.8	<i>Koks</i>	40
5.2	OLIEPRODUKTER	40
5.2.1	<i>Bitumen og vejasfalt</i>	42
5.2.2	<i>Bitumen og tagpap</i>	43
5.2.3	<i>Andre bitumenholdige produkter</i>	43
5.3	TRÆTJÆRE	44
5.4	SAMMENFATNING OVER PAH-HOLDIGE PRODUKTER OG PROCESSER	44
<b>6</b>	<b>KILDER TIL JORDFORURENING MED PAH</b>	<b>45</b>
6.1	KENDTE KILDER TIL JORDFORURENING MED PAH	45
6.1.1	<i>Anvendelse af stenkul og stenkulstjære</i>	45
6.1.2	<i>Anvendelse af olieprodukter</i>	46
6.1.3	<i>Oplag af asfalt</i>	47
6.1.4	<i>PAH i vejvand</i>	47
6.1.5	<i>PAH i støv fra dækslid</i>	49
6.1.6	<i>PAH i støv fra asfaltslid</i>	49
6.1.7	<i>PAH i jord langs vejstrækninger</i>	49
6.1.8	<i>PAH i spildevand og slam</i>	51
6.1.9	<i>PAH i sediment</i>	52
6.1.10	<i>PAH i blåmuslinger i marine områder</i>	53
6.2	ATMOSFÆREN SOM KILDE TIL JORDFORURENING MED PAH	53
6.2.1	<i>Kilder til PAH i atmosfæren</i>	53
6.2.2	<i>PAH emission fra forbrænding af fossilt brændsel og organisk materiale</i>	55
6.2.3	<i>PAH-emission fra pejse og brændeovne</i>	56
6.2.4	<i>PAH emission fra trafikken</i>	56
6.2.5	<i>PAH emission ved brug af tjæreholdige produkter</i>	58
6.2.6	<i>PAH emission i form af sod</i>	58
6.2.7	<i>Atmosfærisk PAH i DK</i>	58
6.2.8	<i>Atmosfærisk PAH i Sverige</i>	61
6.2.9	<i>Atmosfærisk PAH i UK</i>	61
6.2.10	<i>Atmosfærisk PAH i USA</i>	62
6.2.11	<i>PAH's skæbne i atmosfæren</i>	63
6.3	SAMMENFATNING AF KILDER TIL JORDFORURENING MED PAH	64
<b>7</b>	<b>BAGGRUNDSNIVEAUET AF PAH I JORD</b>	<b>66</b>
7.1	BAGGRUNDSNIVEAU I DANMARK	66
7.2	BAGGRUNDSNIVEAU I TYSKLAND	68
7.3	BAGGRUNDSNIVEAU I UK	68
7.4	BAGGRUNDSNIVEAU I TROPISKE OMRÅDER	70
7.5	OVERSIGT OVER BAGGRUNDSNIVEAUER AF PAH I JORD	70
7.6	BAGGRUNDSNIVEAU I PLANTER	71
7.7	BIOLOGISK PAH DANNELSE	72
<b>8</b>	<b>PAH-PROFILER FOR FORSKELLIGE KILDER</b>	<b>73</b>
<b>9</b>	<b>ANALYSE- OG PRØVETAGNINGSPROGRAM</b>	<b>80</b>
9.1	HIDTIL BENYTTET PAH-ANALYSEPROGRAMMER	80
9.2	OPSTILLING AF ANALYSEPROGRAM	82
9.2.1	<i>Liste over PAH-forbindelser med jordkvalitetskriterier eller kildeidentifikationsværdi</i>	82
9.2.2	<i>Liste over andre indikator parametre med kildeidentifikationsværdi</i>	84

9.2.3	<i>Forslag til analysemetode</i>	85
9.2.4	<i>Krav til analysedetektionsgrænser og analysekvalitet i øvrigt</i>	86
9.2.5	<i>Mindstekrav til intern kvalitetskontrol</i>	86
9.3	<b>FORSLAG TIL MÅLEPROGRAM</b>	87
9.3.1	<i>Undersøgelsesområder</i>	87
9.3.2	<i>Prøvetagning, indsamling af supplerende oplysninger vedr. prøvetagningslokaliteter og datavurdering</i>	88
10	<b>SAMMENFATNING OVER KILDER</b>	89
10.1	ATMOSFÆRISKE BIDRAG	89
10.2	BIDRAG FRA VEJE OG TRAFIK	91
10.3	BIDRAG FRA BYERNE	92
11	<b>ORDFORKLARING</b>	93
12	<b>REFERENCER</b>	95



# Forord

Nærværende udredningsprojekt om kilder til jordforurening med tjære herunder benzo(a)pyren er iværksat af Miljøstyrelsen under Miljøstyrelsens teknologiprogram for jord- og grundvandsforurening.

Hovedformålet med projektet er at redegøre for kilder til diffus jordforurening med tjæreforbindelser, herunder også om der forekommer kilder ud over dem, der normalt betragtes som forureningskilder.

Projektet er udført i samarbejde mellem NIRAS Rådgivende Ingeniører og Planlæggere A/S og DHI – Institut for Vand og Miljø, hvor projektledelsen er varetaget af NIRAS. Projektmedarbejdere har været Jacqueline A. Falkenberg og Henning Hjuler (NIRAS), samt Hans Peter Dybdahl, Preben Østfeldt, Kim Broholm og Christian Grøn (alle DHI).

Projektet har været fulgt af en følgegruppe med følgende medlemmer:

- Irene Edelgaard, Miljøstyrelsen
- Berit Haahr Hansen, Københavns kommune, Miljøkontrollen
- Arne Rokkjær, Amternes Videnscenter for Jordforurening
- Peter Kjeldsen, Miljø & Ressourcer, Danmarks Teknisk Universitet
- Jeanette Olsen, Frederiksborg Amt





# Sammenfatning og konklusioner

Nærværende udredningsprojekt beskæftiger sig med kilder til diffus jordforurening med tjæreforbindelser inklusiv benzo(a)pyren, herunder også om der forekommer kilder udover dem, der normalt betragtes som forureningskilder.

I de senere år er der registreret tjærestoffer i forbindelse med flere og flere undersøgelser af jordforureninger. Tjærestofferne er svært nedbrydelige, og en række af dem er mistænkt for at være kræftfremkaldende. Ved tjærestoffer forstås i denne sammenhæng gruppen af såkaldte PAH (Polycykliske Aromatiske Hydrocarboner).

Formålet med projektet er at redegøre for mulige kilder til PAH i jord, sammensætningen af PAH ved forskellige kilder og i jord, differentieret med hensyn til kilder, samt ændringer i sammensætningen af PAH i jord over tid (nedbrydning og omdannelse). Yderligere gives en vurdering af mulighederne for dannelse af PAH i jord ud fra andre forbindelser, og der identificeres andre mulige forureningsindikatorer i forbindelse med PAH- forurening af jord.

Projektet integrerer den indsamlede viden i et prøvetagnings- og analyseprogram, der kan benyttes i et fremtidigt monitoringsprogram til fastlæggelse af baggrundsbelastningen af jord indeholdende PAH i Danmark. Projektet er et litteraturstudium, hvor litteraturindsamlingen har været fokuseret på kilder til diffus forurening med PAH.

Indledningsvis er der givet en beskrivelse af PAH'ernes fysiske-kemiske egenskaber samt miljø- og sundhedsmæssige effekter. Der er beskrevet, hvorfor benzo(a)pyren har været tillagt særlig betydning i forskellige miljø- og sundhedsvurderinger, samt hvordan de danske jordkvalitetskriterier har udviklet sig gennem tiden. Udenlandske jordkvalitetskriterier er ligeledes refereret.

Nedbrydning af PAH i jord er kort beskrevet, idet nedbrydningsprocesserne vil påvirke koncentrationen og sammensætningen (profilen) af PAH-forurening i jord, fordi nogle stoffer nedbrydes lettere end andre. Nedbrydningen af lette PAH (få ringe) foregår hurtigere end af tungere PAH, og hurtigere under aerobe forhold end under anaerobe forhold. Det skal dog bemærkes, at der er meget stor forskel på nedbrydningskonstanter fundet under feltlignende forhold og i laboratorieforsøg, formodentlig på grund af forskelle i tilgængeligheden af PAH i jord under de forskellige forhold. Nedbrydningen af en del PAH foregår ved en co-metabolisk proces, som kræver tilstedeværelse af andre, mere nedbrydelige stoffer, mens andre stoffer (NSO-forbindelser) er påvist at hæmme nedbrydningen af enkelte PAH. Der er hverken fundet toksiske mellemprodukter, der ophobes

eller dannes under nedbrydning, eller mellemprodukter, der kan medtages i en monitoring, som indikation på, at nedbrydningen af PAH er i gang.

Ved vurderingen af kilder til PAH er anvendt følgende fire indgange:

- PAH i produkter og processer
- Kilder (diffuse eller punktførmige) til jordforurening med PAH
- Baggrunds niveau i jord uden entydige kilder
- Naturlig dannelse af PAH

#### *Produkter og processer*

PAH findes naturligt i fossile brændsler som stenkul og olie, og frigives under opvarmning. PAH dannes også som følge af ufuldstændig forbrænding af alle former for organisk materiale som stenkul, olie, træ og plantemateriale. Det vil sige, at fossile brændsler er kilder til PAH både i form af PAH-holdige produkter og ved ufuldstændig forbrænding. Endelig dannes PAH ved processer, hvor organisk materiale opvarmes, uden at det afbrændes fuldstændigt.

Blandt de væsentlige PAH-holdige produkter kan nævnes stenkulstjære, som både anvendes til processer som vejbygning, imprægnering af træ og tagpap, samt indgår i mange produkter såsom shampoo, hudpræparater, salver, farvestoffer, lægemidler, plastvarer, fliser, gulvbelægnings, røgfri brændsler, emaljer og skibsmaling. Fra disse produkter sker der en yderligere spredning via affald og spildevand, og videre til sediment og slam, og endeligt fra slam til landbrugsjord.

Andre PAH-holdige materialer som råolie, olieprodukter, træ tjære og koks indeholder lavere koncentrationer af PAH, og vil dermed *a priori* udgøre mindre betydende kilder til jordforurening med PAH. Olieprodukter anvendes dog i så store mængder og til så forskellige formål, at de må betegnes som væsentlige kilder til PAH i jordmiljøet. Her kan nævnes, at benzin, dieselolie, fyringsolie, smørelie og motorolie i de sidste hundrede år har været anvendt til transport, boligopvarmning og i industrien. Råolie anvendes desuden til fremstilling af bitumen, som i de senere år har erstattet tjære i vejbygning og produktion af tagpap.

#### *Kilder til jordforurening med PAH*

Kilder til PAH i miljøet kan være naturlige kilder som f.eks. skovbrande, men især menneskeskabte aktiviteter som olieraffinering, tjæredistillation, asfaltproduktion, affaldsforbrænding, den tidligere bygasproduktion, anvendelse og opbevaring af brændstof til f.eks. kraftværker, boligopvarmning og transportmidler, samt emissionerne fra transportmidler (biler, lastbiler, fly og tog) og opvarmning (kraftværker, boligopvarmning, industrien) bidrager til PAH-belastningen af omgivelserne. Disse kilder kan opdeles i to typer, hvor opdelingen efter kendte og diffuse kilder dog aldrig er helt entydig:

- Kendte kilder (punkt-, linie- og fladekilder); dvs. udledning, spild og deponering af PAH-holdige produkter og processer
- Diffuse kilder; dvs. typisk industriafkast eller trafik, som medfører luftbåren forurening.

På produktionssteder for PAH-holdige produkter findes ofte punktforureninger med relativt høje koncentrationer af PAH (hotspots), men PAH er også almindeligt forekommende i omgivelserne, idet PAH-holdige produkter gennem tiden er blevet anvendt til mange forskellige formål.

Blandt kilderne til PAH i jord er affaldsdeponering, brugen af kreosot til træbeskyttelse, afstrømning fra veje, støv fra bildækslid, oliespild, industrispildevand, såvel som brugen af kompost og spildevandsslam i landbruget. Koksovne, gasværker, olieraffinaderier, træimprægnering, husholdningsaffald med indhold af tagpap og koksslagger, samt PAH-holdigt industriaffald udgør desuden kilder til jordforurening med PAH.

Haver, især i byområder, er ofte forurenede med PAH, idet der er tilført kompost og haveaffald (hvor PAH-indhold skyldes atmosfærisk deposition på plantedele), samt aske og slagger (fra boligopvarmning), murbrokker, tagpap, samt udført afbrænding af plantedele. Aske fra forbrænding af kul er også en mulig kilde til PAH i havejord. PAH fra atmosfæren afsættes ved tør og våd deposition direkte på jorden.

PAH-forurening af atmosfæren sker primært i forbindelse med ufuldstændig forbrænding af organisk materiale som træ eller fossilt brændsel (olieprodukter og kul), og udgør en væsentlig diffus kilde til jordforurening, med belastning af jordmiljøet både lokalt i nærheden af kilden (veje, jernbaner, industriafkast, forbrændingsanlæg) og også på afstand af kilden til følge.

Det må konkluderes, at PAH findes overalt, men især i områder berørt af menneskelige aktiviteter.

#### *Baggrunds niveauer*

Ved gennemgangen af litteraturen er der for en række situationer og lande samlet typiske koncentrationsniveauer for PAH i jord uden punktkilder. Det er konkluderet, at baggrunds niveauet for dansk jord uden belastning fra punktkilder eller trafik skønnes at være mindre end 0,05-0,1 mg total PAH/kg, baseret på målinger fra landområder samt arealer uden længerevarende belastning fra trafik. Derimod er det tydeligt, at jorden i byerne og tættere på trafikerede områder har et øget "baggrunds niveau".

#### *Naturlig dannelse af PAH*

Der er konstateret biologisk dannelse af enkelte PAH-forbindelser, bl.a. perylen, under anaerobe forhold. Der er herudover ikke i litteraturen fundet rapporter om nydannelse af PAH ved naturlig omsætning af plantemateriale. Herudover findes lave koncentrationer af PAH i

forbindelse med skovbrande. Ved analyse af jord med højt organisk indhold ses ofte en naturlig baggrund af kulbrinter, som kan fejlfortolkes som PAH, med mindre der udføres en GC-MS-analyse for at bekræfte identifikationen af de pågældende stoffer.

#### *PAH-profiler og kilder*

PAH-sammensætningen i en række kilder som olieprodukter, tjære, udstødning fra biler og forbrænding af træ varierer betydeligt. På grund af stoffernes fysiske-kemiske egenskaber og nedbrydelighed medfører processer under transport og fordeling af PAH fra kilderne (nedbrydning, fordampning og udvaskning), at profilerne udjævnes og bliver relativt ensartede, når PAH-forureningen er endt som en diffus jordforurening. Det kan konkluderes, at der ikke er fremkommet materiale, der er tilstrækkeligt overbevisende til at begrunde anvendelse af simple PAH-profiler til karakterisering af kilder til diffus jordforurening med PAH.

Som indikatorer for oprindelse foreslås benyttet udvalgte, typiske komponenter som methylerede, især 2- og 3-ringede PAH, der primært stammer fra olieprodukter. Da disse forbindelser er udsat for en relativt hurtig nedbrydning, fordampning og udvaskning, kan billedet ændre sig ved ældre jordforureninger. Der er desuden udpeget mere stabile methylerede PAH (methylerede 3- og 4-ringede PAH samt methylerede thiophener), som forventeligt også kan anvendes til kildeidentifikation ved forvitrede jordforureninger. Forbindelserne perylen og reten kan anvendes som indikatorer for henholdsvis biologisk dannelse og afbrænding af nåletræ. Endelig er opsummeret nogle indikatorforhold, der forventeligt kan benyttes til kildeidentifikation.

#### *Prøvetagnings- og analyseprogram*

Der er opstillet forslag til et prøvetagnings- og analyseprogram, som kan benyttes i miljøadministrationen, og som muliggør etablering af troværdige baggrundsniveauer for PAH i jord.

#### *Sammenfattende vurdering*

Afslutningsvis vurderes det, at der, i forhold til belastningen over tiden for de identificerede PAH-kilder, er fundet overensstemmelse mellem de fundne PAH-niveauer i jord i byer og i jord langs veje. Et eventuelt PAH-indhold i jorden vurderes alene at være forårsaget enten af tilførsel af PAH-holdige produkter (affald, slagter m.v.) eller af atmosfærisk nedfald direkte til jordoverfladen eller via afsætning på planter efterfulgte af plantedød og formuldning i topjord.

# Summary and conclusions

This review report concerns the assessment of known sources of soil contamination with tars with special reference to benzo(a)pyrene as well as atypical sources not normally considered as propagators of pollution.

Tar constituents have frequently been registered in connection with soil investigations in recent years. These compounds are not easily degraded and a number of them are considered as carcinogens. In this report, the term tar is interpreted solely with relation to PAH.

The objective of the report is to identify and assess possible sources of PAH in soils. PAH profiles for different sources are identified and profiles in soils differentiated with respect to source as well as to temporal changes are evaluated. Furthermore, the report considers the possibility of transformations that might produce PAH and identifies other possible indicators for soils contaminated with PAH.

The report also incorporates the information on PAH profiles (composition) in the preparation of a sampling and analytical program that can be used in a future monitoring program to define the background levels for PAH in soils in Denmark. The report is therefore primarily concerned with a detailed literature study on diffuse sources of soil contamination with PAH.

In the introduction, a description of the physical and chemical properties, and the effects on the environment and health are given. The significance of benzo(a)pyrene for environmental and health assessments is explained and related to the history of development for soil quality criteria for PAH in Denmark. National soil quality criteria from other countries are quoted.

Degradation of PAH is described as degradation affects the levels of soil contamination and the temporal changes in the PAH profile, since some compounds degrade more readily than others. Degradation of the lower PAH (few rings) is quicker than degradation of the higher PAH (many rings), and the process is quicker under aerobic conditions than under anaerobic conditions. It is noted that there is a significant discrepancy between degradation constants measured under field conditions as compared with laboratory experiments, presumably due to the differences in the availability of PAH in soil under different conditions. Degradation for a number of PAH occurs by a co-metabolic process, which requires the presence of other, more degradable compounds, while other compounds (NSO-compounds) are shown to inhibit degradation of certain PAH. Neither toxic intermediates that accumulate or are formed during degradation, nor intermediates that could be included in the monitoring program as an indicator for degradation could be identified in the literature study.

Four approaches are used for the assessment of sources of pollution for PAH:

- PAH in products and processes
- Sources (diffuse or point) for soil contamination with PAH
- Background levels in soil without known sources of pollution

- Natural formation of PAH

#### *Products and processes*

PAH are found naturally in a range of fossil fuels such as coal and oil, and are released from them by heating. PAH are also formed as a consequence of incomplete combustion of all forms of organic material such as coal, oil, wood, and vegetation. In other words, fossil fuels are sources of PAH, both as PAH-containing products and in connection with incomplete combustion.

Among the many PAH-containing products, coal tar is of great importance as it has been used in many production processes such as road building, wood preservation and roof felts, and is incorporated in many products such as shampoos, skin preparations, ointments, dyes, medicines, plastics, floor covering, smokeless fuels, enamels and ship paints. Distribution of PAH in wastes and in wastewater also occurs. PAH is found in sediments and sludge and often ends in sludge fertilisers on agricultural lands.

Other PAH-containing materials such as crude oil, oil products, wood tars and coke contain a lower content of PAH and therefore, in theory, are not so significant as sources of PAH. However oil products are used for many purposes in such large amounts that they must still be considered as an important source of PAH to the soil environment. Petrol, diesel oil, heating oil lubricants and heavy fuel oil are some of the oil products that throughout the last 100 years have been used for transport, heating and in industry. Crude oil is also used in the production of bitumen that has been heavily used in more recent years as an alternative to tar in road building and for roof felts.

#### *Sources of soil pollution with PAH*

Distribution of PAH in the environment can occur naturally due to forest fires but especially human activities such as oil refinery, tar distillation, asphalt production, waste incineration, the former production of town gas and the use and storage of fuels (power stations, domestic heating, traffic), as well as emission from different forms of transport, heating, and industry (cars, lorries, planes, trains, domestic heating, wood burning stoves, power plants and industrial plant) contribute to PAH loads in the environment. These sources of pollution can be defined as either a known or a diffuse source, although the division between these is never well defined.

- Known sources (point sources, line and surface sources); discharge, spill, dumping and waste from PAH-containing products and processes.
- Diffuse sources; typically industrial emission or traffic, leading to air-borne pollution.

At production plants, PAH-containing products are often the source of relatively high concentrations of PAH (hotspots), but PAH are also found everywhere in the environment as PAH-containing compounds have been used or produced in innumerable processes for hundreds of years.

Among the many sources of pollution are waste disposal, the use of creosote for wood preservation, run-off from roads, dust from wear and tear of car tires on asphalt roads, oil spills, industrial waste water as well as the utilisation of compost and waste water sludge in agriculture. Coke ovens, gas works, oil refineries, wood preservation, municipal domestic waste, disposal of roof felts, coke cinders and PAH-containing industrial waste are also sources of soil contamination with PAH.

Gardens, especially in towns, are often contaminated with PAH due to the influence of compost (PAH content is due to atmospheric deposition on vegetation), waste, ashes and cinders from domestic heating, bricks, roof felt as well as bonfires of organic waste (vegetation). Cinders from the incineration of coal are also a source of PAH in soils in gardens. PAH from the atmosphere pollutes the topsoil by dry and wet deposition.

PAH contamination in the atmosphere is primarily caused by incomplete combustion of organic materials such as wood or fossil fuels (oils and coal) and constitutes an important diffuse source of soil contamination, both locally close to sources of pollution (roads, railways, industrial emissions, incineration plants), but also by transport from distant sources.

It is concluded that PAH are ubiquitous, but are especially prevalent in areas affected by human activities.

#### *Background levels*

Based on a review of the literature, typical concentration levels for PAH in soils without point sources of pollution have been collected for a number of situations and in a number of countries. It is estimated that background levels for Danish soils without point sources or influence from traffic are less than 0,05 – 0,1 mg total PAH/kg as based on measurements in rural areas and in areas without long-term influence from traffic. On the other hand, it is clear that soils in towns and close to traffic have a higher “background level”.

#### *Natural formation of PAH*

Natural formation of perylene has been determined in soils under anaerobic conditions. No literature sources have indicated the formation of PAH during natural decomposition of vegetation. Low concentrations of PAH are also found in connection with forest fires. Furthermore, analysis of soils with high content of organic material often indicates a natural background of hydrocarbons, and these can be confused with PAH unless a GC-MS analysis is carried out to confirm identification of the hydrocarbons.

#### *PAH profiles and sources of pollution*

PAH profiles for a number of sources of pollution such as oil products, tars, exhaust from cars and combustion of wood vary considerably. The physical and chemical properties and degradation rates for PAH are, however, instrumental in reducing dissimilarities in PAH profiles. Therefore contaminated soils from different diffuse sources show relatively similar PAH profiles when compared. It can be concluded that there is no convincing indication for the use of simple PAH profiles to characterise sources of pollution in the case of soil pollution from diffuse sources.

However, it is proposed that certain selected typical compounds such as the methylated PAH especially the 2 and 3-ringed PAH, which primarily originate from oil products, can be used as indicators for the source of origin of PAH pollution. As these compounds are relatively rapidly exposed to degradation, volatilisation and leaching, the picture can change significantly for soil pollution of a less recent date. However, some more stable methylated PAH (methylated 3 and 4-ringed PAH and methylated thiophenes) have been identified as likely constituents in aged soil pollution and can be the key to the source of pollution. Constituents such as perylene and retene can also be used as indicators for biological formation and combustion of coniferous trees.

Finally some PAH ratios that can be of use for identification of sources of PAH pollution are listed.

*Sampling and analytical program*

A suggestion for a sampling and analytical program, with a view to the establishment of realistic background levels for PAH in soils for use by the environmental authorities is proposed in this report.

*Concluding remarks*

It is concluded that there is good agreement between the levels of PAH generally found in soils from urban areas and in soils beside roads, when compared with the identified sources of soil pollution for PAH and the estimated deposition over many years based on actual measurements of emission, of atmospheric deposition and of levels in runoff water.

PAH in the soil is considered to be the result of either pollution with PAH containing waste (slag, cinders, etc.) or due to atmospheric deposition directly to the top soil or indirectly to plants followed by composting of the organic material in the soil humus layer.



# 1 Indledning

## 1.1 Baggrund

Tjærestoffer er i de senere år blevet registreret i forbindelse med flere og flere undersøgelser af jord. Stofferne er svært nedbrydelige, og en række af dem er mistænkt for at være kræftfremkaldende. Ved tjærestoffer forstås i denne sammenhæng gruppen af såkaldte PAH (Polycykliske Aromatiske Hydrocarboner).

På grund af den øgede registrering er der derfor behov for en nærmere afklaring af omfanget af og kilderne til diffus jordforurening med PAH i Danmark.

## 1.2 Formål

Hovedformålet med projektet er at redegøre for kilder til diffus jordforurening med tjæreforbindelser, herunder også om der forekommer kilder udover det, der normalt betragtes som forureningskilder.

Delformålene er at indsamle viden om:

- mulige kilder til PAH i jord
- sammensætningen af PAH i jord differentieret med hensyn til kilder
- ændringer i sammensætningen af PAH i jord over tid
- muligheder for dannelse af PAH i jord ud fra andre forbindelser
- andre mulige forureningsindikatorer

samt

- at udmønte den indsamlede viden i et prøvetagnings- og analyseprogram, der kan benyttes i et monitoringsprogram til fastlæggelse af baggrundsbelastningen med PAH i Danmark.

## 1.3 Projektomfang

Nærværende rapport beskriver resultatet af omfattende litteraturstudier om kilder til diffus jordforurening med PAH. Der er lagt vægt på at foretage en opdeling af kilderne, og på at vurdere sammensætningen af PAH ved en given jordforurening.

## 1.4 Rapportens indhold

Rapporten indeholder en beskrivelse af fremgangsmåden i forbindelse med dataopsamlingen i kapitel 2.

En resumé over basis viden om PAH, deres fysisk-kemiske egenskaber og deres heraf følgende mobilitet og forekomst i jord, vand og luft er givet i kapitel 3.

De forskellige PAH-forbindelsers skæbne efter aerob og anaerob nedbrydning beskrives med henblik på at forudsige de ændringer, der kan ske i PAH-koncentrationer og PAH'ernes indbyrdes sammensætning i jordprofiler over tid i kapitel 4.

Rapportens hovedindhold består af en beskrivelse af PAH-holdige produkter i kapitel 5, en redegørelse for kilder til jordforurening med PAH-forbindelser, inklusive naturlig dannelse af PAH i kapitel 6, samt PAH "baggrundsniveau" i kapitel 7.

Rapporten indeholder desuden en karakterisering af PAH-profiler i henhold til kildetype i kapitel 8 og et forslag til en analyse- og prøvetagningsprogram til fastlæggelse af baggrundsbelastning med PAH i Danmark i kapitel 9.

I kapitel 10 er der udarbejdet en sammenfatning vedrørende kilder til jordforurening med PAH, og i kapitel 11 er der opstillet en ordforklaring over fortegnelser og tekniske udtryk.

Referencelisten er givet i kapitel 12.

## 2 Fremgangsmåde

### 2.1 Benyttede afgrænsninger

Ved tjæreforbindelser forstås polycykliske aromatiske hydrocarboner, også kaldet PAH forbindelser. Andre tjæreforbindelser er kun omfattet af projektet i det omfang hvor oplysningerne er relevante i sammenhæng med PAH.

PAH-forbindelser er en meget omfattende stofgruppe. Nærværende rapport omfatter kun de PAH-forbindelser, der er undersøgt i forbindelse med forurening i jord, luft, sediment og slam. Derfor omfatter beskrivelsen hovedsageligt usubstituerede forbindelser.

### 2.2 Dataopsamling fra danske rapporter og andre kilder til oplysninger

Der er indsamlet danske miljørapporter og undersøgelsesrapporter via Miljøstyrelsen publikationsdatabase, DMU's publikationsdatabase og Amternes Videncenter for Jord (AVJ)'s database over diffust forurennet jord. Herudover er relevante artikler i danske tidsskrifter og fra ATV møder inddraget.

Oplysninger vedrørende kilder til tjære og PAH samt mængder og PAH profiler i diverse media såsom luft, jord, slam og produkter er indsamlet. Vurderinger og konklusioner fra danske rapporter er sammenfattet i de følgende kapitler, og hvor der tidligere er foretaget litteratursøgninger, er resultaterne herfra medtaget med henvisning til den danske rapport eller til den originale litteratur via den danske rapport.

### 2.3 Litteratursøgning og systematisering af litteraturen

Der er gennemført en on-line litteratursøgning vha. STN Easy, som søger i videnskabelige databaser som Chemical Abstracts. Der blev søgt på følgende ord:

- PAH i kombination med andre ord som
  - Sources and Soil,
  - Background and Soil,

samt

- PAH and Profile.

Blandt de herved fremkomne titler er udskrevet de relevante referencer i form af titel, forfatter og abstrakt, samt nødvendige oplysninger til at kunne identificere artiklen. Herefter er 50 artikler hentet hjem. Artiklerne er registreret vha. Reference Manager som en database over de relevante artikler. Herefter er artiklerne gennemgået med henblik på kilder til PAH, fortrinsvis

diffuse kilder, baggrunds niveauer for PAH i jord samt oplysninger om sammensætningen af PAH (profiler). Endvidere er de anvendte analysemetoder vurderet.

#### 2.4 Vurdering af kilder til PAH-forurening

Ved vurdering af kilder til PAH klassificeres oplysningerne i fire hovedgrupper:

- PAH i produkter og processer
- Kilder (diffuse eller punktformige) til jordforurening med PAH
- Baggrunds niveau i jord uden entydige, kendte kilder
- Naturlig dannelse af PAH

Kilder til jordforurening med PAH er afgrænset til PAH-holdige materialer, processor, emissioner eller affald, der transporteres eller spredes i samfundet og dermed bidrager til en belastning af jordmiljøet, samt kilder tilknyttet industrielle aktiviteter, hvor der typisk forekommer jordforurening med høje koncentrationer (hotspots).

# 3 Basisviden om PAH

## 3.1 Kortfattede beskrivelser af PAH-forbindelser

Polycykliske aromatiske hydrocarboner (PAH) omfatter en gruppe af kulbrinter, der består af flere aromatiske ringe /1/. Der findes et utal af PAH, og derfor har det i mange år været praksis, som et udvalg heraf, at analysere for flere eller alle 16 PAH på listen over "priority pollutants" udgivet af den amerikanske miljøstyrelse, USA-EPA. Disse 16 PAH vurderes at udgøre op til 80% af PAH i kultjære /2/. I USA opdeles PAH desuden i henhold til deres potentielle carcinogene egenskaber.

Siden 1998 er der defineret et dansk jordkvalitetskriterium baseret på 7 PAH, der alle undtagen benzo(j)fluoranthren er på USA EPA's liste. Ligeledes findes afskæringskriterier for slam med 11 PAH. I tabel 3.1 er opstillet en liste over disse PAH opdelt efter antal af aromatiske ringe.

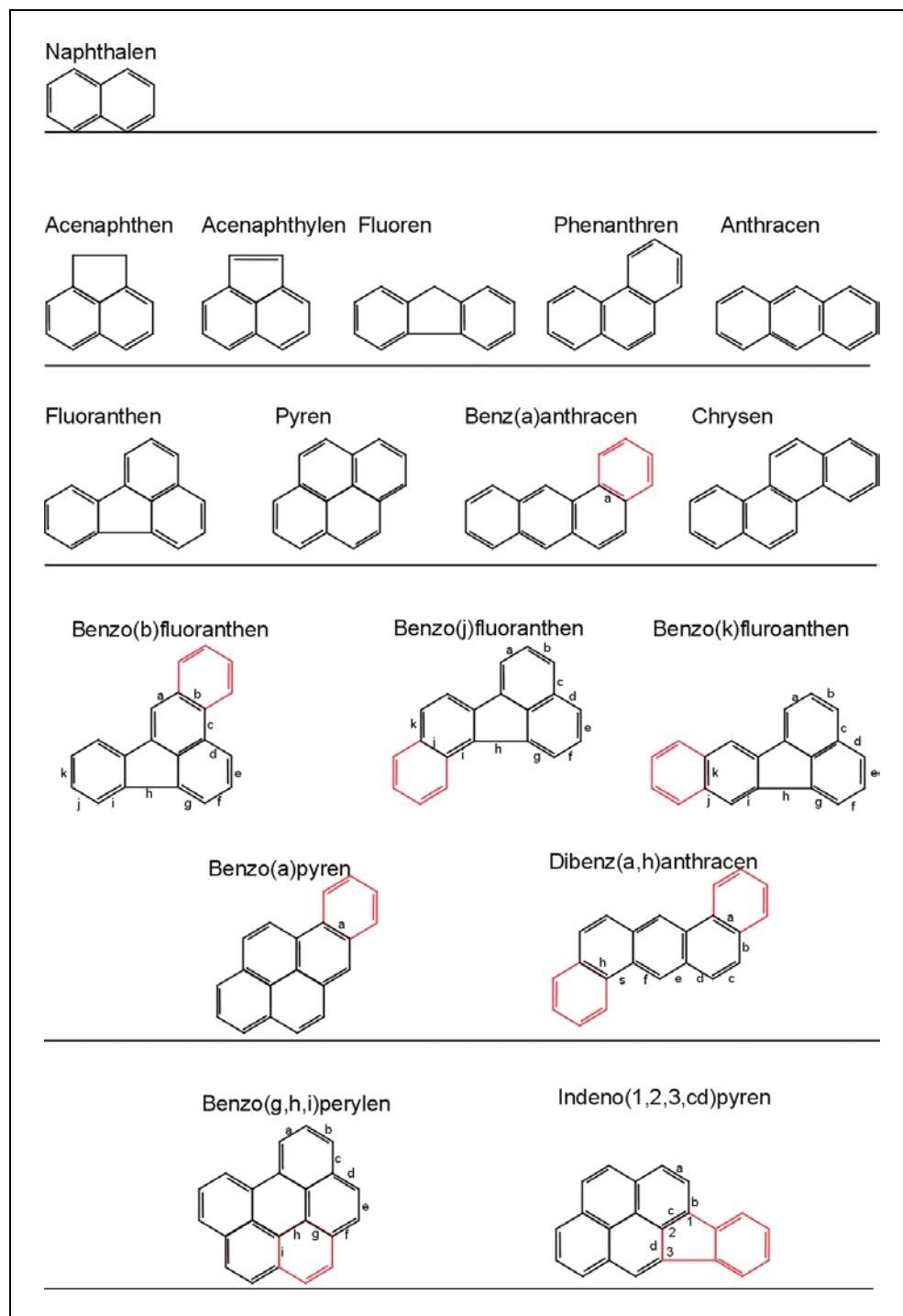
Antal ringe	De 16 USA-EPA PAH		De 7 DK jord PAH /3/	De 11 DK slam PAH /4/
	Ikke-carcinogene	Potentielle carcinogene		
2	Naphthalen		*	
3	Acenaphthylen Acenaphthen Fluoren Phenanthren Anthracen			Acenaphthen Fluoren Phenanthren
4	Fluoranthren Pyren	Benz(a)anthracen Chrysen	Fluoranthren	Fluoranthren Pyren
5		Benzo(b)fluoranthren Benzo(k)fluoranthren Benzo(a)pyren Dibenz(a,h)anthracen	Benzo(b)fluoranthren Benzo(j)fluoranthren Benzo(k)fluoranthren Benzo(a)pyren Dibenz(a,h)anthracen	Benzo(b)fluoranthren Benzo(j)fluoranthren Benzo(k)fluoranthren Benzo(a)pyren
6	Benzo(ghi)perylene	Indeno(1,2,3,cd)pyren	Indeno(1,2,3,cd)pyren	Benzo(ghi)perylene Indeno(1,2,3,cd)pyren

\* Naphthalen har sit eget jordkvalitetskriterium og medtages derfor ikke som PAH i DK PAH-sum. Naphthalen betragtes ofte ikke som en egentlig PAH.

Tabel 3.1 Listen over de almindeligt analyserede PAH  
*List of the most commonly analysed PAH*

Alle PAH i tabel 3.1 er usubstituerede. Dermed menes, at de kun består af aromatiske ringe. Strukturformlerne /1,5/ er vist i figur 3.1.

Betegnelserne som a, b, g, 1,2, m.fl. viser, hvorledes ringene forbindes; hvilket er illustreret ved farvning af "ekstra" ringe, eksempelvis for benzo(b)fluoranthren, benzo(j)fluoranthren og benzo(k)fluoranthren i figur 3.1.



Figur 3.1 Strukturformler for de almindeligt analyserede PAH  
*Structures for the most commonly analysed PAH*

PAH kan desuden være alkylsubstituerede, som f.eks. 1-methylphenanthren. Hvis de aromatiske ringe omfatter andre grundstoffer end kulstof og brint, som f.eks. kvælstof, ilt eller svovl, er der tale om heterocykliske aromatiske forbindelser eller NSO-forbindelser, og disse er ikke omfattet af denne rapport.

### 3.2 Fysisk-kemiske egenskaber

PAH kan karakteriseres ved et lavt damptryk, lille vandopløselighed og høj oktanol/vand-fordelingskoefficient ( $K_{ow}$ -værdier) /1/. Generelt vil PAH med få ringe have en væsentlig højere vandopløselighed og flygtighed end de tungere PAH med flere ringe. De tungere PAH har højere  $K_{ow}$ -værdier (og dermed en højere sorption til organiske stoffer) end de lettere PAH. Alle PAH er dog hydrofobe og vil sorbere til organisk stof i jorden. Dette betyder, at PAH i jord er relativt immobile. En eventuelle udvaskning til grundvand og afdampning til atmosfæren omfatter hovedsageligt de mindste PAH. Fra arealer med høje koncentrationer, f.eks. hotspots ved produktionsstederne, kan der dog ske en vis spredning til vandet og luften. Sorptionsprocesser og stoffernes mobilitet i jord og vand er kompliceret og desuden meget afhængig af den aktuelle jordart og dennes egenskaber. Forurenings sammensætningen, herunder alder og nedbrydningsstadiet samt mulig tilstedeværelse af andre organiske væsker, f.eks. olieprodukter, har også stor betydning for sorptionen /1,7/.

I /1,7/ refereres fysisk-kemiske egenskaber for de fleste almindeligt forekommende PAH, og fasefordelingen i jord og grundvand er behandlet i detaljer. Blandt kan nævnes, at kogepunktsintervallet er fra 218 °C for naphthalen til omkring 500 °C for de 5 – 6 ringede PAH. Ældre jordforureninger med PAH vil være ændrede (ældede, forvitrede) i forhold til den oprindelige sammensætning på grund af udvaskning, fordampning og nedbrydning af de lettere PAH (< 5 ringe). Det betyder, at PAH i jord kan forventes primært at bestå af de tungere PAH (5 og >5 ringe).

Stofnavn	Antal ringe	Kogepunkt $T_b$ °C	Damptryk P Pa	Vandopløselighed $C_w$ mg/l	Estimerede $\log K_{oc}^*$ (-)
Naphthalen	2	218	10,4	31,0	2,65
Acenaphthylen	3	275	0,90	3,93	3,42
Acenaphthen	3	279	0,30	3,42	3,24
Fluoren	3	295	0,090	1,98	3,51
Phenanthren	3	339	0,016	1,2	3,91
Anthracen	3	340	$1,4 \times 10^{-3}$	0,041	3,88
Fluoranthren	4	375	$1,3 \times 10^{-3}$	0,21	4,5
Pyren	4	393	$6,1 \times 10^{-4}$	0,14	4,55
Benzo(a)anthracen	4	435	$2,7 \times 10^{-5}$	0,014	4,99
Chrysen	4	448	$8,4 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-3}$	5,31
Benzo(b)fluoranthren	5	481	$5,0 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-3}$	5,99
Benzo(j)fluoranthren	5	480		$3,0 \times 10^{-3}$	5,82
Benzo(k)fluoranthren	5	481	$1,3 \times 10^{-7}$	$8,0 \times 10^{-4}$	6,27
Benzo(a)pyren	5	496	$7,3 \times 10^{-7}$	$3,8 \times 10^{-3}$	5,92
Benzo(e)pyren	5	493	$7,4 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-3}$	5,86
Dibenz(a,h)anthracen	5	524	$3,7 \times 10^{-10}$	$5,0 \times 10^{-4}$	5,92
Benzo(g,h,i) perylen	6	525	$1,3 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-4}$	6,34
Indeno(1,2,3-cd)pyren	6			$6,2 \times 10^{-2}$	7,13

\* Fordelingskoefficient vand/jord

Tabel 3.2 Oversigt over fysisk-kemiske egenskaber. Data fra /7/.  
*Overview of physical chemical properties. Data from /7/.*

### 3.3 Miljø- og sundhedsmæssige effekter

PAH har i på grund af deres sundhedsskadelige egenskaber været i fokus som et miljøproblem i flere årtier /9/.

Kultjære, sod og mineralolie anses for at være kræftfremkaldende over for mennesker /9,10,11/, og i den forbindelse har benzo(a)pyren (BaP) været genstand for et utal af undersøgelser. BaP er dokumenteret som et højpotent carcinogen.

Flere andre PAH er også dokumenterede som kræftfremkaldende, og da der findes mange forskellige stoffer i PAH-holdige produkter, er det ofte uklart, hvorvidt effekterne skyldes en samtidig eksponering for flere af disse PAH, eller om effekterne skyldes andre ikke undersøgte stoffer.

USA-EPA har udpeget 7 PAH som carcinogene, jf. tabel 3.1 /12/. Der er derefter udarbejdet en rangordning af den carcinogene effekt med en relativ kvantificering af risikoen i form af benzo(a)pyren Toksisk Ækvivalens Faktorer (BaP-TEF), hvor risikoen for benzo(a)pyren og dibenz(a,h)-anthracen er sat til 1, dvs. de er lige toksiske. De to forbindelser betragtes altså som lige carcinogene. Udfra den relative risiko kan en prøves indhold af PAH omregnes til benzo(a)pyren toksiske ækvivalenter (BaP-TE) udfra koncentrationen af de 7 PAH.

Stof	BaP-TEF
Benz(a)anthracen	0,1
Chrysen	0,001
Benzo(b)fluoranthen	0,1
Benzo(k)fluoranthen	0,1
Benzo(a)pyren	1
Dibenz(a,h)anthracen	1
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,1

Tabel 3.2 Faktorer til beregning af de carcinogene PAH's toksiske ækvivalenter i forhold til benzo(a)pyren, BaP-TEF /12/.  
*Factors to calculate the carcinogenic PAH toxic equivalent in relation to benzo(a)pyren, BaP-TEF /12/.*

Ved hudkontakt kan tjære forårsage irritation og aknelignende udslæt på huden samt overfølsomhedsreaktioner /11/. Diesel- og fyringsolie vurderes at besidde meget ringe akut toksicitet, men ved længere tids hudeksponering ses en øget forekomst af hudkræft i dyreforsøg. Dette vurderes at skyldes oliens irritative effekt og indholdet af PAH /11,13/. Især de høje n-alkaner i olie kan være "promotor" for cancer, dvs. de fremmer kraftudvikling.

Da olieprodukter indeholder enkeltstoffer, som betragtes som carcinogene (benzen, benzo(a)pyren, PAH), må tunge olieprodukter vurderes som muligt carcinogene over for mennesker, især i forbindelse med hudeksponering. Brugt motorolie indeholder eksempelvis carcinogene og mutagene stoffer /14,15/.

### 3.4 Hvorfor er benzo(a)pyren ofte anvendt som indikator ?

Som nævnt ovenover er adskillige PAH erkendt kræftfremkaldende af IARC /10,16,17,18,19/, og på grund af den dokumenterede carcinogene effekter har især benzo(a)pyren (BaP) været genstand for et utal af undersøgelser



vedrørende både toksikologiske egenskaber og baggrundsniveauer i jord, vand, luft og levnedsmidler /16/.

Indholdet af BaP har derfor dannet grundlag for sundhedsmæssige vurderinger af tjære og andre PAH-holdige produkter, på trods af at andre stoffer kan indvirke. Blandt andet er evnen til at iværksætte (initiator effekt) og fremme (promotor effekt) kræftudvikling undersøgt grundigt.

BaP udgør ca. 1% af det totale PAH indhold i gasværkstjære og har derfor været foreslået som index for den kræftfremkaldende effekt af PAH-holdige blandinger /2,19/.

### 3.5 Udvikling i danske kvalitetskriterier for PAH

De gældende danske jordkvalitetskriterier for PAH er udviklet over en årrække, blandt andet baseret på de PAH, som blev fundet i forbindelse med de udførte forureningsundersøgelser. Analyseprogrammerne for PAH i forureningsundersøgelserne har ligeledes udviklet sig løbende (se afsnit 9.1) og har dels påvirket kvalitetskriterierne, er dels blevet påvirket af disse.

I /19/ blev det i 1990 vurderet, at der ikke kunne angives en acceptabel grænse for tjæreforurening ved kontakt med jord, og at det ved jordkoncentrationer over 50 mg/kg for total tjære burde vurderes, om der kunne opstå problemer og hvordan disse kunne afhjælpes.

I 1992 er der efterfølgende fastlagt et acceptkriterium for biologisk rensede olie- og benzinforurenede jord for total PAH på 5 mg/kg TS /25/. Det blev ikke defineret hvilke PAH, der skulle indgå i total PAH.

I 1993 blev jordkvalitetskriteriet for kultjære nærmere begrundet i et datablad /13/, hvor det blev anbefalet, at fritliggende jord ikke burde indeholde rester af tjæreforurening, og som målelig grænse for, hvornår der forelå tjæreforurening, anbefales 5 mg total PAH mg/kg eller 0,1 benzo(a)pyren /kg.

I 1995 blev der i en rapport fra Miljøstyrelsen om toksikologiske kvalitetskriterier for jord og drikkevand /11/ angivet et jordkvalitetskriterie på 5 mg total PAH/kg eller 0,1 mg/kg benzo(a)pyren.

I vejledningerne fra Miljøstyrelsen udgivet i 1998 om analyse og prøvetagning af jord samt oprydningvejledningerne /3,26,27/ er jordkvalitetskriteriet ændret til 1,5 mg/kg TS for summen af 7 PAH: fluoranthen, benzo(a)pyren, benzo(b)fluoranthen, benzo(j)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, indeno(1,2,3-cd)pyren og dibenz(a,h)anthracen, heraf dog max. 0,1 mg/kg TS for henholdsvis benzo(a)pyren og dibenz(a,h)anthracen. Ændringen af jordkvalitetskriteriet blev foretaget med henblik på at opnå et mere operationelt jordkvalitetskriterie med kriterier for konkrete PAH-forbindelser i stedet for det tidligere kriterie, som ikke var entydigt defineret. Begrundet i deres høje kræftfremkaldende potentens blev der fastlagt selvstændige kriterier for benzo(a)pyren og dibenz(a,h)anthracen. Begrundet i de øvrige PAH forbindelsers lavere kræftfremkaldende potentens blev der ikke fastsat toksikologisk baserede kriterier for disse enkeltvis. I stedet blev fastsat et sumkriterium på basis af en statistisk analyse af den relative sammensætning af jordforureninger med PAH forbindelser og med henblik på at afsløre PAH-forureninger med atypisk PAH sammensætning.

Jordkvalitetskriterier er udarbejdet til brug for risikovurdering i relation til meget følsom arealanvendelse.

### 3.6 Nuværende danske kvalitetskriterier (jord, vand, luft)

I /3/ er opstillet en definition af kvalitetskriterier, acceptkriterier og afskæringskriterier i forbindelse med risikovurdering, jf. tabel 3.3.

Jordkvalitetskriterierne er fastsat af sundhedsmæssige hensyn og anvendes som acceptkriterier ved meget følsom arealanvendelse. Økotoksikologiske jordkvalitetskriterier er et udtryk for de højeste koncentrationer i jordmiljøet ved hvilket, der ikke forventes en økotoksikologiske effekt /138/. I de fleste tilfælde, hvor en forurening skal vurderes, tages der ikke økotoksikologiske hensyn og vurderingen foretages med udgangspunkt i det sundhedsmæssigt fastsatte jordkvalitetskriterie.

Acceptkriterierne angiver det acceptable indhold af stoffer i jorden ved den konkrete grunds brugs mønster og fysiske beliggenhed, baseret på en konkret risikovurdering af den planlagte arealanvendelse og anvendes til ved administrativ regulering af et areals anvendelse.

Afskæringskriterierne angiver for visse immobile og relativt tungt nedbrydelige stoffer, det niveau af jordforurening, hvor det er nødvendigt at foretage en total afskæring af al kontakt med jorden.

Stof	Jordkvalitetskriterier	Økotoksikologiske kriterier	Afskæringskriterier jord
Naphthalen	1	-	-
PAH			
Sum af PAH*	1,5	1	15
Benzo(a)pyren	0,1	0,1	1
Dibenz(a,h)anthracen	0,1		1

\* Som sum af fluoranthen, benzo(b)fluoranthen, benzo(j)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, dibenz(a,h)anthracen og indeno(1,2,3-cd)pyren

Tabel 3.3 Miljøstyrelsens kvalitetskriterier for jord, mg/kg TS /3/  
*The Danish Environmental Protection Agency Quality Criteria for Soil.*

Herudover er der som supplement til jordkvalitetskriterier opstillet kvalitetskriterier for afdampning af flygtige forureninger fra jorden samt kriterier for grundvandskvalitet under forurenede grunde, jf. tabel 3.4.

Stof	Afdampningskriterier mg/m <sup>3</sup>	Grundvandskvalitetskriterier µg/l
Naphthalen	0,04	1
PAH		
Sum af PAH*	-	0,2

\* Som sum af fluoranthen, benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, benzo(g,h,i)perylene og indeno(1,2,3-cd)pyren.

Tabel 3.4 Miljøstyrelsens kvalitetskriterier for grundvand og luft /3/  
*The Danish Environmental Protection Agency Quality Criteria for Groundwater and Air.*

Herudover findes diverse krav ved håndtering af forurenede jord illustreret i tabel 3.5 ved krav fra amterne på Sjælland /28/. Der findes tilsvarende krav fra de fleste amter, men kriterierne kan variere en del.

Stof	Håndtering af jord på Sjælland			
	Ren jord	Lettere forurenede jord til bygge- og anlæg	Forurenede jord til rensning eller deponering	Kraftigere forurenede jord til rensning med evt. efterfølg. deponering
Naphthalen	0,5	1	10	>10
PAH				
Sum af PAH*, heraf	1,5	15	75	>75
Benzo(a)pyren	0,1	1	5	>5
Dibenz(a,h)anthracen	0,1	1	5	>5

\* Som sum af fluoranthen, benzo(b)fluoranthen, benzo(j)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, dibenz(a,h)anthracen og indeno(1,2,3-cd)pyren

Tabel 3.5 Klasseinddeling ved håndtering af jord på Sjælland, mg/kg TS /28/.  
*Contaminated soil group classification on Zealand.*

Det noteres desuden at der findes afskæringskriterier for affaldsprodukter der anvendes til jordbrugsformål /4/, som omfatter 11 PAH, jf. tabel 3.1 og 3.6.

Stof	Afskæringskriterium (indtil 30 juni 2000) /4/	Afskæringskriterium (fra 1 juli 2000) /4/
PAH		
Sum af PAH*	6	3

\* Som sum af acenaphthen, phenanthren, fluoren, fluoranthen, pyren benzo(b)fluoranthen, benzo(j)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, benzo(ghi)perylene og indeno(1,2,3-cd)pyren

Tabel 3.6 Miljøstyrelsens afskæringskriterier for affaldsprodukter, der anvendes til jordbrugsformål, mg/kg TS  
*The Danish Environmental Protection Agency Cut-off Criteria for Waste Products used for agricultural purposes.*

Der er i store træk overensstemmelse imellem de carcinogene PAH, som er tildelt en BaP-TEF (se afsnit 3.3), og de forbindelser, som er tildelt et dansk jordkvalitetskriterium, tabel 3.7. Det bemærkes, at chrysen med den laveste BaP-TEF, men også benz(a)anthracen med en intermediær BaP-TEF ikke er omfattet af det danske jordkvalitetskriterium. Det bemærkes endvidere, at fluoranthen og benzo(j)fluoranthen er omfattet af det danske jordkvalitetskriterium, men ikke er tildelt BaP-TEF. For benzo(j)fluoranthen skyldes dette formodentlig analysetekniske grunde, idet de 3 isomere benzofluoranthener i Danmark rapporteres samlet af analysetekniske årsager. Fluoranthen er ikke blandt de carcinogent designerede stoffer efter EPA's liste, men er en af de forbindelser, der optræder i størst mængde ved måling af PAH i jord, typisk 15-20 % af summen af de 16 USA-EPA PAH.

Stof	Dansk jordkvalitetskriterie /3/	BAP-TEF
Fluoranthen	+	
Benz(a)anthracen		0,1
Chrysen		0,001
Benzo(b)fluoranthen	+	0,1
Benzo(j)fluoranthen	+	
Benzo(k)fluoranthen	+	0,1
Benzo(a)pyren	+ *	1
Dibenz(a,h)anthracen	+ *	1
Indeno(1,2,3-cd)pyren	+	0,1

+ indgår i summen på 7 PAH som skal være mindre end 1,5 mg/kg,  
 \* skal være mindre end 0,1 mg/kg

Tabel 3.7 Sammenhæng mellem PAH i Danmarks jordkvalitetskriterier og de af USA-EPA udpegede carcinogene forbindelser.  
*Relationship between PAH in Danish Soil Quality Criteria and the Carcinogenic PAH's listed by the USA-EPA.*

I USA benyttes beregning af BaP-TE og sum af PAH med erkendt carcinogen effekt som 2 af i alt 4 parametre: Total BaP-TE, Total carcinogen PAH (total cPAH), total PAH (16 PAH) og total kulbrinter (TPH, omfatter også andre kulbrinter end PAH) i vurderingen af belastningen af forurenede jord /12/. I tabel 3.8 er der givet et eksempel på rapportering af resultater ved analyse af jord fra 3 ikke-industrielle byområder i USA.

Parameter	Alle 3 byer (n=60)	
	Aritmetrisk gennemsnit (mg/kg TS)	Øvre 95% interval (mg/kg TS)
total BAP-TE	2,4	3,3
Total cPAH	9,0	12,4
Total PAH	18,4	24,8
TPH	306	372

Tabel 3.8 Eksempel på fremstilling af belastningen med PAH og kulbrinter i topjord fra 3 byer i USA anført vha. fire summerende parametre /12/.  
*Example of the presentation of the PAH and hydrocarbon loading in topsoil in three cities in the USA illustrated by summation of four groups of parameters.*

### 3.7 Udenlandske jordkvalitetskriterier

Karakterisering af jord som forurenede eller uforurenede med PAH er ofte foretaget i udlandet ud fra fastlagte niveauer for baggrundsindhold af PAH.

I 1979 foreslog Kelly en opdeling af jord efter forurening, hvori indgik "kultjære" /12/. Baggrundsværdien blev fastlagt til 0-500 mg/kg TS, med en graduering fra let forurenede over forurenede og svært forurenede til meget svært forurenede med >1% kul tjære i jorden.

På baggrund en omfattende undersøgelse i Hamburg /29/ blev der foreslået følgende PAH niveauer (summen af de 16 USA-EPA PAH) til karakterisering af jord uden specifikke punktkilder:

Byjord	10 mg/kg
Ubelastet sand/ler	1 mg/kg
Marsklandet omkring Elben	2,5 mg/kg.

Ved en anden tysk undersøgelse er der opstillet overgrænser for udvalgte PAH for topjord uden påviste punktkilder, altså en slags overgrænse for baggrundsværdier, jf. tabel 3.9 /30/.

Stof	Overgrænse for baggrundsværdi (mg/kg)
Fluoranthen	0,3
Benz(a)anthracen	0,2
Benzo(b)fluoranthen	0,2
Benzo(k)fluoranthen	0,1
Benzo(a)pyren	0,1
Benzo(ghi)perylene	0,1

Tabel 3.9 Overgrænser for baggrundsniveauet for top jord i Tyskland /30/.  
*Upper limits for background concentrations in topsoil in Germany.*

I Holland er opstillet tilsvarende overgrænser for baggrundskoncentrationer af PAH i jord uden punktkilder, tabel 3.10, de såkaldte "hollandsværdier" /refereret i 30/.

Stof	Overgrænse for baggrundsværdi (mg/kg)
Fluoranthen	0,1
Benz(a)anthracen	1
Benzo(b)fluoranthen	10
Benzo(k)fluoranthen	10
Benzo(a)pyren	0,1
Benzo(ghi)perylene	10

Tabel 3.10 Overgrænser for baggrundsniveauet for topjord i Holland /refereret i 30/.  
*Upper limits for background concentrations in topsoil in Holland /via 30/.*

De væsentligt højere baggrundskoncentrationer i Holland kan formodentlig forklares ved den mere lerede, organisk stof rige jord i Holland, sammenlignet med Hamburg området, jævnfør forskellene på baggrundsniveauet af sum af PAH i ubelastet sand/ler og i marskland omkring Hamburg (se ovenfor).

En opsummering udarbejdet i 1995 over jordkvalitetskriterier for blandt andet PAH gav relativt få og stærkt svingende PAH-værdier (tabel 3.11) .

Stof	Kravværdi	Oprindelse og tolkning
	mg/kg TS	(-)
Naphthalen	5.400	Canada, kriterium for beskyttelse af menneskers helbred
Phenanthren	1.870	Canada, kriterium for beskyttelse af menneskers helbred
Chrysen	470	Canada, kriterium for beskyttelse af menneskers helbred
Benzo(a)pyren	0,02 0,004-0,005	USSR, højest tilladte koncentration Canada, kriterium for beskyttelse af menneskers helbred

Tabel 3.11 Jordkvalitetskriterier for PAH opsummeret i 1995 /125/.  
*Soil Quality Criteria for PAH as summarised in 1995 /125/.*

Egentlige jordkvalitetskriterier er opstillet for enkeltstoffer i Frankrig og Holland (tabel 3.12), samt for Canada (tabel 3.13).

Stof	Enhed	Frankrig Fixed impact values mg/kg TS		Holland
		Følsom arealanvendelse	Ikke følsom arealanvendelse	mg/kg TS Krav om yderligere undersøgelser
Naphthalen	46			
Anthracen	*			
Fluoranthen	6.100			10
Chrysen	10.350		25.200	
Benzo(k)fluoranthen	900		2.520	5
Benzo(a)pyren	7		25	1
Dibenz(a,h)anthracen	13,9		252	5
Benzo(g,h,i) perylen				10
Indeno(1,2,3-cd)pyren	16,1		252	

\*: stof nævnt uden kriterieværdi angivet

Tabel 3.12 Jordkvalitetskriterier for enkelt PAH fra Frankrig /124/ og Holland /30/.  
*Soil Quality Criteria for individual PAH for France and the Netherlands /30/.*

I Canada benyttes kriterier baseret på toksikologiske vurderinger i beboede områder, mens økotoksikologisk baserede kriterier lægges til grund i fjerne områder og naturområder.

Stof	Landbrug	Beboelse	Handel	Industri
	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS
Naphthalen	0,1	0,6	22	22
Benzo(a)pyren	0,1	0,7	0,7	0,7

Tabel 3.13 Jordkvalitetskriterier for enkelt PAH fra Canada /126/.  
*Soil Quality Criteria for individual PAH from Canada /126/.*

Der findes kriterier for sum af PAH i Storbritannien, Sverige og Holland (tabel 3.14).

Stof	Kravværdi mg/kg TS	Oprindelse og tolkning (-)
Sum af 7 carcinogene PAH*	0,3	
Sum af øvrige EPA PAH	20	Sverige, værdier for følsom arealanvendelse
Sum af 10 PAH**	40	Holland, interventionsværdi
Sum af PAH	50/500 1.000/10.000	Storbritannien, tærskelværdi for undersøgelser/interventionsværdi opgivet for følsom arealanvendelse (lave værdier) og for områder uden direkte kontakt (høje værdier)

\*: se tabel 3.1 for 7 carcinogene USA-EPA PAH

\*\* : Som sum af naphthalen, phenanthren, anthracen, fluoranthen, chrysen, benz(a)anthracen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, benzo(ghi)perylene og indeno(1,2,3-cd)pyren

Tabel 3.14 Jordkvalitetskriterier for sum af PAH fra Holland /128/, Sverige /127/ og Storbritannien /124/.  
*Soil Quality Criteria for the sum of PAH from The Netherlands /128/, Sweden /127/ and United Kingdom /124/.*

Der kan ikke ud fra de fundne jordkvalitetskriterier etableres et sæt af værdier med overensstemmelse med en flerhed af nationale kriteriesæt.

## 4 Omdannelse i jordmiljøet

### 4.1 Nedbrydnings betydning for jordforurening med PAH

Nedbrydning af PAH i jorden vil påvirke koncentrationen, men kan også ændre sammensætningen (profilen) af PAH forureningen, fordi nogle stoffer nedbrydes lettere end andre. Dertil kommer, at de lettere PAH forbindelser vil udvaskes og fordampe på grund af deres større damptryk og vandopløselighed (jf. tabel 3.2), hvilket ligeledes vil reducere totalconcentrationen og forskyde profilen. Nedbrydning, fordampning og udvaskning vil dermed vanskeliggøre identifikation af kilden til en PAH forurening i jord.

### 4.2 Nedbrydning af PAH generelt

For at den biologiske nedbrydning af organiske stoffer og væksten af bakterier skal forløbe optimalt, kræves der de rigtige forhold: tilstrækkeligt med næringssalte (bl.a. kvælstof, fosfor og kalium), det rigtige pH, vandindhold og temperatur. Desuden skal der være iltningmiddel (f.eks. ilt eller nitrat) og kulstof som energi- og kulstofkilde, ligesom selve jordbundens forhold kan påvirke nedbrydningen. Forskellige typer af bakterier kan leve med/kræver forskellige typer iltningmiddel.

Den biologiske nedbrydning af organiske stoffer forløber efter 2 principielt forskellige processer.

- Ved den ene proces benytter bakterierne de organiske stoffer som energi- og kulstofkilde.
- Ved den anden proces nedbrydes de organiske stofferne ved en co-metabolisk proces, hvor bakterierne kun nedbryder de organiske stoffer, hvis der samtidig er et andet organisk stof tilstede, som de bruger som energi- og kulstofkilde (et såkaldt primær substrat).

Stoffet, der nedbrydes co-metabolisk, benævnes et sekundært substrat. Bakterierne får intet ud af at nedbryde sekundær substratet, men gør det alligevel, fordi deres enzymesystem(er) er så bredspektret, at de ikke kan skelne mellem sekundær og primær substratet. Nedbrydningen af sekundær substratet sker altså utilsigtet. En meget velkendt co-metabolisk proces er den aerobe nedbrydning af trichlorethylen med metan som primær substrat /31/. De 4- og flerringede PAH nedbrydes kun co-metabolisk med de 2- eller 3-ringede som primær substrat /7/.

Der kan være andre interaktioner imellem organiske stoffer i forhold til nedbrydning end co-metabolisme. Organiske stoffer kan være toksiske overfor bakterierne, hvorved deres evne til at nedbryde stofferne selv eller andre stoffer reduceres eller ophører. Et eksempel er pyrrol (en N-forbindelse i tjære), der er vist at hæmme nedbrydningen af benzen. Nogle NSO-forbindelser i tjære har for eksempel vist sig at påvirke nedbrydningen af BTEX (benzen, toluen, ethylbenzen og xylener) /32/.

Bakterierne nedbryder kun den del, der er tilgængeligt for dem /1/. PAH bindes som nævnt tidligere kraftigt til jord og særligt til dens indhold af naturligt organisk materiale, mens primært den del af PAH'erne, der er opløst i porevandet, nedbrydes. Bakterierne sidder i reglen bundet til jorden /1/, men de nedbryder kun PAH, som de er i direkte kontakt med, dvs. PAH bundet til jordpartiklen lige ved bakterien og PAH opløst i porevandet omkring bakterien /1/. Derfor er kun en relativt lille del af total PAH i jord umiddelbart tilgængelig for bakterierne. Når nedbrydningen af stofferne i vandfasen er i gang, vil der ved desorption afgives stof til vandfasen, men desorption er en langsom proces, der ofte vil begrænse nedbrydningen.

Nedbrydeligheden af PAH i jord vil som nævnt afhænge af adgangen til iltningmiddel, primært af adgangen til ilt. I topjord er der normalt fri adgang til ilt og dermed aerobe betingelser. I jord svært forurenet med organiske stoffer kan ilten blive opbrugt i omsætningen af forureningen, og der kan opstå anaerobe betingelser. I ikke-forurenet jord er delvist anaerobe forhold observeret i og tæt på jordens organiske partikler /114/, mens for eksempel denitrificerende bakterier findes udbredt i jord /113/.

Selvom aerob nedbrydning således vil være dominerende i jord under de fleste forhold, er det på grund af de store forskelle på nedbrydeligheden af PAH under aerobe og anaerobe forhold nødvendigt at inddrage anaerob nedbrydning.

### 4.3 Aerob nedbrydning

Nedbrydning af PAH i jord er beskrevet i detaljer i /1,7/, og generelt er nedbrydningshastigheden aftagende med stigende molekylvægt. Halveringstiden ved nedbrydning i naturlige aflejringer er 6–16 år, og er tilsyneladende styret af tilgængeligheden (frigivelseshastigheden) af de enkelte PAH i den aktuelle forurening, f.eks. fra tjæreklumper. Desuden er det hovedsagelig de lettere (og mindre toksiske) komponenter, der nedbrydes. Restforureningen domineres af de tungere, mere immobile stoffer /7,8/.

I laboratorieforsøg har mange undersøgelser påvist biologisk nedbrydning under aerobe forhold af de fleste PAH fra naphthalen med 2 ringe til coronen med 7 ringe (se tabel 4.1). I denne type simple forsøg falder nedbrydningshastigheden med antallet af ringe i stoffet.

I tabel 4.1 fra /7/ er også sammenstillet resultaterne af de undersøgelser, der i /7/ er vurderet til at beskrive den naturlige nedbrydning af PAH i jord.

Der er stor forskel på laboratorieforsøg og feltforhold. I laboratorieforsøg er forholdene ofte optimeret i forhold til nedbrydning, for eksempel med optimal temperatur, omrøring, tilsatte PAH eller specielle bakterier.

Det fremgår tydeligt, at der er meget stor forskel på nedbrydningskonstanter fundet under feltlignende forhold og i laboratorieforsøg. Dette skyldes formodentlig forskelle i tilgængeligheden af PAH i jord under de forskellige forhold. Der er flere teorier om, hvorfor gamle jordforureninger meget ofte udviser meget lave nedbrydningshastigheder. En af disse går ud på, at PAH diffunderer ind i en indre struktur i selve kornene og på den måde efterfølgende kun kan frigøres ved en meget langsom, diffusionsstyret desorption /123/. Andre teorier beskriver, at PAH bindes meget kraftigt til dele af de tilgængelige sorptionssite (primært organisk stof), hvorfra



desorption foregår med begrænset hastighed /123/. Begge teorier kan forklare, at tilgængeligheden af PAH for bionedbrydning er begrænset i forhold til den normale betragtning om, at sorption og desorption er ligevægtsprocesser.

I grundvand er der ikke tilstrækkeligt mange observationer til at angive typiske nedbrydningshastigheder for PAH, men der er mange undersøgelser, der viser, at de 2-, 3- og 4-ringede kan nedbrydes under aerobe forhold /7/. Desuden er der 3 undersøgelser, der viser nedbrydning af benzo(b)fluoranthren, benzo(k)fluoranthren, benzo(a)pyren og indeno(1,2,3,cd)pyren /7/. Det begrænsede antal undersøgelser i grundvand kan skyldes, at det er svært at lave forsøg med de tungere PAH i vand, da de har en meget lille vandopløselighed /7/.

Forsøgsbetingelser	Stof	Antal ringe	Laboratorie forsøg Dage	Naturlig nedbrydning		
				Forsøg med overfladejord /underjord <sup>1</sup> Dage	Milekompostering <sup>2</sup> Dage	Spildevands slam udlagt på jord <sup>3</sup> Dage
	Naphthalen	2	<3-30	430/450		<770
	1-methylnaphthalen	2	<3-30			
	2-methylnaphthalen	2	<3-30	430/450		
	Biphenyl	2	<3-30			
	Acenaphthylen	3	<3	170/180		<1170
	Acenaphthen	3	<3	170/180		<1170
	Fluoren	3	<3-30	170/180		<1170
	Phenanthren	3	<3-30	170/180	618-627	2080
	Anthracen	3	<3-300	170/180	967	2880
	Fluoranthren	4	<3->300	130/140	674-1428	2850
	Pyren	4	<3->300	130/140	636	3100
	Benz(a)anthracen	4	<3-300	130/140		2960
	Chrysen	4	3->300	130/140	556	2960
	Benzo(b)fluoranthren	5	3-300	660/1700		3290
	Benzo(k)fluoranthren	5	30-300			3180
	Benzo(a)pyren	5	3->300	660/1700	529	2190
	Benzo(e)pyren	5		660/1700		
	Dibenz(a,h)anthracen	5	30->300	660/1700		
	Benzo(g,h,i)perylene	6		420/550		3320
	Indeno(1,2,3,cd)pyren	6	30-300	420/550		
	Coronen	7	30-300			6020

- 1: Batchforsøg over en forsøgsperiode på 251 dage med jord udtaget fra et nedlagt gasværk.
- 2: Kompostering i miler over en forsøgsperiode på 496 dage med jord udtaget fra et nedlagt gasværk.
- 3: Spildevandsslam med PAH, der blev spredt ud på afgrænsede jordarealer.

Tabel 4.1 Halveringstider for aerob biologisk nedbrydning af PAH i jord under naturlige forhold (fra /7/).  
*Half-life for aerobic biological degradation of PAH in soil under natural conditions.*

I tabel 4.1 er der også angivet de halveringstider for biologisk nedbrydning af PAH, der er fundet i laboratorieforsøg under ikke naturlige forhold.

Ved aerob nedbrydning må det altså forventes, at total koncentrationen halveres indenfor ½-5 år afhængigt af stof og forhold, mens profilen vil forskydes hen imod en dominans af tungere PAH. En langsommere aerob nedbrydning af naphthalen og methylnaphthalener vil formodentlig blive modvirket af den lettere fordampning og udvaskning for disse stoffer sammenlignet med de tungere PAH.

#### 4.4 Anaerob nedbrydning

Under denitrificerende forhold er der i laboratorieforsøg observeret nedbrydning af 2-, 3- og 4-ringede PAH /7/. Under sulfatreducerende forhold er der observeret nedbrydning af naphthalen og phenanthren, og under methanogene forhold er der observeret nedbrydning af fluoren, phenanthren, anthracen, fluoranthen og pyren. Antallet af undersøgelser under anaerobe forhold er væsentligt mindre end under aerobe forhold, så for stoffernes bionedbrydelighed under anaerobe forhold er det ikke muligt at opstille typiske halveringstider for nedbrydning af PAH i jord. Det kan dog, ud fra de få laboratorieforsøg, der er udført under anaerobe forhold, siges, at nedbrydningen formodentlig foregår langsommere under anaerobe forhold end under aerobe.

#### 4.5 Effekt af variationer i initial forureningens sammensætning

Det er nævnt tidligere, at den aerobe nedbrydning af 4- og flerringede PAH kun forløber co-metabolisk, hvis der er 2- eller 3-ringede PAH tilstede. Det medfører i teorien, at forholdet mellem mængden af 2- og 3-ringede PAH i kilden og mængden af 4- og flerringede har betydning for nedbrydningen af de 4- og flerringede PAH. Hvis dette forhold varierer i forskellige kilder til jordforurening med PAH, vil nedbrydningen af de 4- og flerringede PAH variere afhængig af kilden til jordforureningen. Derfor kan det være vanskeligt at vurdere, hvad kilden til jordforureningen har været alene ud fra sammensætningen af PAH i den, dvs. ud fra forholdet mellem de 2- og 3-ringede og 4- og flerringede PAH.

Sammensætningen af PAH i en jordforurening har også betydning for nedbrydningen af PAH ved tilstedeværelsen af andre stoffer i kilden. Det er kendt, at NSO-forbindelserne er tilstede sammen med bl.a. PAH i tjære på gasværker, men også i benzin og diesel. De fleste NSO-forbindelser er nedbrydelige under aerobe forhold, men deres tilstedeværelse har stor indflydelse på nedbrydningen af de øvrige stoffer. Dyreborg /32/ har vist, at en del af NSO-forbindelserne har en inhiberende effekt på nedbrydningen af benzen og toluen. Forsøgene inkluderede organiske stoffer, der var typisk for den vandopløselige fraktion i en tjære, hvorfor de eneste PAH, der var med var naphthalen og 1-methyl-naphthalen. Forsøgene var designet, så de primært omhandlede en række stoffers effekt på nedbrydningen af enten benzen eller toluen. En statistisk analyse af de opnåede resultater viste, at nedbrydningen af både naphthalen og 1-methyl-naphthalen blev hæmmet af ét eller flere af stofferne indol, quinolin, thiophen og benzothiophen. Om NSO-forbindelserne hæmmer nedbrydningen af andre PAH vides ikke, men når de hæmmer nedbrydningen af benzen, toluen, naphthalen og 1-methyl-naphthalen, er det ikke usandsynligt, at de også kan hæmme nedbrydningen af andre PAH.

Ovenstående viser, at en vurdering af en jordforurening skal inddrage flest mulige stoffer ved den aktuelle type kilde. Det er dog ikke muligt at uddrage kvantitative udsagn om effekten af jordforureningens sammensætning på nedbrydelighed og profil af PAH.

#### 4.6 Stabile nedbrydningsprodukter

Nedbrydningsvejene for en del PAH kendes /7/, og der er ikke nogen toksiske eller på andre måder uønskede mellemprodukter, der ophobes eller dannes. Udfra de studier, der er gennemgået i /7/, er ikke identificeret nogen stoffer, der kan medtages i en monitoring, som indikation på, at nedbrydningen af PAH er i gang.

# 5 PAH i produkter og processer

PAH findes naturligt i en række fossile brændsler såsom stenkul og olie, og frigives fra dem under opvarmning. Ved fossilt brændsel forstås et brændstof, der er udvundet fra en geologiske aflejrings, og som er dannet ved længere tids tryk- og temperaturpåvirkning af organisk materiale. PAH bliver også dannet som følge af ufuldstændig forbrænding af alle former for organisk materiale som: stenkul, olie, træ og plantemateriale. Det vil sige, at fossile brændsler er kilder til PAH både som et PAH-holdigt produkt og ved ufuldstændig forbrænding.

I denne kapitel redegøres for en række produkter og processer, hvor der indgår PAH-holdige materialer.

## 5.1 Stenkulstjære

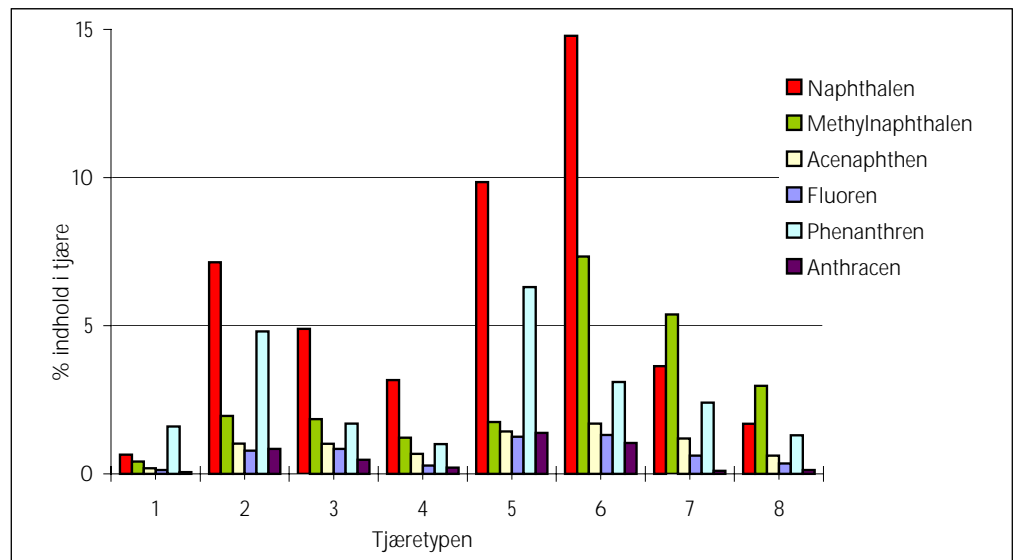
Stenkul er tidligere blevet anvendt til boligopvarmning samt ved bygasproduktion, dvs. i gasværker, hvor der dannes stenkulstjære.

### 5.1.1 Gasværker og stenkulstjære

Kulgasfremstilling resulterede i fem biprodukter: koks, slagge, stenkulstjære, gasvand og brugt myremalm, der normalt blev videresolgt eller genanvendt i betydeligt omfang /2,36,37/. Alle biprodukter har været forurenede med PAH, dog især stenkulstjæren, som består af 50 - 60% PAH.

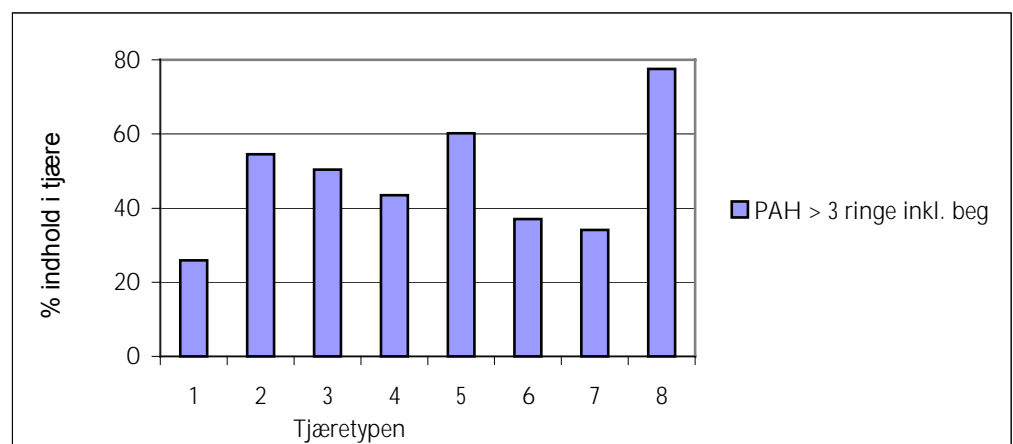
Stenkulstjære fra gasværkerne blev ofte solgt til det fælleskommunale Danske Gasværkers Tjærekompagni. Indtil ca. 1920-1930 blev tjæren især anvendt til vejbelægning. Herudover har tjæren været anvendt som imprægneringsmiddel, til tagpap og fiskegarn samt til fremstilling af lak og plast /38/, jf. afsnit 5.1.2-5.1.7. Indtægterne fra salg af koks og stenkulstjære var ofte af samme størrelse som gasværkernes udgift til kul i 1970'erne. I slutningen af 70'erne kunne stenkulstjære med gevinst sælges som brændsel til fjernvarmeværkerne /38/.

Tjærens egenskaber er afhængig af temperatur og produktionsforhold samt af stenkullenes oprindelse. Råstjære er en tykflydende sort væske, som er tungere end vand (dense non-aqueous phase liquid, DNAPL). Stenkulstjære indeholder udover mere end 60 % PAH, også monoaromater, NSO-forbindelser og phenoler /1/. Ved kulgasanlæg er det vurderet, at der frigives 120 µg BaP/g kul /9/. Tjæresammensætning i henhold til produktionsforhold er illustreret i figur 5.1 og 5.2.



Figur 5.1 % indhold af PAH med 2 – 3 ringe i tjære fra forskellige anlæg /37/  
 Percentage content of PAH with 2-3 rings in tars from different types of plant.

- Tjæretyper:
- 1 Lavtemperatur, ovn 600°C
  - 2 Vandret retort, ovn 900 - 1000°C
  - 3 Trinvis lodret retort, ovn 1000 - 1320°C
  - 4 Kontinuerlig lodret retort, ovn 1060 - 1350°C
  - 5 Koksovn 1290°C
  - 6 Karburet vandgas, gasolie, ovn 820 - 840°C
  - 7 Karburet vandgas, gasolie, ovn 730 - 760°C
  - 8 Karburet vandgas, fuelolie, ovn 720- 816°C



Figur 5.2 % indhold af PAH med > 3 ringe inkl. beg i tjære fra forskellige anlæg /37/  
 Percentage content of PAH with more than 3 rings incl. pitch in tars from different types of plant.

Stenkulstjære fra gasværkerne blev destilleret til en række produkter, som blev anvendt til vejbygning (vejtjære, tjærebrændt asfalt), tagpap samt diverse andre formål, jf. afsnit 5.1.2-5.1.7.

### 5.1.2 Tjæredestillation

Destillationsprocessen gav følgende fraktioner /9, 27/:

Tjærefraktion	Destillations-temperatur °C	Kemisk sammensætning	Anvendelse
Benzol, Råbenzin letolie	<180	Benzen, toluen, ethylbenzen, xylener (BTEX) Alkylbenzener	I kemisk produktion af : benzin, benzen, toluen opløsningsmidler, naphtha
Karbololie, karbolineum, tjæreolie	180 –205	Alkylbenzener, phenol og alkylphenoler, naphthalen	I kemisk produktion af : naphtha, phenoler, pyridin, opløsningsmidler, fortynder
Naphthalenolie	200-230	Naphthalen, methylnaphthalen alkylphenoler	Desinfektionsmidler Naphthalen
Kreosot	230 290	Alkyl-naphthalener, naphthalen, fluoren samt tunge phenoler	Desinfektionsmidler Træbeskyttelsesmiddel
Let anthracen	260 – 310	Anthracen, phenanthren, carbazol, fluoren og pyren	Vejolie Overfladebehandlinger Fortynder
Tung anthracenolie	>310	PAH	Carbon black Vejolie Fortynder
Mellemlødbeg	rest	40 – 50 % PAH med 4 –7 ringe	Vejtjære(asfalt) Tjærebrændsel Tagpap Imprægnering
Hårdbeg			Elektroder Lerdue Ildfast materialer

Tabel 5.1 Tjæredestillation /9,27/  
*Tar distillation*

Tjæredestillation blev foretaget på de tidligere asfaltfabrikker, på nogle få kemiske produktionsvirksomheder i nærheden af gasværkerne, og på selve gasværket. For eksempel har Østre gasværk haft en benzolfabrik.

### 5.1.3 Vejtjære og tjærebrændt asfalt

Makadamisering var en vejbygningsteknik, hvorved store skærver blev lagt i et lag på 15 - 20 cm og mellemrummene udfyldt med grus eller ler. Omkring begyndelsen af 1900-tallet begyndte man at hælde tjære over makadammen (skærver og grus) for at dæmpe støvplagen på vejene. Ligeledes er der tidligere anvendt svitsede skærver (svitset med gasværkstjære) /58/.

Asfalt er en betegnelse for en blanding af bindemiddel (tjære eller bitumen) og mineralstof (sten, grus og kalk), som er udviklet i 1930'erne, og som gav en mere jævne belægning end makadam.

I begyndelsen af 1900-tallet og frem til 1976 anvendtes tjære i asfalt. Siden 1920'erne anvendtes bitumen i stigende grad sammen med tjære eller som erstatning /24/. Tjære er anvendt som klæbemiddel i bitumen (tjærebrændt asfalt) frem til 1976 /27,48/. Især i begyndelsen af 1950'erne steg forbruget af bitumen stærkt, mens forbruget af tjære var stærkt faldende /27/. Ved produktion af asfalt skal tjære eller bitumen opvarmes. Ligeledes ved

udlægningen opvarmes asfalt til ca. 100-200°C, afhængig af den anvendte asfalttype.

Ved udførelse af ny vej lægges flere lag asfalt med forskellige egenskaber oven på et bærelag. Ældre veje blev ofte renoveret ved en overfladebehandling bestående i oversprøjtning med varm tjære eller bitumen og tilførsel af småsten.

Råttjære er uegnet som vejttjære, hvorfor der på asfaltfabrikkerne blev foretaget en destillation af råttjære for at fjerne vandindholdet (4-5%) samt flygtig tjæreolie (komponenter med kogepunkter under 350°C, dvs. flere af de 2-3-ringede PAH f.eks. naphthalen - anthracen). Tjærebeugen kunne derefter opvarmes eller opløses med særlige tjæreolier til det ønskede produkt og den ønskede viskositet. Vejttjære blev opblandet med kreosotolie, anthracenolie og tung anthracenolie samt evt. bitumen, 15 – 85%.

I Schweiz er det oplyst, at der forekommer PAH indhold i gammelt vejmateriale baseret på stenkulstjære på op til flere 100.000 mg/kg. Der kan altså være mere end 10 % PAH i gammelt vejmateriale /129/.

#### **5.1.4 Tagpapfabrikker**

Indtil 1920 blev det bærende indlæg af kludepap fremstillet af optrævlede tekstilrester, som blev blødt op og presset sammen til en dug, som på tagpapfabrikken blev neddyppet i et åbent kar med 150-170°C varm tjære /24/. Herefter blev tagpappet lagt til afkøling på et sandstrøet gulv, hvorefter det blev rullet op og var klar til brug.

Efter 1920 blev bitumen i stigende grad anvendt sammen med og senere som en erstatning for tjære. Produktionen af tagpap omfatter en overfladebehandling med bitumen på begge sider, således at det inderste lag beholder tagpappets oprindelige egenskaber. Samtidig giver sandwichopbygningen tagpappet en øget styrke og fleksibilitet /46/.

#### **5.1.5 Træimprægnering**

Kreosot (75% PAH) blev anvendt til imprægnering af havnetømmer (fuldimprægnering), master, sveller og hegnspæle samt landbrugsbygninger. Der blev anvendt Rüpung-metoden, hvor der "spares" på imprægneringsvæske, idet emnet ikke mættes med væsken. Ifølge /66/ har der været 8 anlæg i Danmark, hvor der blev foretaget imprægnering med kreosotolie.

Anvendelse af stenkulstjære og produkter heraf er i dag forbudt som udvendigt træbeskyttelsesmiddel /39/.

#### **5.1.6 Tjæring af fiskegarn**

En af punktkilderne til tjære- og PAH-forurening er de tidligere tjærepladser til tjæring af fiskegarn /44/. Både trættjære, jf. afsnit 5.5, og stenkulstjære har været anvendt på denne type pladser og blev ofte fortyndet med tjæreolie (karbolium, kreosotolie), et lavere kogende destillationsprodukt fra kultjære. Andre organiske opløsningsmidler som terpentiner eller petroleum og linolie (trættjære) kan også have været anvendt til fortynding af fiskerittjæren.

Fortynding med opløsningsmidler betyder, at tjæren bliver mere tyndt-flydende og således ikke skal opvarmes i samme grad som i ufortyndet

tilstand. Flere tjærestoffer bliver opløst i fortynderen og kan således opnå en øget mobilitet ved spild på jordoverfladen, hvor de kan have spredt sig til større dybder end en tilsvarende ufortyndet tjære.

### 5.1.7 Tjæreholdige produkter

Stenkulstjære har været anvendt i mange forskellige produkter, jf. tabel 5.1 /9/. Karbolineum blev anvendt i desinficeringsmidler, shampoo og hudpræparater. Kultjære har været anvendt i salver og shampoo, især som middel mod psoriasis og hudproblemer. Mellemolie anvendtes i den kemiske industri til farvestoffer og lægemidler. Mellemløse blev anvendtes i røgfrit brændsel (briketter), i plastikvarer, til gulve, fliser og begfiberledninger. Tjære anvendtes til tagtjære, røremalje, sort emalje til stål- og træværk og til skibsmaling mod begroning.

Tjære har været brugt som brændsel, dog mest i USA, men også i de danske kraftværker. Tjærebeg blev også anvendt til forarbejdning af ildfaste materialer og til imprægnering og brænding af mursten til murstensovne og -skorstene.

Hård beg blev anvendt som binder i grafitelektroder (<5% af tjæreforbrug i USA) samt til lerduer, blandet med ler (<5% af tjæreforbrug i USA). Desuden i beg-imprægnerede paprør til spildevand og kloakvand samt til kunstvanding. Tjære blev endvidere anvendt i malinger til vandtætning, fugtsikring og fugtisolerende. Tjærebeg blev anvendt i harpiks, epoxy harpiks og polyuretanharpiks for at gøre disse materialer modstandsdygtige over for oliebaseprodukter i f.eks. lagertanke og havne. Tjære er også blevet anvendt til produktion af carbon black olie og carbon black; materialer som bl.a. anvendes i motordæk /9/.

### 5.1.8 Koks

Koks er et biprodukt fra afgangning af stenkul og anvendtes i koksovne, bl.a. i stålindustrien. Det er hovedsageligt dannelse af tjære i koksovne, som kan forårsage punktforurening med PAH i jorden omkring disse anlæg. Koks solgtes som brændsel og blev i jernværkerne brugt som reduktionsmiddel ved oparbejdning af malm til smede- og støbejern.

## 5.2 Olieprodukter

Råolie er et fossilt brændsel, som er dannet af alger i fortidens have (marin oprindelse). I modsætning til råolie er stenkul og brunkul dannet ud fra plantemateriale vokset på land (terrestrisk oprindelse). Råolien består hovedsagelig af alifatiske kulbrinter og dels af alicykliske forbindelser som naphthener, cyklopentan og cyklohexaner med sidekæder. Råolien indeholder dog også mindre mængde af aromater som monoaromater og PAH /1,13/.

Indhold af PAH i råolien er til dels afhængig af oliens oprindelse og geologiske alder. For eksempel er PAH-indholdet 8 og 11,7% for henholdsvis en South Louisiana og en Kuwait olie /45/. Indhold af benzo(a)pyren i en råolie er opgivet som ca. 1000 mg/l /9/.

Raffinering af råolie medfører, at især de højere kogende olieprodukter har et indhold af PAH-forbindelser, idet PAH har kogepunktsinterval fra 200–500°C. Desuden kan oliefraktioner videreføres, herunder ved "krakning", hvor høj molekylære forbindelser spaltes under høje temperaturer



til mindre og ofte umættede molekyllære forbindelser (alkener eller aromater) /1/. Sammensætning af PAH i olieprodukter er således afhængig af både destillationen og viderebearbejdningen.

Destillationsprocessen vil typisk give følgende fraktioner /13,46,47/:

Oliefraktion	Destillations-temperatur °C	Kemisk sammensætning
Propan/ butan	<0	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> kulstofatomer, alifatiske kulbrinter
Ekstraktionsbenzin Let naphtha Let benzin	0 – 70	C <sub>5</sub> - C <sub>8</sub> kulstofatomer, alifatiske kulbrinter
Benzin	20 – 140	C <sub>4</sub> -C <sub>12</sub> kulstofatomer. En "krakning" produkt med alifatiske og alicykliske kulbrinter samt aromater (20 – 50%)
Petroleum	230 290	C <sub>9</sub> -C <sub>16</sub> kulstofatomer, alifatiske kulbrinter
Terpentin, mineralsk	150 – 200	C <sub>7</sub> -C <sub>12</sub> kulstofatomer, alifatiske kulbrinter samt op til 15- 20% aromater
Jetfuel	140 – 260	C <sub>9</sub> -C <sub>16</sub> kulstofatomer Kogepunktsinterval kan variere. Alifatiske og alicykliske kulbrinter og aromater (op til 20% aromater)
Opløsningsmidler	150 – 250	Diverse produkter, alifatiske og alicykliske kulbrinter med forskellige aromatindhold og ofte smalle kogepunktsintervaller
Gasolie Fyringsolie (nr.2) Dieselolie	170 –380	C <sub>10</sub> -C <sub>26</sub> kulstofatomer, alifatiske kulbrinter
Tung fyringsolie Svær fyringsolie Fuelolie	350 – 500	C <sub>22</sub> ->C <sub>35</sub> kulstofatomer, alifatiske kulbrinter samt en mindre indhold af aromater.
Smøreolie	>300	>C <sub>17</sub> kulstofatomer diverse produkter med forskellige egenskaber
Motorolie	>350	>C <sub>22</sub> kulstofatomer, kulbrinter samt en mindre indhold af aromater.
Petroleum beg (pitch)	Rest	
Bitumen	>350 Vakuumbestillation	>C <sub>22</sub> kulstofatomer

Tabel 5.2 Raffinering af råolie  
*Refining of crude oil*

Der er to danske raffinaderier, som producerer olieprodukter. Raffinering af råolie kan medføre punktforurening, men herudover er det spild og lækager i tankanlæg, som er hovedårsagen til jordforurening.

Benzin, dieselolie, fyringsolie, smøreolie og motorolie har de sidste hundrede år været anvendt til transport, boligopvarmning og i industrien.

Råolie anvendes bl.a. til fremstilling af bitumen, jf. afsnit 5.2.1- 5.2.3. Bitumen er en beg produceret ved vakuumbestillation af tungolie, hvorved de flygtige komponenter fjernes. Petroleum pitch (beg) er derimod et restprodukt efter raffinering af råolie samt efter evt. termisk krakning, iltning m.m. Petroleumbeg er et højmolekylært og meget aromatisk produkt, som anvendes som binder for kulstofelektroder, bl.a. ved produktion af aluminium /9/.

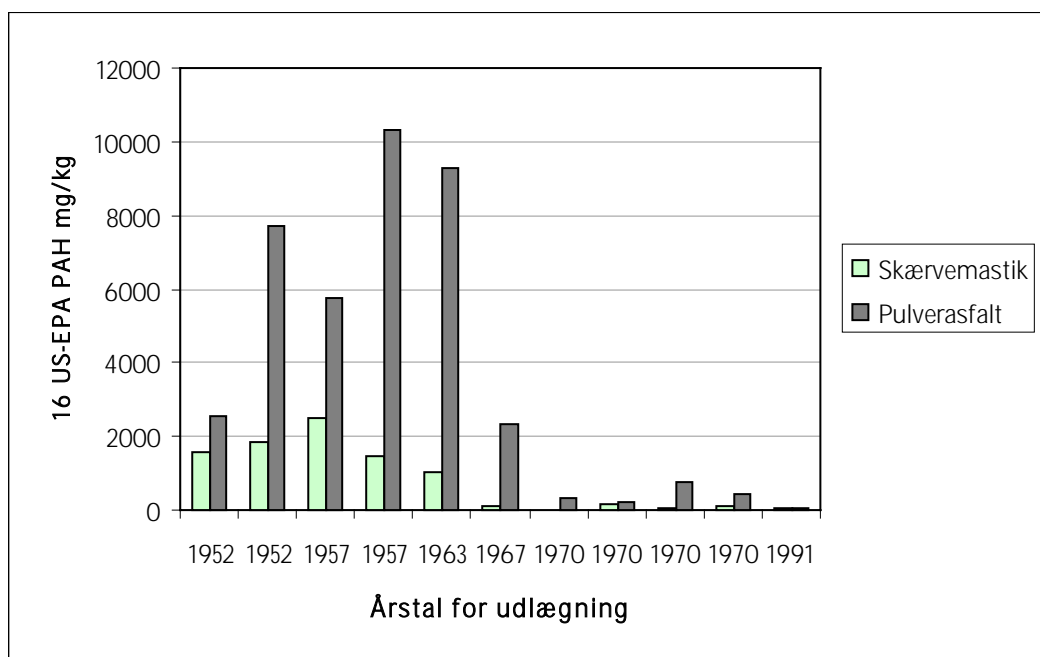
## 5.2.1 Bitumen og vejasfalt

Bitumen er en højt kogende kompleks kulbrinteblending indeholdende flere tusinde forskellige kulbrinter fra råolie. Sammensætningen afhænger af bitumentype, f.eks. blød eller hård bitumen, hvor blød bitumen har et lidt højere indhold af flygtige stoffer /48/.

Næsten alle komponenter med kogepunkt under 400 fjernes ved destillationen. Bitumens egenskaber er afhængige af den oprindelige råolie samt af destillationstemperatur, varighed m.v. Bitumen er vandtæt, klæbrig og termoplastisk, hvor viskositeten gradvis bliver mindre (mere flydende og blød) ved højere temperaturer. Bitumen består af et utal af kulbrinter, alkaner, cykloalkaner, aromater, heteroaromater, inklusive PAH- og NSO-forbindelser, svovlforbindelser (2–6%) samt små mængder metaller som nikkel (100 µg/g) og vanadium (80 – 4300 µg/g) /9,27/.

PAH udgør kun en mindre del af bitumen, dels fordi råolie indeholder mindre PAH og dels fordi der ved vakuumdestillation fjernes en del af de aromatiske stoffer, især de 3–7-ringede PAH. Bitumen har ca. 100 - 1000 gange lavere PAH-indhold end kultjære. BaP findes i koncentrationer fra 0,5 – 27 mg/kg /9, 49/.

I figur 5.3 er vist PAH-indhold i danske asfaltprøver udtaget af Vejdirektoratet. Årstal for udlægning af asfalten varierede fra 1950 – 1991 og dermed omfatter prøverne både asfalt baseret på kultjære, oliebaseret bitumen, hvor der er fortyndet med anthracenolie (fra kultjære) og oliebaseret bitumen uden tilsætning af kultjære forbindelser /140/.



Figur 5.3 Ændringer i indhold af PAH i dansk vejasfalt gennem tiden /140/.  
*Changes in the content of PAH in Danish road asphalt with time.*

Ved blanding og fortynding af bitumen med andre produkter kan der dog tilsættes flere PAH. Desuden indeholder bitumen, i modsætning til kultjære, ingen eller kun små mængder af phenoler og NSO-forbindelser (kvælstof-, svovl- og iltholdige heterocykliske forbindelser) /49/. Udvaskning fra frisk hård

bitumen er begrænset til PAH-niveauer på ca. 0,1 µg/l. Udvaskning fra tjærebrændt asfalt giver derimod væsentlig højere PAH-niveauer samt væsentlige indhold af phenoler /48/. Bitumen kan opløses i organisk opløsningsmidler.

I dag fremstilles asfaltprodukter på basis af oliebaseret bitumen, hvorved der udvikles produkter, som afgiver mindre mængder flygtige stoffer end tidligere /57/. I perioden før 1968 har kultjære også været anvendt i asfalt, ligesom det frem til omkring 1976 har været anvendt som klæbemiddel i bitumen (tjærebrændt asfalt) /27,48/.

Asfalt består af ca. 5-8% bitumen og resten stenmaterialer (tilslag). Begreberne anvendes andeledes i USA, idet ren bitumen betegnes "asphalt" eller "petroleum asphalt", mens vejmateriale betegnes "asfalt paving". Asfalt andre steder altid er en blanding af bitumen og mineraler, f.eks. skæve, sten eller grus. Asfaltforbruget i vejsektoren er ca. 3 mio. tons pr. år, hvoraf ca. 10% er genbrugt asfalt /53/. Anvendelse af bitumen til asfalt til vejbelægning omfatter ofte tilsætning af opløsningsmidler til at blødgøre materialet eller øge viskositeten.

Ud over vejbygning anvendes asfalt og bitumen desuden som belægning i forbindelse med vandbygværker, reservoirer, kanaler og kystsikringsanlæg /46/, og i udlandet anvendes asfalt bl.a. til drikkevandsreservoirer og til bassiner for fiskeopdræt /59, 60/. I Danmark anvendes asfalt ikke længere til drikkevandsinstallationer, idet det kan afgive afsmag til vandet.

### 5.2.2 Bitumen og tagpap

Tappap er oprindeligt imprægnerede af stenkulstjære, jf. afsnit 5.2.4, men efter 1920 blev bitumen i stigende grad anvendt sammen med og senere som en erstatning for tjære /27/. Ved at udsætte bitumen for luft fås et mere smidigt produkt, som egner sig til tagpapproduktion. Der kan også tilsættes opløsningsmidler for at blødgøre eller øge viskositeten af bitumen.

### 5.2.3 Andre bitumenholdige produkter

Mere end 80% af bitumen anvendes i vejbygning og vejvedligeholdelse /9/, men bitumen bliver derudover hovedsagelig anvendt til lufthavne, dæmninger, vandsikring og vandreservoirer, tagpap, gulve og beskyttelse af metaller mod korrosion /9/.

Bitumen bruges i maling og primers, til gummiproduktion, papir, isolering af elkabler og -ledninger, i produkter til lydisolering af biler, i måtter til biler og fabrikker, samt som briketter (med bitumen og kulstøv) til opvarmning. Bitumenemulsioner har også været anvendt i forbindelse med imprægnering af diverse materialer /9/.

Bitumen blev også anvendt til overfladebehandling af ledningsrør som beskyttelse mod korrosion. Her anvendtes en hård oxideret bitumen opløst i et opløsningsmiddel, der ofte blev tilsat mikrofibere af asbest- eller skiferstøv. Bitumen blev endvidere anvendt til isoleringsmateriale til bl.a. underjordiske kabler /9/.

### 5.3 Træ tjære

Træ tjæreolie er et biprodukt ved fremstilling af træ tjære og har i århundreder været anvendt til beskyttelse af træ til bygningsværker (bræddebeklædninger på tage og vægge, spåntage, vindskeder, kvistflunker, plankeværker) samt i havne på bolværker, træskibe og tovværktøj, idet det forhindrer svampevækst. Desuden har træ tjære været anvendt til tjæring af fiskegarn. I ældre tid blev det også anvendt til jernbeslag som beskyttelse mod korrosion. Fra 1900 frem til 50'erne blev træ tjære ofte erstattet af den billigere stenkulstjære samt kreosot fra gasværkerne. Træ tjæren blev ofte importeret, bl.a. fra Sverige /39/.

Ved industriel fremstilling af træ tjære anvendes retortovne, og det er muligt at udnytte biprodukterne, som er terpentinerolie, eddikesyre, acetone og methylalkohol (methanol). I den traditionelle træ tjærefremstilling blev der anvendt tjæredale eller miler ved tørdestillationen af det harpiksholdige fyrretræ. Andre biprodukter afbrænder eller fordamper under processen.

Træ tjære er en tyktflydende lys eller mørkebrun, lidt gennemsigtig væske, som består af mange forskellige organiske forbindelser. Ligesom i kultjæren er stoffammensætningen i træ tjære bestemt af den oprindelige trætype og procestemperaturen under produktionen /40/. Træ tjæren er dog mere vandopløselig end kultjæren og er ligesom kultjære tungere end vand (en DNAPL). Træ tjære fremstillet ved tørdestillation af træsaft, ofte fra fyrretræer, har et højt indhold af harpiks /41/. Træ tjære kan dog også have været tilsat karbolium, et destillationsprodukt fra stenkulstjære eller linolie, til forbedring af viskositeten /39/.

Træ tjæren består af en stor del af terpenener, der kemisk betegnes som cykliske polyisoprenoider. Disse består af en- eller flerringede strukturer med dobbeltbindinger i ringe og sidekæder. Man taler om monoterpenener ( $C_{10}$ ) med kogepunkter omkring  $150^{\circ}C$ , sesquiterpenener ( $C_{15}$ ) og diterpenener ( $C_{20}$ ) med kogepunkter over  $400^{\circ}C$ . Træ tjære indeholder desuden store mængder af substituerede phenoler, især kresoler og guaiacol /42, 43/. I /42/ er givet en omfattende beskrivelse af træ tjære samt en analytisk sammenligning af træ tjære og stenkulstjære. Træ tjære indeholder i forhold til stenkulstjære kun mindre mængder phenanthren, fluoranthren og pyren samt en række mindre aromatiserede cykliske kulbrinter og alkylerede PAH som alkylphenanthrener.

Set i relation til jordforureningen på tjærepladserne er træ tjæren således ikke så kritisk en forureningskomponent som stenkulstjæren, selvom den har været anvendt i flere hundrede år.

### 5.4 Sammenfatning over PAH-holdige produkter og processer

Det væsentligste PAH-holdige materiale er stenkulstjære, som har været anvendt i diverse produkter og processer fra 1853 frem til 1983.

Andre PAH-holdige materialer som råolie, olieprodukter, træ tjære og koks indeholder mindre mængder PAH, og er dermed i princippet mindre interessante. Derimod anvendes olieprodukter i så store mængder og til så forskellige formål, at de stadig må regnes som en væsentlig kilde til PAH i jordmiljøet.

# 6 Kilder til jordforurening med PAH

Spredning af PAH i miljøet kan ske naturligt ved skovbrand, men især menneskeskabte aktiviteter som olieraffinering, tjæredestillation, asfaltproduktionen, affaldsforbrænding, den tidligere bygasproduktion, anvendelse og opbevaring af brændstof (kraftværker, boligopvarmning, brændeovne), samt emissionerne fra transportmidler som biler, lastbiler, fly og tog bidrager til PAH-belastningen af omgivelser.

I dette kapitel beskrives kilder til jordforurening med PAH opdelt efter følgende karakterisering:

- Kendte kilder (punkt-, linie- og fladekilder); dvs. spild, deponering og affald fra PAH-holdige produkter og processer
- Diffuse kilder; dvs. typisk industriafkast eller trafik, som medfører luftbåren forurening.

Det skal bemærkes, at opdeling efter kendte og diffuse kilder ikke kan være helt skarp, idet der også findes også diffus jordforurening, hvor forurening oprindeligt er forårsaget af PAH-holdige produkter, men hvor der er sket en spredning, opblanding eller fortynding, således at forholdet mellem kilden og jordforureningen er blevet sløret.

## 6.1 Kendte kilder til jordforurening med PAH

### 6.1.1 Anvendelse af stenkul og stenkulstjære

Punktkilderne til jordforurening med PAH er historisk opstået som følge af anvendelse af en række PAH-holdige produkter, som:

- Stenkul
- Koks
- Slagge
- Tjære
- Gasvand
- Brugte rensesmasse (myremalm)

Grunde, hvor ovenstående produkter har været anvendt, samt deponering af biprodukter og affald udgør i dag punktkilder til jordforurening med PAH. Eksempler er:

- Gasværker og deponier med affald fra gasværksproduktion
- Produktionspladser for tjæredestillation
- Oplag af kul, koks, slagge, gasvand, tjære etc.
- Savværker (kreosot/tjære imprægnering)
- Stejlepladser (tjæring af garn)
- Deponier for byggematerialer (tagpap, asfalt, kreosot behandlet træ, lak mm.)

Gasværker udgør typisk meget forurenede punktkilder med jordforureninger på op til flere 1000 mg PAH/kg. Dertil kommer en række mindre, lokale punktkilder, hvor f.eks. tjære, tagpap, imprægneret træ o.lign. har været anvendt eller deponeret i mindre mængder. I 1998 er der skønnet, at der var omkring 300 lokaliteter i Danmark, hvor der har ligget tjære- eller asfaltfabrikker. Dertil kommer gasværker og raffinaderier, hvor der blev produceret tjære og bitumen /27/.

Stenkulstjære har også bidraget til diffus jordforurening i områder uden punktkilder. Blandt andet ved:

- Udledning af gasvand (gasværker) til kloak eller recipient, hvorved tjærestoffer spredes og bindes til jordmiljøet.
- Vejbygning (vejtjære).
- Anvendelse af tagpap i byggerier.
- Anvendelse af kreosot imprægnerede træ i byggerier, vejpæle, togsveller.
- Udlægning af brugt resemasse (myremalm fra gasværker) på veje, pladser og stier.
- Anvendelse af tjære i den videre forarbejdning af diverse produkter.
- Udsprøjtning af gasvand på markerne (gødskning).
- Deponering af slagge, aske, byggeaffald, kompost, husholdningsaffald.

Koksovne, gasværker, træimprægnering, kommunalt husholdningsaffald med indhold af tagpap (op til 476 mg/kg PAH), koksslagger udgør desuden kilder til jordforurening med PAH /63/. PAH-holdigt industriaffald har været brugt til opbygning af landskaber, hvilket kan være årsagen til at mange legepladser i Tyskland er forurenede med PAH /63/.

Haver er ofte forurenede med PAH, fordi der er tilført kompost, haveaffald, aske, slagge, murbrokker, tagpap og afbrændte plantedele. Aske fra forbrænding af kul (og træ) er også rapporteret som en kilde til PAH i jorden i haver /63/.

I jordprøver fra en jernbanestrækning med kreosotbehandlede jernbanesveller er der fundet 3.076 mg/kg for sum af PAH, mens svellerne indeholdt 62.000 mg PAH/kg træ /73/.

### **6.1.2 Anvendelse af olieprodukter**

Olieprodukter bidrager til jordforurening med PAH ved:

- Brug af bitumen i vejasfalt og ved vedligeholdelse af veje.
- Spild af olieprodukter til omgivelserne.

Diffus jordforurening opstår ved:

- Udslip af spildevand fra benzin- og olieterminaler via olie- og benzinudskillere og utætte kloaksystemer.
- Bortskaffelse af bitumenholdige produkter i husholdninger og industriaffald.
- Udspreddning af spildevandslam.
- Udslip til recipient og ophobning i sediment.

Bionedbrydning af oliespild kan efterlade PAH som restforurening /64/.

### 6.1.3 Oplag af asfalt

Analyseresultater fra 1991 for perkolat/afløbsvand fra oplag af genbrugsasfalt fra en række lokaliteter /61/ er vist i tabel 6.1.

	Min. værdi	Max. værdi	Kvalitetskrav til drikkevand
Mineral olie mg/l	0,01	34	0,01
Phenol og phenoler µg/l	0,01	70	0,5
Bly µg/l	0,9	280	50
Sum af PAH µg/l	0,01	17	0,2

Tabel 6.1 Koncentration i perkolat fra oplag af nedknust asfalt /61/.  
*Concentration in percolate from the depot of crushed asphalt.*

Udvaskning fra genbrugsasfalt kan dog også være forårsaget af andre forureninger iblandet den gamle asfalt, f.eks. olie eller tjære. Da genbrugsasfalt er knust eller i partikulær form, er der en stor overflade, hvorfra organiske forbindelser kan udvaskes. Generelt var koncentrationerne ved disse tidligere undersøgelser mindre end 1 µg PAH/l, 1 mg olie/l og 5 µg phenoler/l. Generelt antages det, at phenoler stammer fra indhold af kultjære i asfalt /61/. Koncentrationsniveauer for PAH på ca. 0,1 – 0,2 µg/l er også konstateret ved udvaskningsforsøg med ny varmblandet asfalt /94/. Det blev konkluderet, at udvaskning fra ny asfalt afgiver små mængder PAH (0,1 µg/l) og bly (0,9 µg/l) samt evt. olie.

### 6.1.4 PAH i vejvand

Overfladeafstrømning fra befæstede arealer er vand, der løber fra vejoverflader, parkeringspladser, hustage og lignende. I byområder ledes vandet til et rensningsanlæg eller direkte til recipient. I åbne landområder ledes regnvand fra f.eks. motorveje til recipienter, og fra mindre veje strømmer vandet direkte ud i rabatten, hvorfra det siver til recipienten eller direkte ned i jorden.

Det samlede vejareal i Danmark er skønnet at udgøre ca. 1% af Danmarks areal, dvs. ca. 400 km<sup>2</sup>. Den samlede nedbør fra vejarealer skønnes derfor at udgøre 280 mio. m<sup>3</sup>, og tagarealer samt andre befæstede arealer bidrager yderligere til overfladeafstrømningen.

Kilder til PAH i overfladeafstrømningen er:

- Atmosfærisk deposition og nedbørskoncentrationer (jf. afsnit 6.2).
- Udstødningsgas (jf. afsnit 6.2).
- Spild af benzin og dieselolie.
- Støv fra asfaltslid.
- Støv fra dækslid.

Det er konstateret koncentrationer i afløbsvand på 2,9 - 90 µg/l for sum af PAH /54/. Jordlagene tilbageholder op til 92% af PAH-indholdet i vejvand. I Sverige er der i sneprøver konstateret 12 og 0,57 µg BaP/l henholdsvis 150 og 300 m fra en motorvej.

I /54/ er undersøgt vejvand og sediment (jf. afsnit 6.1.8) fra to områder; hvor det ene er opland til mindre boligveje (Skovlunde) og det andet langs Farummotorvejen (Bagsværd). PAH-indhold i vejvand var hovedsageligt tilknyttet den partikulær fraktion og det totale indhold er vist i tabel 6.2.

	Skovlunde		Bagsværd	
	µg/l	%	µg/l	%
Naphthalen	0,17	6	0,14	2
Methylnaphthalener	0,2	7	0,12	2
Dimethylnaphthalener	0,24	8	0,35	5
Trimethylnaphthalener	0,57	20	1,3	19
Acenaphthylen	0,055	2	0,072	1
Acenaphthen	0,015	1	0,025	0
Fluoren	0,038	1	0,088	1
Phenanthren	0,21	7	0,79	11
Anthracen	0,055	2	0,12	2
Fluoranthren	0,26	9	1,0	14
Pyren	0,24	8	1,1	16
Benz(a)anthracen	0,065	2	0,15	2
Chrysen	0,28	10	0,52	7
Benzo(b+j+k)fluoranthren	0,26	9	0,49	7
Benzo(a)pyren	0,1	3	0,17	2
Dibenz(a,h)anthracen	0,011	0	0,035	0
Benzo(ghi)perylene	0,073	3	0,39	6
Indeno(1,2,3,cd)pyren	0,048	2	0,16	2
PAH	2,9	100	7,0	100

Tabel 6.2 Danske undersøgelser af PAH i vejvand inkl. partikulært materiale /54/.  
*Danish investigations of PAH in road run-off incl. particulate material.*

I /68/ er det konkluderet, at der er direkte sammenhæng mellem trafikintensitet og indhold af PAH i partikelfasen i vejvand, jf. tabel 6.3. Andre undersøgelser /69/ har vist, at ca. 14% af PAH indhold i vejvand er i opløst form, og resten er bundet til partikler. Dette betyder, at PAH kan forventes i sediment i drænsystemer langs veje eller i rabatjord.

	Fluoranthren	BaP	B(ghi)P
	mg/kg partikler		
Regnvand	2 - 18	i.p. - 1,2	i.p. - 1,9
Afløb fra middeltrafikeret vej	0,3 - 3,4	0,2 - 5,2	0,03 - 0,9
Afløb fra stærk trafikeret vej	1,1 - 2,9	0,3 - 1,3	1,0 - 3,1
Afløb fra særdeles trafikeret vej	3,6 - 13,9	0,8 - 3,5	1,9 - 7,3

Tabel 6.3 PAH i partikler i afløbsvand og vejvand (fra /68/).  
*PAH in particles in run-off from roofs and roads.*

I UK /70/ er den gennemsnitlige koncentration i vejvand 1,9 µg PAH/l, som svarer til 10-100 gange større massestrømme end for baggrunden. Heraf udgør fluoranthren ca. 26%, benz(a)anthracen 24%, pyren 16%, phenanthren 14%, benzo(a)pyren 7% og benzo(ghi)perylene 3% af det totale indhold.

Forsøg med kunstigt regnvand med en 2 minutters kontakttid med vejbane har vist, at koncentrationen af BaP kan svinge mellem 0,6 – 1,3 µg/l, med en gennemsnitlig koncentration for total PAH på 27,8 µg/l /72/.

Ligeledes har forsøg med vejvand tæt på kreosotimprægnerede pæle vist, at vejvand indeholdt op til 552 µg total PAH/l ved siden af pælen, mens vejvand ved 4 m afstand viste et PAH-indhold på 23,3 µg/l /73/.



### 6.1.5 PAH i støv fra dækslid

Gummistøv fra dækslid indeholder desuden PAH. Gummiblandinger indeholder højmolekylære blødgørere, som kan være olieprodukter, inklusive PAH. PAH-bidraget fra gummistøv fra dækslid (opgjort til 14 tons i Sverige) vurderes i dag at være væsentligt større end bidraget fra asfaltslid (opgjort til 4 tons i Sverige) /74/. Tidligere ville man forvente, at slid fra kultjæreholdigt asfalt var en dominerende kilde til PAH i vejstøv.

I tabel 6.4 er der gengivet en sammenligning af PAH i dækslid, vejstøv og bremsebelægninger /75/.

	Dækslid	Vejstøv mg/kg	Bremsebelægninger
Phenanthren	11,8	3,9	0,97
Fluoranthren	11,1	6,9	0,69
Pyren	54,1	9,4	1,1
BaP	3,9	2,3	0,74
PAH	226,1	58,7	16,2

Tabel 6.4 PAH i dækslid, vejstøv og bremsebelægninger (/74/ via /54/).  
*PAH due to tyre wear, road dust and brake linings.*

### 6.1.6 PAH i støv fra asfaltslid

I perioden før 1976 indeholdt asfalt stenkulstjære med et højt indhold af PAH, hvorimod asfalt i dag er baseret på bitumen med et væsentligt lavere indhold af PAH. Der anvendes i dag stadig 20% genbrugsasfalt.

### 6.1.7 PAH i jord langs vejstrækninger

En række undersøgelser langs veje har bekræftet, at rabatjord er forurennet med PAH (og bly). Der er dog ikke påvist nogen tydelig sammenhæng mellem trafikbelastningen og forureningsniveauet.

En rapport fra Århus Amt /91/ beskriver flere af problemstillingerne vedrørende årsagssammenhæng. Vejalder, anlægsaktivitet (f.eks. rabatafgrøning), anlæg af cykelsti, vejorientering i forhold til vind- og læforhold, er faktorer, som menes at have betydning for forureningsforholdene. Desuden er jordforureningen en summering af flere års varierende trafikbelastning. Ved denne undersøgelse /91/ er PAH analyseret og kvantificeret med en GC-FID-metode efter ekstraktion med dichlormethan. GC-FID-analysen betyder, at olie og naturligt organisk materiale kan påvirke kvantificeringen af PAH. Fluoranthren og pyren er de mest dominerende af PAH i de PAH-holdige prøver. Ved nyere veje (yngre end 8 år) er rabatjorden uforurennet. I tabel 6.5 er koncentrationsintervaller angivet.

Parameter	Indhold
Olie/tjære mg/kg TS	ikke påvist – 150
PAH* mg/kg TS	0,1 – 180

\*PAH indhold er sandsynligvis overestimerede, da der er tale om GC-FID analyse

Tabel 6.5 Fundne koncentrationsintervaller (mg/kg TS) langs veje, Århus amt /91/.  
*Concentration intervals found alongside roads, in Århus County.*

Udvaskning af PAH fra tjæreholdig asfalt, og vedligeholdelsesarbejde med påsprøjtning af tjæreholdigt bindemiddel ved ældre veje kan medføre jordkoncentrationer op til 50 mg/kg /86,92,93/. Vejdirektoratet /92/ har

desuden deltaget i en undersøgelse med det formål at dokumentere arten og mængden af jordforurening langs veje (under "European projekt POLMIT"), hvor jordforureningen ved to lokaliteter er undersøgt, jf. tabel 6.6.

De to lokaliteter er:

- Rud er en kun 4 år gammel vej med en gennemsnitlig trafikbelastning pr. døgn (ADT) på 22.000 biler, heraf 19% lastbiler.
- Vejenbrød er en 20 år gammel vejstrækning med en gennemsnitlig trafikbelastning pr. døgn (ADT) på 29.000 biler, heraf 6% lastbiler.

Afstand fra vejkant dybden, cm	Vejenbrød		Rud	
	BaP	mg/kg TS sum 8*PAH	BaP	mg/kg TS sum 8*PAH
1 m	0-2	1	<0,01	0,09
	2-10	3,7	<0,01	<0,06
	10-30	1,1	<0,01	<0,06
4 m	0-2	0,06	<0,01	0,04
	2-10	0,06	<0,01	0,04
	10-30	0,012	<0,01	0,06
18 m	0-2	0,019	<0,01	0,07
	2-10	0,02	<0,01	0,07

\* Naphthalen, fluoranthen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(j)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3,cd)pyren, Benzo(g,h,i)perylene analyseret med dichlormethan.

Tabel 6.6 Oversigt over PAH indhold i vejjord ved to forskellige lokaliteter /92/.  
*Overview of PAH content in road soils from two localities.*

Som det ses af tabel 6.6, er der påvist overskridelser langs den ældre vejstrækning, men jordforureningen er dog afgrænset inden for få meter fra vejkanten.

Der er i Italien langs veje konstateret en sammenhæng mellem PAH og andre forureningsparametre: dioxiner (PCDD og PCDF), hvor kilden er chlorerede kulbrinter tilsat til blyholdig benzin ("lead scavenger"), bly fra alkylblyforbindelser i benzin og cadmium fra smørelser, dæk og malede dele fra biler /77/. Påvirkningen fra vejtrafikken er tydelig, idet PAH indholdet i jorden falder markant indfor 20 m fra vejen /77/.

Tilsvarende resultater er rapporteret fra en undersøgelse i Tyskland, hvor der i jordprøver taget tæt på en vej er fundet værdier for sum af 15 PAH, som er i størrelsesorden 100 gange højere end i prøver taget 10 m fra vejen. For benzo(a)pyren er forholdet 70 gange /78/. I den samme undersøgelse er også undersøgt for metaller, hvor der er en langt mindre markant effekt af afstanden til vejen. Faldet for bly og cadmium er ca. 5 gange og for øvrige metaller som krom, nikkel, vanadium og zink er faldet 2-4 gange /78/. Sammenhængen mellem PAH og bly må forventes at være reduceret for nye trafikemissioner, efter at blyholdig benzin ikke længere anvendes udbredt /63/.

I en tjekkisk undersøgelse langs en motorvej er observeret et kraftigt fald i sum af 10 PAH inden for de første 10 m fra vejen /64/, hvorefter der er konstateret et yderligere men ganske svagt fald ved større afstand. Dette billede forklares med, at PAH spredes bundet til partikler af forskellig størrelse /29/, og disse partikler vil transporteres kortere og kortere fra vejen, jo større og tungere de er. Den relative koncentration af forbindelserne benz(a)anthracen, chrysen,

benzo(b)fluoranthren, benzo(k)fluoranthren og indeno(1,2,3-cd)pyren faldt med afstand til vejen, mens den relative koncentration af phenanthren, fluoranthren, pyren, benzo(a)pyren og benzo(ghi)perylene steg. Forskellen i PAH koncentration imellem prøver taget lige ved vejen og 500 m væk er ca. en faktor 30. For summen af PAH var forskellen fra 3,1 mg/kg til 0,106 mg/kg, mens det for benzo(a)pyren var fra 0,178 mg/kg til 0,0065 mg/kg.

PAH forureninger ved veje er ofte kendetegnet ved at der samtidig er høje indhold af tungmetaller som zink og bly /76/. Der er endvidere indikeret forhøjede indhold af platin i rabatjord og udeluft som følge af frigivelse fra bilernes katalysatorer, men der foreligger ikke tilstrækkeligt veldokumenterede undersøgelser til at sammenkæde disse indikationer med PAH belastningen.

### 6.1.8 PAH i spildevand og slam

I et projekt for Miljøstyrelsen /82/ er miljøfremmede stoffer i husholdnings-spildevand analyseret. Indhold af PAH i husholdningsspildevand (dvs. uden overfladeafstrømning fra veje og tage) fra 1996 er lavt, 0,3 mg/l for 18 PAH, inklusive methyl-, dimethyl- og trimethylphenanthrener. Ca. 30-50% af PAH i tilløb til rensningsanlæg er fra husholdningsspildevand. De dominerende PAH var di- og trimethylnaphthalen, phenanthren/anthracen og til dels benz(a)anthracen.

I /83/ er PAH-indholdet i tilløb og udløb fra tre rensningsanlæg undersøgt for 4 PAH er, jf. tabel 6.7

	Gennemsnit ved indløb µg/l	Gennemsnit ved udløb µg/l
Naphthalen	0,62	0,04
Phenanthren,	0,49	0,03*
Anthracen	0,05	-
Benzo(e)pyren	-	-

- Ikke påvist \* aktuel gns. er 2,86 men det skyldes én høj måling, som fjernes fra datasæt

Tabel 6.7 PAH i tilløb og udløb fra rensningsanlæg /83/.  
*PAH in inlet and outlet from a wastewater treatment plant.*

I henhold til slambekendtgørelsen /4/ er der defineret en afskæringsværdi på 3 mg/kg (fra 1996 og frem til juni 2000 var værdien 6 mg/kg). Analyse af PAH skal omfatte analyse af 11 PAH, inkl. 6 af de 7 PAH omfattet af MST's jordkvalitetskriterier: acenaphthen, phenanthren, fluoren, fluoranthren, pyren, benzo(b)fluoranthren, benzo(j)fluoranthren, benzo(k)fluoranthren, benzo(a)pyren, benzo(ghi)perylene og indeno(1,2,3-cd)pyren.

PAH findes i slam fra rensningsanlæg og det er opgjort at ca. 140 kg PAH /år tilføres landbrugsjord /53,81/. I et projekt til belysning af nedbrydning af bl.a. PAH i spildevandsslam ved simpel lagring, mekanisk vending samt ved behandling i slammineraliseringsanlæg er der målt på en række PAH-forbindelser. Gennemsnitskoncentrationerne for sum af de 11 PAH var 4 mg/kg, heraf var phenanthren, fluoranthren, pyren, sum af benzo(b)fluoranthren, benzo(j)fluoranthren og benzo(k)fluoranthren dominerende med hver ca. 0,8 – 1 mg/kg /85/. Ifølge /53/ var gennemsnittet for slam fra 16 rensningsanlæg 7,5 mg PAH/kg, og ved udlægning på landbrugsjord var gennemsnittet 1,6 mg PAH/kg. Det må forventes, at PAH-indholdet i slam til udlægning på landbrugsjord tidligere kan have været væsentligt højere.

Ifølge /53/ er der i husdyrgødning fundet PAH-indhold på mindre end 0,1 mg/kg.

I Tyskland er er rapporteret om indhold af sum af uspecificerede PAH på op til 30 mg/kg for jord, som har været brugt til rensning af spildevand ved nedsivning. Forureningerne var ikke kun lokaliseret i topjorden, men fandtes også dybere end 1m /63/.

### 6.1.9 PAH i sediment

PAH forekommer i sediment i både marine og ferske vandområder. I nærheden af punktkilder kan dette betyde, at der sammen med PAH findes tungmetaller, cyanider, phenoler m.m. /97/.

I de marine områder i Danmark skyldes PAH-belastningen af sedimentet hovedsagelig (75%) direkte forurening med olieprodukter (petrogen, olierelateret oprindelse), enten fra skibstrafik eller olieudvinding /53/. Sediment fra industrihavne er særlig belastet. Pyrogene kilder som forbrændings processer specielt forbrænding af fossilt kulstof (træer koks, kul) bidrager med 25%. Den biologiske dannelse (biogen processer er normalt betragtet som ubetydeligt /84/.

PAH-belastning af sediment i søer og vandløb skyldes hovedsagelig de samme kilder, der er årsag til diffus forurening af jord. Belastning med spildevand og vand fra befæstede arealer har dog også indflydelse på mængden af PAH i sedimentet /68/.

I sediment fra Tueholm Sø (recipient for afstrømning af vejvand) er der fundet 6,5 mg/kg TS for sum 15 PAH, heraf 5-7% BaP. Fluoranthen, pyren og chrysen dominerede i PAH sammensætning /67/. Der er vurderet, at bl.a. PAH-emission fra boligopvarmning med fyringsolie medfører højere indhold i vinterperioden. Dette må primært tilskrives et højere forbrug af olie om vinteren, samt muligvis perioder med lille luftudskiftning i atmosfæren (inversion).

I sediment fra Vallensbæk Sø er der fundet 1,3 mg/kg for sum 15 PAH, heraf 1-5% BaP. Perylen dominerede (26- 67%) og det er forslået, at dette skyldes naturlige biologiske processer i mosebunden /67/.

Afstrømmende vejvand kan forventes at have stor betydning for PAH-profilen i sediment, idet PAH-forbindelser som nævnt (afsnit 6.1.4) bindes stærkt til partikler i vandet, som senere bundfældes.

I /54/ er undersøgt vejvand (jf. afsnit 6.1.4) og sediment fra to områder; hvor det ene er med opland til mindre boligveje (Skovlunde) og det andet langs Farum motorvejen (Bagsværd). PAH-indhold i sediment ses i tabel 6.8.

	Skovlunde		Bagsværd	
	mg/kg TS	%	mg/kg TS	%
Naphthalen	190	3,7	120	2,7
Methylnaphthalener	140	2,7	140	3,2
Dimethylnaphthalener	660	12,9	390	8,9
Trimethylnaphthalener	1200	23,5	590	13,4
Acenaphthylen	75	1,5	35	0,8
Acenaphthen	110	2,2	19	0,4
Fluoren	18	0,4	64	1,5
Phenanthren	230	4,5	720	16,4
Anthracen	73	1,4	81	1,8
Fluoranthren	260	5,1	590	13,4
Pyren	380	7,5	600	13,6
Benz(a)anthracen	100	2,0	94	2,1
Chrysen/triphenylen	280	5,5	240	5,5
Benzo(b+j+k)fluoranthren	760	14,9	440	10,0
Benzo(a)pyren	470	9,2	160	3,6
Dibenz(a,h)anthracen	<20		<20	
Benzo(ghi)perylen	110	2,2	79	1,8
Indeno(1,2,3,cd)pyren	79	1,5	48	1,1
PAH	5100	100,0	4400	100,0

Tabel 6.8 Danske undersøgelser af PAH i sediment fra vejvand /54/  
*Danish investigations of PAH in sediment from road run-off.*

### 6.1.10 PAH i blåmuslinger i marine områder

Målinger af sum af PAH (26), herunder benzo(a)pyren, samt dibenzothiophen i blåmuslinger ved målestationer i danske farvande under det danske overvågningsprogram NOVA 2003 indikerer en belastning på 46-273 µg/kg vådvægt. Niveauer af benzo(a)pyren ligger mellem 1 og 4 µg/kg vådvægt /84/.

Ved flere lokaliteter er muslinger blevet eksponeret for PAH fra petrogene kilder, idet indholdet af de 2-3-ringede PAH er højt, og der er fundet den svovlholdige dibenzothiophen, som findes i råolie, men i mindre omfang i raffineret olie. I nogle af prøverne fra farvande i nærheden af områder med høj industripåvirkning fandtes desuden anthracen, som indikerer pyrogene kilder, dvs. PAH dannet ved høj temperatur. I en enkelt prøve er fundet perylen, der er en af de få PAH, der kan dannes biogent under længerevarende anaerobe forhold /84/.

## 6.2 Atmosfæren som kilde til jordforurening med PAH

### 6.2.1 Kilder til PAH i atmosfæren

Koncentrationen i luften afhænger især i de tempererede egne af årstiden, idet der om vinteren er højere niveauer på grund af den øgede opvarmning af huse, mindre termisk og fotokemisk nedbrydning, samt mindre atmosfærisk opblanding forårsaget af inversion /63/.

Det er vurderet at PAH-emissionen i industrilande hovedsageligt stammer fra rumopvarmning (48%) og trafikken (37%) /35/. I Sverige og Norge er bidrag fra boligopvarmning og trafikken vurderet at udgøre henholdsvis 26-21% og 9-7 % /50/.

I 1995 /55/ er der opstillet en massestrøm for PAH i Storbritannien (UK), hvor der er beregnet et udslip på 1000 tons PAH/år fra forbrænding, heraf 95% fra husopvarmning og udstødningsgasser fra køretøjer, 210 tons fra

fjerne atmosfæriske kilder og 1000 tons fra affaldsforbrænding. Det er endvidere vurderet, at emissioner fra blyfri biler bidrager med et dobbelt så stort PAH-bidrag som blyholdig benzin.

I en rapport fra 1986 er PAH-emissionen i Danmark opdelt efter kildetype, jf. tabel 6.9 /52/.

Kilder	Mængder, tons/år	%
Rumopvarmning	28,5	48
Industriproduktion	1,2	2
Energifremstilling	0,5	1
Forbrænding	7,5	12
Trafik (mobile kilder)	21,9	37

Tabel 6.9 PAH-emission iht. kilder i DK, 1986 /52/.  
*PAH emission based on sources in Denmark, 1986.*

Emissioner fra trafikken og rumopvarmning er hovedkilderne til PAH i atmosfæren i DK. Der er i /51/ vurderet, at luftforurening fra fjerne kilder ikke bidrager signifikant til PAH-belastning i DK i forhold til lokale kilder.

En japansk undersøgelse fremhæver, at i dyrkede områder er det afbrænding af biomasse, der udgør hovedkilden til PAH, mens det i andre områder er motoriseret transport, som dominerer /106/.

Der er i tabel 6.10 foretaget en sammenligning af luftens indhold af PAH (sum af ikke-specificerede PAH) i forskellige lande med henblik på at vise forskellige kilders bidrag. Resultaterne er påvirket af, at de originale kilder kan have anvendt forskellige beregningsmetoder og inddelt kilderne forskelligt.

Kilde	procentisk fordeling, %			
	USA	Sverige	England	Polen
Industrielle processer	40,7	61,3	2,6	40,0
Kraftværker	4,7	0,4	0,8	14,8
Opvarmning af huse	16,0	28,7	84,6	33,1
Afbrænding/brande	13,4	0,8	0,8	0,6
Køretøjer	25,2	9,2	11,2	11,3
Total (%)	100	100	100	100
Total (tons/år)	8.600	510	712	800

Tabel 6.10. Estimeret fordeling af PAH emissioner i forskellige lande i procent af den totale udledning til luften /65/.  
*Estimated distribution of PAH emissions in different lands in percentage of the total emission to the air.*

Værdier i tabel 6.10 er ikke i overensstemmelse med en undersøgelse af jorden omkring Hamburg. Her er estimeret, at bidraget fra automobiltrafik til den samlede PAH emission er mindre end 1%, men trafik kan alligevel udgøre en lokal kilde af betydning /29/.

I Tjekkiet er de dominerende kilder til PAH, energiproduktion (varme og elektricitet), forbrænding af affald, vejtrafik og industriprocesser som gasværker, katalytisk krakning af råolie og produktion af aluminium /101/.

I Lake Michigan er der for søsediment foretaget aldersbestemmelse ved <sup>210</sup>Pb-datering og PAH analyser af samme prøver. Herved kan PAH indholdet også aldersbestemmes. Der er en tydelig sammenhæng imellem PAH indholdet og forbruget af kul og koks til stålproduktion i Chicago-området i perioden fra 1850 til nu /98/. PAH profilerne for sedimenterne er stort set uændret over perioden og har samme fordeling som PAH profiler fra luftpartikler fra

Chicago. Mængden af PAH som tilføres Lake Michigan fra Chicago er beregnet til 0,5 til 0,7 mg.m<sup>2</sup> år<sup>-1</sup>.

Forbrænding af fossile brændsler og organiske materialer er på verdens plan i 1966-1969 vurderet at udgøre hovedbidraget (>90%) til jordforurening med PAH, heraf menes emissioner fra trafikken (benzin- og dieseldrevne biler, lastbiler, jettfly og tog ) at bidrage med ca. 1% /34/. Bidrag fra forbrænding af fossile brændsler i Europa kan i løbet af nogle få dage transporteres fra Centraleuropa til Danmark.

### **6.2.2 PAH emission fra forbrænding af fossilt brændsel og organisk materiale**

De største mængder PAH opstår ved frigivelse og spredning fra forbrænding af fossilt brændsel: kul, koks, naturgas og olie. Det vil sige ved følgende processer

- Boligopvarmning (kul, koks, fyringsolie, naturgas).
- Kraftværker.
- Fjernvarmeanlæg.
- Fabrikker, stålværker, koksovne (energi, varme).
- Trafik (benzindrevne og dieseldrevne vogn, fly og tog, skibe).

PAH dannes desuden ved forbrænding af organiske materiale som affaldsforbrænding og ved menneskeskabte brande som skovafbrænding, markafbrænding, svedjebrug m.v.

- Forbrænding af affald (husholdning, sygehus, kemikalieaffald, spildevandslam).
- Afbrænding af brænde i brændeovne og pejse.
- Tidligere boligopvarmning (brunkul, tørv).
- Markafbrænding.

Brændsel som brunkul og tørv har været anvendt i flere hundrede år, og både forbrændingsrester og røgemissioner herfra kan være kilder til diffus jordforurening, men disse råstoffer er normalt ikke årsag til punktforureninger med PAH.

Affaldsforbrænding i store forbrændingsanlæg, forbrænding i brændeovne m.m. er punktkilder, mens skov- og markafbrænding er fladekilder. Begge medfører dog emission til atmosfæren, hvilket bidrager til den diffuse forurening af jorden. Affaldsforbrændingsanlæg med etablering af høje skorstene blev først indført i det sidste århundrede, og emissioner herfra er transporteret både nært og fjernt. Indførelse af røgrensning på forbrændingsanstalter de senere år har dog reduceret emission af PAH væsentligt.

Igennem tiden har mennesker brændt affald samt afbrændte marker og skove (svedjebrug). Forbrændingsrester fra bål, kakkellovne og brændeovne er således tilført jorden. Forbrænding af organisk affald, træ i brændeovne og halm og træ på marker og i skove er ufuldstændige forbrændingsprocesser. Ufuldstændig forbrænding af organisk materiale fører til dannelse af bl.a. PAH og omtales som en pyrogen kilde, da dens oprindelse er forbrændingsprocesser.

Dannelse af PAH ved kemiske processor ved høj temperatur, f.eks. ved forbrænding bestemmes af forbrændingsbetingelserne, mens arten af brændsel (den oprindelige mængde og sammensætning af PAH i brændslet) kun har en mindre effekt på de dannede PAH. Det forklares ved, at PAH i benzin eller dieselolie destrueres i forbrændingskammeret, mens aromatiske forbindelser i benzin og dieselolie, som f.eks. ethylbenzen og xylener, kan omdannes til PAH under forbrænding /35/. Derfor er der store ligheder i PAH sammensætning i røggasser fra forskellige forbrændingskilder og i bilernes udstødningsgasser /35/.

### 6.2.3 PAH-emission fra pejse og brændeovne

I 1990 er der foretaget en emissionsundersøgelse for pejse og brændeovne i Danmark. Det anslås, at der i alt udledes 17,6 tons PAH om året fra pejse, brændeovne og villafyr, jf. tabel 6.11 /121/.

Brændselstypen	PAH 1	PAH 2	PAH 3	PAH 4
	Kg/år			
Brænde (træ)	13.700	4.100	2.700	1.400
Pap og papir	640	172	141	30
Affaldstræ	3.270	996	806	195
Husholdningsaffald	2	0,6	0,5	0,56
I alt.	17.614	5.268	3.647	1.625

PAH 1 18 PAH

PAH 2 15 PAH, alle undtagen naphthalener

PAH 3 Acenapthen, fluoren, phenanthren, anthracen, fluoranthen, pyren

PAH 4 Benz(a)anthracen, chrysen, benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, benzo(e)pyren dibenz(a,h)anthracen, benzo(ghi)perylene og indeno(1,2,3, cd)pyren

Tabel 6.11 PAH-emission fra pejse og brændeovne /121/.  
*PAH emission from fireplaces and closed stoves.*

### 6.2.4 PAH emission fra trafikken

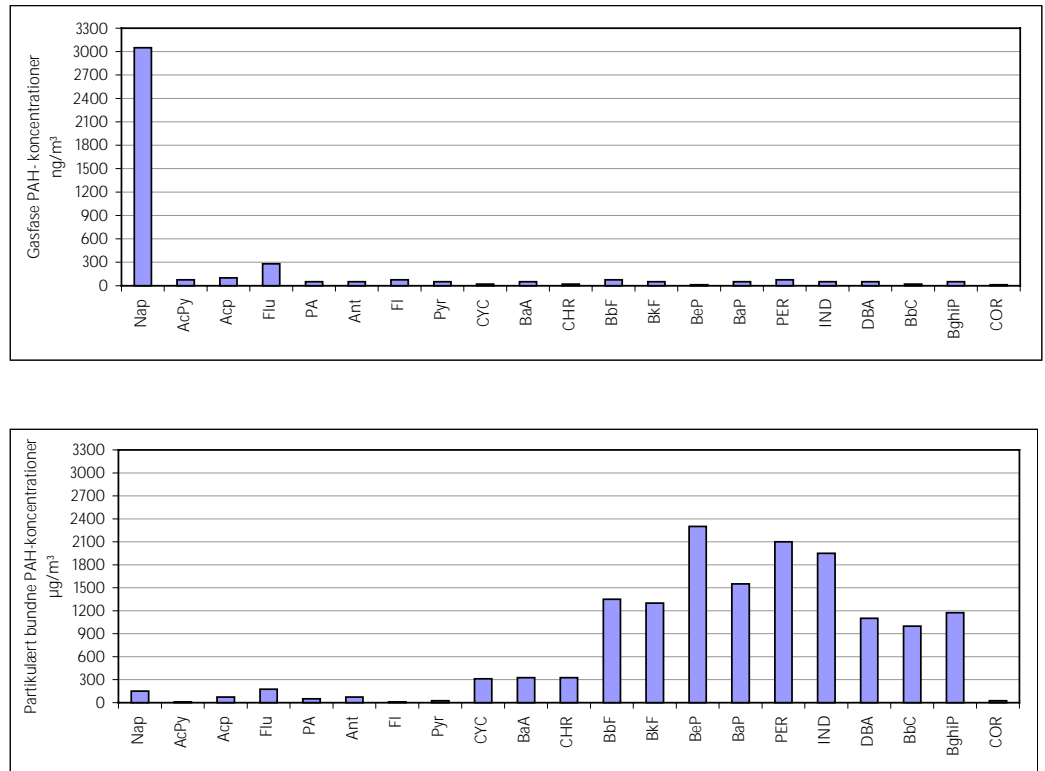
Især de fine og ultrafine partikler af svovl fra forbrændingsanlæg og fra både diesel- og benzindrevne motorer har betydning for PAH-indhold i luften, idet de udgør kim for adsorptionen af andre stoffer, blandt andet organiske forbindelser som PAH /53/. Derfor er reduktion af svovl i dieselolie et af trinnene til at reducere PAH partikulær luftforurening. Andre partikler er ophvirvlede partikler fra kørebanen (kørebaneslid), dækslid samt slid på bremses, koblinger m.v. Røggasrensning på kraftværker samt katalysatorer og filtre på biler hjælper desuden med at nedbringe disse emissioner.

Spredningen af PAH ved emissioner fra trafikken kan deles i to markant forskellige grupper: spredt som gas og spredt via partikler. Ved en undersøgelse på Taiwan /79/, hvor der ikke var indført katalysator på køretøjerne var PAH i trafikbelastede områder overvejende partikelbundet, i gennemsnit 46 % (interval 28-67 %), i bymæssige områder i gennemsnit 19 % (interval 4-31 %) mens i landområder var gennemsnitligt 21 % (interval 6-46 %) partikelbundet. Brug af katalysator reducerer PAH emissionerne med mere end 80 % /79/.

Umiddelbart efter udslippet fra en forbrændingsmotor vil en væsentlig del af PAH være bundet til partikler, men der vil hurtigt ske en fordampning til gasfase fra partiklerne. Den efterfølgende nedbrydning af PAH i atmosfæren er fotokemisk og foregår fortrinsvis for PAH på gasfase /79/.



I undersøgelsen fra Taiwan var det de lettere PAH, der som de mest flygtige blev fundet på gasform. Den gennemsnitlige koncentration af naphthalen på 3040 ng/m<sup>3</sup> udgjorde 80-90% af summen af PAH på gasform. På partiklerne var det de tunge PAH som dominerede: benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(e)pyren, benzo(a)pyren, perylen, indeno(1,2,3-cd)pyren, dibenz(a,h)anthracen, benzo(b)chrysen og benzo(ghi)perylen, der alle blev fundet i en koncentration på 1-2 mg/g af partiklerne. Forskellene i fordelingen mellem gasfase og partikler er vist i figur 6.1.



Figur 6.1 Fordelingen af PAH emissioner i gas- og partikel fase fra køretøjer /data fra 79/.

*Distribution of PAH emissions in gas and particle phase from vehicles*

Disse resultater antyder, at PAH profilen i jord tæt på en vej vil være domineret af de tungere PAH (partikulært bundne PAH), men langt fra vejen er de lettere PAH (i gasform) dominerende. Der er vurderet tentativt at der fjerntransporteres op til 70-95% af PAH emissionen fra køretøjer, som dermed bidrager til den diffuse jordforurening /63/.

Motorkøretøjer anslås på Taiwan at udgøre kilden til 36 % af den atmosfæriske PAH belastning /79/. Da indholdet af PAH er resultatet af en ufuldstændig forbrænding, blev der også fundet en signifikant korrelation mellem atmosfærisk benzo(a)pyren og kulilte (CO) /79/. PAH emissionerne er endvidere relateret til den mængde smøroleie, som forbruges i forbindelse med forbrændingen, hvorfor slidte motorer vil udsende mere PAH /79/.

Svarende til belastningen omkring vejene er der konstateret forhøjede indhold af benzo(a)pyren i jorden omkring en russisk militær lufthavn på Kolahalvøen. Det kan henføres til forbrændingen af jetfuel i forbindelse med take-off af jettfly. Niveauerne af 8 PAH var 0,03-0,20 mg/kg jord, hvilket er 6-40 gange over baggrunds niveauet /80/.

## 6.2.5 PAH emission ved brug af tjæreholdige produkter

Resultater af emissionsmålinger ved forskellige aktiviteter med brug af tjæreholdige produkter er vist i tabel 6.12 /9/.

	Partikulært mat. ng particulates /m <sup>3</sup>	BaP mg/m <sup>3</sup>	Total (11) PAH mg/m <sup>3</sup>
Overfladebehandling af veje	0,2 – 15	0,01 – 0,19	0,004 0,013
Tagpap:	-	0 – 0,00011	0,01 – 0,1
Gulve og tætning af kældre og badeværelser m.v.	-		0,0025

Tabel 6.12 Emissionsmåling ved brug af tjæreholdige produkter /9/.  
*Emission measurements during use of PAH containing products.*

## 6.2.6 PAH emission i form af sod

IARC /9/ beskriver, at sod typisk kan beskrives som et sort partikulært materiale fra ufuldstændig forbrænding af organisk materiale, der er en blanding af partikulært kul, tjære, harpiks samt evt. lidt uorganisk materiale. PAH-indholdet i sod er afhængig af brændsel, forbrændingsprocesser og temperaturer, jf. tabel 6.13.

Forbrændingskilde	Indhold af PAH /9/ µg/g sod
Fuelolie	4
Kul	14
Træ	83

Tabel 6.13 PAH i sod /9/.  
*PAH in soot.*

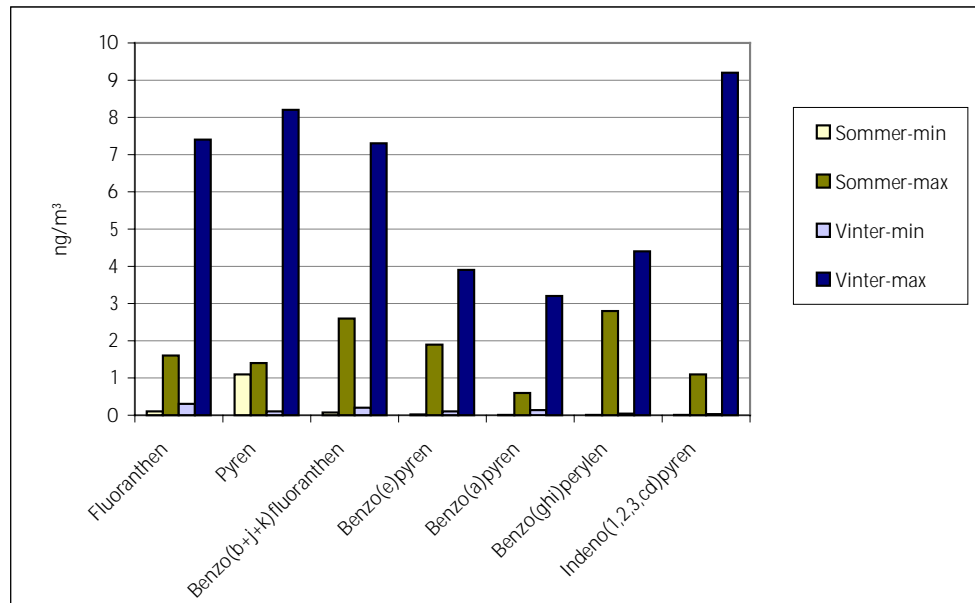
Sod indeholder typisk phenanthen og fluoranthen. Koncentrationen af PAH og metaller stiger med faldende partikelstørrelser, fordi disse stoffer er adsorberede på overfladen. Ved afgivelse af PAH til luften under afbrænding dannes der typisk 400 µg BaP/kg træ ved afbrænding af træ, men mængden er meget afhængig af træart. Ved afbrænding af kul i privat boliger frigives op til 25 mg BaP/kg kul.

## 6.2.7 Atmosfærisk PAH i DK

I en rapport om PAH i atmosfæren i Danmark i perioden 1992–1994 er PAH niveauerne målt i tre byer (København, Odense og Aalborg) samt i to landområder (Anholt og Lille Valby). Typiske niveauer for alle fem lokaliteter sommer og vinter er vist i tabel 6.14 og illustreret i figur 6.2.

PAH	Sommer ng/m <sup>3</sup>		Vinter, ng/m <sup>3</sup>	
	min	max	min	max
Fluoranthen	0,1	1,6	0,3	7,4
Pyren	1,1	1,4	0,1	8,2
Benzo(b+j+k)fluoranthen	0,07	2,6	0,2	7,3
Benzo(e)pyren	0,02	1,9	0,1	3,9
Benzo(a)pyren	0,01	0,6	0,14	3,2
Benzo(ghi)perylene	0,01	2,8	0,04	4,4
Indeno(1,2,3,cd)pyren	0,01	1,1	0,03	9,2
Σ 7 PAH	0,32	12	0,91	43,6

Tabel 6.14 Atmosfærisk PAH-indhold for 5 lokaliteter i Danmark i 1991-1992 /51/.  
*Atmospheric PAH content at 5 localities in Denmark in 1991-1992.*

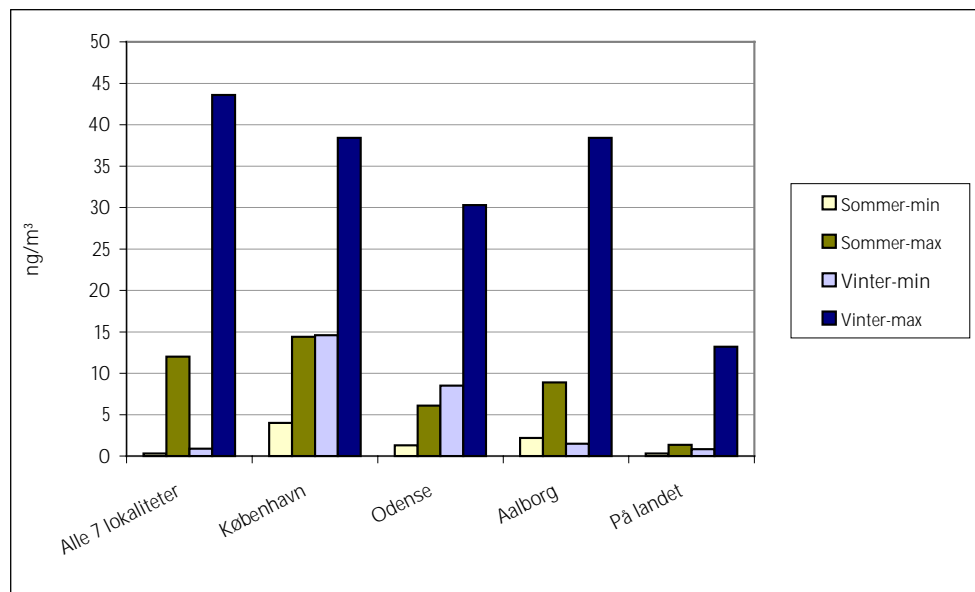


Figur 6.2 Atmosfærisk PAH-indhold for 5 lokaliteter i Danmark i 1991-1992 /51/  
*Atmospheric PAH content at 5 localities in Denmark in 1991-1992.*

I tabel 6.15 og figur 6.3 er PAH-sum vist for de forskellige lokaliteter.

Σ 7 PAH	Sommer ng/m <sup>3</sup>		Vinter, ng/m <sup>3</sup>	
	min	max	min	max
Alle 7 lokaliteter	0,32	12	0,91	43,6
København (2 lokaliteter)	4	14,4	14,6	38,4
Odense (2 lokaliteter)	1,29	6,1	8,5	30,3
Aalborg (1 lokaliteter)	2,2	8,9	1,5	38,4
På landet (2 lokaliteter)	0,33	1,35	0,84	13,2

Tabel 6.15 Atmosfærisk PAH-indhold, forskellige danske lokaliteter i 1991-1992 /51/  
*Atmospheric PAH content at different localities in Denmark in 1991-1992.*



Figur 6.3 Atmosfærisk PAH-indhold i Danmark, forskellige lokaliteter i 1991-1992 /51/.  
*Atmospheric PAH content at different localities in Denmark in 1991-1992.*

Desuden er draget følgende konklusioner i /50,51/:

- For landområder er PAH-indholdet ca. 4-20 gange højere om vinteren end om sommeren, jf. figur 6.3.
- For bymæssige områder er PAH-indholdet ca. 2-7 gange højere om vinteren end om sommeren, jf. figur 6.3.
- PAH-indholdet er ca. 3-25 gange højere i byerne end i landområder jf. figur 6.3.
- PAH-indholdet er sammenligneligt med målinger fra andre lande i 90'erne.
- PAH-profilerne om sommeren var sammenlignelige i byområder, men forskellige fra profilerne i landområder, bl.a. fordi der i byerne er et højere relativt indhold af benzo(ghi)perylen og et lavere relativt indhold af fluoranthen og pyren.
- PAH-profiler om vinteren var sammenlignelige i byområder, men forskellige fra værdier målt i landdistrikter, bl.a. fordi der i byerne er et højere relativt indhold af benzo(ghi)perylen og et lavere relativt indhold af fluoranthen og benzo(b+j+k)fluoranthen.
- PAH-profiler om vinteren og om sommeren i byområder var forskellige, bl.a. fordi der om sommeren er et lavere indhold af fluoranthen, pyren, indeno(1,2,3-cd) pyren og benzo(a)pyren formentlige på grund af boligopvarmning.
- PAH-profiler om vinteren og om sommeren i landområder var forskellige, bl.a. fordi der om sommeren er et højere relativt indhold af fluoranthen, pyren og et lavere relativt indhold af benzo(b+j+k)fluoranthen, indeno(1,2,3-cd) pyren og benzo(a)pyren.
- Emission fra trafikken bl.a. er årsag til den højere PAH-belastning i byerne samt det højere relative indhold af benzo(ghi)perylen.
- Der er ikke observeret signifikante korrelationer mellem bly og PAH, hvilket kan betyde, at PAH-bidraget fra trafikken kun er en mindre del af den samlede belastning. Indførelsen af blyfri benzin har medført et signifikant fald i blyindholdet, men ændringer i sammensætningen af den blyfri benzin medfører et højere indhold af aromater og PAH. Indførelsen af katalysatorer bør dog reducere PAH-belastningen.
- Om vinteren er der et højere bidrag fra brændeovne.
- Om vinteren er PAH-emissioner fra biler også større (pga. de lave temperaturer, hvor bilerne har et højere forbrug af brændstof).
- Photooxidation af bl.a. benzo(a)pyren er vigtig om sommeren.
- Diesel udstødningssgassen har et relativt højt indhold af alkylsubstituerede phenanthrener og phenanthren.
- Katalysatorer er yderst effektive til fjernelse af PAH, dog er de mindre effektive i koldt vejr og ved koldstart.

Som ses af tabel 6.14 og 6.15 samt figur 6.2 og 6.3 er variationen i PAH-indhold i luften stor og afhængig af årstid og lokaliteten med påvirkning af de potentielle kilder som boliger (rumopvarmning) og trafikken.

Det er anslået, at PAH-belastning via atmosfæriske kilder har været væsentlige højere før i tiden /50/. Blandt andet er benzo(a)pyren tilsyneladende fundet på væsentlig højere niveauer i København i 1954-1955 end i 1992 /50,51,115/, jf. tabel 6.16. Det skal dog bemærkes at resultater fra 1954-55 og 1991-92 ikke er opnået med samme metode, hvilket giver reduceret sammenlignelighed af data.

	Benzo(a)pyren ng/m <sup>3</sup>	
	Sommer	Vinter
København, 1954- 1955	6	17
Københavns omegn 1954-1955	4	7
København, 1991- 1992	0,3-0,6	0,5-3,2

Tabel 6.16 BaP i luften i København i 1954 og 1991 /115,51/.  
*BaP content in air in Copenhagen.*

## 6.2.8 Atmosfærisk PAH i Sverige

Undersøgelser af PAH-nedfald ved vestkysten i Sverige har indikeret at PAH-nedfald er højest i perioder med nedbør /116/, jf. tabel 6.17.

Nedfald		feb 1988	feb 1988	maj 1988	maj 1988*
Sum af 11 PAH	µg/m <sup>2</sup> /år	14	10	3,6	8,6
Benzo(a)pyren	µg/m <sup>2</sup> /år	0,59	0,41	0,09	0,16
Benzo(ghi)perylene	µg/m <sup>2</sup> /år	0,79	1,16	0,23	0,24
Luftkoncentrationer		feb 1988	feb 1988	maj 1988	maj 1988
Sum af 11 PAH	ng/m <sup>3</sup>	9,5	3,9	2,8	1,5
Benzo(a)pyren	ng/m <sup>3</sup>	0,21	0,05	0,02	0,03
Benzo(ghi)perylene	ng/m <sup>3</sup>	0,61	0,25	0,06	0,04

\* høj nedbør

Tabel 6.17 Nedfald af PAH målt i Sverige i 1988 /116/.  
*Deposition of PAH measured in Sweden in 1988.*

## 6.2.9 Atmosfærisk PAH i UK

Nedfald og luftkoncentrationer af PAH i UK er undersøgt i 1991/1992, jf. tabel 6.18 og 6.19 /117,118/.

Gns. Nedfald	Manchester, UK	Cardiff, UK
Sum af 14 PAH	1,9	1,5
Benzo(a)pyren	0,11	0,08
Benzo(ghi)perylene	0,10	0,07

Tabel 6.18 Nedfald af PAH målt i UK i 1991/1992 /117/.  
*Deposition of PAH measured in UK in 1991/1992.*

Luftforurening	London 1991/1992	Stevenage 1991/1992	Manchester 1991/1992	Cardiff 1991/1992
Sum af 14 PAH	166/121	94/80	135/76	96/59
Benzo(a)pyren	1,06/0,56	0,65/0,63	1,82/1,20	1,73/0,58

Tabel 6.19 Luftkoncentrationer af PAH målt i UK i 1991/1992 /118/.  
*Deposition of PAH measured in UK in 1991/1992.*

Ved nyere målinger foretaget i UK i 1998 er de forskellige kilder forsøgt adskilt, jf. tabel 6.20. De højeste værdier ses i storbyen, Manchester, men de lokale kilder i landsbyerne bidrager også til PAH emissionerne.

Luftforurening	Manchester Byomgivelser Trafik, industri, boliger	Clapham Landsby Boligopvarmning (kul)	Austwick Landsby Boligopvarmning (kul)	Lancaster Landligt areal uden punktkilder
Sum af 9 PAH ng/m <sup>3</sup>	26-220 (58)	16 -110 (48)	34-130 (74)	6,3-28 (14)

(gennemsnit)/(mean)

Tabel 6.20 Luftkoncentrationer af PAH målt i UK i 1998 /119/.

*Air content of PAH measured in UK in 1998.*

Nedfald af PAH i UK i 1993 og 1994 i landområder og i byerne har været målt og er vist i tabel 6.21 /120/.

Nedfald	Landområder	Cardiff	London	Manchester	Stevenage
Sum af 5 PAH mg/m <sup>2</sup> /år	0,04	0,02	1,7	1,3	2,5

Tabel 6.21 Nedfald af PAH målt i UK i 1993-1994 /120/.

*Deposition of PAH measured in UK in 1993/1994.*

### 6.2.10 Atmosfærisk PAH i USA

Den kraftigste atmosfæriske belastning i USA har været i efterkrigstidens produktionsmæssige boom omkring 1950-1960 og inden der begyndte at blive taget miljöhensyn som følge af krav fra myndighederne /63/.

Der er gennemført omfattende undersøgelser i Chicago med henblik på at kunne lave kildeopsporing af PAH i luft, og der er publiceret værdier for de betydende kilder: vejtunneler, udstødning fra dieseldrevne og benzindrevne motorer, koksovne (støberier) og forbrænding af træ, jf. tabel 6.22 /56/.

Antal ringe	PAH	Procentisk fordeling, %				
		Tunnel	Diesel motorer	Benzin motorer	Koks ovne	Træ forbrænding
2	naphthalen	76	8,7	55	89	11
3	acenaphthylen acenaphthen fluoren phenanthren anthracen reten	16	56	18	8,9	69
4	fluoranthren pyren benz(a)anthracen chrysen triphenylen	4,3	10	12	0,97	6,6
5	cyklopenta(cd)pyren benzo(b)fluoranthren benzo(k)fluoranthren benzo(e)pyren benzo(a)pyren dibenz(a,h)anthracen	3,1	18	13	0,22	13
6	indeno(1,2,3-cd)pyren benzo(ghi)perylene	0,38	5,2	0,053	0,014	< DL
7	coronen	< DL	0,18	0,082	< DL	< DL
	Sum af 20 PAH, ug/m <sup>3</sup>	11	4,4	4,5	25	3,7

DL Detektionsgrænse

Tabel 6.22 Fordeling af PAH i procent i luft fra forskellige kilder/lokalteter i Chicago /56/.

*Percentage distribution of PAH in air from different sources/localities in Chicago.*

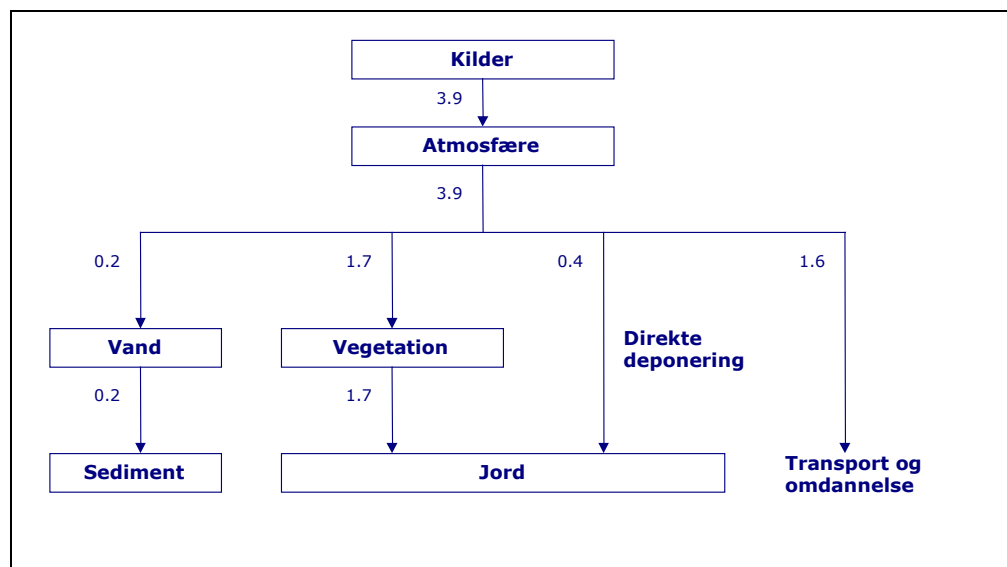
## 6.2.11 PAH's skæbne i atmosfæren

Emissionerne fra forbrændingsprocesser medfører en diffus forurening af jorden i nedfaldsretning fra kilden. Nedfaldsarealet er både betinget af områdets topografi, de herskende vindforhold og røgens partikelstørrelse samt skorstenens højde. Større partikler falder ned inden for kortere afstand af kilden end de meget fine partikler. Således kan luftforurening transporteres flere tusinde kilometer, men nedfaldsarealet er typisk inden for 1-2 km fra en kilde.

PAH-emissionen fra forbrænding kan forventes at have været stærkt stigende fra 1900'erne grundet den øgede anvendelse af fossilt brændsel og øget trafik. I 1960'erne og igennem 80'erne er sket en stabilisering og til dels faldende tendens i PAH-niveauer i takt med et fald i kulfyring, forbedret røgrønsning, forbedret brændselskvalitet samt overgang til fjernvarmeanlæg og katalysator på biler.

PAH i luft udgør ikke nogen stor del af den samlede mængde PAH i miljøet, men hovedparten af PAH, som dannes ved naturlige eller antropogene (menneskers) forbrændingsprocesser, tilføres atmosfæren, der så fungerer som transportør, fortynder og reaktor /76/. Jordmiljøet er den overvejende opsamlers ("sink") af PAH. Mere end 90 % af PAH, som ikke nedbrydes i atmosfæren, ender i overfladejorden efter atmosfærisk nedfald. En del afsættes direkte på jorden, mens en større del opfanges af planter og inkorporeres i jorden med planterne ved afslutningen af vækstsæsonen /65/.

Der er foretaget en modellering af PAH transport i det nordøstlige USA. Resultaterne fremgår af figur 6.4. Af den samlede udledning af PAH opsamles ca. 44% vha. vegetationen og ender dermed i jorden sammen med de 10%, som deponeres direkte. Plantematerialets lipider binder lipofile stoffer som PAH og udgør dermed en væsentlig vej i transporten af PAH. Modellen er baseret på mere end 100 analyser af forskellige plantematerialer som blade, nåle, frø og bark. Forfatterne anslår usikkerheden på tallene til at være 40 % relativ standardafvigelse /100/.



Figur 6.4 Transportveje for emissionen af PAH mængder i  $10^6$  kg  $\text{år}^{-1}$  for det nordøstlige USA /100/  
*Pathways for emission of PAH amounts of  $10^6$  kg year<sup>-1</sup> for the north east USA*

I tabel 6.23 er der oversigt over fordelingen af PAH i forskellige miljøer.

PAH	Procent af total					
	Jord	Ferskvands sedimenter	Vand	Luft	Planter	Biota
PAH	94,4	5,4	< 0,01	0,1	0,1	< 0,01
BaP	92,9	7,1	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Tabel 6.23 Fordeling af PAH i naturlige miljøer /76/.  
*Distribution of PAH in the environment*

I tabel 6.24 er gengivet en tabel /71/ over PAH i forskellige media 1-1,6 m fra en vej i Australien.

	Total PAH	Fluoranthen	Pyren	BaP
Atmosfærisk deposition	235	10 (4,4%)	14 (5,7%)	7,3(3,1%)
Jord	471	37 (8%)	61 (13%)	24 (5%)
Bladaffald (nåletræer)	1254	143(11%)	145(12%)	43 (3%)
Regnorm	147	14 (10%)	13 (9%)	12 (8%)
Træ	441	52 (12%)	106(24%)	-

- ikke målt

Tabel 6.24 PAH i forskellige media 1-1,6 m fra en vej i Australien /71/.  
*PAH in different media at a distance of 1 - 1,6 m from a road in Australia.*

Selv i de mest uberørte områder som i Arktis og Antarktis findes PAH /99/. Forekomsten skyldes, at PAH kan transporteres over lange afstande i troposfæren, bundet til partikulært stof og efterfølgende deponeres vådt (med nedbøren) eller tørt (med partikler) /99/. Transporten i luft kan være som gas, som aerosol eller som partikler, hvor partikeltransporterede PAH ikke er nævneværdigt udsat for nedbrydningen i atmosfæren /98/.

### 6.3 Sammenfatning af kilder til jordforurening med PAH

PAH er almindeligt forekommende stoffer i miljøet /12/. PAH dannes og frigøres primært i forbindelse med ufuldstændig forbrænding af organisk materiale som træ eller fossilt brændsel (olieprodukter og kul) /98, 63, 76/. Kilderne til PAH har igennem de sidste 200 år ændret sig fra fortrinsvis at være forbrænding af biomasse til i højere grad at være forbrænding af fossilt brændsel og andre industrirelaterede kilder, en ændring der muligvis også vil kunne spores i sammensætningen af PAH /76/. Siden den industrielle revolution har deponeringshastigheden oversteget nedbrydningshastigheden i jorden, således at der akkumuleres PAH i topjord /99/.

Ufuldstændig forbrænding af fossilt brændsel er således en væsentlig kilde til diffus jordforurening, som belaster jordmiljøet både lokalt i nærheden af kilden (veje, jernbaner, industriafkast, forbrændingsanlæg), men også ved fjerntransport.

På produktionsstederne for PAH-holdige produkter findes ofte punktforureninger med relativt høje koncentrationer af PAH. PAH er også almindeligt forekommende i vores omgivelser, idet PAH-holdige produkter gennem tiden har været anvendt til mange forskellige formål.

Andre kilder til PAH i jord (end atmosfæriske) er affaldsdeponering, brugen af kreosot til træbeskyttelse, afstrømning fra veje, støv fra bildækslid, oliespild



og industrispildevand, samt brugen af kompost og husholdningsaffald som gødning /65, 63/. Koksovne, gasværker, olieraffinaderier, træimpregnering, kommunalt husholdningsaffald med indhold af tagpap, kokkslagger samt PAH-holdigt industriaffald udgør også kilder til jordforurening med PAH /63/.

Haver, især i byområder, er ofte forurenede med PAH, idet der er tilført kompost og haveaffald (PAH-indhold fra atmosfæriske nedfald), aske og slagge (fra boligopvarmning), murbrokker, tagpap, samt udført afbrænding af plantedele. Aske fra forbrænding af kul er også rapporteret som en kilde til PAH i havejorden /63/.

Det må konkluderes, at PAH findes overalt, men især i områder berørt af menneskeskabte aktiviteter.

# 7 Baggrunds niveauet af PAH i jord

I de følgende afsnit vurderes

- Baggrunds niveauet af PAH i jord, dvs. indhold i jord uden identificerede kilder
- Naturlig dannelse af PAH

Såfremt der i undersøgelser af baggrunds niveauet af PAH er identificeret diffuse kilder hertil, er dette fremdraget.

Ved analyser af jord med højt organisk indhold (tørv eller spagnum) ses ofte en naturlig baggrund af kulbrinter. Når der analyseres med en uspecifik analysemetode/detektor (GC-FID), giver dette ofte anledning til fejlagtig påvisning af PAH. I sådanne tilfælde bør der udføres GC-MS-analyse for at få bekræftet, om der er indhold af PAH, eller om der er tale om stoffer, der tilhører andre stofgrupper som steroider, E-vitamin, fedtsyre m.v. /96/.

## 7.1 Baggrunds niveau i Danmark

Amternes Videncenter for Jordforurening /86/ har udført en statistisk bearbejdning af data indsamlet fra undersøgelser af diffust belastede byområder. Disse undersøgelser er ofte udført i forbindelse med kortlægning af jordforurening på naboarealer til forureningskilder.

Således er der i flere undersøgelser indgået vurderinger af, hvorvidt jordforureninger med bly og PAH aftager med afstanden fra en vej samt i dybden. Denne hypotese er bekræftet for bly, men ikke for PAH. På grund af den begrænsede datamængde er det kommenteret, at PAH-forureningen kan stamme fra mange andre lokale forureningskilder, eller at ukendte kilder kan have forstyrret den statistiske behandling.

Ved vurdering af medianværdier for PAH i jord er det vist, at indholdet af sum af PAH samt benzo(a)pyren i Københavnsområdet overskrider Miljøstyrelsens jordkvalitetskriterier på henholdsvis 1,5 og 0,1 mg/kg. Ligeledes er det statistisk vurderet, at prøverne fra henholdsvis provinsen og København er forskellige, jf. tabel 7.1.

	København	Provinsen	MST's Jordkvalitetskriterier
Total PAH*	8,83/3,4	i.p/0,64	1,5**
Naphthalen	0,03/	i.p/	1
Benzo(a)pyren	0,77/	i.p/	0,1
Dibenz(a,h)anthracen	0,06/	i.p/	0,1

Median/Gennemsnit

\* Total PAH har været bestemt på flere forskellige måder, med forskellige detektionsgrænser og forskellige antal PAH

\*\* Som sum af fluoranthen, benzo(b)fluoranthen, benzo(j)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, dibenz(a,h)anthracen og indeno(1,2,3-cd)pyren

i.p. Detektionsgrænser har dog været varierende (0,01-5 mg/kg TS)

Tabel 7.1 PAH i diffust forurennet jord i DK /86/.  
*PAH in diffuse contaminated soils in Denmark.*

Det er desuden bekræftet, at der er en direkte sammenhæng mellem indholdet af benzo(a)pyren og sum af PAH (total PAH). Det er desuden bemærket, at det samme gælder for fluoranthen og sum af PAH (total PAH). Der er ikke vurderet andre PAH.

Konkrete undersøgelser af diffuse jordforureninger uden kendte kilder i 10 og 50 cm dybde i København har vist, at der er et betydeligt indhold af PAH i jorden. I tabel 7.2 er resultaterne fra tre undersøgelser i København af diffus jordforurening uden kendte kilder sammenfattet. I tabel 7.2 er de fundne koncentrationsniveauer for en del af undersøgelserne angivet som median- hhv. middelværdi, spredning samt maksimum- og minimumsværdier for jordprøver fra 0,1 mut.

	Sum af PAH	Benzo(a)pyren	Dibenz-(a,h)anthracen
Institutioner i København, (7 MST PAH) /87/	1,4/4,4 (-) 22	0,26/0,76 (-) 3,6	0,05/0,12 (-) 0,38
Østerbro, København, (7 MST PAH) /88/	2,7/5,0 (0,04-38,9) 6,2	0,47/0,88 (0,02-5,5) 0,98	0,06/0,10 (0-0,9) 0,14
Brønshøj-Husum, København, (7 MST PAH) /89/	2,6/4,2 (0,05-26) 4,8	0,46/0,76 (0-5,6) 0,89	0,05/0,08 (0,05-0,3) 0,05

Øverst er angivet Median/Gennemsnit,  
I parentes er angivet (Max/Min)  
Nederst er angivet Standardafvigelse (mg/kg TS).

Tabel 7.2 PAH resultater (mg/kg TS) for jord på diffust forurenede arealer.  
*PAH results (mg/kg dry weight) for soil from diffuse contaminated areas.*

Blandt PAH er fluoranthen og pyren dominerende, idet der i Brønshøj-undersøgelsen /89/ er målt median- og middelværdier på henholdsvis 0,48/1,02 og 0,41/0,88 mg/kg TS.

Resultaterne fra en mindre undersøgelse af PAH-forekomster i overfladejord i Århus /90/ fordelt på forskellige lokaliteter og udvalgt efter påvirkning fra trafik og industri er vist i tabel 7.3. I undersøgelsen er der fundet væsentligt højere PAH-koncentrationer i byområder end i skov- og landområder, men der er ikke fundet indikationer på årsagen til jordens PAH-indhold.

	Sum af 11 identificerede PAH	Benzo(a)pyren
Baggrund i skov og åbent land (2)	-	-
Baggårde i bymidten(3)	6,3 – 14,7	0,8 – 1,4
Trafikeret område uden industri (2)	2 – 6,5	0,28 – 0,97
Industriområde uden trafik (2)	-	-
Trafik og industri (2)	1,8 – 6,3	0,27 – 0,78
Median (alle værdier)	2	0,28
Gennemsnit (alle værdier)	4,3	0,56

Tal i parentes angiver, hvor mange lokaliteter, der er undersøgt i hver kategori  
-: under detektionsgrænse (0,05-0,1 mg/kg TS)

Tabel 7.3 Koncentrationer af PAH i overfladejord i Århus (mg/kg TS) /90/.  
*Concentrations of PAH in surface soil in Århus.*

Prøverne i tabel 7.3 er analyseret med GC-MS efter ekstraktion med dichlormethan (methylenchlorid), og i alle prøverne er der fundet andre organiske forbindelser, som er identificeret som forskellige organiske syrer og kulbrinter, formodentlig stammende fra naturligt organisk materiale. PAH-profilen viste en tendens til at fluoranthen, benzo(b)fluoranthen og pyren dominerer.

## 7.2 Baggrundsniveau i Tyskland

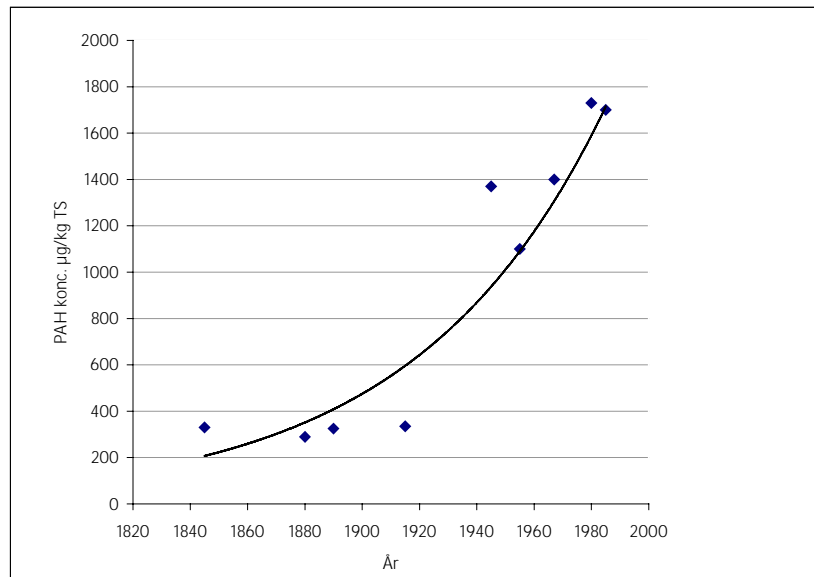
I Tyskland er der rapporteret jordkoncentrationer med PAH på op til 128 mg/kg som summen af 16 EPA PAH, og op til 12,9 mg/kg benzo(a)pyren /62/. I Hamburg i Tyskland er der i visse områder forhøjede værdier af PAH, som henføres til udbredte brande under anden verdenskrig /29, 63/.

Det generelle baggrundsniveau for overjord i landbruget er anslået til 0,2 mg/kg PAH. I bymæssige områder er der højere niveauer. Niveaueu stiger med befolkningstætheden, og centrum af byerne har de højeste indhold /63/.

I Hamborg i Tyskland er der undersøgt 108 lokaliteter uden kendt forurening. Her er der opnået værdier for summen af 19 PAH (16 USA-EPA samt 1- og 2-methylnaphthalener og benzo(e)pyren) på op til 44 mg/kg. Der er et klart billede, hvor indholdet falder med stigende afstand til centrum. Median værdier i centrum var 4,4 mg/kg, i den landlige periferi 1,3 mg/kg og i det uberørte opland 0,4 mg/kg /29/. Der er konstateret en signifikant sammenhæng mellem indholdet af benzo(a)pyren og summen af de 19 PAH, med en korrelationskoefficient,  $r$ , på 0,98, hvor benzo(a)pyren udgør 7-8 % af summen af PAH /29/.

## 7.3 Baggrundsniveau i UK

Undersøgelse af en række jordprøver fra en jordbrugsforsøgsstation i UK (udtaget og opbevaret i lukkede beholdere) i perioden 1846–1986, har vist en stigning over årene på 4–5 gange den totale PAH-belastning i overfladejordprøver (0–23 cm, dvs. plovlag), jf. figur 7.1. Især benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, pyren, benz(a)anthracen og indeno(1,2,3-cd)pyren viste en stigende tendens /102/.



Figur 7.1 Stigning i PAH koncentrationer i jordprøver fra UK over tiden. Taget fra Jones, 1988 /102/.

*Increase in PAH concentration in UK soil samples with time. Figure is from /102/.*

Jordkoncentrationerne i forsøgsarealerne er relateret til regional atmosfærisk tilførsel fra forbrænding af fossilt brændsel (kulfyring) på mellem 0,01-0,67 mg/m<sup>2</sup> pr. år for enkelt PAH. Den gennemsnitlige nedfald for perioden 1880-1990 var på 0,21 mg/m<sup>2</sup>/år for hver enkelte PAH som kan sammenlignes med værdier fra USA på 0,01mg/m<sup>2</sup> i landområder og 0,35 mg/m<sup>2</sup>/år i byområder /102/.

Supplerende undersøgelser i 1988 /103/ af jordprøver udtaget i 0-5 cm fra 49 forskellige områder i såvel fjerntliggende som land-, industri- og byområder i Wales, inklusive multivariate analyser af PAH-data, har desuden vist, at PAH-profilerne hovedsagelig er ensartede, og understøttede, at den primære årsag til forureningen var regional atmosfærisk tilførsel af partikler fra forbrænding af fossilt brændsel /102,103/. Kul har været anvendt til boligopvarmning i noget større skala i UK end i Danmark.

Undersøgelserne omfattede målinger af 12 PAH. Følgende konklusioner er udtaget fra de to undersøgelser:

- Der er fundet diffus jordforurening (dvs. ingen punktkilder) med PAH-indhold på 0,1 – 55 mg/kg med en gennemsnitsværdi på 2,3 og en medianværdi på 0,3 mg/kg.
- Det naturlige PAH-indhold i jord med biologisk aktivitet samt naturlige skovbrande er skønnet at udgøre 0,001–0,01 mg/kg /103/.
- Koncentrationerne i landzone er lavere (<0,6 mg/kg) end i byzoner (>0,6 mg/kg).
- I fjerne lokaliteter er totalindholdet 0,1-0,3 mg/kg.
- Der findes højere indhold af PAH (>0,6 mg/kg) i jordtyper med højt organisk indhold (>30%), f.eks. tørv og skovjord, hvilket kan skyldes, at PAH fra atmosfærisk deposition ophobes i jord med højt organisk indhold.
- Der findes højere indhold af alle PAH i jordprøver med højere total PAH.
- PAH-koncentrationerne var logaritmisk normalt fordelt.

- Der blev fundet flere andre PAH eller PAH-lignende stoffer i jordprøverne.
- Rækkefølgen af de mest dominerende PAH i alle prøver er fluoranthen, benz(a)anthracen/chrysen, pyren, benzo(ghi)perylen, benzo(b)fluoranthen og phenanthren.
- Benzo(ghi)perylen er den mest dominerende i de mindst forurenede prøver, og i de forurenede prøver er der en forholdsvis større stigning i indholdet af phenanthren og anthracen.
- Benzo(ghi)perylen viste store variationer i koncentrationsniveauet i forhold til afstanden fra punktkilderne og delvis i forbindelse med jordarter med højt organisk indhold.
- Det er foreslået, at den store variation i PAH-indhold målt i bymæssige omgivelser skyldes, at der er forskellige bidrag til PAH-belastning i topjord.
- Undersøgelserne indikerede, at en uens fordeling af PAH igennem jordlagene kan skyldes jordartens egenskaber, idet lerjord tilsyneladende har en tendens til højere indhold af BaP.

Det blev konkluderet i /101/, at PAH-profiler er afhængig af afstanden til kilden, samt af de kemiske og biologiske processer i jorden, herunder jordarten.

#### 7.4 Baggrunds niveau i tropiske områder

I tropiske egne er der undersøgelser af områder med PAH belastning svarende til det gældende i temperede egne, men her er de målte indhold i jorden lavere. Årsagerne hertil kan være større fordampning og medfølgende nedbrydning i atmosfæren, hurtigere fotokemisk nedbrydning som følge af større lysintensitet, og endelig hurtigere mikrobiel nedbrydning på grund af højere jordtemperatur og større biologisk aktivitet /63/.

#### 7.5 Oversigt over baggrunds niveauer af PAH i jord

I tabel 7.4 og tabel 7.5 er vist oversigter over rapporterede generelle niveauer for PAH i jord. Tabel 7.4 omfatter summen af PAH, hvor antallet af forbindelser omfattet af summen er anført, hvis dette er oplyst i referencen. Det antages, at niveauerne kan sammenlignes, selv om antallet af PAH er forskelligt, idet det må forventes, at det er de mest betydende PAH, som analyserne har omfattet. Endelig kan det ikke afgøres, om de anvendte analysemetoder har påvirket de præsenterede resultater. Dette sidste spørgsmål gør sig også gældende for tabel 7.5, hvor der er foretaget en sammenstilling af generelle niveauer for benzo(a)pyren. Baggrunds niveauet af BaP i jord er skønnet til 0,001-0,003 mg/kg og aldrig over 0,01 mg/kg /34/.

ref.	Lokalitet	PAH	Gennemsnit mg/kg	Median mg/kg	Interval mg/kg
76	Polske dyrkede marker	13 PAH	0,520	0,294	0,075 - 11,391
76	Tyskland-Bodenhoveder, rural	PAH	0,20		0,069- 19,260
76	Polen-Wilkow, rural	PAH	0,216	0,180	0,081-0,645
76	Rusland, rural	PAH	0,060		
76	England, rural	PAH	0,187		
76	Estland, rural	PAH			0,232-0,770
99	Europa og Nord Amerika	PAH	0,05-0,5		
107	Estland, baggrund	13 PAH	0,1-0,2		
	Estland, urban				2,22-12,390
111	Brasilien, Uberlandia, rural	20 PAH	0,086	0,087	0,076-0,096
111	Brasilien, Uberlandia, urban	20 PAH	0,12	0,096	0,07-0,39
106	Japan, urban, light industri/fields	9 PAH	0,024	0,011	0,001-0,147
29	Tyskland, Hamburg, centrum	16 PAH	7,5	4,4	0,3-44,3
29	Tyskland, Hamburg, periferi	16 PAH	1,3	1,3	0,2-2,6
29	Tyskland, Hamburg, opland	16 PAH	0,5	0,4	0,1-1,7
	Tyskland		0,321		
112	Schweiz, marker	16 PAH	0,175	0,145	0,06-0,575
112	Schweiz, kompost	16 PAH	2,00	2,49	0,827-2,698

Tabel 7.4. Oversigt over generelle niveauer for summen af PAH i jord.  
*Overview of the general level for sum of PAH in soil.*

ref.	Lokalitet	PAH	Gennemsnit, mg/kg	Median mg/kg	Interval mg/kg
76	Polske dyrkede marker	BaP	0,055	0,028	0,003-1,42
76	Polen-Wilkow, rural	BaP	0,018	0,014	0,005-0,080
80	Rusland, Kolahalvøen, baggrund	BaP	0,005		
107	Estland, baggrund	BaP	0,015		0,0001-0,244
76	Tyskland-Bodenhoveder, rural	BaP	0,014		0,0015-1,88
29	Tyskland, Hamburg, "diffuse kilder"	BaP	0,49	0,28	0,003-3,29
112	Schweiz, marker	BaP	0,0076	0,005	0,002-0,018
112	Schweiz, kompost	BaP	0,22	0,269	0,033-0,358

Tabel 7.5 Oversigt over generelle niveauer for benzo(a)pyren i jord.  
*Overview for the general level for Benzo(a)pyrene in soil.*

## 7.6 Baggrunds niveau i planter

Koncentrationen af PAH i plantemateriale er typisk mindre end koncentrationen i jord (0,2 - 33%), og der foregår dermed ikke nogen generel opkoncentrering. Det antages, at baggrunds niveauet for BaP i planter er 0,001-0,01 mg/kg, men der er fundet koncentrationer på op til 150 µg/kg i planter, der vokser på PAH-forurenede jord. PAH er hovedsagelig fundet i skrællen på rodfrugter, og vask kan kun fjerne op til 25% af PAH-indholdet. PAH adsorberes på planternes blade, og jo større blade jo højere indhold kan måles /34/.

Miljøstyrelsen /122/ har desuden i 1999 undersøgt grøntsager, frugt og bær, dyrket på tjæreforurenede jord. Konklusionen på undersøgelserne var, at tjærestoffer kun i begrænset omfang blev optaget gennem rodnettet og transporteret til andre dele af planterne. Koncentrationerne i afgrøderne var langt under koncentrationerne i jorden, men stofferne blev derimod optaget i de dele af planterne, som havde direkte kontakt med jorden, hvilket primært gjorde sig gældende for rodfrugter. Der skete desuden et optag i overjordiske plantedele fra jordstænk ved kraftige regnskyl eller fra ophvirvlet støv i tørre

perioder. Undersøgelserne viste, at de højeste koncentrationer af stofferne fandtes i rodfrugter som kartofler og gulerødder, men at langt den største del kunne fjernes ved skrælning.

### 7.7 Biologisk PAH dannelse

Der er konstateret biologiske kilder til enkelte PAH forbindelser. Perylen, som ikke er en af de 16 USA-EPA PAH, vides at kunne dannes biologisk under anaerobe forhold /33/. Der er undersøgelser af ferske og marine sedimenter, som påviser i størrelsesordenen 1 mg/kg perylen, hvor summen af 16 EPA PAH i samme prøver udgjorde mindre end 0,1 mg/kg /63/. Der er fundet forøgede koncentrationer af perylen med dybden i et jordprofil, hvilket indikerer, at perylen kan dannes også i jord ud fra naturligt organisk stof /33/. Mere kuriøst er vist, at naphthalen og phenanthren sammen med perylen findes i termitbo i Amazonas regnskove. Dannelse sker formodentligt ud fra det træ, som termitterne spiser. Da termitter i visse områder har en betydelig udbredelse, anføres det, at de dannede forbindelser kan udgøre en betydelig mængde. De PAH, som typisk dannes ved skovbrande (fluoranthen, pyren, benz(a)anthracen dibenz(a,h) anthracen og indeno(1,2,3-cd)perylene), forekommer kun i lave koncentrationer i Amazonas /33/.

Perylen kan altså benyttes om en indikator for biologisk dannelse af PAH. Der er ikke fundet rapporter om, at de PAH, som vurderes i forurenings-sammenhæng, kan dannes ved biologiske processer under danske forhold.

Perylen kan altså benyttes om en indikator for biologisk dannelse af PAH.

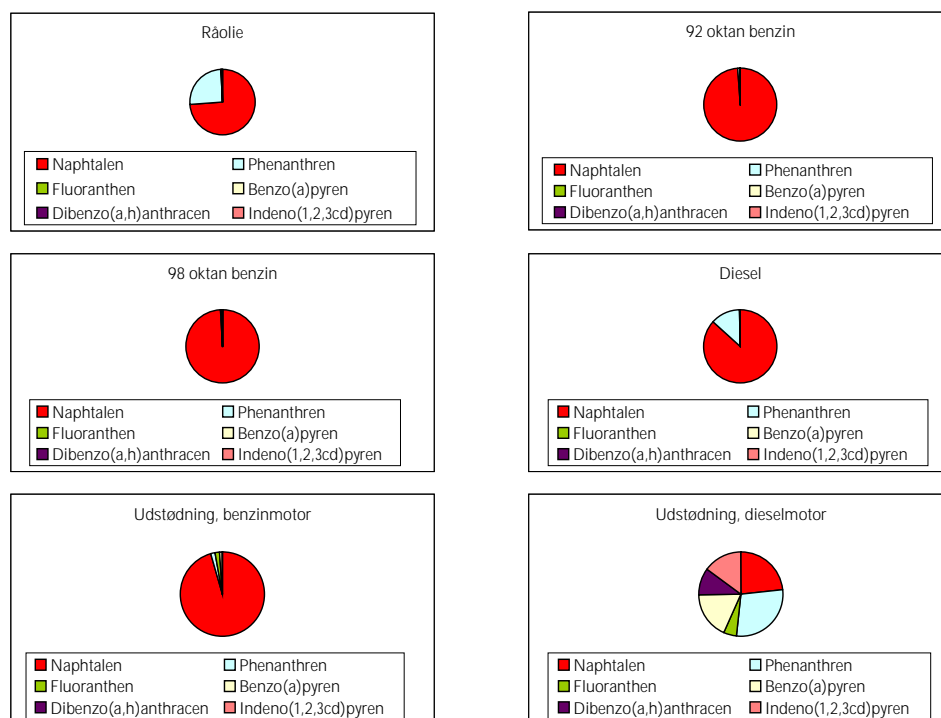


## 8 PAH-profiler for forskellige kilder

Sammensætningen af PAH-forbindelser (dvs. PAH profilen eller "fingerprint") varierer afhængig af hovedkilden og transportforhold. Ved PAH profilen forstås her fordelingen af det totale PAH indhold på forskellige enkelt PAH. PAH-profiler kan dermed bidrage ved udarbejdelse af en konceptuel model af forureningsforholdene (kilden, spredning, fordeling i miljøet og forureningsbelastning i forskellige media). I forbindelse med karakterisering af jord med indhold af PAH som baggrundsbelastet eller forurennet fra punktkilder kan inddrages profilen af PAH i jorden, såfremt karakteristiske og vedvarende profiler kan identificeres.

I /95/ er der foretaget et litteraturstudie af de indikatorer, der anvendes til at skelne mellem de forskellige kulbrinter, herunder PAH af petrogen (fra olie), pyrogen (dannet ved delvis forbrænding af organisk stof) og biogen oprindelse (dannet af biologiske processer).

Ligeledes er der udført en spørgeskemaundersøgelse om, hvorvidt analyselaboratorier kan skelne mellem mineralolie og naturlige biologiske kulbrinter. Rapporten angiver en række analytiske forslag til analyse af olie og PAH, bl.a. at der bør analyseres for både de rene umethylerede og methylerede PAH, methylerede phenanthrener, samt perylen. Forholdet mellem summen af 4 alkylerede PAH og 1 NSO og summen af de 3-5 ringede, usubstituerede PAH samt forholdet imellem de 3-5-ringede og sum af alle PAH foreslås benyttet som indikator af henholdsvis petrogen og pyrogen oprindelse.



Figur 8.1 Sammensætning af PAH i olieprodukter og udstødning fra motorkøretøjer, data fra /56, 134, 135/.  
*Composition of PAH in oil products and exhaust for vehicles. Data from /56,134,135/.*

Ved gennemgang af litteraturen med resultater for PAH i forskellige kilder og recipienter ses, at der er benyttet forskellige analyseprogrammer og dermed rapporteret profiler, der ikke umiddelbart kan sammenlignes. For at vise variationen i PAH profilen er derfor valgt at vise profiler for 6 udvalgte PAH med ringantal fra 2 til 6: naphthalen, phenanthren, fluoranthen, benzo(a)pyren, dibenz(a,h)anthracen og indeno(1,2,3,cd)pyren, som er omfattet af en række undersøgelser.

PAH profilen i olieprodukter er relativt konstant, se figur 8.1, og domineret af lette PAH. I udstødningen fra benzinmotorer dominerer de lette PAH fortsat, mens PAH profilen differentieres mere for udstødning fra dieselmotorer.

En japanske undersøgelse nævner, at diesel drevne lastbiler udsender lettere PAH, mens mindre benzindrevne køretøjer er de dominerende kilder til tungere PAH (5 ringe PAH som benzo(a)pyren og dibenz(a,h)anthracen) /106/. Dette er ikke i overensstemmelse med en canadisk undersøgelse af sammensætningen af emissionen fra forskellige kilder. Her er den største forskel mellem emission fra benzin- og dieselmotorer, at benzinmotorer udsender overvejende 2 ringede forbindelser, altså naphthalen, mens dieselmotorer udsender 3 ringede forbindelser som phenanthren og anthracen /56/.

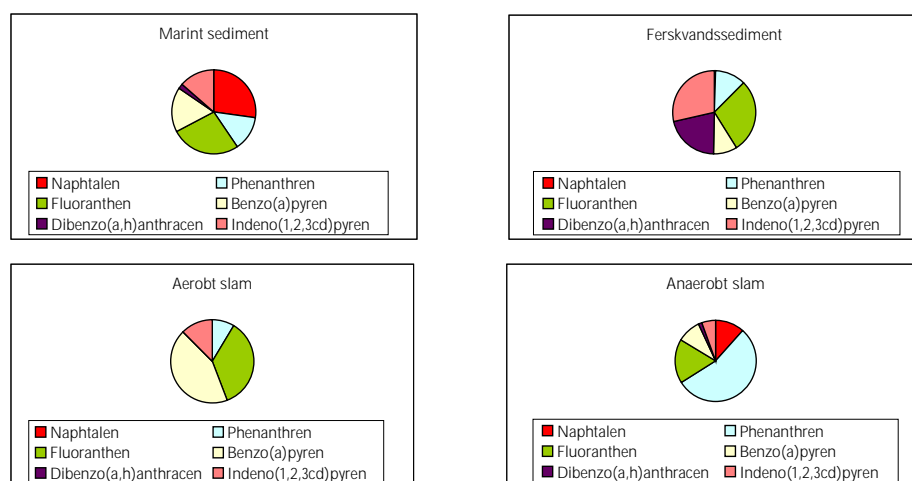
Afbrænding af træ og stenkultjære har en bredere PAH profil, men stadig med et højt indhold af de lettere PAH, figur 8.2.



Figur 8.2 Sammensætning af PAH ved forbrænding af træ og i kultjære, data fra /56/.  
*Composition of PAH due to incineration of wood and coal tar. Data from /56/.*

I jorden bevirker den hurtigere nedbrydning, fordampning og udvaskning af lette PAH, at PAH profilen med tiden forskydes imod tungere PAH. Dette ses også for sedimenter og slam fra renseanlæg i figur 8.3.

Det skal dog noteres, at indflydelsen af oliespild kan ses for det marine sediment med et højere indhold af naphthalen end i ferskvandssediment fra Lake Michigan med dominerende atmosfærisk påvirkning.



Figur 8.3 Sammensætning af PAH i slam og sediment, data fra /98, 136, 137/.  
Composition of PAH in sludge and sediment. Data from /98, 136, 137/.

Denne tendens forstærkes yderligere, når PAH profilen optegnes for forurenede jord, figur 8.4, hvor profilen med hensyn til de her udvalgte, usubstituerede PAH med forskellige antal ringe klart ikke er forskellig til trods for forskellige kilder: olieforurening i OM sag, tjæreforurening i Skagen og diffus belastning i København.

Større variationer i PAH profil kan ses, hvis flere PAH og substituerede PAH inddrages. Som eksempel kan nævnes, at olieprodukter har et stort indhold af methylerede PAH, mens forbrændingsprodukter og stenkulstjære primært indeholder ikke-alkylerede PAH (usubstituerede) /6/.

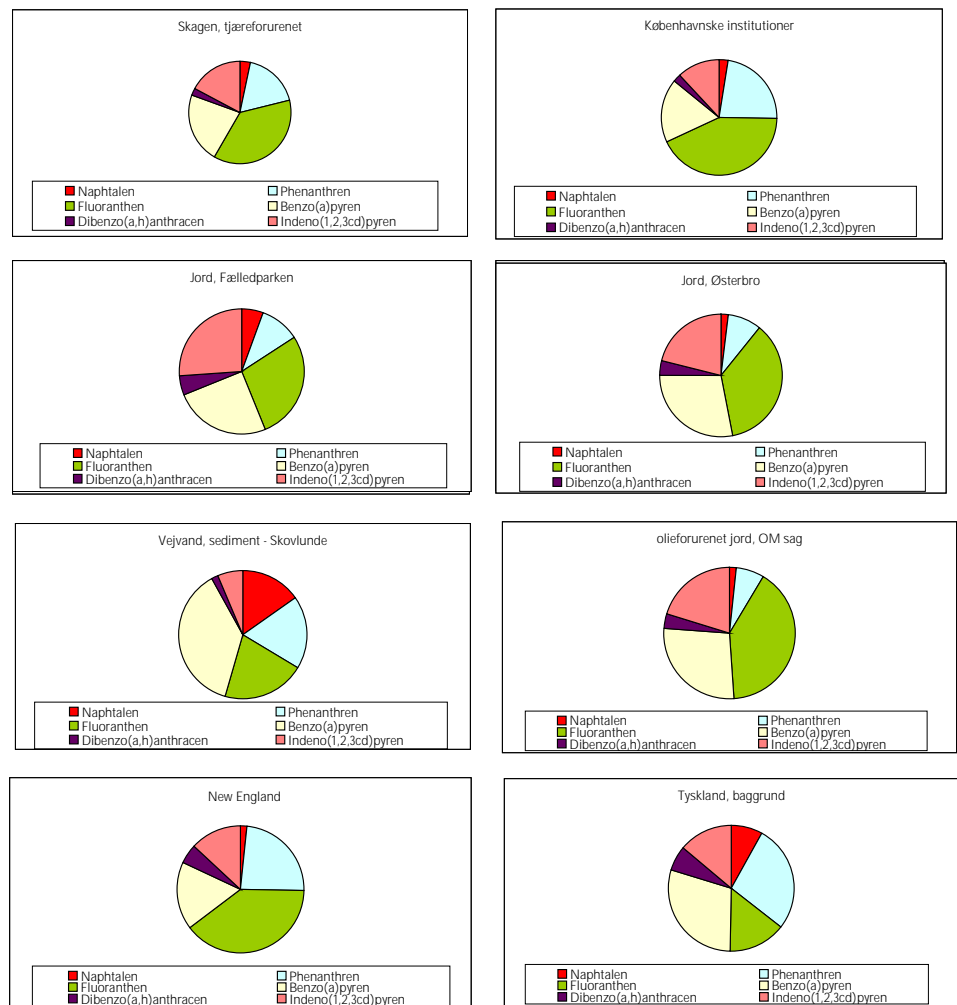
I /1/ er PAH-indhold i olieprodukter sammenlignet med stenkulstjære (tabel 8.1).

PAH		Benzin	Dieselloolie	Bitumen	Stenkulstjære
Naphthalen	ppm	900–4.000	200–4.000	i.o.	7.000–99.000
Methylnaphthalen	ppm	i.o.	5.700–9.100	i.o.	4.200–19.600
Phenanthren	ppm	15–21	0–429	0,3–7,0	10.000–63.000
Fluoranthren	ppm	1,7–7,5	37	0,1–28	33.000
Pyren	ppm	1,6–12,8	0–41	0,08–35	21.000
Benz(a)anthracen	ppm	0,04–2,7	1,2	0,2–35	6.500
Benzo(a)pyren	ppm	0,09–8,3	0,6	0,1–27	5.500
> 3 ringede PAH	ppm	~ 100	<50.000	i.o.	300.000–650.000

i.o. ikke oplyst.

Tabel 8.1 PAH-indhold i olieprodukter og stenkulstjære (fra /1/).  
PAH content in oil products and coal tar from /1/.

Dannelse af PAH ved høj temperatur under forbrænding bestemmes af temperatur og forbrændingsprocessen og ikke så meget af arten af forbrændings materialet. Derfor er PAH profilen sammenlignelig for røggasser fra forskellige forbrændingskilder og i bilernes udstødningsskiver. Dog emitteres relative store mængder benzo(ghi)perylene og coronen fra trafikale kilder. Trafikken er den dominerende PAH kilde ved de stærkt trafikerede veje.



Figur 8.4 Sammensætning af PAH i jord med hensyn til 6 almindeligt målte PAH vurderet som baggrundsværdier.  
*Composition of PAH in soil with respect to background levels of 6 commonly measured PAH.*

Når PAH dannes ved ufuldstændig forbrænding er det at betragte som en termisk syntese. Ved dannelsen af olie sker en tilsvarende proces, men processen foregår ved lavere temperatur og over længere tid. Det giver en forskellig sammensætning af PAH i forbrændingsprodukter i forhold til olieprodukter, idet forbrændingsprodukter domineres af ikke-alkylerede 4- til 7-ringede PAH, mens råolie domineres af 2- og 3-ringede PAH, herunder især de alkylerede /79/.

I forbindelse med luftforurening har PAH-profiler været foreslået til kilde identifikation. Metoden besværliggøres af, at der sker en hurtig omdannelse/-nedbrydning i atomsfæren af især de alkylerede PAH. Endvidere er det konstateret, at forskelle i PAH profilen som nævnt tidligere er mindre afhænger af det materiale, der fyres med, end af forbrændingstemperaturen. I New Jersey, USA er der estimeret en dannelse af benzo(a)pyren på 6300 kg i løbet af en fyringssæson, og heraf anslås 6100 kg at stamme fra fyring med træ i husholdninger /104/. I forbindelse med luftmålinger er anvendelsen af PAH profiler ikke mulig endnu. Det skyldes de mange kilder, den store variation i de enkelte kilders udledning, og især om vinteren dominans fra fyring med træ /104/.

For at kunne skelne mellem PAH-emissioner fra trafik og rumopvarmning vurderes der i en dansk undersøgelse af PAH i atmosfæren ved forskellige lokaliteter forholdet mellem indeno(1,2,3 cd)pyren og benzo(ghi)perylene, idet der findes et højere indhold af benzo(ghi)perylene i emissionen fra trafikken. Forholdet mellem indeno(1,2,3 cd)pyren og benzo(ghi)perylene er ca. 0,37 for emissioner fra trafik og 0,9 for rumopvarmning. I København er det atmosfæriske forhold 0,46, hvilket indikerer, at hovedbidraget kom fra trafikken, mens der i andre byer er et højere bidrag fra rumopvarmning. I landdistrikter er forholdet endnu højere, 0,98–1,37, hvilket indikerer andre forhold. Bl.a. kan nævnes, at PAH udsættes for fotooxidation og indeno(1,2,3 cd)pyren har et meget længere halvliv i atmosfæren end benzo(ghi)perylene. Forholdet stiger derfor med afstanden fra kilderne.

Forholdet mellem benzo(ghi)perylene og benzo(e)pyren blev anvendt som indikator for en trafikalkilde ved en undersøgelse i UK, jf. tabel 8.2.

Luftforurening	Manchester Byomgivelser Trafik, industri, boliger	Clapham Landsby Boligopvarmning (kul)	Austwick Landsby Boligopvarmning (kul)	Lancaster Landligt areal uden punktkilder
Forhold benzo(ghi)perylene/ benzo(e)pyren	1,4	0,9	0,9	1,3
Forhold benz(a)anthracen/ chrysen	0,45	0,7	0,7	0,45

Tabel 8.2 Vurdering af kilder ved undersøgelse i UK i 1998 /119/.  
*Comparison of sources in an UK investigation.*

Høje værdier indikerer et større bidrag fra trafik end fra boligopvarmning. PAH-emission var både i storbyen og i landlige omgivelser hovedsagelig forårsaget af trafikalkilder (forhold 1,4 og 1,3), mens trafikken har haft mindre betydning for de to landsbyer med kulfyring (forhold 0,9). Vurderingen af forholdet mellem benz(a)anthracen og chrysen er en indikator for, om emissionen af PAH er lige sket (et højt forhold), eller om den har været undervejs i længere tid. Forholdene på ca. 0,7 for de to landsbyer og ca. 0,45 for storbyen og det landlige areal indikerer, at PAH-emissionen i landsbyerne er lokal /119/.

I forbindelse med voldsomme skovbrande i Canada i 1998 er PAH profilerne i sediment fra forskellige områder bestemt. Her er der dominans af PAH forbindelsen retene, som udgør 50-60 % af de ikke-alkylerede PAH. Retene anses for at være en unik markør for forbrænding af nåletræ. Hermed kan det fastslås, at skovbrande bidrager til indholdet af PAH i sedimentet /105/.

I opfyld med murbrokker er der konstateret 2 signifikant forskellige sammensætninger af PAH profilen: en med fluoranthen fra aske og trækul som de mest betydende PAH og en anden med benzo(b)fluoranthen fra mursten og koks som den mest betydende. Der var det samme mønster i sammensætningen i selve depotet og i de omkringliggende græsarealer /62/.

I Estland er der konstateret forskellige PAH profiler i jorden fra forskellige områder, hvilket tolkes som forårsaget af en stor variation i kilderne til jordforureningen i byerne /107/.

I en tjekkisk undersøgelse af PAH i skovbund /108/ er der gennemført en sammenstilling af PAH profiler, hvor kilderne til PAH er langdistance lufttransport. Nogle få PAH udgør mere end 50 % af summen af 20 PAH: fluoranthen, phenanthren, benzo(b)fluoranthen, benzo(j)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen og chrysen. Der er ikke mulighed for ud fra profilerne at identificere enkeltkilder til de målte indhold, men det kan vises, at der er tale om luftemissioner fra forbrænding /108/.

PAH bestemt nær motorveje er karakteriseret ved at forbindelserne benzo(b)fluoranthen og benzo(ghi)perylene dominerer, mens det ved koksgrunde er fluoranthen som dominerer /30/.

I en australsk undersøgelse /109/ benyttedes PAH profilen til at skelne mellem to kilder:

- Forbrænding fra bilmotorer og fra afbrænding af træ er karakteriseret ved forekomst af ikke alkylerede PAH med overvægt af 4, 5 og 6 ringede PAH som følge af de høje temperaturer ved dannelsen.
- Spild af olieprodukter er karakteriseret ved større forekomst af 2 eller 3 ringede PAH og en større forekomst af alkylerede PAH som følge af de lavere temperaturer ved dannelsen.

I tempererede egne er sammensætningen af PAH i jorden relativt ens, hvor de mest dominerende forbindelser er de 3 benzofluoranthener, chrysen, fluoranthen og pyren /63/.

I tabel 8.3 er der givet en oversigt over forskellige forslag til tolkning af PAH oprindelse ud fra PAH profiler.

Det kan konkluderes, at der ikke er fremkommet tilstrækkeligt overbevisende materiale til at kunne benytte simple PAH-profiler til karakterisering af kilderne til diffus jordforurening med PAH, idet der over tid sker en udjævning af de forskellige profiler fra de forskellige kilder som følge af nedbrydning, fordampning og udvaskning. Dette kan illustreres ved figur 8.1-8.4.

Der er dog indikationer på oprindelse, som kan benyttes. Methylerede, især 2- og 3-ringede PAH stammer fra olieprodukter. Disse forbindelser er udsat for en relativt hurtig nedbrydning, fordampning og udvaskning, så billedet kan ændre sig ved ældre jordforureninger. Der er i /95/ peget på nogle stabile methylerede PAH (methylerede 3- og 4-ringede PAH samt methylerede thiophener), som forventeligt også kan anvendes til kildeidentifikation i forvitrede jordforureninger. Endelig kan forbindelserne perylen og reten anvendes som indikatorer for henholdsvis biologisk dannelse og afbrænding af nåletræ.

Stoffer	Forekomst/indikation	Henvi sning
Naphthalen	Høj i gasfase af luft ved trafikemission	Afsnit 6
2 ringede PAH	Høje i udstødning fra benzinmotorer	Afsnit 8
naphthalen og phenanthren	Høje i stenkulstjære	Afsnit 5
2 og 3 ringede PAH	Høje i olieprodukter	Afsnit 8
	Indhold i muslinger indikerer petrogen påvirkning	Afsnit 6
Alkylerede 2 og 3 ringede PAH	Høje i olieprodukter	Afsnit 8
Phenanthren og alkylsubstituerede phenanthrener	Høje i udstødning fra dieselmotorer	Afsnit 6
Anthracen	Indhold i muslinger indikerer pyrogen påvirkning	Afsnit 6
3 ringede PAH	Høje i udstødning fra dieselmotorer	Afsnit 8
Reten*	Hyppigste PAH ved skovbrand	Afsnit 8
Phenanthren og fluoranthen	Høje i sod	Afsnit 6
Fluoranthen	Høj i fyld med aske og trækul, samt i aske og trækul selv	Afsnit 8
	Høj på koksgrunde	Afsnit 8
Phenanthren, fluoranthen, benzofluoranthener og chrysen	Over 50% af PAH i atmosfæren ved fjernttransport	Afsnit 8
Benzo(b)fluoranthen	Høj i fyld med mursten og koks, samt i mursten og koks selv	Afsnit 8
Perylen	Dannes biologisk i sediment	Afsnit 6
Benzo(ghi)perylene og coronen	Høje ved trafikemission	Afsnit 6 og 8
Fluoranthen, pyren, benzo(a)anthracen, dibenz(ah)anthracen og indeno(1,2,3-cd)perylene	Dannes ved skovbrand	Afsnit 7
Benzo(b)fluoranthen og benzo(ghi)perylene	Høje i jord ved motorveje	Afsnit 8
Ikke alkylerede 4-6 ringede PAH	Høje i udstødning fra motorer og ved afbrænding af træ	Afsnit 8
5 og 6 ringede PAH	Høje i partikelfase af luft ved trafikemission	Afsnit 6
4-7 ringede PAH	Dannes ved forbrænding	Afsnit 8
Forhold Indeno(1,2,3-cd)pyren/ benzo(ghi)perylene	Forholdet i luft er 0,4 for trafikemission og 0,9 for emission fra opvarmning	Afsnit 8
Forhold benzo(ghi)perylene/ benzo(e)pyren	Forholdet i luft er 1,3-1,4 for trafikemission og 0,9 for emission fra kulfyring	Afsnit 8
Forhold benz(a)anthracen/ chrysen	Forholdet i luft er 0,7 for lokal emission og 0,45 for fjernttransport	Afsnit 8
Forhold imellem methylerede 2, 3 og 4 ringede PAH samt methylerede thiophener og ikke alkylerede 3-6 ringede PAH	Højt for petrogen oprindelse	Afsnit 8
Forhold imellem ikke alkylerede 3-5 ringede PAH og sum af PAH	Højt for pyrogen oprindelse	Afsnit 8

\*: 1-methyl-7-isopropylphenanthren

Tabel 8.3 Opsummering af foreslåede tolkninger af PAH oprindelse ud fra PAH profil eller dominerende stoffer.  
*Summary of different characterisation of PAH origin based on PAH profile or dominating compounds.*

# 9 Analyse- og prøvetagningsprogram

Formålet med at opstille et prøvetagning og analyseprogram er muliggøre etablering af troværdige baggrundsniveauer for PAH i jord, der kan benyttes i miljøadministrationen.

Der er en allestedsnærværende, men varierende baggrundsbelastning af jorden med PAH i jord stammende fra antropogene og naturlige kilder (skovbrande). Foruden punktkilder bidrager også diffuse forureningskilder, naturlige processer (afbrænding af biomasse) og biologiske processer til PAH belastningen.

Baggrundsniveauet vil dermed være stærkt varierende afhængig af nærhed til kilder, jordbundsforhold, klima, arealanvendelse mv. Der kan derfor ikke statistisk etableres dækkende baggrundsværdier, uden at disse bliver behæftet med meget stor usikkerhed.

Målet må derfor være at fastlægge typiske baggrundsniveauer for PAH i en række forskellige, almindelige danske jorder og i en række forskellige kildescenarier.

Det skal særligt bemærkes, at formålet med programmet ikke er at danne baggrund for fremtidens kontrolprogram for PAH i jord, men derimod at måle PAH profiler og indices på en sådan måde, at parametre til fremtidig brug i kildeidentifikation identificeres.

## 9.1 Hidtil benyttede PAH-analyseprogrammer

PAH-analyseprogrammer udført i forbindelse med jordforurening har været bestemt af analysemulighederne, "standard praksis" og myndighedernes krav.

Ved de første undersøgelser af gasværksgrunde i Danmark i begyndelsen af 80'erne blev der analyseret for indhold af "total tjære" ved GC-FID efter udrystning med et passende ekstraktionsmiddel (cyklohexan, dichlormethan).

Gravimetrisk bestemmelse (afvejning af det ekstraherede materiale, jf. olie/fedt analyse DS/R208) blev også anvendt i denne periode. Herudover blev TLC og HPLC (tyndtlags- og væskechromatografi) teknikker ofte anvendt.

Den totale mængde ekstraherbare organiske forbindelser blev kvantificeret ved GC-FID i henhold til en tjærestandard (ren tjære fra Strandvejsgasværket) eller et referencestof som phenanthren. Kvantificering i forhold til et referencestof gav et "total tjæreindhold", der typisk var 2-3 gange lavere end ved brug af Strandvejstjæren. Ægte tjære som strandvejstjæren, indeholder beg, som ikke medbestemmes i analysen /20/.

Ved de tidligere undersøgelser blev der ofte kvantificeret et varierende antal PAH, for eksempel:



1982 Helsingør Gasværk /21/: Total tjære, naphthalen, phenanthren, anthracen

1983 Strandvejsgasværk, Hellerup /22/: Total tjære, 12 PAH inkl. 1- og 2-methylnaphthalen.

1986 Næstved gasværksgrund /23/: Total tjære, naphthalen, phenanthren/anthracen

I slutningen af 80'erne og begyndelsen af 90'erne omfattede tjæreanalyserne en bestemmelse af total tjære og kvantificering af 6-7 PAH, f.eks. naphthalen, methylnaphthalener, phenanthren, fluoranthen, pyren, benz(a)anthracen, og benzo(a)pyren /20/.

I 1992 udgav Miljøstyrelsen en branchevejledning for forurenede tjære-/asfaltgrunde /24/, hvori det anbefaledes, at der analyseres for total indhold af tjære/olie med kvantificering af indhold af enkeltstofferne benzen, toluen samt 8 PAH: naphthalen, methylnaphthalener, phenanthren, fluoranthen, pyren, benz(a)anthracen, chrysen og benzo(a)pyren. Vejledningen specificerede, at koncentrationer skulle opgives som mg/kg TS.

Igen gennem 90'erne blev der ofte analyseret for total ekstrahere organiske stoffer, hvor der også blev foretaget en kvalitativ vurdering af om prøven indeholdt tjære, benzin, gasolie eller tung olie. Desuden blev 8-16 PAH kvantificeret, heriblandt: naphthalen, acenaphthylen, phenanthren, fluoranthen, anthracen, acenaphthen, benz(a)anthracen, chrysen og benzo(a)pyren, pyren, benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, indeno(1,2,3-cd)pyren, dibenz(a,h)anthracen og benzo(g,h,i)perylene.

Naphthalen blev i denne periode sjældent inkluderet i summen af PAH, men blev analyseret sammen med benzen, toluen, ethylbenzen og xylener (BTEX) som indikatorer for de vandopløselige og flygtige tjæreforbindelser.

Fastlæggelse af jordkvalitetskriterier for 7 PAH (se afsnit 3.5) har betydet, at der med henblik på vurdering af overskridelse af jordkvalitetskriterier kun er analyseret for disse 7 PAH ved en række jordforureningsundersøgelser siden 1998.

Oplysninger om PAH-forurenings sammensætning (PAH-profilen) og tilstedeværelse af de andre især lettere PAH er dermed ikke altid blevet vurderet på trods af, at der stadig stilles krav om en vurdering af art og omfang af forurening i undersøgelsesprogrammer i vejledningen for oprydning på forurenede lokaliteter/26/, og hvor der i risikovurderingen skal tages stilling til risikoen for de aktuelle forureningskomponenter og den konkrete forureningsituation.

I forbindelse med Miljøstyrelsens Teknologiuudviklingsprogram udføres nu et projekt om kortlægning af diffus jordforurening i byområder /131/. Fase II af projektet, som er planlagt udført i 2002, vil omfatte en afprøvning af undersøgelsesstrategier ved fysiske undersøgelser af en række testarealer i Københavns kommune.

I undersøgelserne foreslås det, at der primært udtages prøver fra 2-10 cm's dybde, men suppleret med yderligere prøver fra andre dybder, bl.a. 20 - 30 cm. De fleste jordprøver foreslås analyseret for Miljøstyrelsens 7 PAH, men

ca. 10-20% af prøverne desuden foreslås analyseret for en udvidet analysepakke med op til 34 PAH. På hver testareal udtages prøverne fra forskellige prøvetagningsfelter (positioner) som stikprøver med forskellig indbyrdes afstand inden for prøvetagningsfeltet. For vejarealer anvendes et prøvetagningsfelt på 4 m<sup>2</sup> og indbyrdes stikprøveafstand på f.eks. 0,5, 0,7, 1, 1,5 og 2 m, mens der i boligområder anvendes et felt på 100 m<sup>2</sup> og en indbyrdes afstand på 1, 2, 3, 5 og 10 m med henblik på at beskrive den geostatistiske variation over arealerne som helhed.

Som testarealer i Københavns kommune er der foreslået 5 boligområder med forskellige bymæssige alder, en reference position i Kongens Have og samt to arealer ved to vejstrækninger med felter i forskellige afstand 0-2, 2-5, 5-10, 10-30 og 30-100m fra vejene.

Supplerende skal nævnes, at den i 1992-93 gennemførte undersøgelse af tungmetalindhold i danske jorder er gennemført ved udtag af prøver fra i alt 400 punkter landet over udvalgt blandt nitratkvadratnettets målepunkter, hvor der i hvert punkt er udtaget 17 delprøver fra 0 til 25 cm og foretaget kombination heraf til blandeprøver/132/. Dette måleprogram omfattede ikke byområder og forurenede grunde.

Der arbejdes i International Organisation for Standardisation (ISO) på en standard for måling af baggrunds niveauer af stoffer i jord /133/, men det nu tilgængelige udkast er ikke tilstrækkeligt konkret til at kunne anvendes i udformningen af måleprogrammet for PAH i jord.

## 9.2 Opstilling af analyseprogram

### 9.2.1 Liste over PAH-forbindelser med jordkvalitetskriterier eller kildeidentifikationsværdi

Som omtalt i kapitel 3 omfatter det gældende danske jordkvalitetskriterium 7 PAH, mens der er afskæringsværdier for 11 PAH forbindelser i slam anvendt til jordbrugsformål. I mange af de eksisterende undersøgelser bestemmes de 16 USA-EPA PAH, der alle er usubstituerede. I Miljøstyrelsens overvågningsprogram NOVA 2003 er der udpeget 24 PAH forbindelser, hvoraf fire er substituerede (methylerede).

Hvis der skal foretages en grundigere bestemmelse af oprindelsen af PAH, er der i flere af de i kapitel 4, 5 og 6 citerede kilder peget på bestemmelse af methylerede PAH. I /95/ er udpeget karakteristiske methylerede PAH forbindelser, der kan benyttes til identifikation af olieprodukter, og disse forbindelser kan i denne sammenhæng anvendes som indikator for petrogen oprindelse af PAH. En del af disse forbindelser nedbrydes/fordamper kun ganske langsomt, og de karakteristiske forhold mellem disse forbindelser må antages at være uændret gennem længere tid. Det drejer sig bl.a. om C<sub>3</sub>- og C<sub>4</sub>-phenanthrener, samt om C<sub>2</sub>- og C<sub>3</sub>-dibenzothiophener. Disse forbindelser bestemmes normalt ikke ved PAH analyse af jord.

På baggrund af de gennemgæede undersøgelser kan der peges på flere PAH forbindelser som specifikke indikatorer for oprindelse:

- Perylen, der kan være indikator for mikrobiologisk dannelse
- Reten (7-isopropyl-1-methyl-phenanthren), der er specifik indikator for afbrænding af nåletræ bl.a. i forbindelse med skovbrande.

- Coronen og anthanthren, der dannes i forbrændingsmotorer, og dermed er indikatorer for trafikbelastning.

Endvidere vil det være relevant at medtage heteroaromatiske forbindelser (forbindelser med indhold af nitrogen, ilt eller svovl, NSO forbindelser) i et analyseprogram, da disse kan udgøre en trussel mod grundvandet hvis de er tilstede i jorden. Eksempler herpå er dibenzofuran, carbazol, benzothiophen og dibenzothiophen. Forbindelserne er samtidig indikatorer for olie- og gasværksforureninger.

	USA-EPA	DK Jord	DK Slam	NOVA 2003	Parameter forslag
naphthalen	X			X	X
C1-Naphthalener				X #	
C2-Naphthalener				X #	
C3-Naphthalener				X #	
C4-Naphthalener					
Biphenyl				X	X
Acenaphthylen	X				X
Acenaphthen	X		X	X	X
Dibenzofuran					X
Fluoren	X		X	X	X
C1-Fluorener					
C2-Fluorener					
C3-Fluorener					
Anthracen	X			X	X
Phenanthren	X		X	X	X
C1-Phenanthrener				X	
4,5-Methylenephenanthren					
C2-Phenanthrener				X	
C3-Phenanthrener					X
C4-Phenanthrener					X
Dibenzothiophen				X	X
C1- Dibenzothiophener					
C2- Dibenzothiophener					X
C3- Dibenzothiophener					X
Fluoranthren	X	X	X	X	X
Pyren	X		X	X	X
Reten					X
C1-Fluoranthenes/pyrener				X #	
Benz(a)anthracen	X			X	X
Chrysen	X			X	X
Triphenylen				X	X
C1-Chrysener					
C2-Chrysener					
C3-Chrysener					
C4-Chrysener					
Benzo(a)fluoren				X	X
Benzo(b)fluoranthren	X	X	X	X	X
Benzo(j)fluoranthren		X	X	X	X
Benzo(k)fluoranthren	X	X	X	X	X
Benzo(a)pyren	X	X	X	X	X
Benzo(e)pyren				X	X
Perylen				X	X
Indeno(1,2,3-cd)pyren	X	X	X	X	X
Dibenz(a,h)anthracen	X	X		X	X
Benzo(ghi)perylen	X		X	X	X
anthanthren					X
Coronen					X

#: Flere isomere forbindelser medtaget på listen.

Tabel 9.1 Oversigt over de individuelle PAH forbindelser og grupper af isomere PAH, der er omfattet af de gennemgåede undersøgelser.  
*Overview of individual PAH and groups that are included in analytical programmes.*

I tabel 9.1 er listet de PAH, der er omfattet af de i kapitel 5 og 6 gennemgæede undersøgelser. Samtidig er markeret hvilke af disse forbindelser, der er nævnt på hhv. USA-EPA's liste, de danske jordkriterier, den danske slam-bekendtgørelse og Miljøstyrelsens NOVA 2003 stofliste (analysekrav i vandmiljørelaterede matricer). For de markerede forbindelser må det således forventes, at de eksisterende metoder til f.eks. slam og sedimenter forholdsvis vil kunne justeres til brug for analyse af jordprøver i forbindelse med kildesporing / identifikation.

Et analyseprogram, som indeholder alle de i tabellen nævnte forbindelser, vil være omstændeligt, og især vil det være vanskeligt at bestemme det store antal isomerer, der eksisterer af de forskellige substituerede PAH.

Mange af de nævnte forbindelser vil i forbindelse med diffus jordforurening være tilstede i så små mængder, at de med den nuværende viden ikke tillægges miljømæssig betydning. I forbindelse med kortlægning og identifikation af kilder til jordforurening med PAH vil det imidlertid være relevant at analysere flest muligt af de nævnte forbindelser.

På baggrund af ovenstående overvejelser anbefales det derfor at medtage de i højre kolonne af tabel 9.1 markerede forbindelser i et kommende analyseprogram til kildesporing af PAH og tjære forurening. Denne liste omfatter 24 individuelle ikke-substituerede PAH, to heteroaromatiske forbindelser, en specifik substitueret PAH (reten), samt 4 grupper af isomere, substituerede PAH.

Listen er sammensat således, at de miljømæssigt vigtige PAH bestemmes, men også således, at PAH med indikatorværdi (som beskrevet i denne rapport) for oprindelse bestemmes.

### 9.2.2 Liste over andre indikator parametre med kildeidentifikationsværdi

Der kan peges på følgende sammenhænge der vil kunne medvirke til en afklaring af oprindelsen af PAH:

PAH	andre parametre	sammenhæng
ingen alkylerede PAH	cyanid, NSO forbindelser, phenoler	gasværksgrunde, affald fra gasværksgrunde
alkylerede PAH, fortrinsvis 2- og 3-ringede	bly	spild af olie og benzin
ingen alkylerede PAH, fortrinsvis 4-5 ringede	bly, platin	trafik emission, tæt på vej
ingen alkylerede PAH	dioxiner	generelle forbrændingsprocesser, herunder afbrænding af affald

Tabel 9.2 Sammenhæng mellem PAH og andre parametre.  
*Relationship between PAH and other parameters.*

Muligheden for at benytte metaller som V, Pt, Ni, Zn, Cu, Cr og Ti som indikatorer for trafikbelastning skal nævnes /130/.

I det omfang, hvor det ikke er muligt at foretage en kildeidentifikation ud fra PAH analyserne alene, kan det være relevant at supplere med analyse for enten cyanid eller bly. Omkostningerne ved at inddrage dioxin analyser i kildesporing vil være betydelige, og det vurderes derfor ikke at være relevant i denne type undersøgelser.

### 9.2.3 Forslag til analysemetode

Eksisterende analysemetoder til bestemmelse af PAH og beslægtede forbindelser i jord baserer sig alle på en ekstraktion af jordprøven efterfulgt af en analyse af ekstraktet for indhold af et antal specifikke forbindelser. Analysen af ekstraktet kan foretages enten ved væskechromatografi (HPLC) med fluorescens detektion eller ved gaschromatografi (GC) med enten flammeionisationsdetektion (GC-FID) eller massespektrisk detektion (GC-MS).

HPLC med fluorescens detektion har tidligere været udbredt til analyse af både vand og jordprøver på lavt niveau på grund af den høje følsomhed, der tidligere ikke kunne opnås med andre teknikker. Metoden er bedst egnet til forholdsvis rene prøver som drikke- og grundvand, men der eksisterer også metoder til jord. Eksempler på nyere metoder og metodeforslag er: ISO/DIS 7981-2 (6 PAH i vand), ISO/FDIS 17993:2001 (15 PAH i vand) og ISO 13877:1998 (16 PAH i jord). HPLC med fluorescens detektion giver dog ikke samme sikkerhed for identifikationen af de enkelte forbindelser som GC-MS analyse.

GC-FID benyttes i nogle tilfælde til bestemmelse af PAH i jordprøver, men da sikkerheden af identifikationen denne metode er lav, er den kun egnet til prøver med et relativt højt indhold af PAH, hvor det karakteristiske mønster af de enkelte PAH kan hjælpe ved identifikationen. Metoden kan ikke anbefales til komplekse blandinger af PAH på lavt niveau.

GC-MS instrumenter til rutinebrug har i dag en så høj følsomhed, at de med fordel kan anvendes til bestemmelse af PAH på lavt niveau. Der findes da også en række internationale standarder og standardforslag for både vand og jord. Som eksempler kan nævnes: Standard Methods 6440B (vand), EPA 8270C (jord, fast affald og vand), ISO/WD 18287 (jord). Endvidere kan nævnes, at DHI for Miljøstyrelsen i 1999 – 2000 udviklede og validerede en GC-MS baseret analysemetode til bestemmelse af PAH i jord /110/.

Alle de eksisterende metoder medtager maksimalt de 16 PAH forbindelser medtaget på USA-EPA's liste. Dog er den nyudviklede DHI metode valideret til et betydeligt større antal PAH. Det vil derfor være nødvendigt at videreudvikle og validere en metode til at omfatte samtlige de 31 stoffer/stofgrupper foreslået med en tilstrækkelig lav detektionsgrænse. Den for Miljøstyrelsen udviklede metode, der ikke anvender chlorerede opløsningsmidler som dichlormethan, kan med fordel tages som udgangspunkt for denne udvikling, og det vurderes, at denne forholdsvis let vil kunne udvides til at omfatte samtlige forbindelser.

Det anbefales at benytte en GC-MS baseret metode svarende til den for Miljøstyrelsen udviklede metode.

I denne forbindelse skal det nævnes, at det med stor sandsynlighed ikke vil være muligt at fremskaffe aktuelle analytiske standarder af alle de relevante isomere forbindelser i de fire grupper af substituerede PAH medtaget på listen. Det vil derfor være nødvendigt at træffe et valg vedrørende beregningsmetode for disse grupper. En mulighed vil være at anvende responset fra den tilsvarende ikke substituerede PAH (parent PAH) til beregning af de substituerede (denne metode er anvendt i flere af de citerede undersøgelser). En anden mulighed vil være at anvende responset fra en enkelt isomer til at beregne samtlige isomere forbindelser i de enkelte grupper.

Da der erfaringsmæssigt kan være store forskelle på responset mellem både homologe forbindelser (forskellig substitueringsgrad) og isomere forbindelser i samme gruppe, vil ingen af de to beregningsmetoder give korrekte kvantitative data, men resultaterne vil udemærket kunne bruges i forbindelse med kildeopsporing, hvor der primært sammenlignes mønstre og forskelle i relative koncentrationer.

#### **9.2.4 Krav til analysedetektionsgrænser og analysekvalitet i øvrigt**

Detektionsgrænsen for den nuværende metode udviklet af DHI for Miljøstyrelsen /110/ i 1999-2000 er 0,01 mg/kg (10 µg/kg), hvilket er tilstrækkeligt i forhold til metodens formål: at kontrollere jordkvalitetskriterierne. De internationale standarder på området arbejder med tilsvarende detektionsgrænser. Denne metodes formål var, foruden at detektionsgrænsen var tilfredsstillende, at metoden skulle være hurtig, billig og reducere mængden af opløsningsmiddel i forbindelse med analysen. Ved metoden ekstraheres 10 g jord, og det endelige ekstraktvolumen er 10 ml.

Da flere af de udpegede indikatorforbindelser forekommer i relativt lave koncentrationer i forhold til de "regulerede" forbindelser, vil det være nødvendigt at sænke detektionsgrænsen for metoden så meget, som det er praktisk overkommeligt.

Ved at øge den mængde prøve, der tages i arbejde, fra 10 g til 20-25 g samtidig med, at slutvolumen af ekstraktet sænkes til 1 ml, vil det være muligt at sænke detektionsgrænsen til i størrelsesordenen 0,5-1 µg/kg eller lavere. Dette må anses for at være tilstrækkeligt til brug for kildebestemmelse af diffuse PAH forureninger.

Den øgede opkoncentrering vil formentlig kræve, at der indføres et oprensningstrin i analysemetoden for at reducere mængden af interfererende forbindelser, som vil påvirke metodens detektionsgrænse og ydeevne i øvrigt. En sådan oprensning vil eksempelvis kunne være oprensning på silica gel kolonne som beskrevet i bl.a. ISO/WD 18287 og Standard Methods 6440B.

Både detektionsgrænse og analyseusikkerhed bør dokumenteres i forbindelse med en validering af analysemetoden. Det bør kræves, at analyseusikkerheden ikke overstiger 10% RSD for koncentrationer større end 5 gange detektionsgrænsen.

Det anbefales at forbedre den for Miljøstyrelsen udviklede metode til analyse for PAH i jord til at omfatte alle de nødvendige forbindelser, samt til at nå en detektionsgrænse ikke højere end 1 µg/kg.

#### **9.2.5 Mindstekrav til intern kvalitetskontrol**

I forbindelse med en rutinemæssig anvendelse af analysemetoden bør der stilles følgende minimumskrav til den interne kvalitetskontrol:

- Der analyseres to ægte blindprøver med hver analyseserie. Resultaterne af blindprøverne overvåges løbende, og det verificeres, om metodens detektionsgrænse kan overholdes ved rutinebrug.
- Der analyseres som minimum en dobbeltbestemmelse af en kvalitetskontrolprøve med kendt indhold sammen med hver analyseserie. Kontrolprøvens indhold skal ligge i samme koncentrationsniveau som

naturlige prøver uden belastning fra punktkilder, dog mindst 10 gange detektionsgrænsen.

- I det omfang passende certificeret referencemateriale er til rådighed, skal dette medtages med jævne mellemrum, f.eks. hver 5 analyseserie.

### 9.3 Forslag til måleprogram

Måleprogrammet foreslås gennemført i 15 undersøgelsesområder, der tilsammen vil repræsentere de vigtigste danske jorder og arealanvendelser. I hvert undersøgelsesområde foretages en beskrivelse af PAH indhold, profil og variation. Analyseprogrammet beskrevet i afsnit 9.1 benyttes. Derudover foretages analyser for tørstof, glødetab og metallerne bly, platin, nikkel, zink og vanadium for udvalgte prøver.

#### 9.3.1 Undersøgelsesområder

Forslag til undersøgelsesområder er vist i tabel 9.3. Valget af undersøgelsesområder vil give en dækning af variationer i vegetation (nåleskov, bøgeskov, dyrket jord) på sandet og leret jord, af indflydelse af trafik på leret jord, af forbrændingsanlæg, af bebyggelse og industri på sandet og leret jord, samt af gammel bymæssig bebyggelse på leret jord.

Område	Jordbund	Arealanvendelse	Bemærkninger
Vestskoven, Albertslund	Lerholdig	Græsmark, motorvejstrekant	Prøvetagning i profil fra motorvej
Gyrstinge Sø, Sydvestsjælland	Lerholdig, kalkrig	Bøgeskov	Statistisk prøvetagning i afgrænset område
Gyrstinge Sø, Sydvestsjælland	Lerholdig, kalkrig	Nåleskov	Statistisk prøvetagning i afgrænset område
Gyrstinge Sø, Sydvestsjælland	Lerholdig, kalkrig	Dyrket mark	Statistisk prøvetagning i afgrænset område
Klosterhede Plantage, Nordvestjylland	Sandet	Nåleskov	Statistisk prøvetagning i afgrænset område
Klosterhede Plantage, Nordvestjylland	Sandet	Dyrket mark	Statistisk prøvetagning i afgrænset område
Lammefjord	Leret, organisk rig	Dyrket mark	Statistisk prøvetagning i afgrænset område
Ejby Mose, Storkøbenhavn	Leret	Græsmark, tæt ved forbrændingsanlæg, motorvej	Prøvetagning i profil fra forbrændingsanlæg
Ballerup, Storkøbenhavn	Leret	Villahaver	Statistisk prøvetagning i afgrænset område
Herning	Sandet	Villahaver	Statistisk prøvetagning i afgrænset område
Industriparken, Ballerup, Storkøbenhavn	Leret	Nyere industri	Statistisk prøvetagning i afgrænset område
Fredericia	Leret	Blandet gammel industri og beboelse	Statistisk prøvetagning i afgrænset område
Herning	Sandet	Nyere industri	Statistisk prøvetagning i afgrænset område
Park i Københavns centrum	Leret, fylt	Gammel bymæssig bebyggelse	Statistisk prøvetagning i afgrænset område
Områder i Københavns centrum	Leret, fylt	Gammel bymæssig bebyggelse	Statistisk prøvetagning i afgrænsede områder

Tabel 9.3 Forslag til undersøgelsesområder for baggrundsværdier af PAH i jord.  
*Suggestion for investigation areas for background values for PAH in soil.*

Programmet kombineres med det program, som Københavns Kommune i samarbejde med Miljøstyrelsens Teknologiuudviklingsprogram har under planlægning, således at de skyggede felter i tabel 9.3 udføres under

programmet for Københavns Kommune, mens de øvrige felter dækkes i det her skitserede program.

### **9.3.2 Prøvetagning, indsamling af supplerende oplysninger vedr. prøvetagningslokaliteter og datavurdering**

I hvert prøvetagningsområde udpeges 5 prøvetagningsfelter på 100 m<sup>2</sup>, og i hvert prøvetagningsfelt udtages 5 stikprøver i 2-10 cm og 1 stikprøve i 10-30 cm, i alt 30 prøver fra hvert område.

Én stikprøve fra hvert felt analyseres tillige for de angivne metaller, tørstof og glødetab, i alt 5 prøver fra hvert område.

Positioner til statistisk prøvetagning indenfor hvert prøvetagningsfelt udvælges i prøvenet med tilfældig placering i skala tilpasset prøvetagningsfeltet. Der benyttes som nævnt 5 positioner per felt. Der udpeges altid 20 tilfældige positioner, således at en position uden mulighed for prøvetagning kan erstattes af nærmeste alternativ.

Prøvetagning i profil ved forbrændingsanlæg udføres med 3 felter øst for anlægget med afstande til anlægget på 10, 50 og 300 m og 2 felter vest for anlægget med afstande til anlægget på 50 og 300 m.

Under prøvetagning beskrives jordbundsprofilen til 50 cm under terræn ved mindst én position i hvert felt.

Data bør vurderes statistisk, således at områder med sammenlignelig total PAH belastning kan kombineres til færrest mulige baggrunds niveautyper. Indhold af enkelt PAH forbindelser, der afviger imellem områderne, og dermed kan benyttes til identifikation af diffus belastningstype (trafik, bymæssig bebyggelse, forbrændingsanlæg) skal søges identificeret. Profiler opstilles for forbrændingsanlæg. Resultaterne fra Københavns Kommunes projekt om diffus jordforurening inddrages i rapportering og konklusioner vedrørende baggrundsbelastninger i byområder og langs veje.

Det samlede antal prøver for det skitserede program bliver cirka 330 til PAH analyse og 55 til tørstof, glødetab og metaller.

Prøvetagningsområdet beskrives med hensyn til aktuel arealanvendelse for hvert felt, samt overordnet for tidligere arealanvendelse for hvert område.



# 10 Sammenfatning over kilder

I dette kapitel sammenfattes en liste over potentielle kilder samt deres bidrag til jordforurening med PAH.

Hovedkilderne til jordforurening med PAH, herunder benzo(a)pyren, kan opdeles i tre grupper.

- Punktkilder, hvor der kan opstå høje koncentrationer af PAH i jorden (hotspots), herunder:
  - Tidligere gasværker
  - Asfaltfabrikker
  - Tagpapfabrikker
  - Stejlepladser
  - Olieraffinerier
  - Oliepoter
  - Affaldsdepoter
- Diffus belastning af jord i forbindelse med processer, hvor der anvendes PAH-holdige produkter, og hvorved der kan ske spild, deponering, spredning og opblanding af PAH i jordmiljøet, herunder:
  - Tjære og tjæreholdige produkter
  - Trætjære
  - Råolie og kul, raffinerede mineralolieprodukter, især de tungere oliefraktioner som gasolie og fuelolie
  - Bitumen
- Diffus belastning af jord via diffuse atmosfæriske kilder, herunder:
  - Emissioner ved forbrænding af fossilt brændsel (kraftværker og fjernvarmeanlæg, trafik, biler og lastbiler, fly og tog, boligopvarmning)
  - Emissioner ved forbrænding af organisk materiale (affaldsforbrænding, brændeovne og pejse, markafbrændinger og skovbrande)

I de følgende afsnit vurderes de diffuse belastninger.

## 10.1 Atmosfæriske bidrag

Der kan beregnes, hvilken PAH-mængde, der på basis af den totale PAH-emission er tilført jorden, jf. tabel 6.9. Ved beregning antages, at 54% af emissionen tilføres jorden som nedfald (figur 6.4), samt at nedfaldet er jævnt fordelt over hele Danmarks areal, inklusive havområder (105.000 km<sup>2</sup>).

Mængde PAH / år ( 1986, /52/)	Beregnet nedfald mg PAH/ m <sup>2</sup> /år	Beregnet PAH-mængde tilført jorden* mg/kg /år	Beregnet indhold tilført jorden efter 60 år mg/kg
Forbrænding af fossilt brændsel, rum-opvarmning og industri. 30,2 tons PAH/år 54% nedfald på Danmarks areal på 105.000km <sup>2</sup> .	0,16	0,00029	0,017
Forbrænding af organisk materiale, affald 7,5 tons PAH/ år fordelt på 20 punktkilder med nedfaldsareal på 15 km <sup>2</sup> (i alt 300 km <sup>2</sup> )	25	0,046	2,8
Forbrænding af fossilt brændsel, trafik 21,9 tons PAH/år 70.000 km veje Rabatjord + vejbredden (2 x 30 m)	5,2	0,01	0,6

\*: til 30 cm dybde (540 kg jord )

Tabel 10.1 Overslag over jordbelastning, hvis 54% af landets PAH-emission afsættes inden for Danmarks areal.

*Estimate of soil loads, if 54% of the national PAH emission is deposited within Denmark.*

Tabel 10.1 illustrerer, at emissionen af PAH til atmosfæren ikke medfører særlig signifikante bidrag til jord- og havmiljøet i Danmark. Derimod kan der forventes en større belastning tæt på punktkilder, så som forbrændingsanlæg og industri, opført før Miljøbeskyttelseslovens krav til skorstenshøjder. Ligeledes kan der optræde en høj belastning af topjord i boligområder, hvor der tidligere har været opvarmning med oliefyr, pejse eller kækkelovne, samt ved boliger, hvor der i dag opvarmes med brændeovne og pejse. I 1990 blev PAH-belastningen fra pejse og brændeovne opgjort til 17,6 tons/år for total (18) PAH-sum, heraf 1,6 tons af de tunge PAH (4-6-ringede), jf. tabel 6.11 /121/. Belastningen af bebyggede arealer (byerne) fra emissioner fra brændeovne og pejse er beregnet i tabel 10.2.

Mængde PAH / år ( 1990, /121/)	Beregnet nedfald mg PAH /m <sup>2</sup> /år	Beregnet PAH-mængde, der er tilført jorden* mg/kg /år	Beregnet indhold tilført jorden efter 60 år mg/kg
Forbrænding af fossilt brændsel i pejse og brændeovne /121/ 17,6 tons PAH/år Danmarks bebyggede areal på ca. 4.000 km <sup>2</sup> .	4,4	0,008	0,5

\* til 30 cm dybde (540 kg jord )

Tabel 10.2 Overslag over jordbelastning, iht. emissioner fra pejse og brændeovne i byområder.

*Estimate of soil loads due to fireplaces and closed stoves in towns.*

Desuden skal det bemærkes, at det beregnede nedfald (deposition) på 0,15 – 24 mg PAH/m<sup>2</sup>/år i tabel 10.1 og 10.2 er væsentligt højere end målinger af nedfald i andre lande, hvor der typisk er målt fra 0,01 mg/m<sup>2</sup>/år i landområder til 0,35 mg/m<sup>2</sup>/år i byområder /102/. I UK er der dog i større byer målt nedfald på 1,5-2,5 mg/m<sup>2</sup>/år, jf. tabel 6.21 /120/.

Et overslag over PAH-tilførsel til jorden ud fra en serie nedfaldsværdier, der modsvarer målte, offentliggjorte nedfaldsværdier, er vist i tabel 10.3.

	Forskellige skøn over nedfald af PAH mg/m <sup>2</sup> /år	Beregnet PAH-mængde, der er tilført jorden* mg/kg /år	Beregnet indhold tilført jorden efter 60 år mg/kg
Landområder	0,005 0,02	0,000009 0,00004	0,0006 0,002
Byområder	0,35 1,0 1,5 3	0,0007 0,002 0,003 0,006	0,04 0,1 0,2 0,3

\* til 30 cm dybde (540 kg jord )

Tabel 10.3 Overslag over jordbel astning baseret på valgte nedfaldsværdier.  
*Estimate of soil loads due to different estimates of deposition rate.*

Konklusionen er, at baggrunds niveauet for dansk jord uden belastning fra punktkilder eller trafik skønnes at være mindre end 0,05-0,1 mg total PAH/kg, jf. tabel 7.3 og 6.6, hvilket er baseret på målinger fra landområder og arealer uden længerevarende belastning fra trafik. Dette er i overensstemmelse med såvel beregnede, akkumulerede værdier for fuld deposition af Danmarks PAH-emission (0,02 mg total PAH/kg TS), jf. tabel 10.1, som med de lavere nedfaldsmålingsbaserede scenarier (0,0006-0,002 mg total PAH/kg TS), jf. tabel 10.3.

I byerne og langs vejnet findes derimod typisk PAH-indhold på mere end 1,5 mg/kg, og niveauerne herfor er i overensstemmelse med de beregnede koncentrationer for lokalt belastede områder (op til 2,8 mg total PAH/kg TS). Relativt høje PAH-indhold, målt i København (tabel 7.1 og 7.2) og Århus (tabel 7.3), tyder dog på, at de højere indhold i jorden her stammer fra andre kilder end emissionen fra trafik og forbrænding af fossilt brændsel og organisk materiale.

## 10.2 Bidrag fra veje og trafik

I 1929 var vejnettet på ca. 50.000 km mod ca. 70.000 km i dag /139/. Indtil 1976 har stenkulstjære været anvendt i vejasfalt og ved vedligeholdelse af veje, hvor vejen blev oversprøjtet med varm asfalt/kreosotolie. Ved reovering af veje blev vej materialet ofte genanvendt, hvorved PAH-holdigt støv kan være spredt lokalt.

Hovedmængden af vejvand ledes i dag til rensningsanlæg, men tidligere blev det ofte udledt direkte i rabatten. Det er sandsynligt, at en del vejvand også i dag sprøjtes ud over rabatjorden.

Forskellige værdier for PAH-indhold i overfladestrømning og vejvand samt i støv er opgivet i afsnit 6.1.4. I tabel 10.4 er disse indhold omregnet til bidrag til rabatjord. Det antages, at den gennemsnitlige vejbredde er 6 m, og at jorden 5 m til hver side er belastet med PAH fra vejvand og støv. Den gennemsnitlige årlige nedbørsmængde i Danmark er ca. 660 mm, svarende til 4 m<sup>3</sup> vejvand over et vejareal på 6 m<sup>2</sup>. Vejvandet fordeles jævnt over et areal på 5 m<sup>2</sup> på hver side af vejen, dvs. 2 m<sup>3</sup> vejvand over et areal på 5 m<sup>2</sup> /54/.

PAH i vejvand	Beregnet nedfald mg PAH/m <sup>2</sup> /år	Beregnet PAH-mængde tilført jorden* mg/kg /år	Beregnet indhold tilført jorden efter 60 år mg/kg
Vejvand 4 m fra kreosotimpregnerede pæle, 23,3µg/l /73/.	46,6	0,085	5,1
Vejvand efter 2 min kontakt med asfalt, 27,8 µg/l /72/.	55	0,1	6,1
Vejvand, Bagsværd, 7µg/l /54/	14	0,03	1,5

\*: til 30 cm dybde (540 kg jord)

Tabel 10.4 Overslag over jordbelastning baseret på overfladeafstrømning  
*Estimate of soil loads due to surface run-off.*

Endvidere er der et bidrag fra vejstøv fra dækslid, asfaltslid og bremsebelægninger. I vejstøv er der målt 60 mg PAH/kg.

Konklusionen er, at jorden i nærheden af især ældre veje vil være belastet med PAH. I byer med et tættere vejnet, flere biler, langsom trafik og mere støv vil det kunne forventes, at jorden vil være mere belastet af PAH-bidrag fra veje og trafik. De målte niveauer (tabel 7.1 og 7.2) i København og (tabel 7.3) Århus er af samme størrelsesorden som de beregnede værdier (tabel 10.4).

### 10.3 Bidrag fra byerne

Som det fremgår af kapitel 6, er der altid dannet PAH i forbindelse med menneskeskabte aktiviteter som husbygning, svedjebrug, brand og opvarmning. Herudover har anvendelse af PAH-holdige produkter som træbjærevædder, stenkulstjære og olie i mere end 100 år været almindelig i forbindelse med aktiviteter i boligområder.

Mange affaldsprodukter som slagge, koks og bygningsrester er gennem tiden blevet tilført jorden, idet deponering i baggårde og på lossepladser var almindeligt. Også husholdningsaffald har et vist indhold af PAH.

Spildevand og slam har også et PAH-indhold, som kan bidrage til en belastning af jordmiljøet.

Konklusionen er derfor, at byjord, på grund af direkte spild og deponering af PAH-holdige materialer, vil have et væsentligt højere indhold af PAH end jorden i landområder. Disse bidrag lader sig imidlertid ikke umiddelbart kvantificere.

# 11 Ordforklaring

ADT	Årsdøgnetrafikken (antal biler pr. dag)
Alicykliske	Kulbrinter i ringe
Alifatiske	Kulbrinter i kæder uden ringe struktur (acykliske)
Alkaner	Mættede alifatiske kulbrinte (uden dobbelt bindinger)
Alkener	Alifatiske kulbrinter med dobbelt bindinger
Alkylsubstituerede	PAH med kulbrinter gruppe, f.eks. CH <sub>3</sub> -, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -, bundet til en (eller flere) af de aromatiske ringe.
PAH	
Aromat	Umættede ringformede kulbrinte, f.eks. benzen
BaP	Benzo(a)pyren
BaP-TE	Benzo(a)pyren toksiske ækvivalenter
BaP-TEF	Benzo(a)pyren toksiske ækvivalentfaktorer
BghiP	Benzo(ghi)perylene
Bitumen	En beg produceret ved vakuumdestillation af tungolie, hvorved de flygtige komponenter fjernes.
BTEX	Benzen, toluen, Ethylbenzen og xylener
Carcinogen	Kræftfremkaldende
Co-metabolisk	Nedbrydningsproces, som kræver tilstedeværelse af andre, mere nedbrydelige stoffer.
DNAPL	Dense Non-Aqueous Phase Liquid
Fossilt brændsel	Et brændstof, der er udvundet fra en geologiske aflejring, og som er dannet ved længere tids tryk- og temperaturpåvirkning af organisk materiale.
GC-FID	Gaskromatografi med detektion ved flammeioniseringsdetektor, analysemetode
GC-MS	Gaskromatografi med detektion ved massespektrometri, analysemetode
HPLC	Højtryksvæskerkromatografi, analysemetode
Hydrocarbon	Kulbrinte
IARC	International Agency for Research on Cancer
Initiator	Stof som iværksætter kraftudvikling
Isoprenenoider	Lang kædede kulbrinter
Kulbrinte	Et stof bestående af kulstof og brint
Makadam	Vejbygningsteknik, hvorved store skærver blev lagt i et lag på 15 - 20 cm og mellemrummene udfyldt med grus eller ler.
Methylerede PAH	PAH substituerede med en methylgruppe, CH <sub>3</sub> - på en (eller flere) af de aromatisk(e) ring(e)
Monoaromater	Aromat med en ringe, f.eks. benzen, toluen og xylener
Mættede	Kulbrinter med kun enkelte bindinger
NSO-forbindelser	Heterocykliske aromatiske forbindelser indeholdende kvælstof (N, nitrogen), svovl (S) eller ilt (O, oxygen).
PAH	Polycykliske Aromatiske Hydrocarboner omfatter et antal af kulbrinter (forbindelser, som alene indeholder kulstof og brint), der består af to eller flere aromatiske ringe. PAH kan være usubstituerede eller alkylsubstituerede.

Petroleum beg	Et restprodukt efter raffinering af råolie
Promotor	Stof som fremmer kraftudvikling
Sink	Optage og fjerne stoffet(erne) fra omgivelse
Usubstituerede PAH	PAH bestående af aromatiske ringe, uden methylgrupper og ingen andre funktionelle grupper, f.eks. hydroxyl, nitrogrupper.

## 12 Referencer

- /1/ Miljøstyrelsen (1995). Kemiske stoffer opførsel i jord og grundvand. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, nr. 20.
- /2/ Environmental Resources Limited (1987). Problems Arising from the Redevelopment of Gas Works and Similar Sites. 2nd. Edition. Department of the Environment. London.
- /3/ Miljøstyrelsen (1998). Oprydning af forurenede lokaliteter. Vejledning nr. 6.
- /4/ Miljø- og Energiministeriet (2000). Bekendtgørelse nr. 49 af 20. januar om anvendelse af affaldsprodukter til jordbrugsformål.
- /5/ Handbook of Chemistry and Physics (1983-1984). CRC press 64<sup>th</sup>. Edition. Boca Raton, Florida.
- /6/ Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S. et al (1995) Identification of Hydrocarbon Sources in the Benthic Sediments of Prince William Sound and the Gulf of Alaska Following the Exxon Valdez Oil Spill. In Wells, P.G., Butler, J.N., Huges, J.S. (eds): Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaskan Waters. ASTM, pp 41-83.
- /7/ Miljøstyrelsen (2001). Naturlig nedbrydning af PAH i jord og grundvand. Miljøprojekt nr. 582.
- /8/ Miljøstyrelsen (1999). Resumé rapport over gasværkspakken. Miljøprojekt nr. 492.
- /9/ IARC, International Agency for Research on Cancer (1995). Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Polynuclear Aromatic Compounds, part 4, Bitumens, Coal tars and derived products, shale oils and soots. Volume 35. IARC, Lyon, France.
- /10/ IARC, International Agency for Research on Cancer (1982). Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Chemicals, Industrial Processes and Industries associated with cancer in Humans. IARC monographs, Volumes 1 to 29, Supplement 4. Lyon, France.
- /11/ Miljøstyrelsen (1995). Toksikologiske Kvalitetskriterier for jord og drikkevand. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, nr. 12.
- /12/ Bradley, L.J.N., Magee, B.H. & Allen, S.L. (1994). Background Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Selected Metals in New England Urban Soils. *Journal of Soil Contamination*, 34, 349-361.

- /13/ Miljøstyrelsen (1993). Benzin- og dieselforurenedede grunde. Miljøprojekt nr. 223.
- /14/ Concave (1982). Report 3. Precautionary advice on the handling of used engine oils.
- /15/ Concave (1985). Health aspects of petroleum fuels – potential hazards and precautions for individual classes of fuels, report no. 85/51.
- /16/ IARC, International Agency for Research on Cancer (1983) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Polynuclear Aromatic Compounds, part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. Volume 32. IARC, Lyon, France.
- /17/ IARC, International Agency for Research on Cancer (1984). Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Polynuclear Aromatic Compounds, part 3, Industrial exposures in aluminium production, coal gasification, coke production and iron and steel founding. Volume 34. IARC, Lyon, France.
- /18/ IARC, International Agency for Research on Cancer (1984). Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Polynuclear Aromatic Compounds, part 2, Carbon Blacks, Mineral oils and some nitroarenes. Volume 33. IARC, Lyon, France.
- /19/ Miljøstyrelsen (1990). Risikovurdering af forurenedede grunde. Miljøprojekt nr. 123.
- /20/ Hansen, H., Knudsen, T. & Olsen, H. (1988). Tjære- og phenolanalyser. ATV-komiteen vedrørende grundvandsforurening. Analysemetoder for miljøfremmede stoffer. 69–93.
- /21/ Helsingør Kommune (1982). Helsingør Gasværksgrund. Kortlægning af forurening samt vurdering af miljø- og sundhedsmæssige forhold. Oktober 1982. COWIconsult.
- /22/ I/S GAS (1983). Kulgasværketet. Miljøteknisk undersøgelse af grunden. September 1983. Rambøll & Hannemann.
- /23/ Næstved Kommune (1986). Forurening af gasværksgrunden i Næstved. Undersøgelsesrapport. November 1986. COWIconsult.
- /24/ Miljøstyrelsen (1992). Branchevejledning for forurenedede tjære/asfaltgrunde. Vejledning nr. 6.
- /25/ Miljøstyrelsen (1992). Mikrobiologiske acceptkriterier for biologisk rensede jord. Vejledning nr. 8.
- /26/ Miljøstyrelsen (1998). Prøvetagning og analyse af jord. Vejledning nr. 13.
- /27/ Miljøstyrelsen (1998). Branchevejledning for forurenedede tjære/asfaltgrunde. Vejledning nr. 10.



- /28/ Amterne på Sjælland samt Københavns kommune og Frederiksberg (2001). Vejledning i håndtering af forurenede jord på Sjælland. [www.vestamt.dk/natur](http://www.vestamt.dk/natur) /Publikationer. Juli 2001.
- /29/ Gras, B., Jaeger, C. & Sievers, S. (2001). Gehalte an Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Overböden Hamburgs. *Z. Umweltchem. Ökotox.*, 12, 75-82.
- /30/ Tebaay, R.H., Welp, G. & Brünner, G. W. (1993). Gehalte an Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und deres Verteilungsmuster in unterschiedlich belasteten Böden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 156, 1-10.
- /31/ Broholm, K. (1991). Biologisk rensning af jord og grundvand forurenede med klorerede alifater. Ph.D. rapport, Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole.
- /32/ Dyreborg, S. (1996). Microbial degradation of water-soluble creosote compounds. Ph.D. thesis, Department of Environmental Science and Engineering, Technical University of Denmark.
- /33/ Wilcke, W., Amelung, W., Martius, C., Garcia, M.V.B. & Zech, W. (2000). Biological Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian Rain Forest. *J. Plant. Nurt. Soil Sci.*, 163, 27-30.
- /34/ Edwards, N.T. (1983). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the terrestrial Environment - A review. *J. of Environ. Qual.*, 12, (4), 427-441.
- /35/ Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N. & Perry, R. (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behaviour. *Water, Air and Soil pollution*, 60, 279-300.
- /36/ Petersen, F.B. (1986). Forurening af undergrunden som følge af gasværksdrift i Københavns kommune. Miljøkontrollen Skriftserie Specialnummer april 1986.
- /37/ Wilson, D.C. & Stevens, C. (1981). Problems Arising from the Redevelopment of Gas Works and Similar Sites. AERE Harwell. Department of the Environment. London.
- /38/ Upton-Hansen, R. (1983). Danske kulfasværker 1853 - 1983. København.
- /39/ [www.sns.dk/byer-byg/](http://www.sns.dk/byer-byg/).
- /40/ Kaye, T. P. Pine Tar: History and Uses. [www.maritime.org/conf-kaye-tar.htm](http://www.maritime.org/conf-kaye-tar.htm).
- /41/ Vadstrup, S. (1997). Behandling med træbjærev og bjærefarve. Raadvad-centerets anvisningsblade til Bygningsrestaurering, [www.raadvad.dk](http://www.raadvad.dk).

- /42/ Hansen, N. (1990). Analyse af træbjærene og stenkulstjærene som jordforurening. ATV. Vintermøde om grundvandsforurening. 107-120.
- /43/ Hendrikson, J. B., Cram, D. J. & Hammond, G.S. (1970). Organic Chemistry, 3<sup>rd</sup> edition, McGraw-Hill. London. New York.
- /44/ Amternes Videncenter for Jordforurening (1999). Jordforurening fra tjæring af fiskegarn. Erfaring fra Nordjyllands Amt. Teknik nr. 6.
- /45/ Kemiske stoffer i miljøet (2000). Redigeret af Helweg, A. & Jensen, B. Olieprodukter kap 3. Gads forlag.
- /46/ The British Petroleum Company limited (1977). Our Industry Petroleum.
- /47/ Miljøstyrelsen (1986). Organiske opløsningsmidler. Miljøprojekt nr.70.
- /48/ Mertz, S. (1987). Opbrudte asfaltbelægninger – endnu et grundvandsproblem?. *Vand & Miljø*, 4, 186–190.
- /49/ Poulsen, L.K. (1985). Arbejdshygiejniske vurderinger ud fra litteraturstudier - belyst med et eksempel. *Dansk Kemi*, 3.
- /50/ Miljøstyrelsen (1995). Traffic PAH and other mutagens in air in Denmark. Miljøprojekt nr. 285.
- /51/ Miljø- og Energiministeriet. National Environmental Research Institute NERI (1995). Atmospheric PAH in Denmark. Rapport 124.
- /52/ Alfheim, I. & Ramdahl, T (1986). Mutagenic and carcinogenic compounds from energy generation. MIL-2, Final report. Nordic Council via /51/.
- /53/ Danmarks Miljøundersøgelser (2001). Udkast til miljøtilstandsrapport 2001. Natur og Miljø 2001. [www.dmu.dk](http://www.dmu.dk).
- /54/ Miljøstyrelsen (1997). Miljøfremmede stoffer i overfladeafstrømning fra befæstede arealer. Miljøprojekt nr. 355.
- /55/ Wild, S.R. & Jones, K.C (1995). Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the United Kingdom Environment. A Preliminary Source Inventory and Budget. *Environmental Pollution*, 88, 91-108 via /54/.
- /56/ Khalili, N.R., Scheff, P. & Holsen, T.M. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, 29, 533-542.
- /57/ Nordisk Vejteknisk forbund (2000). Grøn asfalt – et skrift om veje og miljø.

- /58/ Falstrup, G. & Pedersen, H. (2000). Forurening under asfaltbelægningen i to amtsveje på Bornholm. *Dansk Vejtidskrift*, 11, 34-36.
- /59/ BAU (Bitumen - Asfalt-Utveckling). (1999). Projekt rapporten nr. 13. Sydda miljøn med tätä asfaltkonstruktioner, 15.
- /60/ Asphalt Institute. Asphalt and the Environment [www.asphaltinstitute.org/environ/new.htm](http://www.asphaltinstitute.org/environ/new.htm), Oregon and Washington Fish hatcheries lined with asphalt. [www.asphaltinstitute.org/environ/oregon.htm](http://www.asphaltinstitute.org/environ/oregon.htm)
- /61/ Miljøstyrelsen (1995). Brancheorientering for asfaltindustrien. Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 4.
- /62/ Rother, A. & Friese, K. (2000). Distribution pattern of PAHs in soils of former rubble deposit sites. *Applied Mineralogy*, Rammlmair et al. (eds.), 661-662.
- /63/ Wilcke, W. (2000). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Soil - a Review. *J. Plant. Nurt. Soil Sci.*, 163, 229-248.
- /64/ Tuhackova, J., Cajthaml, T., Novak, K., Novotny, C., Mertelik, J. & Sasek, V. (2001). Hydrocarbon deposition and soil microflora as affected by highway traffic. *Environmental Pollution*, 113, 255-262.
- /65/ Maliszewska-Kordybach, B. (1999). Persistent organic contaminants in the environment: PAH's as a case study. *Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment*, 34.
- /66/ Miljøstyrelsen (1998). Branchevejledning for forurenede træimprægneringsgrunde. Vejledning nr. 8.
- /67/ Miljøstyrelsen (1981). Regnvandsundersøgelser, Vallensbæk Søerne, 1979-1980. Slut rapport. Miljøprojekt. nr. 33. Vandkvalitetsinstituttet.
- /68/ Hermann et al (1992). Charakterisierung und Analyse der Verschmutzung des Niederschlages und des Niederschlagabflusses, Teilprojekt 1, Verbundprojekt Niederschlag 1. Universitäres Verbundprojekt des Bundesministers für Forschung und Technologie. Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth, Tyskland via /54/.
- /69/ Stotz, G (1987). Investigations of the properties of the surface water Run-off from Federal Highways in The FRG. *The Science of the Total Environment*, 59, 329-337, via /54/.
- /70/ Hewitt, C. N. & Rashed, M.B. (1992). Removal rates of selected Pollutants in Runoff waters from a major Rural highway. *Water Research*, 26, (3), 311-319 via /54/.
- /71/ Pathiarana, S. et al (1994). Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in an urban Roadway system. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 28, 256-269, via /54/.

- /72/ Bomboi, M.T. & Hernández, A. (1991). Hydrocarbons in Urban Runoff: Their Contribution to the Waste waters. *Water Research*, 25, (5), 557-565, via /54/.
- /73/ Wan, M.T. (1994). Utility Right of way Contaminants: polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Environ. Qual.*, 23, 1297-1304, via /54/.
- /74/ Ahlbom, J. & Duus, U. (1994). Nya hjulspår – en produktstudie av gummidäck. Kemikalieinspektionen, Sverige, via /54/.
- /75/ Rogge, W.W. et al (1993). Sources of Fine Organic Aerosol. 3. Road Dust, tire debris and organometallic Brake Lining dust: Roads as sources and Sinks. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1892-1934, via /54/.
- /76/ Holoubek, I., Kocan, A., Holoubkova, I., Hilscherova, K., Kohoutek, K., Falandysz, J. & Roots, O. (2001). Persistent, Bioaccumulative and Toxic Chemicals in Central and Eastern European Countries - State-of-the-art Report. Tocoen Report No. 150a, <http://recetox.chemi.muni.cz/PTBs/>.
- /77/ Benfenati, E., Valzacchi, S, Mariani, G., Airoldi, L. & Fanelli, R. (1992). PCDD, PCDF, PCB, PAH, Cadmium and Lead in Roadside Soil: Relationship Between Road Distance and Concentration. *Chemosphere* 24:1077-1083.
- /78/ Münch, D. (1993). Concentration profiles of arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, mercury, nickel, zinc, vanadium and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) in forest soil beside an urban road. *The Science of the Total Environment*, 138, 47-55.
- /79/ Lee, W-J., Wang, Y-F. Lin, T-C., Chen, Y-Y., Lin, W-C., Ku, C-C. & Cheng, J-T. (1995). PAH characteristics in the ambient air of traffic-source. *The Science of the Total Environment*, 159, 185-200.
- /80/ Barcan, V., Kovnatsky, E. & Shylina, A. (2000). Benzo(a)pyrene in soils and berries in an area affected by jets over the Kola Peninsula. *Atmospheric Environment*, 34, 1225-1231.
- /81/ Miljøstyrelsen (2001). Spildevandslam fra kommunale og private renseanlæg i 1999. Orientering nr. 3.
- /82/ Miljøstyrelsen (1997). Miljøfremmede stoffer i husholdnings-spildevand. Miljøprojekt nr. 357.
- /83/ Miljøstyrelsen (1994). Miljøfremmede stoffer i renseanlæg. Miljøprojekt nr. 278.
- /84/ Danmarks Miljøundersøgelser (1999). NOVA 2003. Marine områder - Status over miljøtilstand i 1998 Faglig rapport fra DMU nr. 290.
- /85/ Miljøstyrelsen (2000). Undersøgelser- og monitoringsprogram for omsætning af miljøfremmede stoffer i slammineraliseringsanlæg og slamlager. Arbejdsrapport nr. 22.

- /86/ Amternes Videncenter for Jordforurening (2000). Diffus jordforurening - fase 2. Statistisk bearbejdning af data. Teknik & Administration. nr. 3.
- /87/ Miljøkontrollen (2000). Vuggestuer og legepladser i København på formodet diffust forurenede lokaliteter. Rapport 1, 2000-05-12. Geoteknisk Institut.
- /88/ Miljøkontrollen (1998). Undersøgelse af diffus jordforurening på Østerbro. April 1998. Krüger.
- /89/ Miljøkontrollen (1998). Undersøgelse af diffus jordforurening i Brønshøj-Husum. Oktober 1998. Krüger.
- /90/ Århus Amt (1995). PAH-forbindelser i bymæssige miljøer. Udarb. af depotafdelingen, Århus Amt. Juni 1995.
- /91/ Århus Amt, Natur og Miljø (1997). Jordforurening langs veje. Teknisk rapport.
- /92/ Vejdirektoratet (2000). Danish Road Institute report 104 Examination of pollution in soils and water along roads caused by traffic and the road pavement. Elektronisk publikation: [www.vd.dk](http://www.vd.dk).
- /93/ Falstrup, G. (2000). Hvad ved vi i dag specielt om PAH-forurening fra veje. ATV-møde. Tjære og PAH-forureninger under et.
- /94/ Asphalt institute (2000). Evaluation of hot mix asphalt or leachability. [www.asphaltinstitute.org/environ/leachma.html](http://www.asphaltinstitute.org/environ/leachma.html).
- /95/ Amternes Videncenter for Jordforurening (2001). Interferenser ved bestemmelse af olie i jordprøver – Identifikation af metoder til at skelne mellem naturlige kulbrinter og mineralolie. Teknik & Administration. Nr. 2.
- /96/ Rasmussen, J. (2001). Workshop om kemiske analysemetoder - nye metoder og behov. Metode til identifikation af naturstof interferens ved oliebestemmelse i jordprøver. ATV-Vintermøde.
- /97/ Fyns Amt (1998). Miljøfremmede stoffer i havbunden, Lillebælts-samarbejdet, 1998.
- /98/ Simcik, M.F., Eisenreich, S.J., Golden, K.A., Liu, S-P., Lipiatou, E., Swackhamer, D.L. & Long, D.T. (1996). Atmospheric Loading of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Lake Michigan as Recorded in the Sediments. *Environmental Science and Technology*, 30, 3039-3046.
- /99/ Payet, C., Bryselbout, C., Morel, J-L & Lichtfouse E. (1999). Fossil Fuel Biomarkers in Sewage Sludges: Environmental Significance. *Naturwissenschaften*, 86, 484-488.
- /100/ Simonich, S.L. & Hites, R.H. (1994). Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere. *Nature*, 370, 49-51.

- /101/ Holoubek, I., Ansorgova, A., Korinek, P., Kohoutek, J., Staffova, K., Paschova, Z., Holoubkova, I. & Mitera, J. (2000). The spatial and temporal variations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in environmental matrices in the Czech Republic. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 20, 67-77.
- /102/ Jones, K.C. (1988). Poly Aromatic hydrocarbons in the soil system: Long term changes, behaviour and current level in the UK. Contaminated Soil '88. Ed. Wolf, Van den Brink & Colon. Kluwer Academic publishers. 351-358.
- /103/ Jones, K.C., Stratford, J.A., Waterhouse, K.S. & Vogt, N.B (1989). Organic contaminants in welsh Soils Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Enviro. Sci. Technol.*, 25, (5), 549-550.
- /104/ Greenberg, A. (2001). Cautionary Comments Concerning the Use of Profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) for Source Apportionment. In: Anonymous.
- /105/ Gabos, S., Ikonomou, M.G., Schopflocher, D., Fowler, B.R., White, J., Prepas, E., Prince, D. & Chen, W. (2001). Characteristics of PAH, PCDD/Fs and PCBs in sediment following forest fires in northern Alberta. *Chemosphere*, 43, 709-719.
- /106/ Korenaga, T., Liu, X. & Tsukiyama, Y. (2000). Dynamics Analysis for Emission Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Tokushima Soils. *Journal of Health Science*, 46, 380-384.
- /107/ Trapido, M. & Junninen. H. (1997). Accumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, 46, 145-152.
- /108/ Wilcke, W. & Zech, W (1997). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Forest Floors of the Northern Czech Mountains. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 160, 573-579.
- /109/ Leeming, R. & Maher, W. (1992). Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Burley Griffin, Australia. *Org. Geochem.*, 5, 647-655.
- /110/ Miljøstyrelsen (2000). Bestemmelse af tungtflygtige kulbrinter i jord. Muligheder og begrænsninger ved nuværende metode og alternativer. Rapport fra Miljøstyrelsens Referencelaboratorium.
- /111/ Wilcke, W., Lilienfein, J., Lima, S. do C. & Zech, W (1999). Contamination of highly weathered urban soils in Uberlandia, Brazil. *J. Plant. Nurt. Soil Sci*, 162, 539-548.
- /112/ Berset, J.D. & Holzer, R. (1995). Organic micropollutants in Swiss agriculture: Distribution of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in soil, liquid manure, sewage sludge and compost samples: A comparative study. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 59, 145-165.

- /113/ Brock, T.D., Madigan, M.T., Martinko, J.M. & Parker, J. (1994). *Biology of microorganisms*, 7 ed.. Prentice Hall Int. Editions.
- /114/ Ambus, P. (1996). Production of N<sub>2</sub>O in soil during decomposition of dead yeast cells with different spatial distributions. *Plant and Soil*. 7-12.
- /115/ Campbell, J.M. & Clemmesen, J. (1956). Benzpyrene and other polycyclic hydrocarbons in the air of Copenhagen. *Danish Med. Bull.*, 3, 205-211 via /50/.
- /116/ Brorström-Lundén, E. (1991). Mätningar av organiska föreningar i luft och deposition vid Svenska västkusten. Institut för Vatten- och Luftvårdsforskning, Sverige.
- /117/ Halsall, C.J., Coleman, P.J. & Jones, K.C (1997). Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/difurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in two UK cities. *Chemosphere*, 35, (9), 1919-1931.
- /118/ Halsall, C.J., Coleman, P.J., Davis, B.J, Burnett, V. Waterhouse, K.S. Harding-Jones, P. & Jones, K.C (1994). Polycyclic aromatic hydrocarbons in U.K. urban air. *Environ. Sci. Technol.*, 28, (13), 2380-2386
- /119/ Lohmann, R, Northcott, G.L. & Jones, K.C. (2000). Assessing the contribution of diffuse burning as a source of PCDD/Fs, PCB's and PAH to the UK atmosphere. *Environ. Sci Technol.* 34, 2892-2899.
- /120/ Cousins, I.T. & Watts, C.D. (1995). Atmospheric Sources of pollution. Inputs of trace organics to surface waters. National Rivers Authority. R&D report 20. WRC plc.UK.
- /121/ Miljøstyrelsen (1990). Emissionsundersøgelse for pejse og brændeovne. Miljøprojekt nr. 149.
- /122/ Miljøstyrelsen (2000). Optagelse af metaller og PAH-forbindelser i grøntsager og frugt. Miljøprojekt nr. 571.
- /123/ Miljøstyrelsen (2000). Udvikling af metode til testning af udvaskning af organiske stoffer fra jord og restprodukter. Miljøprojekt nr. 579.
- /124/ Sanaterre Environmental, internetside med oversigter over jordkvalitetskriterier, [www.sanaterre.com](http://www.sanaterre.com).
- /125/ State of California, The Resources Agency, Department of Water Resources. (1995). *Compilation of Sediment & Soil Standards, Criteria and Guidelines*. February 1995.
- /126/ Government of Newfoundland & Labrador, Contaminated Sites Clean Up Criteria, [www.gov.nf.ca/env/env/pollprev/contaminated\\_sites.asp](http://www.gov.nf.ca/env/env/pollprev/contaminated_sites.asp).
- /127/ Swedish EPA. Environmental Quality Criteria for Contaminated Sites, [www.internat.environ.se/documents/legal/assess/assedoc/cont.htm](http://www.internat.environ.se/documents/legal/assess/assedoc/cont.htm).

- /128/ Ministry of Housing, The Netherlands (1999). Environmental Quality Standards in the Netherlands.
- /129/ Personlig kommunikation med Daniel Eiermann, Schweiz.
- /130/ Miljøstyrelsen (1997). Sundhedsmæssig vurdering af luftforurening fra vejtrafik. Miljøprojekt nr. 352.
- /131/ Miljøstyrelsen (2002). Miljørapport 665. Kortlægning af diffus jordforurening i byområder. Fase I. Delrapport 3: Indledende forslag til undersøgelsesstrategier for kortlægning af diffust forurenede arealer i byområder. Miljøkontrollen. NIRAS
- /132/ Danmarks Miljøundersøgelser (1996). Monitoring af tungmetaller i danske dyrkningsjorde. Faglig rapport nr. 157.
- /133/ International Organisation for Standardisation (2001). Draft Guidance on the Determination of Background Values. I: Resolutions of the meeting of ISO/TC 190/SC 7/WG 7 2001-10-09.
- /134/ Kerr, J.M., Melton, H.R., McMillen, S.J., Magaw, R.I., Naughton, G. & Little, A.D. (1999). Polycyclic Hydrocarbon Content in Crude Oil Around the World. Society of Petroleum Engineers Inc., 359-368.
- /135/ Marr, L.C., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Miguel, A.H., Herin, S.V. & Hammond, S.K. (1999). Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3091-3099.
- /136/ Wise, S.A., Schantz, M.M., Benner, B.A., Hayes, M.J. & Schiller, S.B. (1995). Certification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Marine Sediment Standard Reference Material. *Anal. Chem.* **67**: 1171-1178.
- /137/ Miljøstyrelsen (1996). Anvendelse af affaldsprodukter til jordbrugsformål. Miljøprojekt nr. 328.
- /138/ Miljøstyrelsen (1995). Økotoksikologiske kvalitetskriterier for jord. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen. nr. 13.
- /139/ Trafikministeriet (2000). Hundrede års trafik 1900-2000.
- /140/ Kriech, A.J., Kurek, J.T., Osborn, L.V. & Blackburn, G.R. Extraction and analysis of asphalt pavement core samples: Detection of coal Tar-derived species using chemical and biological methods. Asphalt Institut. <http://asphaltinstitute.org/airesear/extanal.htm>.