



SGI och Karlstads kommun

**Wermlandskajen och Klaraborgs före detta
gasverk – WP2**

PAH i porgas

**Provtagning, modellering och övergripande
metodik vid riskbedömning**



Datum: 2016-11-24
Uppdragsledare: Pär-Erik Back
Handläggare: Michael Pettersson
Dan Berggren Kleja
Yvonne Ohlsson
Maria Carling
Diariennr: 1.1-1305-0412
Uppdragsnr: 15099

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

SAMMANFATTNING.....	5
1 INLEDNING.....	7
1.1 Bakgrund	7
1.2 Befintliga vägledningar och handböcker	7
1.3 Syfte och mål med projektet och rapporten	8
1.4 Avgränsningar	9
 DEL A – Bestämning av PAH i porgas genom mätning och modellering	
2 ARBETSGÅNG	10
3 PLATSBESKRIVNINGAR.....	10
3.1 Val av undersökningsområden	10
3.2 Gasverket vid Wermlandskajen	11
3.3 Klaraborgs gasverk.....	11
4 FÄLTUNDERSÖKNINGAR.....	12
4.1 Genomförande.....	12
4.2 Omfattning	13
5 UTVÄRDERINGSMETODIK	14
5.1 Arbetsgång	14
5.2 Val av dataset	15
5.3 Korrelation mellan halter i jord	15
5.4 Korrelation mellan halter i porgas och jord	15
5.5 Beräkning av porgashalter med fyra olika modeller	16
5.5.1 Indata till modellerna	16
5.5.2 Den svenska riktvärdesmodellen	17
5.5.3 Dual carbon-modellen	17
5.5.4 Coal tar-modellen	18
5.5.5 POM-metoden	19
5.6 Jämförelse av uppmätta och beräknade porgashalter	20
5.7 Jämförelse av modeller	20
5.8 Temperaturjusterade porgashalter	20
5.9 Resultatens generaliserbarhet för PAH-L och PAH-M	21
5.10 Analys av nederbördens påverkan.....	21
5.11 Jämförelse av seriekopplade adsorbenter	22
6 RESULTAT	22
6.1 Val av dataset	22
6.2 Korrelation mellan halter i jord	23
6.3 Korrelation mellan halter i porgas och jord	25
6.4 Beräknade porgashalter	26
6.4.1 Den svenska riktvärdesmodellen	26
6.4.2 Den svenska riktvärdesmodellen – justerad TOC	27
6.4.3 Dual carbon-modellen	28
6.4.4 Coal tar-modellen	29
6.4.5 POM-metoden	29
6.5 Jämförelse av modeller	30
6.6 Temperaturjusterade porgashalter	32
6.7 Resultatens generaliserbarhet för PAH-L och PAH-M	34
6.8 Analys av nederbördens påverkan.....	35
6.9 Jämförelse av seriekopplade adsorbenter	37
6.10 Osäkerheter	38
6.10.1 Dataosäkerheter.....	38
6.10.2 Modellosäkerheter.....	38
7 DISKUSSION OCH SLUTSATSER	39

DEL B – Förslag till metodik vid provtagning och riskbedömning av PAH i porgas

8	GRUNDLÄGGANDE FRÅGOR	42
8.1	Vad är provtagningens syfte?	42
8.2	Var bör man mäta?	43
8.3	Vad bör man mäta?	45
8.3.1	Medium	45
8.3.2	Val av metodik	46
8.3.3	Enskilda ämnen med låg rapporteringsgräns	47
8.4	Hur bör man mäta?	47
8.5	När bör man mäta?	47
8.6	Hur bör resultaten tolkas?	48
8.7	Hur bör resultaten användas i en riskbedömning?	49
9	REKOMMENDATIONER	51
	REFERENSER	53

BILAGOR

1. QQ-plottar av dataset
2. Henrys konstant – Temperaturberoende

SAMMANFATTNING

Naturvårdsverket uppskattar att det finns ca 80 000 områden i Sverige som kan vara förorenade. Vid ett stort antal av dessa är inandning av ånga en potentiellt viktig exponeringsväg för människor, särskilt där bostäder finns eller planeras. En ämnesgrupp som särskilt uppmärksammas är polycykliska aromatiska kolväten, PAH. Dessa föroreningar kan bli styrande för hälsobaserade riktvärden vid en riskbedömning. Erfarenheter visar dock att den svenska beräkningsmodellen för riktvärden ofta beräknar högre porgashalter än de som mäts upp i verkligheten. Det finns ett behov av att förklara orsaken till detta samt att hitta modeller som bättre överensstämmer med verkliga förhållanden.

Det övergripande målet med projektet är att öka förståelsen för hur PAH i porgas kan kvantifieras genom mätning och modellering och därmed ge förutsättningar för förbättrade riskbedömningar vid PAH-förorenade områden. Rapportens syften är att förklara varför uppmätta PAH-halter i porgas sällan överensstämmer med de som beräknas med den svenska riktvärdesmodellen (rapportens del A), samt beskriva hur riskbedömning av PAH i porgas kan förbättras, både med avseende på fältundersökningar och riskbedömningsmetodik (rapportens del B).

I del A användes två PAH-förorenade områden som undersökningsområden för att samla in data; Wermlandskajen samt Klaraborgs f.d. gasverk, båda belägna i Karlstad. Undersökningarna omfattade jordprovtagning samt porgasmätning vid två olika tillfällen på respektive plats; tidig höst respektive sen höst. All insamlad data från de två platserna utvärderades statistiskt och resultaten jämfördes med modellberäkningar. Fyra olika modeller jämfördes: (1) den svenska riktvärdesmodellen, (2) en modell som hantelar kol i två olika former (Dual carbon-modellen), (3) en modell baserad på koltjära (Coal tar-modellen) samt (4) den s.k. POM-metoden.

Den svenska riktvärdesmodellen beaktar sorption till kol i form av naturligt organiskt material. Den så kallade Dual carbon-modellen tar dessutom hänsyn till sorption till svart kol, utöver naturligt organiskt material. Svart kol är ett samlingsbegrepp för rester från ofullständig förbränning, till exempel sot och träkol. Coal tar-modellen baseras på Raoult's lag och ett empiriskt underlag. Modellen har i andra projekt testats på ett stort antal olika jordar från Sverige, Belgien och Frankrike med god överensstämmelse. Slutligen tillämpades den s.k. POM-metoden som bygger på att ett plastmembran (polyoxymetylen, POM) jämviktas med förorenad jord och vatten, vilket gör att man kan bestämma den lösta PAH-fraktionen i porvattnet. Denna halt speglar potentialen för gasavgång till porluften.

Resultaten visar att POM-metoden ger bäst överensstämmelse med uppmätta porgashalter. Överensstämmelsen var god när porgasmätningarna utfördes under nederbördsfattiga och varma förhållanden, då POM-metodens resultat var mindre än en tiopotens högre än uppmätta halter. Dual carbon- och Coal tar-modellerna gav något sämre överensstämmelse. Halter som beräknades med riktvärdesmodellen var däremot mer än 100 ggr högre än uppmätta porgashalter under nederbördsfattiga och varma förhållanden. Den stora skillnaden bedöms bero på att riktvärdesmodellen inte beaktar närvaron av svart kol i marken eller åldringseffekter. En aspekt som särskilt noterades var att korrelationen mellan PAH-halter i porgas och PAH-halter i jord var mycket svag i undersökningarna. Detta stämmer väl överens med uppgifter i litteraturen. Slutsatserna

av ovanstående är att det är mindre lämpligt att använda den svenska riktvärdesmodellen för att prognosticera PAH-halter i porgas i platsspecifika riskbedömningar.

En annan slutsats är att POM-metoden är ett bra alternativ till aktiv provtagning eftersom metoden är oberoende av temperatur och nederbörd. Många av de osäkerheter som finns vid porgasmätningar och modellberäkningar undviks när POM-metoden används. Dessutom ger metoden potential för gasavgång, vilket är en lämplig parameter att använda vid riskbedömning. POM-metod kan även användas för ytlig jord där aktiv provtagning riskerar att ge missvisande resultat på grund av nedträngande atmosfärsluft.

För direkt bestämning av PAH-halter i markens porgas rekommenderas porgasprovtagning under varma och nederbördsskyddade förhållanden. Området där porgasprovtagning ska genomföras bör skyddas från nederbörd flera veckor i förväg, annars kan resultaten bli missvisande. Orsaken är att vatten som är i rörelse i den omättade zonen tycks ha mycket stor betydelse för uppmätta porgashalter. Nederbörd som faller flera veckor före en mätning kan påverka mätningarna. Utan nederbördsskydd är det svårt att värdera hur framgångsrik en porgasmätning har varit.

I rapportens del B presenteras ett förslag till övergripande metodik för bestämning och riskbedömning av PAH i porgas. Förslaget baseras på resultat och slutsatser från del A i denna studie, kombinerat med litteraturuppgifter och tidigare erfarenheter. Metodiken utgår från ett antal grundläggande frågor som besvaras:

- Vad är provtagningens syfte?
- Var bör man mäta?
- Vad bör man mäta?
- Hur bör man mäta?
- När bör man mäta?
- Hur bör resultaten tolkas?
- Hur bör resultaten användas i en riskbedömning?

Den sista punkten berör praktiska frågor som ofta ställs i samband med riskbedömning, som exempelvis hur man uppskattar en representativ halt i porluften samt vilka osäkerheter som är viktigast att hantera. Målet med metodiken är att den ska vara ett stöd när ett platsspecifikt underlag för riskbedömning ska tas fram. Avslutningsvis presenteras en stegvis arbetsgång som syftar till en framgångsrik hantering av problemet med PAH i porgas vid förorenade områden.

1 INLEDNING

1.1 Bakgrund

Naturvårdsverket uppskattar att det finns ca 80 000 områden i Sverige som kan vara förorenade. Vid ett stort antal av dessa är inandning av ånga en potentiellt viktig exponeringsväg för människor, särskilt där bostäder finns eller planeras. Vid riskbedömning av sådana områden har fokus traditionellt legat på ämnen med hög flyktighet men erfarenheter från genomförda riskbedömningar visar att även toxiska ämnen med lägre flyktighet kan vara styrande för de hälsoriskbaserade riktvärdena. Detta beror på ämnenas höga toxicitet, vilket gör att även låga halter i inandningsluften kan leda till negativa hälsoeffekter. En ämnesgrupp som särskilt uppmärksammas är polycykliska aromatiska kolväten, PAH. Dessa föroreningar kan ofta bli styrande för hälsoriktvärdena där bostäder finns eller planeras i anslutning till markföroreningen, särskilt om jorden är genomsläpplig.

I Naturvårdsverkets beräkningsverktyg för riktvärden kan ångtransport av PAH beaktas. Erfarenheter visar dock att beräknade porgashalter med beräkningsverktyget ofta blir högre än de som *de facto* mäts upp. Detta har noterats i flera undersökningar, se bl.a. Sweco (2012). Det finns ett behov av att förklara varför uppmätta halter är lägre än de beräknade samt att hitta modeller som bättre överensstämmer med verkliga förhållanden.

PAH-föroreningarnas förhållandevis låga flyktighet¹ leder till flera problem vid porgasmätning. Ett exempel är att halterna ofta blir låga i porgas, vilket medför svårigheter att göra korrekta mätningar. Dessutom förekommer föroreningen ofta ganska ytligt, vilket medför andra mättekniska svårigheter. Det finns således ett behov av en utvecklad metodik för mätning av PAH i porgas så att data blir representativa och leder till pålitliga slutsatser i riskbedömningen.

1.2 Befintliga vägledningar och handböcker

Det finns flera svenska publikationer som detaljerat redogör för undersökning och mätning av flyktiga föroreningar i porgas. Den allra första gavs ut av Byggforskningsrådet redan 1991 (Helldén, 1991). Rapporten är inriktad på provtagning, analys och utvärdering av flyktiga organiska ämnen i jord och innehåller en gedigen allmän genomgång av ämnesområdet. Gasverkstomter med PAH-förorening behandlas översiktligt och en slutsats är att enkla PAH:er, som naftalen, i någon utsträckning kan förekomma i porluffen. Några år senare publicerade Naturvårdsverket (1994) en vägledning för fältarbete där porgasmätning beskrivs allmänt utan att gå in på PAH i porgas. År 2004 publicerade Svenska Geotekniska Föreningen (SGF) den första utgåvan av en fälthandbok för miljötekniska markundersökningar där porgasmätning behandlas. Uppdaterade versioner av fälthandboken har därefter tagits fram, senast år 2013 (SGF, 2013). I dessa handböcker hanteras inte PAH i porgas specifikt men flera närliggande aspekter berörs, bland annat aktiv provtagning med adsorbenttrör, inverkan av temperatur och nederbörd på mätresultaten etc. I Naturvårdsverkets kunskapsprogram Hållbar Sanering gjordes en större inventering av provtagningsstrategier för bl.a. porgas (Engelke et al., 2009). Även i denna skrift betonas de klimatrelaterade faktorernas betydelse för resultatet. PAH i porgas be-

¹ Se Bilaga 2. Den svenska riktvärdesmodellens data över PAH-föreningarnas flyktighet kommer i första hand från RIVM (2001).

rörs dock inte specifikt. Porgasmätning diskuteras även i en rapport om klorerade lösningsmedel (SGF, 2011) men utan att PAH i porgas tas upp.

Den internationella litteraturen inom området är mycket omfattande och det finns ett flertal vägledningar om porgasmätning, bl.a. några amerikanska standarder (ASTM, 2006; 2012). Vidare finns ett flertal vägledningar från bl.a. USA och Kanada, exempelvis Atlantic PIRI (2006), Michigan Department of Environmental Quality (2012), Washington State Department of Ecology (2009), State of Wisconsin (2003) med flera. En sammanställning av ytterligare internationella vägledningar redovisas av McAlary et al. (2011).

Såväl de svenska som internationella vägledningarna innehåller viktig information men de adresserar i regel inte PAH i porgas. Här finns således en kunskapslucka.

1.3 Syfte och mål med projektet och rapporten

Det övergripande målet med projektet är att öka förståelsen för hur PAH i porgas kan kvantifieras genom mätning och modellering och därmed ge förutsättningar för förbättrade riskbedömningar vid PAH-förorenade områden. Rapportens syften är att förklara varför uppmätta PAH-halter i porgas sällan överensstämmer med de som beräknas med den svenska riktvärdesmodellen (rapportens del A), samt beskriva hur riskbedömning av PAH i porgas kan förbättras, både med avseende på fältundersökningar och riskbedömningsmetodik (rapportens del B).

Specifika frågeställningar som vi försökt besvara är:

- Är den svenska riktvärdesmodellen lämpligt att använda för att bedöma hälso-risker från PAH i porgas?
- Hur bör mätning och utvärdering av PAH i porgas utföras för att ge ett bättre underlag till riskbedömningen?
- Vilka alternativa angreppssätt finns som är lämpliga vid riskbedömning?

Arbetet har drivits som ett samarbetsprojekt mellan SGI och Teknik- och fastighetsförvaltningen vid Karlstad kommun. Projektet ingår i ett större samarbete, i frågor med koppling till Wermlandskajen, där detta projekt går under benämningen WP2.

De personer vid SGI som har deltagit i projektet är Pär-Erik Back (uppdragsledare), Michael Pettersson, Dan Berggren Kleja, Yvonne Ohlsson samt Maria Carling. Från Karlstad kommun har Margareta Nilsson (projektledare) och Sofia Rolén Ekström deltagit.

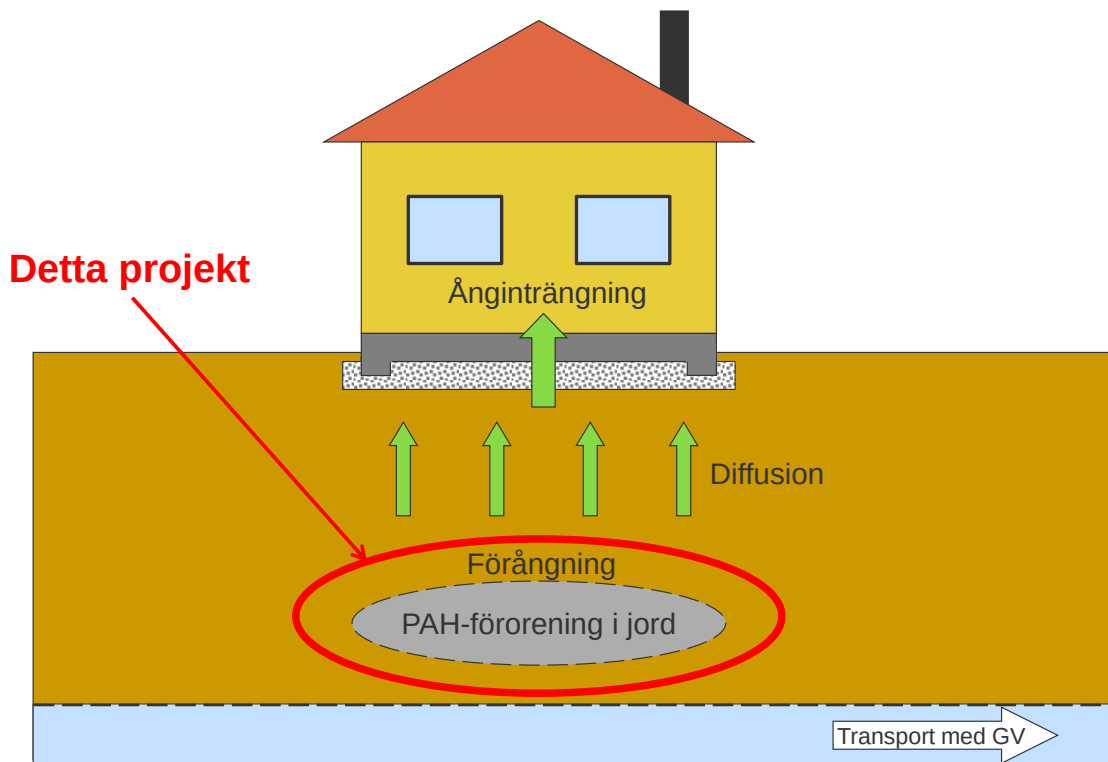
Fältarbeten, inklusive planering, har genomförts under ledning av Jan Embretsen vid miljö- och geoteknikgruppen på Sweco i Karlstad. Kemiska analyser har genomförts av ALS Scandinavia AB samt NGI i Oslo.

Viss samordning har gjorts med projektet ”Påverkan av PAH-föroreningar på markmiljön inom Wermlandskajen i dagsläget” som benämns WP3 (Berggren Kleja, 2015). Vissa analyser från WP3 har även utnyttjats i WP2, se kapitel 4 och 5.

1.4 Avgränsningar

Projektet begränsas till PAH i porgas vid föroreningskällan, se Figur 1. Varken spridning uppåt i markprofilen, gasavgång från förorenat grundvatten eller inträngning av föroreningar i gasfas till byggnader berörs.

Mätteknikerna som använts i projektet är aktiv provtagning av porgas genom pumpning, indirekt bestämning med hjälp av jordprover samt indirekt bestämning med den s.k. POM-metoden (porvattenhalt). Möjliga metoder som inte berörs är bl.a. provtagning av porvatten med lysimeter samt porgasmätning med passiva provtagare som installeras i fält. Både dessa metoder är möjliga att använda men har påtagliga nackdelar. För att begränsa projektets omfattning har dessa metoder därför inte studerats.



Figur 1. Konceptuell modell över problemställningen. Projektet avgränsas till porgas i marken vid föroreningskällan.

Ovanstående innebär att de modeller som utvärderas i rapportens del A enbart är modeller över PAH-föreningarnas fördelning mellan olika medier, inte spridningsmodeller.

I rapportens del B föreslås en övergripande metodik för provtagning och riskbedömning av PAH i porgas. Denna metodik är inte heltäckande utan syftar till att vara ett stöd i arbetet. Vid praktisk tillämpning kan även andra dokument behöva konsulteras.

Del A

Bestämning av PAH i porgas genom mätning och modellering

2 ARBETSGÅNG

I rapportens del A utvärderas flera olika sätt att mäta och modellera PAH-halter i porgas. Resultaten från porgasmätningarna jämförs med resultaten från modellberäkningar och slutsatser dras som kan vara till generell hjälp vid undersökning och riskbedömning av PAH-förorenade områden.

Projektet inleddes med en planeringsfas då bl.a. provtagningsplaner upprättades (SGI, 2013a; 2013b; 2014a; 2014b). Därefter följde en period med fältundersökningar vid två f.d. gasverk i Karlstad. Det ena fanns vid Wermlandskajen, där även annan verksamhet bedrivits, och det andra är Klaraborgs f.d. gasverk. Efter fältundersökningarna vidtog en utvärderingsfas där insamlad data analyserades och utvärderades statistiskt. Resultaten jämfördes med resultat från modellberäkningar med fyra olika modeller/angreppssätt: (1) den svenska riktvärdesmodellen, (2) Dual carbon-modellen, (3) Coal tar-modellen samt (4) den s.k. POM-metoden. Resultaten av detta arbete redovisas i del A av rapporten.

3 PLATSBESKRIVNINGAR

3.1 Val av undersökningsområden

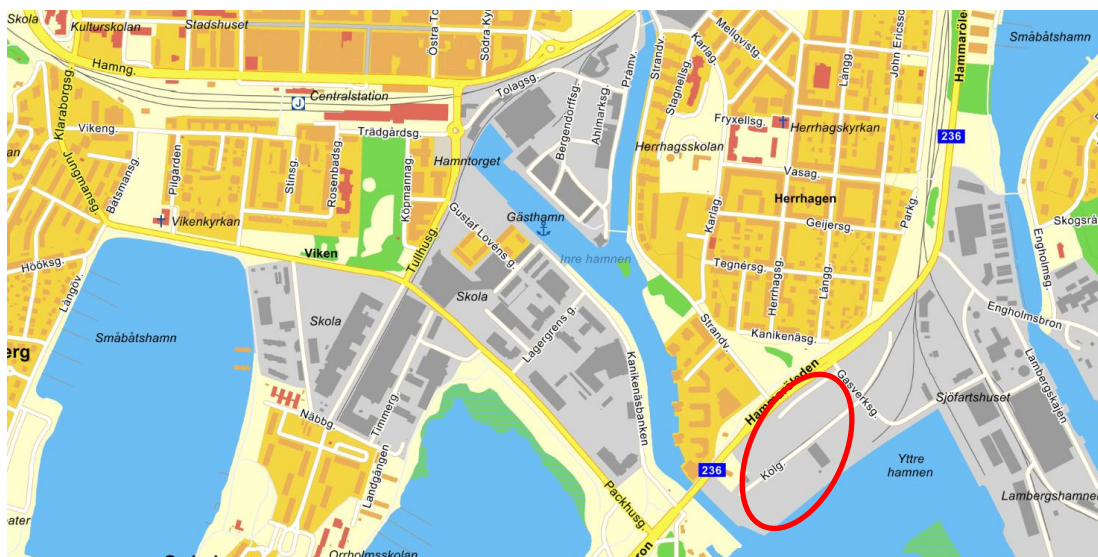
Det primära undersökningsområdet var Wermlandskajen i Karlstad kommun. Bakgrunden till att området valdes är att tidigare genomförda undersökningar (Sweco, 2009; 2013) har visat att delar av området är förorenat av PAH:er. Karlstad kommun genomför delar av en huvudstudie för området och tanken är att detta forsknings- och utvecklingsprojekt ska kunna användas som ett stöd i detta arbete.

En farhåga som uppkom under arbetets gång var att den PAH-förorening som påträffades vid Wermlandskajen inte var helt lämpad för att utvärdera PAH i porgas. I fem av sju provpunkter vid Wermlandskajen genomfördes porgasmätningen i anslutning till ett svart skikt som misstänks vara rester av en gammal asfaltsyta (Sweco, 2014), möjligen med en koppling till det gamla gasverket. Det fanns därför en osäkerhet vad mätdata egentligen representerar. För att minska osäkerheten tog SGI och Karlstad kommun ett gemensamt beslut att ytterligare ett undersökningsobjekt skulle användas i studien. Valet föll på Klaraborgs f.d. gasverk där PAH-förorenad mark förekommer.

Nedan ges en kort beskrivning av de två undersökningsobjekten, de f.d. gasverken vid Wermlandskajen respektive Klaraborg.

3.2 Gasverket vid Wermlandskajen

Undersökningsområdet vid Wermlandskajen redovisas i Figur 2. Hela området ägs av Karlstad kommun men själva hamnområdet är till större delen upplåtet med arrende till Vänerhamn AB. De utförda porgasundersökningarna genomfördes vid kajområdet mellan Våghuskajen och Koksgatan som historiskt sett har använts som diverse upplagsområden (bl.a. kolupplag) samt norra delen av kajområdet mellan Koksgatan och Gasverksgatan där ett gasverk funnits åren 1938-1966. Senare har diverse upplagsverksamhet bedrivits på området.



Figur 2. Undersökningsområdet vid Wermlandskajen i Karlstad.

Stora delar av området är utfyllda och mäktigheten på fyllnadsmassorna är vanligen 1-2 meter. Under fyllningen finns sedimentära jordarter avsatta i vatten; lera, silt och sand. Leran överlagrar friktionsjord och berg. Ett nät av dagvattenledningar leder dagvattnet till hamnbassängen (Terratema, 1995).

Tidigare genomförda undersökningar indikerar att föroreningsproblematiken främst styrs av förhöjda halter av PAH:er i marken. Ursprunget till föroreningarna bedöms vara verksamheten vid det gamla gasverket men även upplagsverksamhet kan ha bidragit.

3.3 Klaraborgs gasverk

Undersökningsområdet vid Klaraborgs f.d. gasverk redovisas i Figur 3. Gasverket var i drift mellan 1867 och 1938 på fastigheterna Tingvallastaden 1:1 och Kvarnberget 1:1. År 1968 revs gasverksbyggnaderna och området har sedan dess byggts om till bl.a. trafikplats (Hifab, 2014). Undersökningsområdet utgör ett delområde av gasverksområdet i Karlstad. Av Figur 3 framgår att området ligger sydväst om Klaraborgsbron. Idag utgörs detta område av en parkering samt ett litet grönområde mellan Älvgatan och en gång- och cykelväg intill Klarälven (Sweco, 2015).



Figur 3. Undersökningsområdet vid Klaraborgs f.d. gasverk i Karlstad (Sweco, 2015).

Undersökningsområdet ligger i den övre delen i det s.k. Klarälvsdeltat, vilket medför att marken inom undersökningsområdet till stora delar består av svämsediment som sand och silt. Stora delar av området är dock uppfyllt med fyllnadsmaterial (Hifab, 2014).

Vid tidigare genomförda undersökningar konstaterades att gasverksområdet är förorenat av PAH:er, oljeföroreningar, bensen, tungmetaller och cyanid. Föroreningarna har påträffats både i jord, grundvatten och i Klarälvens sediment (Hifab, 2014).

4 FÄLTUNDERSÖKNINGAR

4.1 Genomförande

Fältundersökningarna utfördes i tre steg för respektive undersökningsobjekt. Provtagningsplaner upprättades av SGI i samarbete med Karlstad kommun och Sweco.

I steg 1 installerades HDPE-rör med borrhandsvagn, alternativt porgasspetsar av aluminium med handdriven slagutrustning. I de punkter där HDPE-rör installerades utgjordes filterröret av samma material, dvs. filterrör avsett för grundvatten. Där porgasspetsar användes var filtret av aluminium. Vid Wermlandskajen varierade filterdelens längd mellan 0,2 m och 0,4 m för de olika provpunkterna, anpassat till mäktigheten på det jordlager som bedömdes vara förorenat av PAH. I Klaraborg användes en enhetlig filterlängd på 0,5 m för samtliga provpunkter, dvs. något längre än vid Wermlandskajen. Orsaken var att tidigare undersökningar samt okulära intryck inte kunde användas i samma utsträckning för att individuellt bedöma det förorenade skiktets tjocklek.

I samband med rörsättningen togs jordprov med skruvborr från den nivå där rörens filter placerades. Dessa jordprov representerar med andra ord föroreningssituationen i själva mätpunkten för porgas. Denna volym kallas i fortsättningen för *filtervolym*.

I steg 2 utfördes porgasprovtagningen. Provtagning utfördes genom att en bestämd volym (480 liter) porgas pumpades igenom en eller flera XAD2-adsorbenter (se nedan). Pumpflödet var 1 l/min under 8 timmar. Porgasprovtagning genomfördes två gånger i varje provpunkt; omgång 1 respektive 2 med tre till åtta veckors mellanrum.

För att kontrollera om hela den provtagna luftsvolymens PAH-innehåll verkligen adsorberades i XAD2-rören gjordes mätningar där flera adsorbenter seriekopplades vid pumpningen. I omgång 1 vid Wermlandskajen användes dubbla XAD2-rör i två av provpunkterna. Testet utökades i omgång 2 genom att dubbla XAD2-rör användes i fem punkter och tre seriekopplade rör i resterande två punkter. Vid Klaraborg användes dubbla XAD2-rör i tre provpunkter, både i omgång 1 och 2. Samtliga adsorbenter skickades till ALS Scandinavia för analys av PAH.

I samband med porgasprovtagningarna gjordes även mätning av undertryck. Dessutom gjordes mätning med Ecoprobe före och efter provtagning av porgas. Parametrar som mättes var syre, metan, koldioxid, VOC (PID-detektor) samt TP (Totalt Petroleumkolväte). Även temperaturen i marken mättes, förutom i omgång 1 vid Wermlandskajen där temperaturen i efterhand har uppskattats till omkring 5°C. Temperaturmätningarna utfördes med temperatursond (tillhör till Ecoprobe-instrument) samt IR-temperaturmätare (Sweco, 2014; 2015).

Det tredje steget omfattade provtagning av jord runt installerade porgasspetsar och porgasrör. Syftet med denna provtagning var att skapa jordprov med större representativitet än de jordprov med liten volym som togs i steg 1. Jordproven uttogs som samlingsprov inom en radie av 0,4 meter runt porgasspetsen, i samband med schaktning då spetsarna och rören avlägsnades. Varje jordprov skapades genom sammanslagning av ca 15 delprov², med något undantag (punkt 1403 i Klaraborg där trädrötter försvårade provtagningen). Den volym som dessa jordprov representerar kallas i fortsättningen för *samlingsvolym*.

Vid jordprovtagning i Wermlandskajen uttogs även jordprov för WP3 (se avsnitt 1.3) från filternivån. Det resulterade i att dubbla jordprov från filtervolymen; en omgång jordprov tagna med skruvborr från rörsättningen (steg 1) samt en omgång prov då rören grävdes upp (steg 3). Notera dock att dubbla prov endast skapades för fem av de sju provpunkterna.

4.2 Omfattning

De fältundersökningar som genomförts i detta projekt har omfattat provtagning av jord och porgas. Grundvatten har däremot inte undersökts. Genomförda fältarbeten sammanfattas i Tabell 1.

Fältarbetena redovisas detaljerat av Sweco (2014; 2015).

² Delproven togs ut för hand med hjälp av liten spade eller sked.

Tabell 1. Genomförda fältarbeten för mätning av PAH i jord och porgas. På grund av de långa pumptiderna fick några provtagningssomgångar utföras under flera dagar.

Datum	Plats	Typ av undersökning	Kommentar
2013-08-19	Wermlandskajen	Installation av porgasspetsar och porgasrör samt uttag av jordprover (filtervolym)	HDPE-rör i fem punkter. Aluminiumspetsar i två punkter. Jordprov från sex ³ av provpunkterna.
2013-08-28 samt 2013-09-02	Wermlandskajen	Provtagning av porgas, omgång 1	Fem punkter den 28 aug. och två punkter den 2 sept.
2013-10-23 samt 2013-11-13	Wermlandskajen	Provtagning av porgas, omgång 2	Sex punkter den 23 okt. och en punkt den 13 nov.
2013-12-10 samt 2013-12-11	Wermlandskajen	Provtagning av jord runt installerade porgasspetsar och porgasrör (samlingsvolym). Uttag av jordprover för WP3 (filtervolym).	Jordprov från samtliga sju punkter. För WP3 uttogs sex jordprov. I fem ⁴ av dessa hade jordprov även tagits med skruvborr den 2013-08-19.
2014-09-02	Klaraborg	Installation av porgasspetsar samt uttag av jordprover (filtervolym)	HDPE-rör i en punkt ⁵ . Aluminiumspetsar i sex punkter. Jordprov från samtliga sju punkter.
2014-09-09	Klaraborg	Provtagning av porgas, omgång 1	Samtliga sju punkter.
2014-09-30	Klaraborg	Provtagning av porgas, omgång 2	Samtliga sju punkter.
2014-10-28	Klaraborg	Provtagning av jord runt installerade porgasspetsar och porgasrör (samlingsvolym).	Jordprov från samtliga sju punkter

5 UTVÄRDERINGSMETODIK

5.1 Arbetsgång

Utvärderingen av mätdata har gjorts stegvis och omfattar följande moment:

- Val av dataset samt visualisering med lognormalfördelningsplottar
- Korrelation mellan halter i jord (olika provvolym, se avsnitt 4.1)
- Korrelation mellan halter i porgas och jord
- Beräkning av porgashalter med fyra olika metoder:
 - Den svenska riktvärdesmodellen
 - Dual carbon-modellen (massbalansmodell med beaktande av svart kol)

³ Inget jordprov togs i punkt 1301 eftersom jorden föll av skruven.

⁴ Inget jordprov togs i punkt 1303 för WP3 på grund av svårigheter att ta ut representativt jordmaterial. Dessutom saknades sedan tidigare skruvborrprov från punkt 1301, enligt ovan.

⁵ Orsaken till att HDPE-rör bara användes i en provpunkt var installationstekniska problem.

- Coal tar-modellen
- POM-metoden
- Jämförelse av uppmätta och beräknade porgashalter
- Jämförelse av temperaturkorrigerade porgashalter
- Analys av nederbördens påverkan
- Jämförelse av seriekopplade adsorbenter

I detta kapitel beskrivs den metodik som använts för respektive moment. Resultaten redovisas i kapitel 6.

5.2 Val av dataset

En stor mängd data har samlats in från fältundersökningarna. Porgasdata omfattar (1) halter för 16 individuella PAH-föreningar, (2) halter från två olika undersökningsobjekt (Wermlandskajen respektive Klaraborg), (3) halter från två olika provtagningsomgångar vid respektive undersökningsobjekt samt (4) halter från seriekopplade adsorbenter (XAD2-rör). Detta innebär att datamängden består av totalt $16 \times 2 \times 2 = 64$ olika dataset, förutom ytterligare data från seriekopplade adsorbenter som utvärderas separat; se avsnitt 5.11.

De flesta dataseten innehåller data under laboratoriets rapporteringsgräns, vilket försvårar datautvärderingen. Kriteriet för att ett dataset ska vara användbart är att åtminstone två mätvärden ska överstiga rapporteringsgränsen, i annat fall kan inte statistiska metoder användas för att hantera data under rapporteringsgränsen, s.k. *No Detects* (NDs). De användbara dataseten redovisas i avsnitt 6.1.

5.3 Korrelation mellan halter i jord

I avsnitt 4.1 nämns att två olika typer av jordprov har tagits: (1) jordprov med lite volymmässig representativitet från själva provtagningspunkten samt (2) samlingsprov runt provpunkten baserat på ca 15 delprov (större volymmässig representativitet). Den mindre jordvolymen kallas i utvärderingen för *filtervolym* och den större för *samlingsvolym*. För att kontrollera det inbördes förhållandet mellan de två provtyperna plottades data med s.k. crossplottar för att visualisera korrelationen, se avsnitt 6.2. Halter under rapporteringsgränsen sattes till halva rapporteringsgränsen. Eftersom data spänner över flera tiopotenser så baseras diagrammen på logaritmerade data.

För fem av provpunkterna finns dubbla dataset av PAH i jord, ett från WP2 och ett från WP3 (se avsnitt 4.1). För att kontrollera samstämmigheten mellan dataseten plottades dessa i crossplottar.

5.4 Korrelation mellan halter i porgas och jord

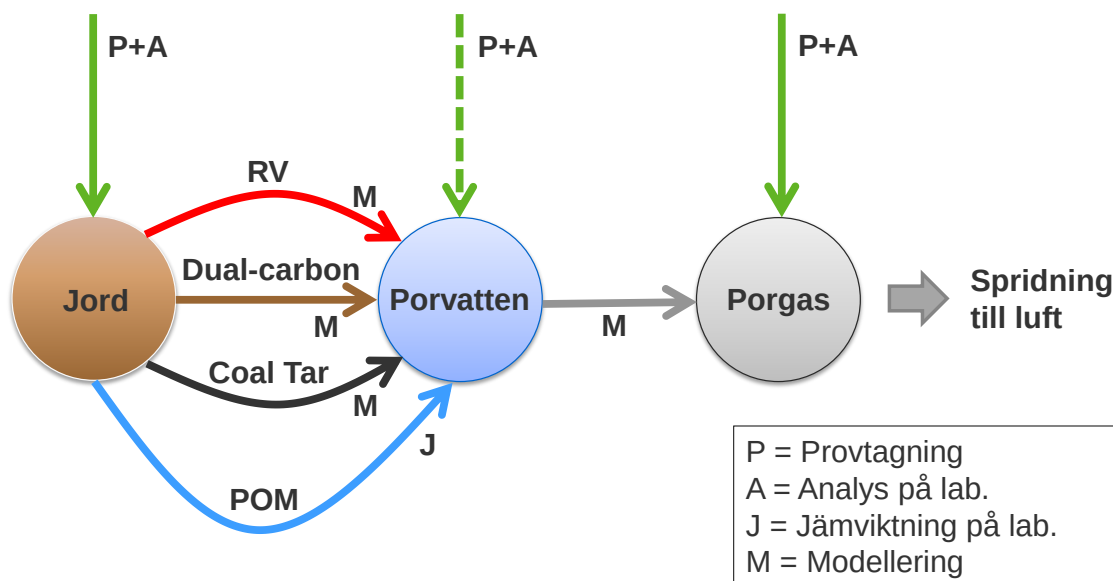
På motsvarande sätt som i avsnittet ovan så användes crossplottar för att undersöka korrelationen mellan halter i porgas och halter i jord. Halter i jord plottades på x-axeln och porgashalter på y-axeln, se avsnitt 6.3.

I de fall flera XAD2-adsorbenter seriekopplats så används summan av de två rören (förutsatt att båda rören har halter över rapporteringsgränsen). Porgashalter under rapporteringsgränsen har satts till halva rapporteringsgränsen. Diagram har tagits fram för (1) dataset från omgång 1 i Wermlandskajen (fyra ämnen), (2) omgång 2 i Wermlandskajen (tre ämnen) samt (3) omgång 1 i Klaraborg (två ämnen). Övriga dataset innehåller alltför många data under rapporteringsgränsen för att ge tillräckligt god information. Eftersom data spänner över flera tiopotenser så baseras diagrammen på logaritmerade värden.

5.5 Beräkning av porgashalter med fyra olika modeller

5.5.1 Indata till modellerna

Porgashalter beräknas med fyra olika modeller, se Figur 4. Syftet är att kunna jämföra beräknade halter med uppmätta halter och på så sätt dra slutsatser om hur riskbedömningsmetodiken kan förbättras med avseende på risker kopplade till porgas. I de tre första modellerna nedan används uppmätta halter i jord som indata medan den sista modellen baseras på porvattenhalter uppmätta med den så kallade POM-metoden (jämviktning). Figur 4 omfattar även provtagning och analys av porvatten, vilket också utgör en möjlighet (streckad grön pil). Detta angreppssätt har dock inte studerats i projektet.



Figur 4. Schematisk beskrivning av de fyra modeller som använts för att beräkna porgashalter i marken. Den svenska riktvärdesmodellen betecknas med RV. Den streckade gröna pilen indikerar en undersökningsväg som inte ingått i projektet: Provtagning och analys av porvattenhalter.

Som indata på PAH-halter i jord används de prov som representerar filtervolymen, se avsnitt 4.1. Dessa prov bedömdes vara mer representativa än samlingsvolymen som provtogs i samband med uppgrävning av porgasrören.

5.5.2 Den svenska riktvärdesmodellen

I Naturvårdsverkets modell för beräkning av riktvärden för jord används en modell av hur föroreningen fördelar sig mellan jord, porvatten, löst organiskt kol (DOC) och porgas (Naturvårdsverket, 2009a). Förhållandet baseras på antagandet att systemet är i jämvikt och man använder fördelningskonstanter (K_d , K_{DOC} och H) för att beskriva fördelningen mellan faserna. Totalkoncentrationen av förorening i marken, C_T , kan beskrivas på följande sätt:

$$C_T = C_w \left[K_d + \frac{\theta_w(1 + K_{DOC}DOC) + \theta_a H}{\rho_b} \right]$$

där:

C_w är föroreningshalten i porvatten,

K_d är fördelningskoefficienten mellan förorening sorberad till jord och i löst form,

θ_w är jordens vattenhalt,

K_{DOC} är fördelningskoefficient mellan löst mobilt organiskt kol och vatten,

DOC är halt löst/mobilt organisk kol i vattnet,

θ_a är jordens lufthalt,

H är Henrys konstant,

ρ_b är torrdensiteten.

För organiska föreningar beräknas K_d enligt:

$$K_d = K_{OC} f_{OC}$$

där K_{OC} är fördelningskoefficienten mellan organiskt kol och vatten, och f_{OC} är viktsfraktionen organiskt kol i marken. Modellen beaktar sorption till kol i form av naturligt organiskt material. Därför kan denna modell betraktas som en *single-carbon model*.

I föreliggande utredning har modellen använts i två varianter:

1. Det generella f_{OC} -värdet har använts, se avsnitt 6.4.1.
2. Modellen har anpassas något till den aktuella platsen genom att uppmätta TOC-halter används som f_{OC} -värden för respektive provpunkt, se avsnitt 6.4.2.

I båda fallen har porvattenhalter av respektive PAH-förening beräknats. Därefter har porgashalter beräknats från porvattenhalterna enligt följande samband:

$$C_a = H \cdot C_w$$

Denna ekvation har använts för samtliga modeller då porgashalter beräknats.

5.5.3 Dual carbon-modellen

Svart kol är ett samlingsbegrepp för rester från ofullständig förbränning, till exempel sot och träkol (Cornelissen et al., 2005). Förekomst av svart kol i marken utgör en extra

källa för sorption av organiska föreningar utöver naturligt organiskt material. Även mindre mängder svart kol kan ha en betydande effekt på fördelningen av föroreningar i mark. Det finns uppgifter i litteraturen (Brand et al., 2009) att även om svart kol utgör endast 1-20 % av den totala mängden organiskt material kan svart kol innehålla mer än 80 % av den totala förekomsten av PAH i mark och sediment.

Fördelningen av förorening sorberad till jord och i löst form vid närvaro av svart kol brukar beskrivas med den så kallade *Dual carbon model* (Accardi-Dey & Gschwend, 2003; Brändli et al., 2008):

$$K_d = K_{AOC}f_{AOC} + K_{BC}f_{BC}C_w^{n_{BC}-1}$$

där summan av andelen kol i naturligt organiskt material (f_{AOC}) och andelen svart kol (f_{BC}) tillsammans utgör den totala andelen organiskt kol (TOC). Fördelningen mellan naturligt organiskt material och vatten beskrivs med ett linjärt samband medan fördelningen mellan svart kol och vatten beskrivs med hjälp av en så kallad Freundlich-isoterm. K_{AOC} och K_{BC} är fördelningskoefficienten mellan kol i naturligt organiskt material och vatten respektive svart kol och vatten. Parametern n_{BC} är Freundlich-exponenten för svart kol.

Fördelningskoefficienten mellan svart kol och vatten är föroreningsspecifik. Redovisade data i litteraturen spänner över två till tre tiopotenser mellan olika PAH-föreningar. K_{BC} korrelerar relativt väl med fördelningskoefficienten mellan oktanol och vatten, K_{ow} (Kupryianchyk et al., 2012).

Freundlich-exponenten är specifik för det sorberande materialet och till viss del föroreningsspecifik, men i huvudsak är dock variationen mellan olika föroreningar större vad gäller K_{BC} än n_{BC} (Kupryianchyk et al., 2012). Strikt finns det ett beroende mellan K_{BC} och n_{BC} . Detta diskuteras i Brändli et al. (2008) och författarna konstaterar att beroendet är mindre för lätta PAH-föreningar (upp till pyren) än för tyngre PAH-föreningar.

Värden på K_{BC} och tillhörande n_{BC} finns redovisade i litteraturen, exempelvis av Accardi-Dey & Gschwend (2003), Brändli et al. (2008), Cornelissen et al. (2005) samt Kupryianchyk et al. (2012). Cornelissen och medförfattaren har genomfört en omfattande litteraturstudie och visar att medianvärdet på n_{BC} för fenantren är 0,61. Baserat på detta ansätts i föreliggande utredning ett värde på $n_{BC} = 0,6$ som representativt värde för de fyra PAH-föreningar som utreds. Porvattenhalter av respektive PAH-förening har beräknats med modellen. Därefter har porgashalter beräknats från porvattenhalterna.

5.5.4 Coal tar-modellen

Historiskt har oktanol använts som analog⁶ för organiskt kol. Både den svenska riktvärdesmodellen (single-carbon) och Dual carbon-modellen ovan använder oktanol som analog. Ett alternativ är att istället relatera sorptionen till koltjära (coal tar), vilket resulterat i den så kallade *Coal tar model* (Endo et al., 2008; Arp et al., 2009). Eftersom K_{TOC} för koltjära sällan mäts kan istället en modell baserad på termodynamik användas (Raoult's lag), enligt följande:

$$K_{TOC} = (S_L^* MW_{TOC})^{-1}$$

⁶ Likvärdig men ej densamma. Engelsk benämning: *sorption proxy*.

där S_L^* står för "the subcooled saturated molar water solubility" [mol/l] och MW_{TOC} är molvikten för koltjära [223 g/mol]. Modellen har testats på ett stort antal olika jordar från Sverige, Belgien och Frankrike med god överensstämmelse mellan modellerade K_{TOC} och uppmätta (Arp et al., 2014).

I föreliggande utredning har Coal tar-modellen använts för att beräkna porvattenhalter av respektive PAH-förening. Detta har gjorts med hjälp av *IBRACS TU calculator* (Berggren Kleja et al., 2015). Därefter har porgashalter beräknats från porvattenhalterna.

5.5.5 POM-metoden

I de tre modellerna ovan utgår beräkningarna från totalhalter i jord som används för att beräkna porvattenhalter, som i sin tur används för att beräkna porgashalterna. Ett annat angreppssätt är att mäta den fritt lösta fraktionen av PAH i porvattnet. Etablerade sätt att göra detta är att använda jämviktande passiva protagare som polyoxymetylen (POM) på laboratorium (Berggren Kleja et al., 2015). Jord och vatten blandas i en behållare tillsammans med ett POM-membran och blandningen jämviktas under 28 dygn (Figur 5). Därefter analyseras PAH-innehållet i membranet. Med hjälp av kända jämviktskonstanter kan halterna av löst PAH i porvattnet beräknas – och därmed även porgashalterna. Tillämpad på porgasproblematik ger metoden ett mått på potentialen för avgång av PAH i gasfas. Detta bygger på antagandet att mer PAH än vad som förekommer fritt (löst) i porvattenet inte kan avgå som gas. Det är ett rimligt antagande eftersom PAH som förekommer adsorberad till DOC samt kolloider inte kan påverka porgashalterna. Denna andel av PAH-föreningen mäts inte heller med POM-metoden utan det som mäts är den andel som i praktiken kan avgå i gasfas.

POM = polyoxymetylen



Mäter den fritt lösta fraktionen av C_{pw}

POM-metoden:

a) blanda: 10 g jord + POM strip + 35 ml $CaCl_2$ + NaN_3 (biocid).

b) Skaka i 28 dagar

c) Extraktion av POM

d) $C_{pw} = C_{pom} / K_{pom}$

där K_{pom} = POM fördelningskoefficienten

Figur 5. Principen för POM-metoden.

På detta sätt har porvattenhalter beräknats för de sju provpunkterna vid Wermlandskajen i ett angränsande projekt – WP3 vid Wermlandskajen (Berggren Kleja, 2015). Porvattenhalterna har därefter räknats om till porgashalter med hjälp av Henrys konstant.

POM-metoden har inte tillämpats vid Klaraborg eftersom motsvarande POM-data saknades från denna plats. Med tanke på resultaten (kapitel 6) var det inte heller motiverat att komplettera med sådana mätningar i efterhand.

5.6 Jämförelse av uppmätta och beräknade porgashalter

Uppmätta och beräknade porgashalter jämförs genom att en medelkvot beräknas:

$$\text{medelkvot} = \frac{\sum_{i=1}^n \log_{10} \left(\frac{\text{beräknad halt}_i}{\text{uppmätt halt}_i} \right)}{n}$$

där n är antalet provpunkter. En medelkvot större än 0 indikerar att beräknad halt överskrider uppmätt halt. Om kvoten är noll innebär det att beräkningsmodellen kan förklara den uppmätta halten, dvs. halterna är lika stora. Om medelkvoten är 2 indikerar det att beräknade halter är två tiopotenser högre än de uppmätta.

Medelkvoterna plottas på y-axeln för respektive modell i resultatdiagrammen i kapitel 6.

I de diagram där modellresultaten summeras görs även en medelvärdesbildning av samtliga PAH:er som modellerats

5.7 Jämförelse av modeller

Jämförelser har även gjorts av de använda modellerna. Resultatet för en viss modell beräknas med ekvationen i avsnitt 5.6 för respektive ämne och därefter en medelvärdesbildning av kvoterna för de PAH:er som modellerats. Observera att medelvärdesbildning har gjorts av absolutbeloppen av kvoterna. Orsaken är att underskattade porgashalter inte ska kunna kompenseras av överskattade halter.

Jämförelsedigram har tagits fram för tre av de fyra provtagningsomgångarna, se avsnitt 6.5.

5.8 Temperaturjusterade porgashalter

Beräknade porgashalter enligt avsnitt 5.5 har även korrigerats för två aspekter:

1. Temperaturen i marken var vid mätningarna omkring 5°C, till skillnad mot den temperatur (10°C) som Henrys konstant avser, dvs. värden hämtade från den svenska riktvärdesmodellen (Naturvårdsverket, 2009a). Temperaturjustering har därför utförts, se Bilaga 2.
2. Henrys konstant är inte entydligt bestämd för alla ämnen utan det förekommer flera olika värden i litteraturen. Skillnaden beror på olika mättekniker m.m. Därför har de värden valts som bedömts vara teoretiskt mest representativa, baserat på litteraturuppgifter. Även detta beskrivs utförligt i Bilaga 2.

Både punkt 1 och 2 ovan påverkar beräkning av porgashalter genom att Henrys konstant får ett annat värde än i den svenska riktvärdesmodellen. Endast den samlade effekten av punkt 1 och 2 har utvärderats (avsnitt 6.6), inte effekterna var för sig.

5.9 Resultatens generaliserbarhet för PAH-L och PAH-M

Porgashalter har bestämts för enskilda PAH:er, inte för samlingsparametrarna PAH-L och PAH-M. Det finns ändå ett behov av att undersöka om resultaten även gäller för dessa samlingsparametrar. Ett problem i detta sammanhang är att flera av de PAH:er som ingår i samlingsparametrarna inte detekterats i porgasen. Därför har en indirekt kontrollmetod använts.

Metoden innebär att porgashalter beräknas för PAH-L och PAH-M med hjälp av POM-metoden och den svenska riktvärdesmodellen. Dessutom görs motsvarande beräkningar för de två lättaste PAH:erna i respektive grupp; naftalen (PAH-L) respektive fluoren (PAH-M). Resultaten plottas i samma typ av diagram som övriga resultat. Med hjälp av graferna får man en indikation på om porgashalterna av naftalen och fluoren är representativa för grupperna PAH-L respektive PAH-M som helhet.

5.10 Analys av nederbördens påverkan

Porgasmätningarna indikerar att nederbörden har stor påverkan. Det visade sig dock att det inte är nederbörden i sig som har en effekt utan infiltrerad nederbörd, den s.k. nettonebörden. Därför gjordes en analys av nederbördsförhållandena veckorna före respektive porgasmätning. Temperaturdata och nederbördsdata på dygnsbasis erhöles av Karlstads kommun. En enkel analys gjordes med hjälp av Tamms formel, anpassad till den aktuella frågeställningen (Rihm, 2011):

$$P_{dn} = P_d - \frac{221,5 + 29T_d}{365}$$

där P_{dn} är nettonederbörden under ett dygn, P_d är nederbörden under ett dygn och T_d är medeltemperaturen under ett dygn. Därefter beräknades den ackumulerade nettonederbörden för perioden 14 dagar före porgasmätning. På grund av de hårdgjorda ytorna vid Wermlandskajen reducerades den ackumulerande nettonederbörden med 40 % för denna plats. Notera att ovanstående beräkningar och antaganden ger en kraftigt förenklad bild av den verkliga situationen.

Nettonederbörden kan inte direkt jämföras med uppmätta porgashalter eftersom föroreningsgraden skiljer sig åt mellan de två objekten, Wermlandskajen respektive Klaraborg. Därför används ett normaliserat mått, medelkvoten för samtliga provpunkter och uppmätta PAH-föreningar för den aktuella provtagningsomgången (se ekvation i avsnitt 5.6). Vid beräkning av porgashalter har den svenska riktvärdesmodellen använts.

Analysen av nederbördens påverkan har gjorts för samtliga fyra provtagningsomgångar. De PAH:er som ingått i analysen för respektive omgång framgår av Tabell 2. Ett problem har varit hur alla data under rapporteringsgränsen (NDs) i omgång vid Klaraborg ska hanteras. Följande principer användes för att ersätta NDs för ett specifikt ämne:

1. Ersätta med medelvärdet av alla NDs för omgång 1 i Klaraborg.
2. Ersätta med halva rapporteringsgränsen om NDs saknades för omgång 1.

Dessa principer bedöms ge realistiska värden utan att porgashalterna överskattas alltför mycket.

5.11 Jämförelse av seriekopplade adsorbenter

En statistisk analys har gjorts av PAH-innehållet i seriekopplade adsorbentrör, så kallade XAD2-rör. Syftet är att bedöma hur mycket av PAH-föreningen som passerar genom XAD2-rören utan att fastläggas. Detta är viktig kunskap för att bedöma om uppmätta porgashalter riskerar att underskattas.

Vid utvärderingen har vissa antagande gjorts:

- Halter under rapporteringgränsen har satts till halva rapporteringsgränsen.
- Orealistiska mätvärden har uteslutits (det finns misstanke om att adsorbentrör kan ha förväxlats).

Två olika utvärderingar av data gjordes för frågeställningen hur mycket av föreningen som passerar igenom rör 1 till rör 2: En utvärdering för naftalen och en för gruppen acenaftylen, acenaften och fluoren. Hur mycket av föreningen som passerar igenom rör 2 till rör 3 kunde bara utvärderas för naftalen.

6 RESULTAT

6.1 Val av dataset

I Tabell 2 redovisas de nio dataset som uppfyller kriteriet att porgashalterna i minst två provpunkter ska överstiga laboratoriets rapporteringsgräns. Dessa dataset har därmed används i den fortsatta datautvärderingen. QQ-plottar för de nio dataseten redovisas i Bilaga 1.

Tabell 2. Dataset som används i datautvärderingen. W = Wermlandskajen, K = Klara-borg, N = antal mätvärden, ND = antal No Detects. Porgashalter i $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Ämne	Objekt	Omgång	N	ND	Min	Max	Medel ¹	Medel ²
Naftalen	W	1	7	0	0,069	350	50,9	50,9
Acenaftylen	W	1	7	2	<0,042	2,7	1,08	1,08
Acenaften	W	1	7	2	<0,042	0,56	0,265	0,271
Fluoren	W	1	7	2	<0,042	0,16	0,0673	0,0733
Naftalen	W	2	7	3	<0,042	48,6	7,01	7,01
Acenaftylen	W	2	7	5	<0,042	0,33	0,0764	0,0914
Acenaften	W	2	7	5	<0,042	0,058	0,0293	0,0443
Naftalen	K	1	7	0	0,061	0,33	0,189	0,189
Acenaften	K	1	7	4	<0,042	0,29	0,0700	0,0820

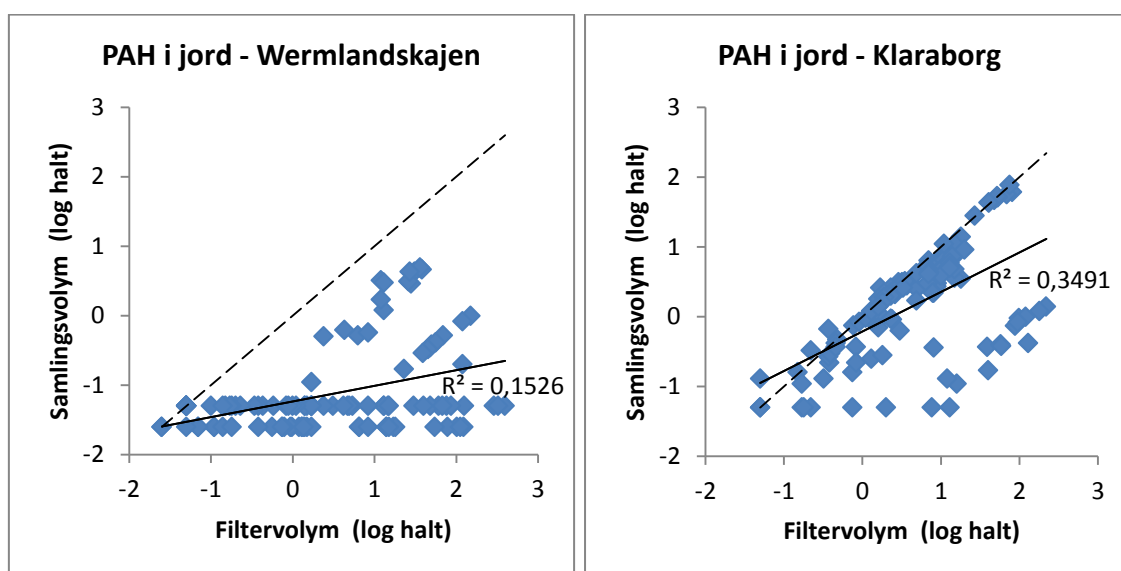
1) Beräknat genom att ND-värden ersatts med halva rapporteringsgränsen.

2) Beräknat med Kaplan-Meiers metod (Singh & Singh, 2013) där ND-värden beaktas.

Notera att data under rapporteringsgränsen (NDs) hanteras på två olika sätt. I crossplot-tarna i avsnitt 6.2 och 6.3 har ND-värden ersatts med halva rapporteringsgränsen⁷. I resterande del av kapitel 6 har ND-värdena för porgas ersatts med skattade halter med ROS-teknik (*Regression on Order Statistics*) under antagande om lognormalfördelning (Singh & Singh, 2013).

6.2 Korrelation mellan halter i jord

Korrelationen mellan de två typerna av jordprov, filtervolym respektive samlingsvolym, illustreras i Figur 6 för Wermlandskajen och Klaraborg. Samtliga 16 analyserade enskilda PAH:er har plottats för de sju provpunkterna.



Figur 6. Crossplot av PAH i jord mellan filtervolym och samlingsvolym för Wermlandskajen (vänster) och Klaraborg (höger). Diagrammen baseras på 10-logaritmen av halter med enheten mg/kg TS. Streckade linjer markerar perfekt korrelation (lutning 1:1) medan heldragna linjer är regressionslinjer.

Korrelationen mellan de två provtyperna är i stort sett obefintlig vid Wermlandskajen. Orsaken till detta resultat är att samlingsvolymerna nästan inte innehöll någon PAH-förening alls, till skillnad från filtervolymerna. Detta indikerar att PAH-föreningen i Wermlandskajen förekommer i skikt i marken med kraftig variation i halter på korta avstånd, särskilt vertikalt. Med andra ord är föreningsbilden mycket heterogen.

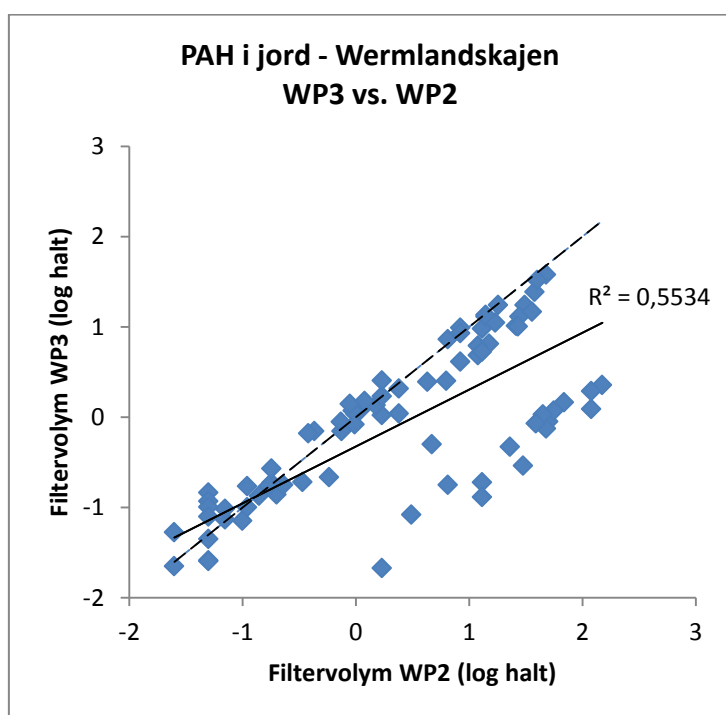
I Klaraborg är bilden något annorlunda. Där finns en tydlig korrelation mellan de två provtyperna men bilden störs kraftigt av en provpunkt (1404) där ingen eller låga halter förekom i samlingsvolymen, trots tydlig förening i filtervolymen. Detta syns som ett kluster till höger i figuren. Utan denna provpunkt blir korrelationen mycket tydlig. Notera att det finns en tendens att halterna i samlingsvolymen är något lägre än i filtervolymen (flertalet punkter ligger till höger om den streckade linjen). En orsak till detta kan

⁷ En orsak till att halva rapporteringsgränsen används i crossplottar, istället för skattade halter med ROS-teknik, är att de skattade halterna kan leda till skenbart god korrelation när en regressionslinje visas.

vara att själva filtervolymen är något mer förorenad än den större samlingsvolymen, vilket är rimligt eftersom filtren placerades på en nivå i marken där förorening förväntades baserat på tidigare undersökningar i området.

En viktig slutsats av Figur 6 är att uppmätta halter i samlingsvolymerna i Wermlandskajen har dålig representativitet⁸ men representativiteten är något bättre i Klaraborg. Samlingsvolymerna bedöms dock inte vara tillräckligt representativa för att modellera porgashalter. Därför används data från filtervolymerna i datautvärderingen.

En kontroll av filtervolymernas halter mellan WP2 och WP3⁹ har även gjorts, se Figur 7. Filtervolymerna i WP2 togs med skruvborr i samband med rörsättningen och WP3 i samband med schaktning då rören avlägsnades.



Figur 7. Crossplot av PAH i jord mellan filtervolym provtagen i WP2 och filtervolym från WP3 vid Wermlandskajen. Diagrammet baseras på 10-logaritmen av halter med enheten mg/kg TS. Streckad linje markerar perfekt korrelation (lutning 1:1) medan hel-dragen linje är regressionslinjen.

Som framgår är korrelationen god, förutom provpunkt 1306 som ger upphov till ett kluster till höger. Halterna var i den punkten betydligt lägre i WP3-provet än i WP2-provet. En orsak kan vara att vid provtagningen i WP3 uttogs inte svart material som misstänktes kunna vara rester av gammal asfalt, medan sådana rester togs med i WP2-proverna. Ytterligare en orsak skulle kunna vara att olika laboratorier anlätades för WP2 respektive WP3. Trots detta är korrelationen god (bortsett från punkt 1306).

⁸ Med representativitet avses i detta sammanhang hur väl samlingsvolymerna representerar källan till PAH i porgasen.

⁹ Se avsnitt 1.3.

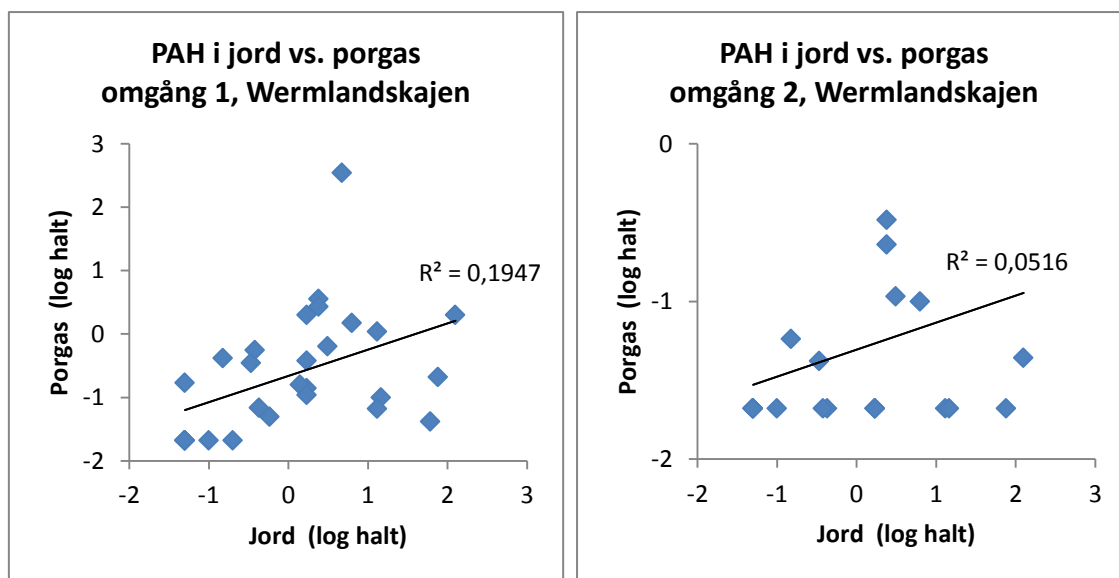
Vid modellering av porgashalter nedan har WP3-data använts men kompletterade med WP2-data för provpunkt 1303 där data saknades från WP3. Orsaken till att WP3-data använts är följande:

- Jordproverna för WP3 togs i jordmaterialet runt filtren, just den jordvolym som porgasen passerat igenom. WP2-proverna avser den jordvolym som avlägsnades när porgasrören installerades.
- POM-metoden utfördes med jordprov från WP3. Därför är det lämpligt att även övriga beräkningar utförs med data från samma provvolym.

En kontroll har gjorts för att se hur valet mellan WP2- och WP3-data påverkar resultaten. Det framgick då att om WP2-data används vid beräkningarna så blir modellerade porgashalter ca 2-3 ggr högre än om WP3-data används. WP3-data ger därmed en något bättre överensstämmelse med uppmätta halter.

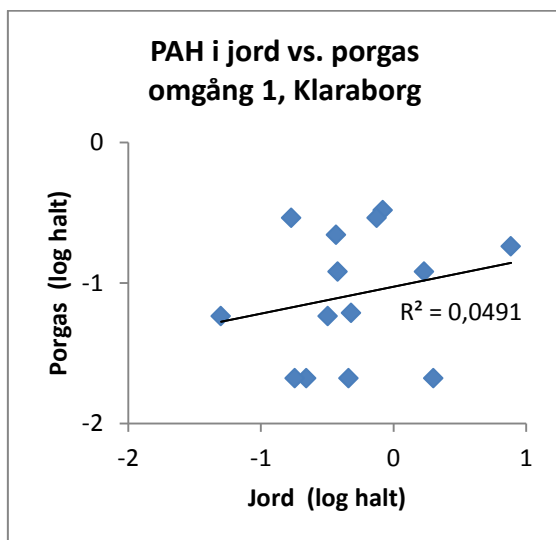
6.3 Korrelation mellan halter i porgas och jord

Korrelationen mellan halter i jord och uppmätta porgashalter redovisas i Figur 8 och Figur 9.



Figur 8. Crossplot av PAH i jord och PAH i porgas för Wermlandskajen, provtagningsomgång 1 till vänster och omgång 2 till höger. Diagrammet för omgång 1 omfattar naftalen, acenaftylen, acenaften och fluoren. Omgång 2 omfattar naftalen, acenaftylen och acenaften. Diagrammen baseras på 10-logaritmen av halter (jord: mg/kg TS; porgas: $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Heldragna linjer är regressionslinjer.

Som framgår finns endast en svag korrelation mellan halter i jord och halter i porgas för provtagningsomgång 1 i Wermlandskajen. Korrelationen är ännu svagare för provtagningsomgång 2.



Figur 9. Crossplot av PAH i jord och PAH i porgas för Klaraborg, provtagningsomgång 1. Diagrammet omfattar naftalen och acenaften och baseras på 10-logaritmen av halter (jord: mg/kg TS; porgas: $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Heldragna linjer är regressionslinjer.

I Klaraborg var korrelationen ännu svagare än vid Wermlandskajen. En bidragande orsak till detta kan vara att PAH-halterna i jord generellt är lägre i Klaraborg än vid Wermlandskajen, vilket resulterar i en större andel NDs. Provtagningsomgång 2 i Klaraborg innehöll så många ND-värden att datautvärdering inte var meningsfull. Därför redovisas endast crossplot för omgång 1 i Figur 9.

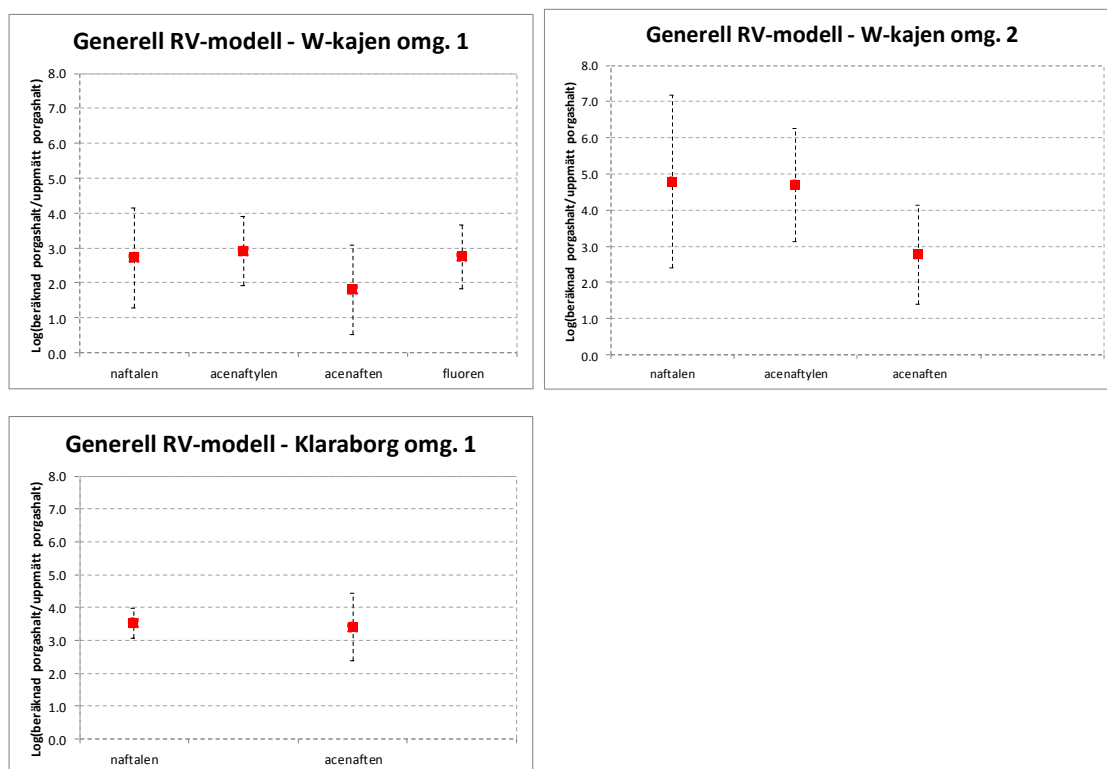
Den svaga korrelationen mellan halter i jord och halter i porgas tyder på att totalhalterna i jord är en dålig indikator på riskerna förknippade med porgas. Samma slutsats kan man finna i litteraturen, se exempelvis McAlary et al. (2011).

6.4 Beräknade porgashalter

6.4.1 Den svenska riktvärdesmodellen

En jämförelse av uppmätta porgashalter av PAH-föreningar med prognosticerade halter enligt riktvärdesmodellen visar att beräknade halter är betydligt högre än de uppmätta (se Figur 10 som baseras på de nio dataseten i Tabell 2). Detta illustreras i med att samtliga kvoter är större än noll (notera logariterade värden på y-axeln). Ett värde på noll betyder att beräknad halt är lika stor som uppmätt halt, medan ett värde på två innebär att beräknad halt är 100 ggr större.

Av figuren framgår att vid provtagningsomgång 1 vid Wermlandskajen var de beräknade porgashalterna 2-3 tiopotenser lägre än de uppmätta. Vid omgång 2 var de uppmätta halterna ännu lägre (kvoten beräknad/uppmätt var högre). Den första provtagningsomgången vid Klaraborg gav resultat däremellan. Den andra omgången i Klaraborg var inte meningsfull att utvärdera på motsvarande sätt på grund av alltför låga halter. Orsaken till den stora variationen mellan olika provtagningsomgångar diskuteras i avsnitt 6.8 och i kapitel 7.



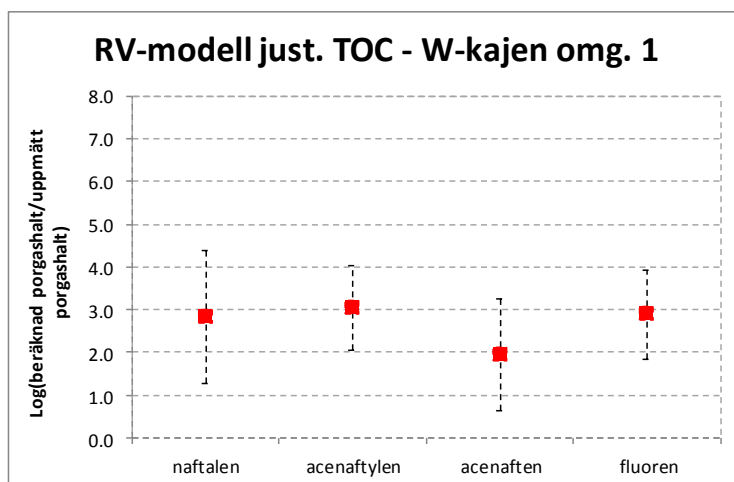
Figur 10. Den svenska generella riktvärdesmodellen: Jämförelse av beräknade och uppmätta porgashalter (medelvärden). Felstaplarna anger 95 % konfidensintervall för medelvärdet.

Notera att osäkerheten i beräknade värden är relativ stor, särskilt för omgång 2 vid Wermlandskajen. Skillnaderna mellan de olika ämnena är inte statistiskt signifikant, även om det finns en tendens att kvoten är något lägre för acenaften än för övriga ämnen.

En viktig slutsats av Figur 10 är att den svenska riktvärdesmodellen tycks överskatta halter av PAH-föreningar i porgas. Dock måste man hålla i minnet att porgasmätningarna inte genomfördes under optimala förhållanden. Därför är det fullt möjligt att högre porgashalter skulle kunna mätas upp under optimala betingelser.

6.4.2 Den svenska riktvärdesmodellen – justerad TOC

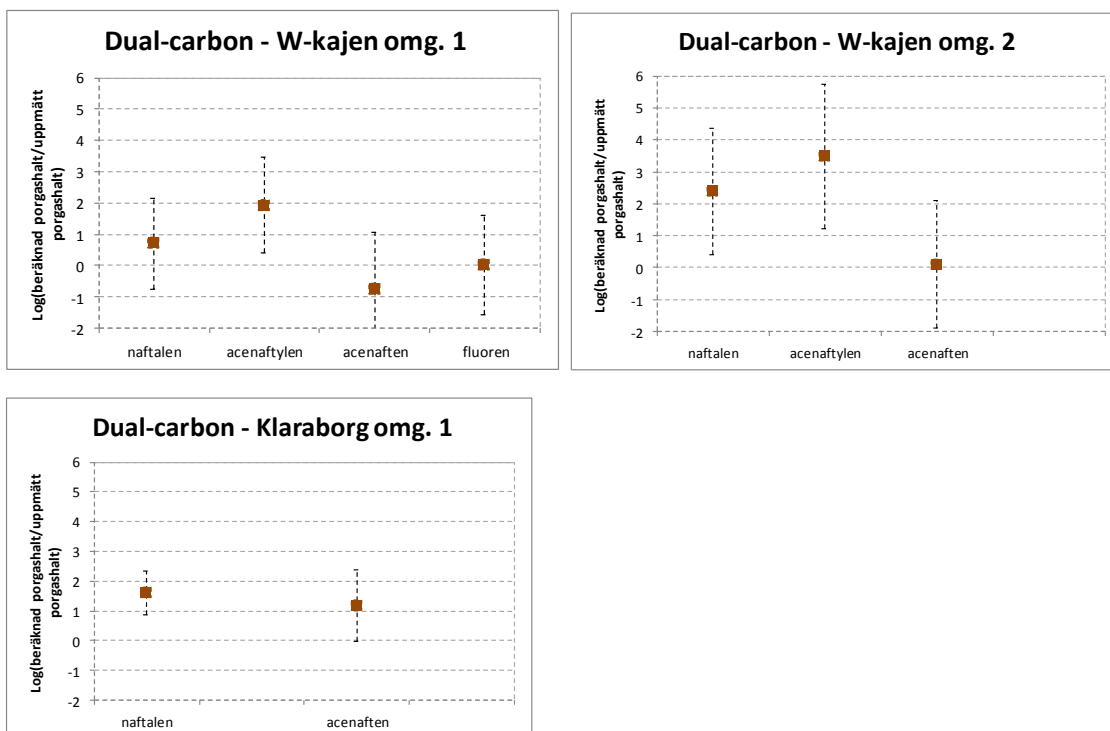
Förutom den generella riktvärdesmodellen har även en delvis platsspecifik modell använts. Detta har gjorts genom att uppmätta TOC-halter använts vid beräkningarna istället för ett generellt värde. Resultaten redovisas i Figur 11. Som framgår är resultaten i stort sett identiska med Figur 10. Det innebär att överensstämmelsen mellan beräknade och uppmätta porgashalter inte förbättrades när verkliga TOC-halter i jorden användes som indata. Även resultaten för övriga provtagningsomgångar är närmast identiska med Figur 10 och därför redovisas inte dessa separat.



Figur 11. Den svenska riktvärdesmodellen med justerade TOC-halter (uppmätta i respektive provpunkt): Jämförelse av beräknade och uppmätta porgashalter (medelvärden) för provtagningsomgång 1 vid Wermlandskajen. Felstaplarna anger 95 % konfidensintervall för medelvärdet.

6.4.3 Dual carbon-modellen

Resultaten från beräkning med den så kallade Dual carbon-modellen redovisas i Figur 12. Som framgår är variationen mellan olika ämnen och provtagningsomgångar stor. Konfidensintervallen är dock ungefär lika stora som för riktvärdesmodellen i avsnitt 6.4.1.

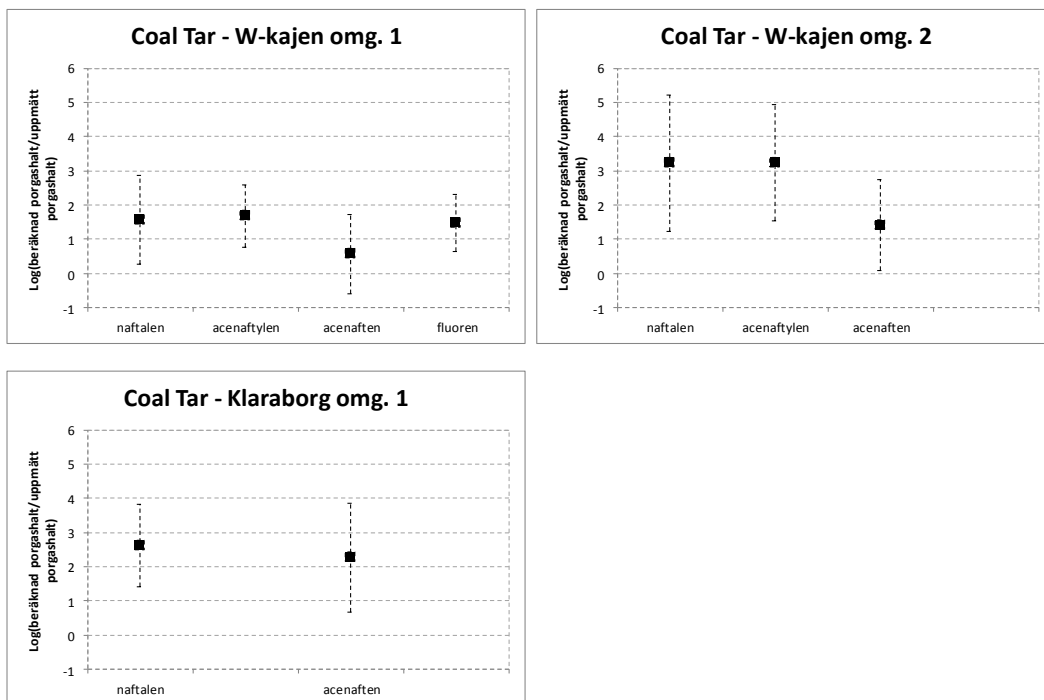


Figur 12. Dual carbon-modellen: Jämförelse av beräknade och uppmätta porgashalter (medelvärden). Felstaplarna anger 95 % konfidensintervall för medelvärdet.

Notera att det relativa förhållandet mellan de olika ämnena liknar resultaten för riktvärdesmodellen.

6.4.4 Coal tar-modellen

Beräkningsresultaten med den så kallade Coal tar-modellen redovisas i Figur 13.



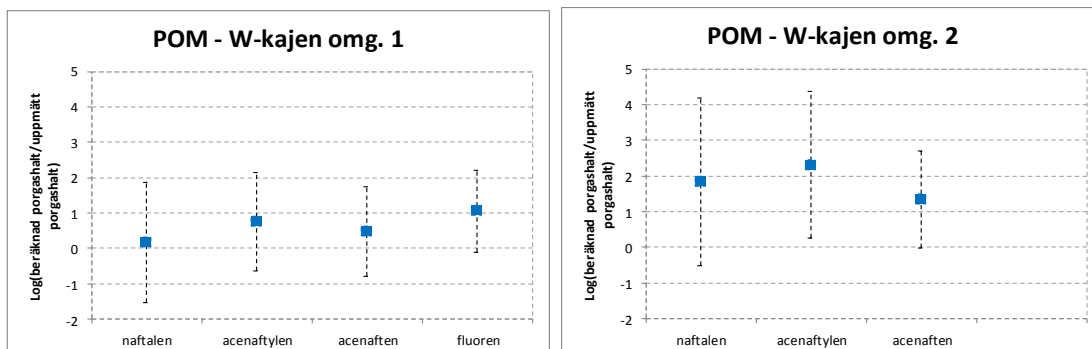
Figur 13. Coal tar-modellen: Jämförelse av beräknade och uppmätta porgashalter (medelvärden). Felstaplarna anger 95 % konfidensintervall för medelvärdet.

Notera att det relativa förhållandet mellan de olika ämnena liknar resultaten för både riktvärdesmodellen och Dual carbon-modellen. I samtliga fall är t.ex. överensstämmelsen mellan beräknad och uppmätt halt bäst för acenaftalen. Av figuren framgår även att skillnaden mellan olika ämnen är mindre för Coal tar-modellen än för Dual carbon-modellen.

6.4.5 POM-metoden

Beräkningsresultaten med POM-metoden redovisas i Figur 14. Metoden har endast tillämpats vid Wermlandskajen.

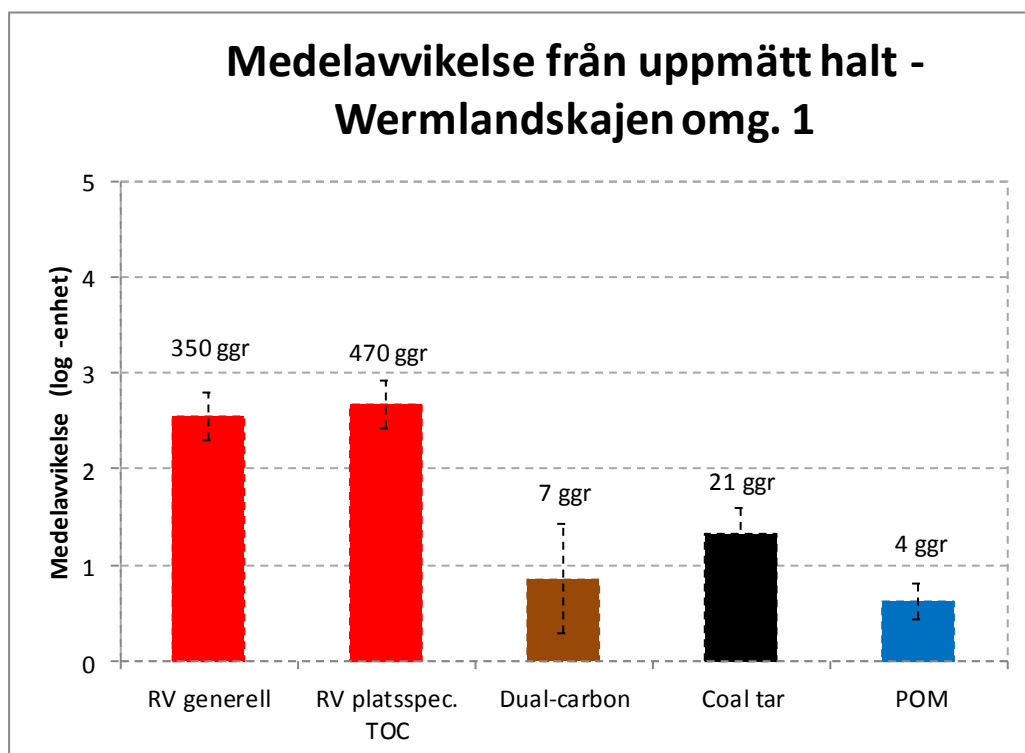
Som framgår är det relativa förhållandet mellan de olika ämnena i överensstämmelse med övriga modeller, förutom för naftalen där kvoten beräknad/uppmätt halt blir lägre, relativt övriga ämnen.



Figur 14. POM-metoden: Jämförelse av beräknade och uppmätta porgashalter (medelvärden). Felstaplarna anger 95 % konfidensintervall för medelvärdet.

6.5 Jämförelse av modeller

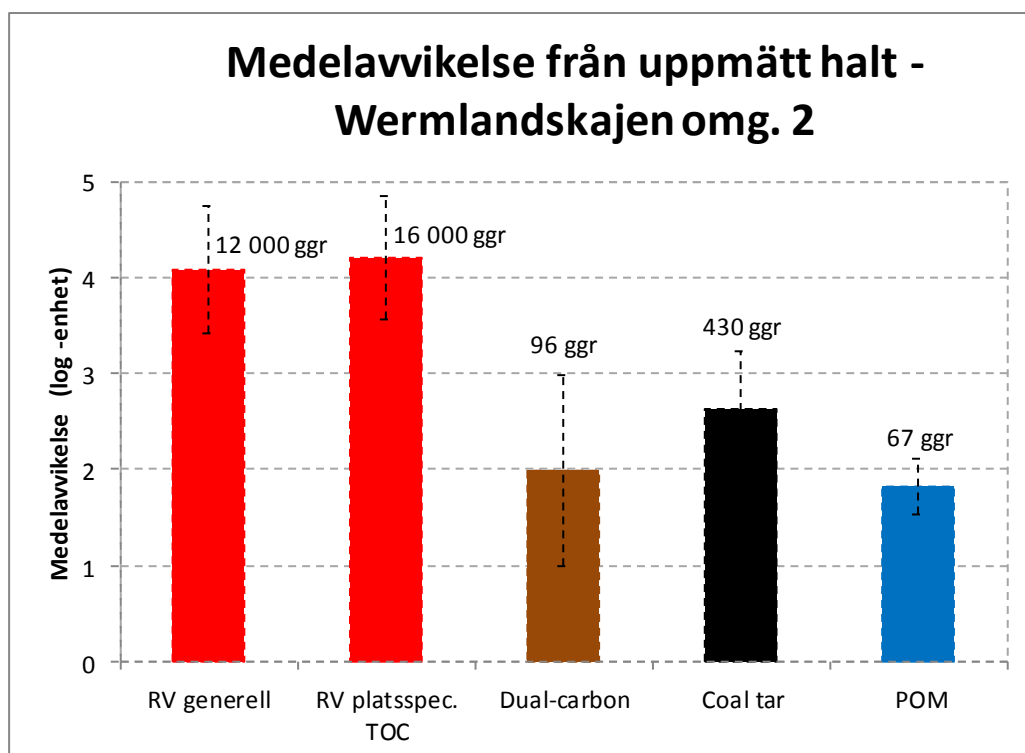
I avsnitt 6.4 redovisas resultaten för enskilda PAH-föreningar beräknade med respektive modell. En samlad jämförelse av de olika modellerna redovisas i Figur 15 - Figur 17. Talen ovanför respektive stapel anger hur många gånger större den beräknade porgashalten är jämfört med den uppmätta.



Figur 15. Resultat från Wermlandskajen, omgång 1: Jämförelse av beräknade och uppmätta porgashalter (medelvärden över provpunkter och PAH-föreningar). Felstaplarna anger standard error för medelvärden av fyra PAH:er.

Provtagningsomgång 1 vid Wermlandskajen uppvisar bäst överensstämmelse mellan beräknade och uppmätta progashalter, dvs. staplarna i figuren är lägst. POM metoden framstår som allra bäst men även Dual carbon-modellen och Coal tar-modellen ger resultat som ligger relativt nära uppmätta halter. Däremot ligger den svenska riktvärdesmodellens resultat drygt två tiopotenser över de uppmätta halterna. Notera dock att även en i det närmaste perfekt modell kan förväntas överskatta de uppmätta halterna vid både Wermlandskajen och Klaraborg eftersom marken är exponerad för nederbörd. Det är osannolikt att porgasmätningarna utfördes under optimala förhållanden och därför kan man förvänta sig att modellerna ger något högre halter än mätningar.

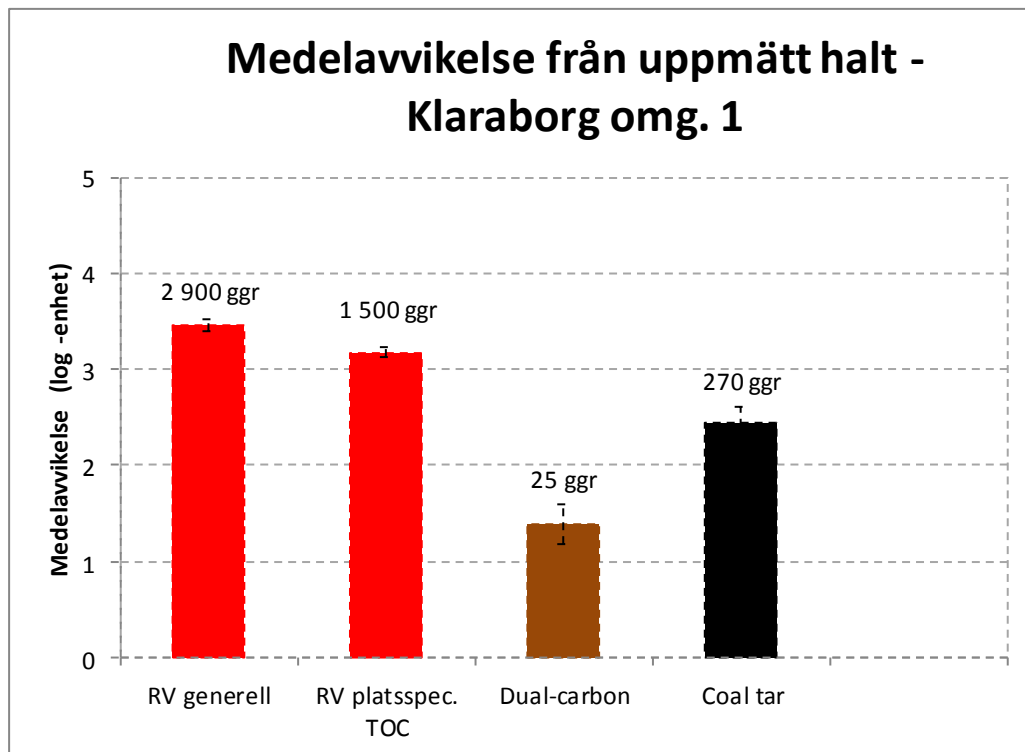
Om man normaliserar resultaten mot POM-metoden, som kan sägas ge ett mått på potentialen för PAH i porgas, så överskattar den svenska riktvärdesmodellen porgashalterna ganska exakt två tiopotenser. Denna slutsats stämmer väl med resultaten från ett annat delprojekt vid Wermlandskajen – WP3 (Berggren Kleja, 2015). Analyser av porvattnkoncentrationer av PAH:er i jordar från Wermlandskajen visade att jordarna binder PAH:er mellan en och två tiopotenser starkare än vad som antas i den svenska riktvärdesmodellen. Detta beror sannolikt på att jordarna innehåller svart kol som binder PAH:er starkare än naturligt organiskt material (humus).



Figur 16. Resultat från Wermlandskajen, omgång 2: Jämförelse av beräknade och uppmätta porgashalter (medelvärden över provpunkter och PAH-föreningar). Felstaplarna anger standard error för medelvärden av tre PAH:er.

Data från omgång 2 vid Wermlandskajen visar på samstämmiga resultat med omgång 1 med avseende på hur de olika modellerna presterar sinsemellan. Däremot är överskattningen av porgashalterna 1-2 tiopotenser högre än vid omgång 1. Orsaken till detta är

med största sannolikhet att nederbörd infiltrerat i marken och påverkar porgashalterna negativt, se avsnitt 6.8.



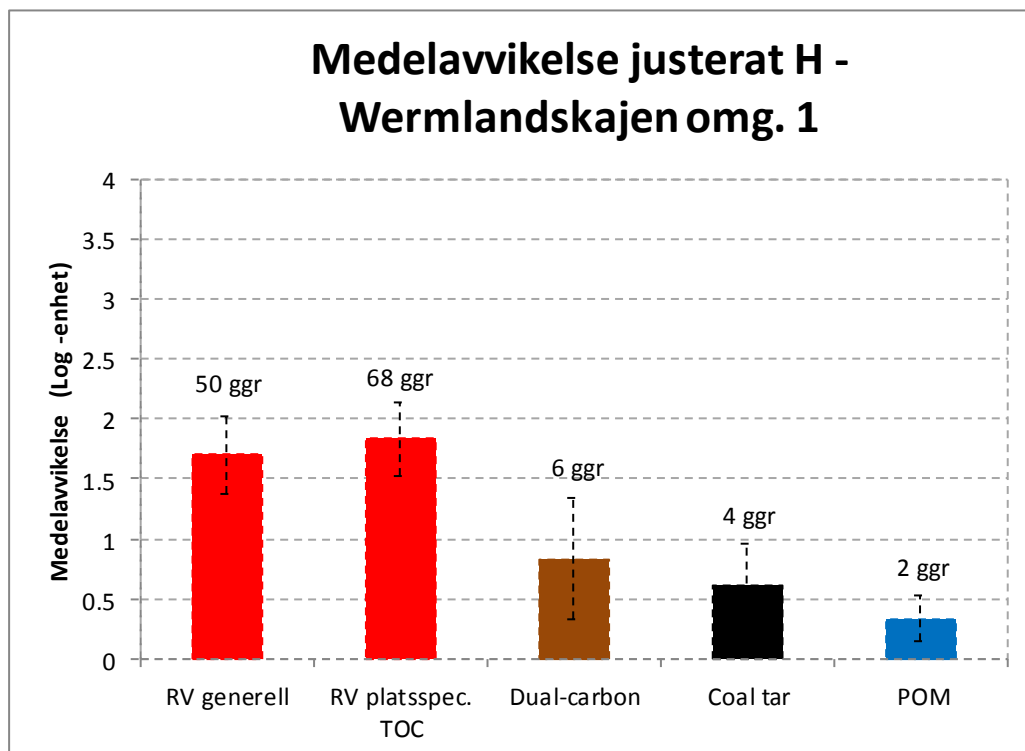
Figur 17. Resultat från Klaraborg, omgång 1: Jämförelse av beräknade och uppmätta porgashalter (medelvärden över provpunkter och PAH-föreningar). Felstaplarna anger standard error för medelvärden av två PAH:er.

Även data från Klaraborg ger en samstämmig bild av hur de olika beräkningsmodellerna presterar, förutom att POM-metoden inte tillämpades vid Klaraborg. Avvikelsen mellan beräknade och uppmätta halter ligger storleksmässigt i intervallet mellan omgång 1 och 2 vid Wermlandskajen. Även detta bedöms kunna förklaras av nederbördens påverkan, se nedan.

6.6 Temperaturjusterade porgashalter

Samtliga resultat i avsnitten ovan baseras på jämviktskonstanter mellan porvatten och porgas (Henrys konstant) hämtade från den svenska riktvärdesmodellen (Naturvårdsverket, 2009a). Beräkningar har även utförts med justerade jämviktskonstanter, se avsnitt 5.8. Notera att justeringarna omfattar både temperaturens effekt (Henrys konstant omräknad från 10°C till 5°C) och mest trovärdiga litteraturredata på Henrys konstant för de aktuella ämnena, se Bilaga 2.

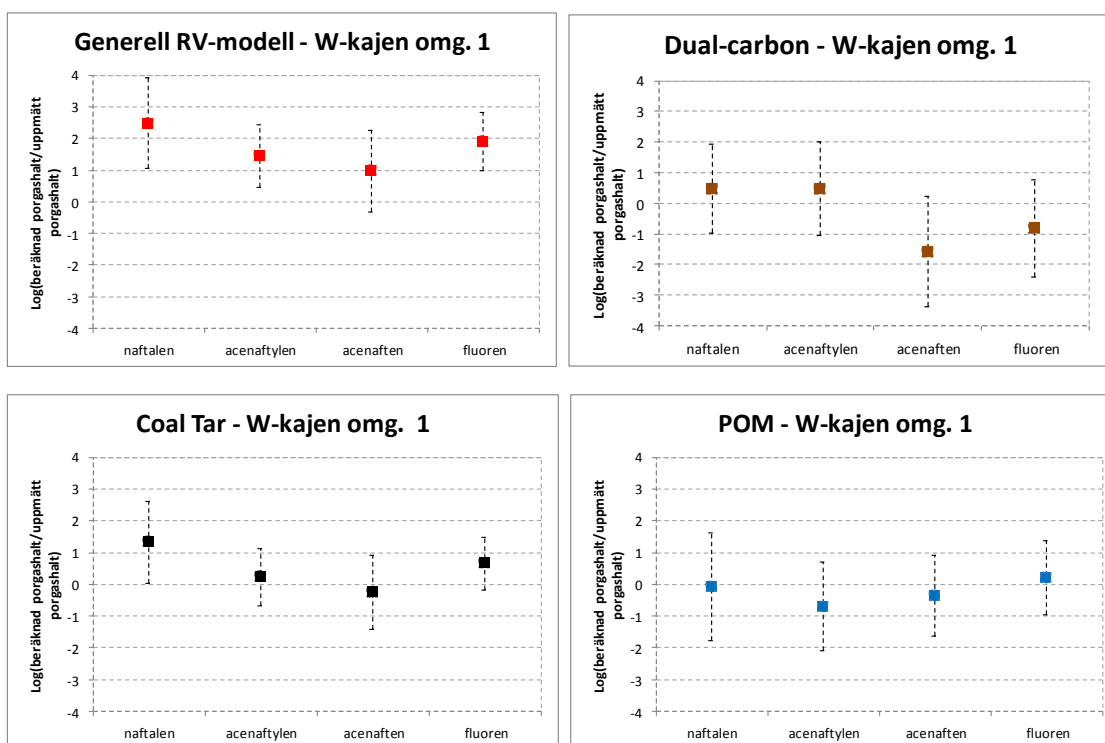
Resultaten efter temperaturjustering redovisas i Figur 18 för provtagningsomgång 1 vid Wermlandskajen. Effekten av justeringen framgår då Figur 15 och Figur 18 jämförs. Med justerade Henrys konstanter kan modellerna bättre förklara de uppmätta porgashalterna.



Figur 18. Temperaturjusterade resultat från Wermlandskajen, omgång 1: Jämförelse av beräknade och uppmätta porgashalter (medelvärden över provpunkter och PAH-föreningar). Felstaplarna anger standard error för medelvärden av fyra PAH:er.

Figuren ovan ger endast en bild av medelvärdet för de fyra PAH:erna. Temperaturen inverkan varierar dock kraftigt mellan de olika PAH-föreningarna. Dessutom redovisar diagrammet medelvärden av absolutvärdena, dvs. även underskattade halter räknas som positiva, se avsnitt 5.7. Figur 18 kan därför ge en något missvisande bild. I Figur 19 redovisas därför de justerade resultaten för de enskilda modellerna. Notera särskilt att för flera ämnen blir kvoterna mindre än noll, dvs. beräknade halter blir lägre än de uppmätta. Detta gäller särskilt Dual carbon-modellen och POM-metoden.

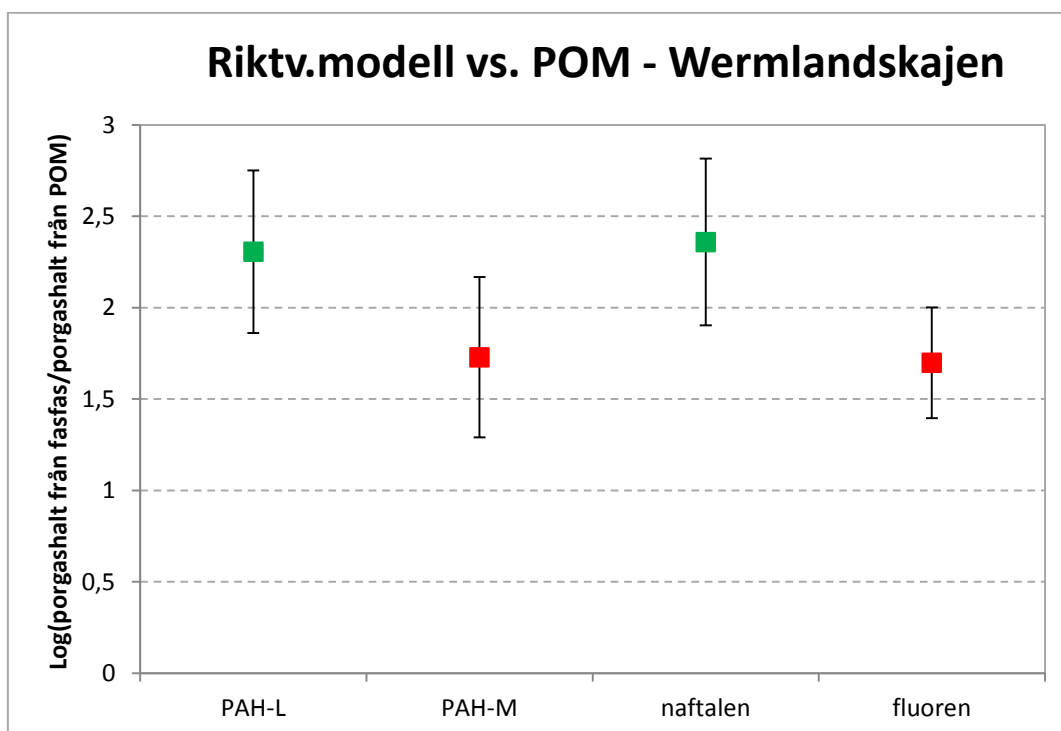
Resultaten i Figur 19 tyder på en viss överkompensering för temperatureffekten. Litteratordata på Henrys konstant varierar förvånansvärt mycket mellan olika referenser och resultaten ovan antyder att platsspecifika anpassningar kan medföra problem. En viktig slutsats är därför att det finns en uppenbar risk att temperaturkorrigerade Henrys konstanter kan leda till underskattning av porgashalterna. Detta är mindre lämpligt vid riskbedömning av förorenad mark eftersom det kan leda till underskattning av risken, något man vill undvika när människors hälsa ska skyddas.



Figur 19. Temperaturjusterade resultat för de fyra modellerna, Wermlandskajen omgång 1: Jämförelse av beräknade och uppmätta porgashalter (medelvärden). Felstap-larna anger 95 % konfidensintervall för medelvärdet.

6.7 Resultatens generaliserbarhet för PAH-L och PAH-M

En indirekt metod har använts för att bedöma om uppmätta och beräknade porgashalter är generaliserbara även till samlingsparametrarna PAH-L och PAH-M. Jämförelse av resultaten mellan PAH-L och naftalen samt mellan PAH-M och fluoren redovisas i Figur 20 som baseras på beräknade porgashalter och inte uppmätta. Figuren kan tolkas som att det inte finns någon större skillnad mellan gruppen PAH-L och den enskilda föreningen naftalen. Motsvarande samband tycks gälla även mellan PAH-M och fluoren men i detta fall finns ett problem ur risksynpunkt som måste beaktas. I gruppen PAH-M ingår fluoranten som är 100 ggr mer toxisk än fluoren vid inhalation (Naturvårdsverket, 2009a). Det medför att det inte är säkert att enbart halten fluoren är tillräcklig för att kunna bedöma riskerna med gruppen PAH-M som helhet, även om figuren ger ett annat intryck. Ett generellt råd är att utgå från halter av enskilda föreningar vid platsspecifika riskbedömningar. I gruppen PAH-M är det med andra ord viktigt att beakta halten fluoranten som är det mest toxiska ämnet i gruppen.



Figur 20. Jämförelse av beräknade porgashalter mellan PAH-L och naftalen samt mellan PAH-M och fluoren. Kvoterna avser porgashalter beräknade med riktvärdesmodellen dividerat med porgashalter från POM-metoden, Wermlandskajen omgång 1.

6.8 Analys av nederbördens påverkan

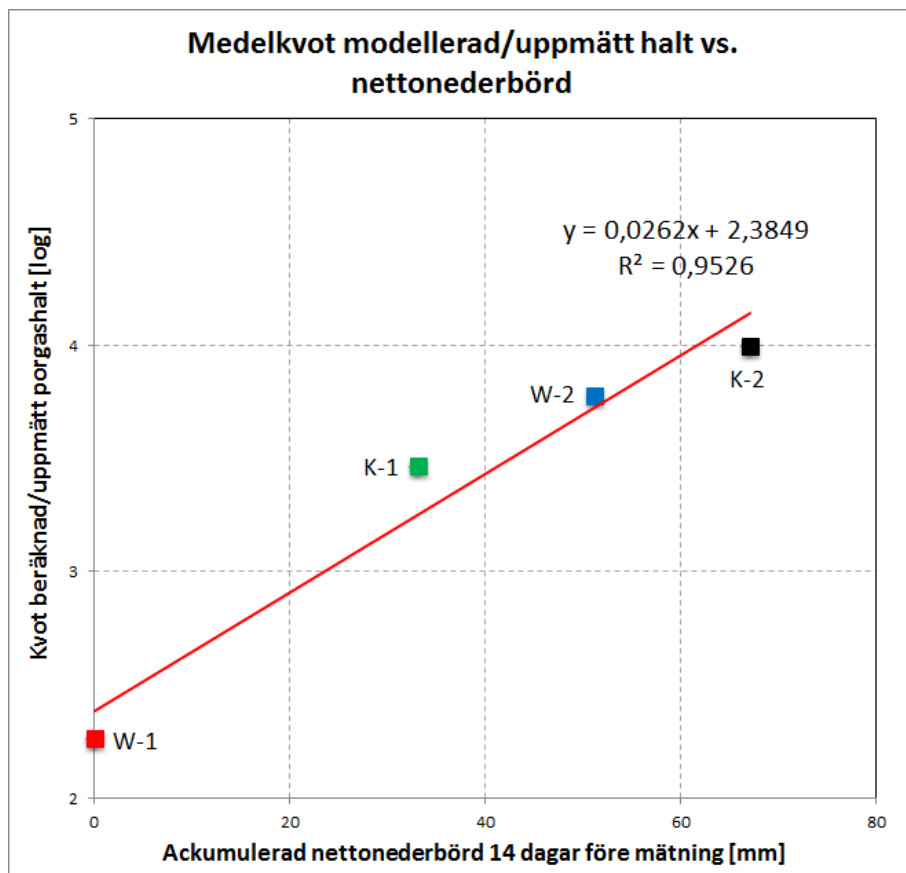
Den ackumulerade nettonederbördens påverkan på uppmätta porgashalter framgår av Figur 21. Ju högre ackumulerad nettonederbörd, desto större blir kvoten mellan beräknad och uppmätt porgashalt, dvs. desto lägre blir den uppmätta porgashalten (den beräknade är konstant och utgör referensvärde).

Figur 21 indikerar att infiltrerad nederbörd har en mycket kraftig påverkan på porgashalterna. Detta stämmer bra med uppgifter i litteraturen. Exempelvis anger SIS (2006) att varje störning påverkar jämvikten i marken på olika sätt och att effekten är svårt att bedöma. De exakta mekanismerna som ger upphov till den effekt som syns i Figur 21 har inte undersökts men troligen finns det flera faktorer som inverkar:

- Mycket vatten i marken täpper till porer och gör att flödet av porluft vid pumpning (provtagningen) huvudsakligen sker i vissa porer som inte nödvändigtvis innehåller förorening.
- Perkolerande¹⁰ vatten stör jämvikten och späder ut det förorenade porvattnet så att porgashalterna sjunker.
- Perkolerande vatten tvättar porgasen, s.k. *stripping*.

En teori är att kinetiken är långsam för viktiga processer där PAH:er är involverade, vilket leder till att jämvikt inte hinner uppnås när mycket vatten är i rörelse i marken. Detta har dock inte undersökts närmare i denna studie.

¹⁰ Perkolation är den process då vatten som infiltrerat i marken rör sig nedåt genom den omättade zonen.



Figur 21. Nettonederbördens påverkan på uppmätta porgashalter för de två objekten Wermlandskajen (W) respektive Klaraborg (K), för de två provtagningsomgångarna 1 och 2. Varje skalstreck på y-axeln motsvarar en tiopotens skillnad i porgashalt.

Enligt litteraturen finns det ytterligare faktorer som kan påverka porgashalterna. Förutom mängden vatten i markens porer nämns bl.a. lufttrycket, temperaturen, luftfuktigheten och vindstyrkan. Vår bedömning är att dessa faktorer endast haft liten eller försumbar betydelse för resultaten, förutom temperaturen. Lufttrycksförändringar bedöms inte¹¹ kunna påverka porgashalterna på det djup som provtagningen utförts på, särskilt inte vid aktiv provtagning (pumpning). Detsamma gäller vindstyrkan. Luftfuktigheten i porgasen bedöms vara i stort sett konstant och kan därför inte förklara skillnaden mellan provtagningsomgångarna. Möjligen kan luftfuktigheten påverka de adsorbenter som använts, se avsnittet nedan. Temperaturen kan däremot bidra på flera sätt:

- Lägre temperatur minskar avdunstningen, vilket leder till att infiltrationen ökar. Detta leder i sin tur till lägre porgashalter, enligt resultaten ovan.
- Lägre temperatur gör att flera av PAH-föreningarnas kemiska och fysiska egenskaper påverkas. Bland annat minskar löslighet och flyktighet, vilket ger lägre porgashalter. Lägre temperatur bedöms även kunna förlänga tiden innan jämvikt

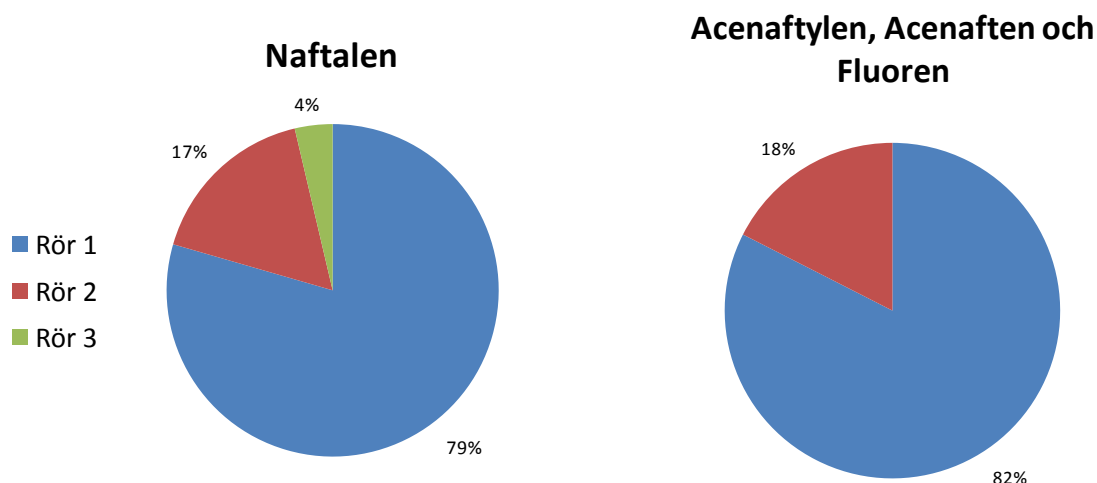
¹¹ Se exempelvis US EPA-NERL (2009) som undersökt lufttryckets inverkan på TCE-halter i porgas och inte funnit någon påverkan alls.

uppstår mellan föroreningens olika faser i marken (detta har dock inte undersökts i projektet).

Sammantaget är vår bedömning att det är mängden perkolerande vattnet i marken som har en helt avgörande betydelse för porgashalternas variation mellan de olika mätserierna, där nederbörden och temperaturen har avgörande betydelse för mängden porvatten. Övriga faktorer har möjligen ett teoretiskt intresse men bedöms vara försumbara i praktiken, åtminstone vid aktiv provtagning. Det kan dock finnas situationer där exempelvis lufttrycksförändringar får större betydelse, t.ex. vid ytlig mätning direkt under byggnader eller i genomsläppliga dräneringslager.

6.9 Jämförelse av seriekopplade adsorbenter

I Figur 22 redovisas resultatet från seriekoppling av adsorbenter (XAD2-rör) vid provtagning av porgas. Diagrammen visa hur stor andel av PAH-föreningen som fastläggs i ett rör – och därmed implicit hur mycket som passerar igenom röret utan att adsorberas. I medeltal fastläggs ungefär 4/5 och 1/5 passerar genom röret.



Figur 22. Andel av PAH i porgas som passerar genom ett XAD2-rör utan att fastläggas, enligt mätningar vid Wermlandskajen och Klaraborg, Karlstad.

Notera att halterna av acenaftylen, acenaften och fluoren var så låga i rör 3 att någon kvantifiering inte var meningsfull. Därför saknas rör 3 i det högra cirkeldiagrammet. Variationen var dessutom mycket stor mellan enskilda rör och provpunkter. Figur 22 baseras på ett begränsat antal data, totalt 8 mätvärden för naftalen och 13 st för övriga ämnen. Därför måste figuren tolkas med försiktighet. En slutsats som ändå kan dras är att uppmätta halter något underskattar de verkliga. I jämförelse med alla andra osäkerheter vid porgasprovtagning är denna effekt dock relativt liten, se nedan.

6.10 Osäkerheter

6.10.1 Dataosäkerheter

Osäkerheter kan delas in i dataosäkerheter respektive modellosäkerheter. I detta projekt kan dataosäkerheterna främst kopplas till fältarbetena och den begränsade mängden provpunkter.

De dataosäkerheter som bedöms ha störst påverkan på resultaten är uppmätta PAH-halter i jord samt uppmätta PAH-halter i porgas. Osäkerheten beträffande halter i jord-matrisen berör frågan om representativitet: Vilken jordvolym är styrande för porgashalterna? Den genomförda studien visar att resultatet av porgasberäkningarna påverkas kraftigt av vilken jordvolym som antas vara representativ.

Dataosäkerheter kopplade till uppmätta porgashalter har en mängd olika orsaker. Utspädning med atmosfärsluft är en möjlig sådan, även om vi inte sett några indikationer på detta i denna studie. I fall där PAH-föreningen förekommer ytligt kan dock denna felkälla vara viktig. En annan osäkerhet är att flödesvägarna för porgas i marken under pumpning är okända. Uppmätta porgashalter kan därför härstamma från förorening i marken en bit bort från provpunkten. Den viktigast osäkerheten tycks dock vara markvattnets påverkan på porgashalterna. En teori är att nederbörd som infiltrerat i marken och perkolerar genom markprofilen ner mot grundvattenytan, stör jämvikten mellan PAH-föreningar i jord, porvatten och porgas. Kinetiken kan här ha stor betydelse (detta har dock inte undersökts), dvs. hur snabbt jämvikt kan uppnås i systemet för de olika PAH-föreningarna. Även för denna process har temperaturen betydelse. Ytterligare en dataosäkerhet är XAD2-rörens funktion. Resultaten ovan tyder på att adsorptionen av PAH i XAD2-rören inte är fullständig eftersom förorening passerar genom rören, dvs. uppmätta porgashalter kan underskattas¹² något. Denna osäkerhet bedöms dock vara betydligt mindre än exempelvis markvattnets påverkan. Slutligen innebär den stora mängden mätvärden under rapporteringsgränsen en osäkerhet vid datautvärderingen.

En annan osäkerhet med koppling till data är det begränsade antalet provpunkter. Endast sju provpunkter undersöktes vid respektive objekt. Eftersom haltvariationerna i både jord och porgas är mycket stora leder detta till osäkerheter i datautvärderingen. Exempelvis är konfidensintervallen i avsnitt 6.4 flera tiopotenser stora. Denna typ av osäkerhet är en effekt av både naturlig variabilitet som inte kan reduceras med fler prover (aleatorisk osäkerhet) samt osäkerhet som kan minskas genom mer data (epistemisk osäkerhet).

6.10.2 Modellosäkerheter

Modellosäkerheterna avser osäkerheter i de modeller som använts vid datautvärderingen. De är olika för respektive modell. Generellt kan sägas att modellosäkerheterna är mindre för POM-metoden än för de övriga tre modellerna (riktvärdesmodellen, Dual carbon-modellen och Coal tar-modellen). Detta beror på att POM-metoden tar en genväg genom att inte utgå från fastfashalter utan från bestämning av den fritt lösliga mängden PAH i porvattnet. Därmed undviks den osäkra jämviktsmodelleringen mellan fastfas och porvatten som krävs för de övriga tre modellerna. Skillnaden mellan riktvärdesmodellen, Dual carbon-modellen och Coal tar-modellen är hur denna jämviktsmodellering sker (fastfas vs. porvatten). Riktvärdesmodellen har en enkel jämviktsmodell

¹² Möjligen påverkas den ofullständiga adsorptionen av yttre faktorer som fuktighet, pumpningstid m.m. Detta har dock inte undersökts i projektet.

med relativt stor osäkerhet medan Dual carbon-modellen är mer sofistikerad. Resultaten ovan tyder på att Dual carbon-modellen har betydligt mindre modellosäkerhet än riktvärdesmodellen för den aktuella tillämpningen. Coal tar-modellens angreppssätt skiljer sig åt från de övriga och är mer empiriskt, även om modellen i grunden bygger på en termodynamisk lag. Modellens osäkerhet tycks ligga ungefär i nivå med Dual carbon-modellen.

Slutsatsen är att de fyra modellerna som används har olika grad av osäkerhet fram till och med beräkningen av halter i porvattnet. Däremot har samtliga modeller samma osäkerhet beträffande beräkning av porgashalt från porvattenhalt; i denna del är modellerna likvärdiga, se Figur 4. Som framgår i avsnitt 6.6 är osäkerheten i denna beräkning avsevärd (Henrys konstant). Genomförda beräkningar indikerar att porgashalterna kan påverkas upp till en faktor 30 (acenaftylen) beroende på om temperaturjustering görs och vilket värde på Henrys konstant som väljs.

7 DISKUSSION OCH SLUTSATSER

I detta projekt har undersökningarna av porgashalter varit betydligt mer omfattande än vad som är normalt vid ett förorenat område i Sverige. Trots detta finns det osäkerheter som kan ha påverkat slutsatserna. Bland annat är representativiteten av mätdata något osäker. Detta har flera orsaker: Svarta skikt i marken som åtminstone ställvis misstänks vara rester av ett asfaltslager, tydlig påverkan av temperatur och nederbörd mellan provtagningsomgångarna, kraftig variation i uppmätta jordhalter på korta avstånd m.m. Den sistnämnda osäkerheten är svårhanterbar. Vi har löst detta genom att anta att halterna i filtervolymerna är representativa men rent teoretiskt skulle det kunna vara så att samlingsvolymens halter är mer representativa. Det innebär i så fall att de porgashalter som beräknats med modellerna är för höga eftersom indata i form av jordhalter varit för höga. Vår bedömning är dock att så inte är fallet, eftersom beräknade porgashalter skulle bli orimligt låga. Dock är dataosäkerheterna stora, vilket gör att resultaten inte bör övertolkas. Uppmätta porgashalter bör, oavsett mätmetod, inte ses som detaljerade mått på risken för människor. Variabiliteten är stor över både tid och rum, liksom mätosäkerheter och felkällor. Erfarenheter visar att uppmätta porgashalter i bästa fall är reproducerbara $\pm 25\%$ (Hartman, 2002). För PAH:er, som förekommer i lägre halter än många ämnen med högre flyktighet, kan reproducerbarheten förväntas vara ännu lägre.

En aspekt som är värd att notera är att korrelationen mellan PAH-halter i porgas respektive jord var mycket svag i undersökningarna. Detta är egentligen inget att förvånas över – slutsatsen stämmer väl överens med uppgifter i litteraturen. Konsekvensen av detta är att det knappast är meningsfullt att beräkna PAH-halter i porgas enbart baserat på totalhalter i jord. I praktiken innebär detta att den svenska riktvärdesmodellen inte bör användas för att prognosticera PAH-halter i porgas i platsspecifika riskbedömningar. Denna slutsats kommer man även fram till genom de övriga utvärderingarna som gjorts i projektet. Istället rekommenderas aktiv porgasmätning eller POM-metoden.

Porgashalter som mäts upp är en funktion av en mängd olika parametrar varav totalhalten i jord bara är EN av dessa. En kanske ännu viktigare parameter är halten svart kol i marken, vilket illustreras av att både Dual carbon-modellen och Coal tar-modellen ger rimligare resultat än den svenska riktvärdesmodellen. En annan aspekt som absolut inte får underskattas är det kalla och nederbördsrika klimatet vi har i Sverige som ställer till

problem vid porgasmätning. En viktig lärdom av detta projekt är att markområden bör nederbördsskyddas för att mätning av PAH i porgas ska ge tillförlitliga resultat. Utan nederbördsskydd är det svårt att värdera hur framgångsrik porgasmätningen har varit. En alternativ metod är POM-metoden som är okänslig för nederbörds- och temperaturförhållanden, vilket är en stor fördel.

Temperaturen i marken påverkar bland annat Henrys konstant. I projektet framkom att dessa konstanter varierar förvånansvärt mycket i litteraturen. Det är ingen enkel uppgift att bedöma vilket värde som är det lämpligaste. Inte heller temperaturkorrigeringen är okomplicerad. Genomförda beräkningar visar att den samlade effekten av val av Henrys konstant samt temperaturkorrigering kan påverka beräknade porgashalter upp till en faktor 30 beroende på ämne. Vår rekommendation är att man inte bör försöka göra justeringar av Henrys konstant för enskilda EBH-objekt eftersom det finns flera fallgropar. Om man ändå vill göra det krävs god kunskap och en mycket noggrann analys av förändringarna.

En fråga som aktualiserats i projektet är följande: hur kan det komma sig att perkolerande vatten tycks ha så stor påverkan på PAH-halterna i porgasen? Projektet har inte gett något tydligt svar på denna fråga, även om det finns olika teorier. En sådan är att jämviktnings av PAH:er mellan jord, porvatten och porgas är relativt långsamma processer som störs av vatten som är i rörelse i marken. Detta bör kunna undersökas såväl teoretiskt som praktiskt.

Ett mättekniskt problem som noterats är att de XAD2-adsorbenter som använts tycks släppa igenom en del av PAH-föreningen som därmed inte fastläggs. Detta leder till något underskattade porgashalter. Möjligen kan detta orsakas av porluftens fuktighet och de relativt långa pumpningstiderna. I så fall kan denna effekt vara större eller mindre beroende på hur mycket luft som pumpas genom röret. Detta har dock inte studerats närmare i projektet.

De viktigaste slutsatserna kan sammanfattas i följande punkter:

- Den svenska riktvärdesmodellen tycks överskatta PAH-halter i porgas när föroreningen i marken utgörs av åldrad PAH-förening¹³. Det innebär att generella riktvärden kan vara mindre lämpliga att använda under sådana förhållanden samt att den svenska riktvärdesmodellen troligen överskattar riskerna med exponeringsvägen *inandning av ånga* om modellen används för att ta fram platsspecifika riktvärden.
- För direkt bestämning av PAH-halter i markens porgas rekommenderas porgasprovtagning under varma och nederbördsskyddade förhållanden. Området där porgasprovtagning ska genomföras bör skyddas från nederbörd flera veckor i förväg, annars kan resultaten bli missvisande. Om så inte sker blir det vanskligt att tolka resultaten.
- Ett bra alternativ till aktiv provtagning är den s.k. POM-metoden som är oberoende av temperatur och nederbörd. Denna metod kan även användas för ytlig jord där aktiv provtagning riskerar att ge missvisande resultat på grund av nedträngande atmosfärsluft. En annan fördel med metoden är att den kan användas även i den ekologiska riskbedömning.

¹³ Enbart gamla PAH-föreningar har undersökts. Därför är det vanskligt att dra några slutsatser om färsk PAH-förening.

PAH-halter i porgas kan bli missvisande om de beräknas från enbart totalhalter i jord. Alternativa metoder är, förutom porgasmätning, POM-metoden, Coal tar-modellen och Dual carbon-modellen. Dessa modeller bedöms ge betydligt mer realistiska resultat än den svenska riktvärdesmodellen för åldrade PAH-föreningar i jord. Av dessa rekommenderas i första hand POM-metoden.

Del B

Förslag till metodik vid provtagning och riskbedömning av PAH i porgas

8 GRUNDLÄGGANDE FRÅGOR

I del B av rapporten presenteras ett förslag till övergripande metodik för bestämning och riskbedömning av PAH i porgas. Förslaget baseras på resultat och slutsatser från del A i denna studie, kombinerat med litteraturuppgifter och tidigare erfarenheter. Flera delar av metodiken är generell för flyktiga ämnen men texten är främst inriktad mot PAH-föreningar. Metodiken avser inte att vara detaljerad eller heltäckande¹⁴ utan utgår från ett antal grundläggande frågor:

- Vad är provtagningens syfte?
- Var bör man mäta?
- Vad bör man mäta?
- Hur bör man mäta?
- När bör man mäta?
- Hur bör resultaten tolkas?
- Hur bör resultaten användas i en riskbedömning?

Målet är att metodiken ska vara ett stöd när ett platsspecifikt underlag för riskbedömning ska tas fram. En systematisk planering av provtagningen ökar sannolikheten att man får ett representativt dataunderlag med små osäkerheter, vilket minskar behovet av kompletterande utredningar och undersökningar. En mycket viktig del för att åstadkomma detta är att man tänkt igenom och planerat hela processen, från provtagning och hela kedjan fram till hur man vill använda sig av resultaten i riskbedömningen.

I avsnitten nedan används termen *mätning* i en vid betydelse, d.v.s. inte bara direkt porgasmätning avses utan all slags bestämning av porgashalter, inklusive beräkning utgående från halter i jord eller porvatten.

I de följande avsnitten försöker vi besvara frågorna ovan i tur och ordning.

8.1 Vad är provtagningens syfte?

Den absolut viktigaste frågan som bör ställas när en undersökningsstrategi läggs upp är vad provtagningen syftar till. Svaret på denna fråga kommer att styra många av de val som måste göras. Frågeställning är också knuten till vad resultatet ska användas till, men denna aspekt återkopplar vi till i avsnitt 8.7. I denna rapport är syftet inte definierat utan detta måste bestämmas specifikt i varje situation. SIS (2006) listar sju olika syften

¹⁴ Mer detaljerade anvisningar för porgasmätning har publicerats på annat håll; se exempelvis McAlary et al. (2011).

med porgasmätningar och baserat på den genomgången kan bl.a. följande syften identifieras för mätning av PAH i porgas:

- Kvalitativ och kvantitativ bestämning av vilka ämnen som finns i porgasen.
- Bestämning av hur höga de lokala halterna av PAH:er är.
- Identifiering av delområden med höga PAH-halter (hotspots).
- Bestämning av fördelningen av PAH-halter, horisontellt och vertikalt, inklusive den halt som är representativ¹⁵ för risken.
- Kontroll av PAH-halternas förändring över tiden.

Det är ofta lämpligt att utföra porgasmätning i ett screening-skede av ett projekt för att få en uppfattning om föroreningssituationen. Syftet är då vanligtvis ganska vagt definierat. Vår uppfattning är att man bör försöka precisera syftet. Det underlättar tolkningen av resultaten och tydliggör osäkerheterna.

Porgasmätning kan även vara lämplig i detaljerade undersökningar för att besvara specifika frågor, inte minst i riskbedömningar. Då bör syftena ovan kompletteras med ett eller flera definierade scenarier som man vill bedöma riskerna för. I dessa scenarier kommer skyddsobjektet (människan) att stå i fokus och mätningarna måste då läggas upp på ett sådant sätt att resultaten blir representativa. POM-metoden kan då vara användbar, som komplement eller som alternativ till aktiv porgasprovtagning.

Exemplet ”framtida risker för boende i en byggnad som ännu inte uppförts” kan tydliggöra ovanstående. I detta exempel behöver porgasmätningarna läggas upp så att resultatet blir representativt för bostadsscenariot, dvs. provpunkterna måste placeras där huset ska stå eller strax intill. Dessutom måste de fysiska förhållandena under provtagningen likna de förhållanden som förväntas under den framtida byggnaden. Det innebär bland annat att man måste ha kontroll på både fuktighet och temperatur i marken vid mätningarna för att resultaten ska bli representativa.

8.2 Var bör man mäta?

I detta avsnitt beskrivs var man bör utföra porgasmätningarna under i olika situationer. Frågor berör var man bör mäta i förhållande till skyddsobjektet samt var provpunkterna bör placeras, horisontellt respektive vertikalt.

Bör man mäta vid föroreningskällan eller vid skyddsobjektet?

Det finns ofta fördelar med att mäta föroreningshalter så nära skyddsobjekten som möjligt. För föroreningar i porgas innebär detta mätning i inomhusluften, om skyddsobjektet utgörs av människor i en befintlig byggnad. Det finns dock flera problem med detta angreppssätt. Exempelvis är förorenade områden som ska exploateras ofta obebyggda, vilket gör det omöjligt att göra mätningar på inomhusluften (se nedan). I de fall det finns befintliga byggnader kan halterna i inomhusluften variera kraftigt, både under dygnet och i ett långtidsperspektiv. Exempelvis har ventilationssystemets funktion stor betydelse. På lång sikt kan sprickor i byggnaden samt håltagning skapa nya spridnings-

¹⁵ SIS-standarderna nämner inte uttryckligen syftet att bestämma en representativ porgashalt men detta syfte har en nära koppling till att bestämma fördelningen av PAH-halter.

vägar. Vidare kan andra källor bidra till halten i inomhusluft. Exempelvis kan utomhusluften innehålla PAH-förorening som inte kommer från det förorenade området. Om denna luft kommer in i byggnaden blir mätresultaten inte representativa. Sammantaget kan detta medföra att felaktiga slutsatser dras i riskbedömningen om mätningar enbart utförs på inomhusluften.

Det motsatta angreppssättet är att mäta porgashalterna så nära föroreningskällan som möjligt. Med detta angreppssätt kan man bedöma om det finns en potential för hälsovådliga föroreningshalter eller inte, oavsett om det finns byggnader på platsen eller inte. Nackdelen är att enbart mätning av porgashalter nära källan inte säger så mycket om den faktiska exponeringen.

Båda angreppssätten ovan har sina för- och nackdelar. I praktiken bör dessa båda angreppssätt kombineras, om det är möjligt. Den stora fördelen med detta är att både den faktiska exponeringen och den potentiella (på lång sikt) kan bedömas. Det är en viktig aspekt eftersom båda dessa aspekter ska beaktas i en riskbedömning. I de fall det finns befintliga byggnader rekommenderas denna strategi. En effektiv strategi är att utföra porgasmätningarna stegvis. Först utförs mätningar vid föroreningskällan för att se om porgas överhuvudtaget kan utgöra ett problem. Därefter utförs mätningar allt närmare skyddsobjektet.

I de fall det inte finns någon byggnad på platsen blir rekommendationen istället att mäta nära föroreningskällan, gärna i kombination med spridningsmodellering. Mätresultaten från föroreningskällan ger potentialen för spridning och spridningsmodelleringen gör att den framtida exponeringen kan bedömas.

Var på området bör man mäta?

Mätning av föroreningar i porgas bör givetvis göras under befintliga byggnader eller där byggnader planeras. Detta är dock inte alltid tillräckligt eftersom porgas under vissa omständigheter kan röra sig i horisontell riktning, särskilt om det förekommer täta jordlager eller hårdgjorda ytor. Därför bör porgasmätning utföras även utanför själva byggnaden. Washington State Department of Ecology (2009) rekommenderar en ”100-foot”-regel som innebär att inträngning av förorenad ånga knappast kan vara ett problem om avståndet mellan byggnaden och föroreningskällan är större än ca 30 meter. Denna tumregel bedöms vara relevant även i Sverige.

Ovanstående innebär att porgas bör mätas vid befintliga och planerade byggnader upp till ett avstånd av ca 30 meter från byggnaden. Tumregeln kan användas oavsett på vilket djup föroreningen finns. Notera dock att höga porgashalter inte nödvändigtvis är ett problem även om de uppmäts på kortare avstånd än 30 meter från en byggnad. Tumregeln anger på vilket avstånd man kan vara relativt säker att porgasen inte utgör ett problem. Givetvis kan det finnas platsspecifika aspekter som gör att porgasen inte kan spridas så långt som tumregeln anger.

På vilket djup bör man mäta?

I normalfallet bör man mäta på det djup där föroreningen finns. Washington State Department of Ecology (2009) uppger att mätning av porgas bör utföras direkt ovanför föroreningen och detta är också ett möjligt angreppssätt. Det finns dock en risk med det angreppssättet i de fall aktiv provtagning av porgas görs (pumpning): Porluft från ge-

nomsläppliga, horisontella jordlager ovanför föroreningen kan leda till missvisande resultat på grund av utspädningseffekter. Därför är vår rekommendation att mäta direkt i den förorenade jordvolymen.

Som framgår ovan kan aktiv provtagning av porgas leda till utspädning med atmosfärs-luft som sugas ner i marken vid pumpningen. För att minska denna risk bör pumpning inte ske alltför ytligt. Washington State Department of Ecology (2009) rekommenderar att porgasmätning inte utförs ytligare än ca 1,5 meter under markytan. SIS (2006) anger att det är osannolikt att användbara porgasprov kan tas ytligare än 0,5 meter och därför rekommenderas ett minimidjup på 1 meter. Andra vägledningar ger liknande rekommendationer, se exempelvis SGF (2013).

Hur bör man då gå tillväga i de fall föroreningen förekommer ytligare än 0,5-1 meter under markytan? Vår rekommendation är att i dessa fall använda POM-metoden som är helt oberoende av det djup föroreningen finns på.

Sammantaget rekommenderas följande beträffande var man bör mäta:

- Mätning av föroreningar i porgas bör göras både nära föroreningskällan och nära skyddsobjektet (människan). I vissa fall, bland annat där byggnader saknas men planeras, bör mätning nära föroreningskällan kompletteras med spridningsmodellering.
- Befintlig byggnad: Föroreningar i porgas bör mätas under byggnaden samt upp till ett avstånd av ca 30 m från byggnaden.
- Porgasmätning bör inte utföras ytligare än 0,5 meter under markytan¹⁶. Om föroreningskällan förekommer ytligare bör POM-metoden användas.

8.3 Vad bör man mäta?

8.3.1 Medium

Tre medier kan vara aktuella att undersöka när man önskar bestämma porgashalter; jord, porvatten samt porgas. Då jord eller porvatten undersöks kan halterna i dessa medier användas för att beräkna porgashalterna men det finns fallgropar.

Provtagning och analys av jord är den metod som de generella riktvärdena för förorenad mark bygger på. Nackdelen med detta angreppssätt är att beräknade porgashalter blir mycket osäkra eftersom osäkerheterna i beräkningsmodellerna är stora. Hur stora osäkerheterna är beror på vilken beräkningsmodell som används. Vid platsspecifika riskbedömningar kan åtminstone tre olika modeller användas: (1) den svenska riktvärdesmodellen, (2) Dual carbon-modellen, samt (3) Coal tar-modellen. Av dessa bedöms den svenska riktvärdesmodellen vara enklast att använda men den riskerar att ge orimligt höga PAH-halter i porgasen om föroreningarna har åldrats¹⁷. Dual carbon-modellen tycks ge rimligare resultat men den är beräkningsmässigt komplicerad att använda. Där- emot visar denna rapport att Coal tar-modellen ger rimliga resultat samtidigt som den är förhållandevis enkel. Den modellen kan därför vara ett alternativ i de fall man vill basera PAH-halter i porgas på uppmätta halter i jord.

¹⁶ Vid mycket genomsläpplig jord eller om pumptiderna är långa kan djupet 0,5 meter vara otillräckligt.

¹⁷ Även en gammal förorening kan dock bete sig som en relativt färsk beroende på förekomst av fri fas, omrörning så att nya ytor i jordmatrisen tillgängliggörs etc.

Mätning och bestämning av halter i porvatten kan göras på olika sätt, bl.a. med lysimeter eller med POM-metoden. För praktiska tillämpningar rekommenderas POM-metoden eftersom den är förhållandevis enkel och att resultatet speglar potentialen för porgasavgång. Provtagning med lysimeter inbegriper andra osäkerheter, främst att porvattnet kan innehålla PAH adsorberad till DOC och kolloider, vilket leder till överskattade porgashalter om vanliga vattenanalyser används. POM-metoden, å andra sidan, mäter den PAH-fraktion som i verkligheten kan avgå som porgas eftersom det är koncentrationen av fria PAH-föreningar som mäts. POM-metoden finns beskriven i IBRACS slutrapport (Berggren Kleja et al., 2015).

Mätning av halter i porgas är den mest direkta metoden och det är en fördel eftersom mätning då sker i det medium som är intressant ur risksynpunkt. För att resultatet ska bli användbart måste man dock säkerställa att mätningen görs på ett sådant sätt, och under sådana förhållanden, att data blir representativa med avseende på undersökningens syfte. Om exempelvis provtagningen syftar till att bedöma riskerna för inandning av ånga i framtida byggnader (som ännu ej byggts) måste mätningarna läggas upp så att förhållandena liknar de som kommer att råda när en byggnad är på plats. Det kan kräva omfattande förberedelser på undersökningsområdet, t.ex. övertäckning och avledning av regnvatten för att förhållandena ska bli optimala.

8.3.2 Val av metodik

Hur bör man gå tillväga för att välja angreppssätt? Följande rekommenderas:

1. I första hand bör porgasmätning väljas eftersom detta är en direkt mätmetod. Detta kräver dock att mätningarna kan genomföras under förhållanden som är i stort sett identiska med de som förväntas i det framtida scenariot (den risk som ska bedömas), vilket kräver noggranna förberedelser på platsen.
2. Om osäkerheterna med porgasmätning bedöms vara för stora rekommenderas bestämning av den lösta (fria) halten PAH i porvattnet med hjälp av POM-metoden, följt av beräkning av porgashalter.
3. I de fall varken direkt porgasmätning eller POM-metoden är lämpliga, t.ex. av kostnadsskäl eller tidsmässiga begränsningar, kan porgashalter modelleras med hjälp av bland annat halter i jord. I första hand rekommenderas Coal tar-modellen, alternativt Dual carbon-modellen. Den svenska riktvärdesmodellen rekommenderas inte för åldrade PAH-föreningar eftersom porgashalterna riskerar att kraftigt överskattas med denna modell.
4. Samtliga metoder innebär osäkerheter. Ett sätt att minska eller kontrollera osäkerheterna är att använda flera olika metoder parallellt.

Oavsett vilket angreppssätt som används så måste det motiveras väl. Om så sker är det fullt möjligt att använda alternativa angreppssätt till den svenska riktvärdesmodellen i efterbehandlingsprojekt. Den svenska riktvärdesmodellen är i första hand framtagen för att beräkna generella riktvärden men om de platsspecifika förhållandena avviker, vilket ofta är fallet om åldrad PAH-förening förekommer, så ger de föreslagna alternativa metoderna resultat som ligger närmare verkligheten.

8.3.3 Enskilda ämnen med låg rapporteringsgräns

Resultaten i denna studie indikerar att de lätta PAH-föreningar som normalt kan detekteras vid porgasmätning även ger en god indikation på den totala halten för gruppen PAH-L. Det finns dock en viktig aspekt som måste beaktas för gruppen PAH-M och det är att den mest toxiska föreningen, fluoranten, inte alltid detekteras vid porgasmätning. Därför är det inte säkert att de detekterade porgashalterna i gruppen PAH-M ger ett tillförlitligt resultat ur risksynpunkt. I de fall man inte lyckas kvantifiera fluoranten kan det därför behövas kompletterande beräkningar där man tar hänsyn till rapporteringsgränsen, för att bedöma om ämnet kan utgöra en risk eller inte.

Hur ska man då göra om man konstaterar att halten av det mest toxiska ämnet (i första hand fluoranten) ligger under rapporteringsgränsen men ändå skulle kunna utgöra ett problem ur risksynpunkt? Ett sätt är naturligtvis att göra om porgasprovtagningen och försöka nå en lägre rapporteringsgräns, exempelvis genom att förlänga pumpningstiden genom adsorbentrören (om den provtagningsmetoden valts). Ett bättre sätt är att använda POM-metoden som inte alls är lika känslig för rapporteringsgränser som aktiv porgasmätning.

8.4 Hur bör man mäta?

I standarder och vägledningar skiljer man på aktiv respektive passiv provtagning av porgas. Med aktiv provtagning avses pumpning av porgas medan passiv provtagning innebär att passiva provtagare används. De tre vanligaste metoderna för aktiv provtagning är (1) användning av direktvisande mätinstrument, (2) användning av adsorbentrör samt (3) uppsamling av gasprov i påse. Av dessa rekommenderas metod 2 eftersom PAH-halterna i porgas normalt är så låga att metod 1 och 3 sällan ger tillfredställande resultat. Genom att använda adsorbentrör kan man anpassa rapporteringsgränsen genom att välja en lämplig porgasvolym som pumpas genom adsorbentröret. Detta gör att även mycket låga porgashalter kan kvantifieras.

En aspekt som bör uppmärksammas vid aktiv provtagning med adsorbentrör är luftfuktighetens inverkan på adsorbentrören. Här bör man rådfråga laboratoriet och eventuellt även göra egna kontroller, se avsnitt 5.11.

Passiva provtagare ger normalt ingen möjlighet till kvantifiering av porgashalterna. Därmed kan denna metod endast tillämpas för screening-syften, se listan i avsnitt 8.1.

För riskbedömning av PAH i porgas rekommenderas aktiv provtagning med adsorbentrör om man vill göra en direkt bestämning av porgashalterna. Om en indirekt metod bedöms vara acceptabel rekommenderas POM-metoden, eftersom den är mindre känslig för störningar än aktiv porgasprovtagning.

8.5 När bör man mäta?

Som beskrivits ovan måste porgasmätning av PAH utföras under representativa förhållanden för att resultatet ska kunna användas i en riskbedömning. Det innebär att förhållandena i marken ska motsvara de som förväntas i det scenario som studeras i riskbedömningen. Om marken är obebyggd vid måttillfället men byggnader planeras, så måste förhållandena vid mätningen motsvara förhållandena under en uppförd byggnad. Det innebär i praktiken att följande måste vara uppfyllt för att porgasmätning ska ge relevant information:

- Området med mätpunkter måste skyddas mot nederbörd flera veckor före en mätning, exempelvis genom övertäckning samt avledning av regnvatten. Exakt hur lång tid i förväg beror på provtagningsdjup, markförhållanden (jordens kornstorleksfördelning, porositet m.m.) samt givetvis väderleken. Ytan som bör täckas runt varje provtagningspunkt bör vara väl tilltagen. Långa pumptider vid gasprovtagningen innebär ett större influensområde som kan påverkas av nederbörd, vilket måste beaktas.
- Temperaturen i marken bör överensstämma med ett ur risksynpunkt ogynnsamt framtida scenario, lämpligen en varm period sommartid. På detta sätt fångar man in ett scenario där porgashalterna kan utgöra störst risk.¹⁸

Om inte ovanstående kan uppfyllas är aktiv porgasmätning inte en lämplig metod att bestämma porgashalterna inför en riskbedömning.

I litteraturen kan man hitta uppgifter om att porgasmätning vintertid, under det tjälade marklagret, kan vara en lämplig metod. Argumentet som framförs är att porgasen då ansamlas under den tjälade marken, vilket leder till representativa porgashalter. I denna rapport tar vi inte ställning till om detta är en lämplig metod eller inte eftersom detta fall inte studerats. Metoden förutsätter att föroreningen förekommer på relativt stort djup och inte så ytligt som vid de undersökta gasverken i Karlstad. Dessutom kan den låga temperaturen vintertid i Sverige ställa till problem. Om denna metod ändå används bör man mäta temperaturen på aktuellt djup och göra en bedömning hur den påverkar resultatet. Vår bedömning är att metoden är osäker eftersom antalet felkällor ökar vintertid.

8.6 Hur bör resultaten tolkas?

Oavsett vilken mätmetodik som används måste resultaten tolkas. Alla bestämmningar av PAH-halter i porgas kan betecknas punktmätningar. Resultaten representerar sällan en jordvolym större än några få kubikmeter. Därför krävs i stort sett alltid ett flertal provpunkter. Som en hjälp att tolka resultaten bör man utvärdera data med lämpliga statistiska metoder, se exempelvis Norrman et al. (2009).

Denna rapport inriktas på PAH-halter i den förorenade jordvolymen. Uppmätta halter representerar då potentialen för inträngning av ångor i byggnader, förutsatt att förhållandena i marken medger detta. Exponeringsvägen *inandning av ånga* kan då utgöra en risk endast om porgashalterna överskrider de humantoxikologiska referenskoncentrationerna. Om halterna är lägre än dessa utgör inandning av ånga normalt ingen risk (förutsatt att mätningarna utförts under representativa förhållanden). I de fall porgashalterna överskrider referenskoncentrationerna kan kompletterande mätningar närmare skyddsobjektet (människan) krävas, i kombination med modellering av PAH-halter i inomhusluften.

¹⁸ En fråga i detta sammanhang är om man bör medelvärdesbilda över året eftersom det är långtidsrisker som normalt bedöms. Svaret på denna fråga är inte självklart. Risken kan nämligen påverkas av de boendes levnadsvanor (t.ex. att man bor i huset under den varma årstiden men inte under den kalla) samt framtida klimatförändringar. Medelvärdesbildning över året kan därför bli missvisande, särskilt om mätdata kommer från obebyggd mark där temperaturförhållanden kan vara annorlunda än under framtida byggnader.

8.7 Hur bör resultaten användas i en riskbedömning?

I del A av rapporten konstateras att den svenska generella riktvärdesmodellen tycks överskatta porgashalterna och därmed riskerna förknippade med PAH i inomhusluft, när man beräknar halt i porgas från halt i jord som innehåller åldrad PAH-förorening. Dock bör man komma ihåg att dessa resultat inte är generaliserbara på så sätt att man direkt kan anta att risken är mindre än vad den generella riktvärdesmodellen anger. Riktvärdesmodellen är inte avsedd att prediktera föroreningsspridning och risknivåer på ett precist sätt. Modellen är snarare utformad för att kunna tillämpas på ett stort antal platser med varierande förutsättningar, vilket kräver att den försiktig så att risken inte underskattas. Det är just försiktig man måste vara när man har begränsad information och kunskap om en plats, vilket är den normala situationen vid förorenade områden. För att kunna göra andra bedömningar krävs ytterligare fakta. Man bör alltså inte frånga den generella modellen utan att faktiskt ha ett tillförlitligt underlag att basera en annan och bättre bedömning på.

Däremot finns det ofta anledning att ta fram ett platsspecifikt underlag. I en fördjupad riskbedömning kan man beräkna platsspecifika riktvärden, s.k. *baklänges beräkning*, och jämföra riktvärden beräknade för jord, porvatten eller porgas med uppmätta representativa halter (Naturvårdsverket, 2009b). Ett alternativt angreppssätt är att utgå från en representativ halt i något eller några av dessa medier och beräkna en halt i inomhusluften eller en exponering (dos) som människor kan utsättas för, s.k. *framlänges beräkning*. Därefter kan man jämföra beräknade värden med kriterier för acceptabla halter eller doser. Båda dessa angreppssätt förekommer, även om metodiken med riktvärden är vanligare. Det alternativa angreppssättet (framlänges beräkning) är dock inte sämre och Naturvårdsverket (2009b) lämnar öppet även för det.

I riskbedömningen behöver således en representativ halt tas fram och den används sedan för jämförelse med ett riktvärde eller som indata till en *framlänges beräkning*. Ett antal praktiska frågor uppkommer då ofta. Några av dessa, med förslag till hantering, redovisas nedan.

Hur ska man provta och uppskatta en representativ halt i porluften när föroreningen förekommer i skikt i marken? Hur ska man i dessa fall bedöma riskerna, dvs. extrapolera till områdes- eller exponeringsskalan?

Det enklaste sättet att hantera denna situation är att anta att det är föroreningen i skiktet som styr risken. Det är ett rimligt antagande om det förorenade skiktet ligger relativt ytligt. Föroreningarna i porgasen i anslutning till skiktet kommer att stiga uppåt och eventuellt tränga in i byggnader, även om föroreningen härstammar från ett skikt i marken. Skiktets horisontella utbredning kommer att vara styrande för vilken skala som är relevant ur risksynpunkt. Om det förorenade skiktet däremot finns djupare ner i marken kan det vara befogat med spridningsmodellering för att noggrannare studera vad som kan hända.

Hur kan man uppskatta en representativ halt i riskbedömningen som tar hänsyn till att temperaturen varierar över året?

Exponeringen kommer att variera med temperaturen i marken eftersom temperaturen påverkar gasavgången från den förorenade jorden. Det är bra att mäta vid det tillfälle

när högst porgashalt kan förväntas, dvs. under den varma årstiden. Finns det tid och möjlighet kan det vara fördelaktigt att mäta även under kallare perioder för att kunna bedöma variationen och/eller att modellera hur temperaturförändringar kan påverka porgashalten och risken. Här måste man dock tänka på att temperaturen direkt under en byggnad inte varierar på samma sätt under året som i obebyggd mark. Vidare följer inte marktemperaturen lufttemperaturen – det finns en eftersläpning som dessutom avtar med djupet. Alla dessa effekter gör att det blir svårt att på förhand bedöma vilken tidpunkt som är lämplig för mätning, förutom under den varma årstiden. Data från den kalla årstiden blir därmed svårtolkade, inte minst på grund av större mätosäkerheter.

Ytterligare en aspekt är om det är lämpligt eller inte att medelvärdesbilda porgashalterna över året för att uppskatta en representativ halt, se fotnot i avsnitt 8.5. Eftersom det normalt är långtidsriskerna av PAH-föroreningen som är intressanta kan man tycka att halterna under både den varma och den kalla årstiden borde vägas in när den representativa halten beräknas. Detta är dock inte självklart eftersom det bygger på att en boende som exponeras för PAH i inomhusluften under den varma årstiden inte exponeras i samma utsträckning under resten av året. Med andra ord gör vi då ett antagande om den personens levnadsvanor som vi inte vet något om (personen kan exempelvis bo i huset enbart sommartid, vilket inte är ovanligt). Detta angreppssätt tar inte heller hänsyn till framtida klimatförändringar. Om byggnaden inte finns när porgasprovtagningen görs kan det dessutom vara så att mätningarna under den kalla årstiden inte alls blir representativa för situationen under själva byggnaden när den tagits i bruk. Med andra ord är det problematiskt ur flera aspekter att medelvärdesbilda halter över året för att uppskatta en representativ halt.

Nederbörden påverkar uppmätt halt i porgas, men påverkar nederbörden också risken, dvs. så att risken egentligen blir lägre än vad resultatet från en korrekt utförd provtagning visar under torra förhållanden?

Att nederbörd har en kraftig effekt på provtagningsresultaten har beskrivits tidigare i rapporten, se exempelvis avsnitt 6.8. Nederbördens effekt på risken kommer dock inte att vara tillnärmelsevis lika stor då en byggnad finns ovanför föroreningen (annat än som rand/kanteffekter). Risken kommer med andra ord inte att påverkas nämnvärt av perkolerande nederbörd (i vissa fall kan dock risken påverkas av höjd grundvattennivå om föroreningen i jorden ligger nära grundvattenytan).

Ett flertal faktorer kan påverka resultaten från mätning av porgashalter. Hur vet man storleksordningarna på dessa effekter så att man kan bedöma vilka som är viktigast och vilka man bör undersöka närmare?

Det är vanskligt att försöka uppskatta hur olika aspekter vid aktiv porgasprovtagning kan påverka resultaten. I Tabell 3 gör vi ändå ett försök. Tabellen bör tolkas med försiktighet eftersom förhållanden kan variera kraftigt från fall till fall. Vi har valt att dela in påverkan i effekter som leder till överskattning av den representativa halten respektive sådana som leder till underskattning.

Som framgår av tabellen så verkar de flesta faktorerna i riktning mot underskattning av den representativa halten. En slutsats av detta är att det är lättare att underskatta den representativa halten vid porgasmätningar än tvärt om. Försiktighet är därför befogad.

Tabell 3. Faktorer som kan påverka resultatet av aktiv porgasprovtagning samt bedömning av deras inverkan på den representativa halten ur risksynpunkt. Uppåtriktade pilar indikerar överskattning medan nedåtriktade indikerar underskattning. Ingen eller försumbar effekt markeras med ett streck (–) och oklar effekt med ett frågetecken.

Faktor	Bedömd påverkan	Kommentar
Nederbörd	↓↓↓	Ej nederbördsskyddad mätning.
Temperatur	↓↓	Mätning under kall årstid
Adsorbentrör	↓	Ej fullständig adsorption
Lågtryck	–	Mätning under lågtryck
Mycket ytlig mätning <0,2 m	↓↓	Atmosfärsluft kan påverka
Ytlig mätning <0,5 m	↓	Atmosfärsluft kan delvis påverka
Tunna, ytliga förorenade skikt	↑	Svag överskattning kan förväntas
Tunna, djupt liggande förorenade skikt	↑↑	Överskattning kan förväntas
Medelvärdesbildning av porgashalter över året	↓↓ eller –	Beror på hur man ser på den representativa halten
Ej medelvärdesbildning av porgashalter över året	– eller ↑	Beror på hur man ser på den representativa halten
Mätning under tjälad mark	?	Stora mätproblem kan förväntas
Övriga tekniska osäkerheter vid provtagningen	↓	Förutsätter fungerande utrustning

9 REKOMMENDATIONER

Som framgår av innehållet i rapporten så omfattar både mätning och riskbedömning av PAH i porgas många och komplicerade frågeställningar. Del B av rapporten ger vägledning om hur man bör hantera frågorna i praktiken vid förorenade områden. En av de viktigaste slutsatserna man bör dra är att det inte finns någon generell metod som alltid är lämplig att använda. Det beror dels på att den exakta frågeställningen ofta skiljer sig åt mellan olika förorenade områden samt att de platsspecifika förhållandena kan variera mycket.

De generella råd som kan ges beträffande undersökningar av PAH i porgas blir därför ganska övergripande. De kan formuleras i följande arbetsgång:

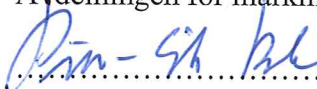
1. Definiera syftet med undersökningarna tydligt, inte minst mätningarnas koppling till riskbedömningen.
2. Välj mätmetod baserat på undersökningens syfte och de platsspecifika förutsättningarna, inklusive ekonomiska och tidsmässiga begränsningar.

3. Planera och genomför undersökningen så att resultaten blir representativa, exempelvis genom att skydda marken mot nederbörd samt att utföra porgasprovtagningen under den varma årstiden. Mät i tillräckligt många punkter.
4. Utvärdera och tolka data samt beräkna representativa halter som beskriver risken.
5. Använd underlaget i en riskbedömning, utan att underskatta risken, och ta hänsyn till de ofta stora osäkerheter som finns i porgasdata.

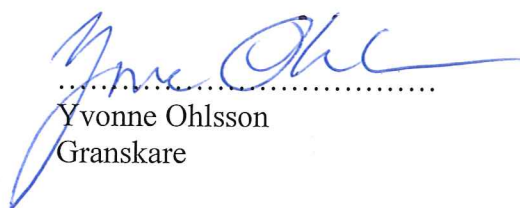
Om denna arbetsgång följs finns det goda förutsättningar för en framgångsrik hantering av problemen med PAH i porgas.

STATENS GEOTEKNISKA INSTITUT

Avdelningen för markmiljö



Pär-Erik Back
Uppdragsledare



Yvonne Ohlsson
Granskare

REFERENSER

Accardi-Dey A. & Gschwend P.M., 2003. Reinterpreting literature sorption data considering both absorption into organic carbon and adsorption onto black carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 99-106.

Arp H. P. H., Breedveld G. D. & Cornelissen G., 2009. Estimating the in situ sediment-porewater distribution of PAHs and chlorinated aromatic hydrocarbons in anthropogenic impacted sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (15), 5576-5585.

Arp H.P.H., Lundstedt S., Josefsson S., Cornelissen G., Enell A., Allard A.-S. & Berggren Kleja D., 2014. Native oxy-PAHs, N-PACs, and PAHs in historically contaminated soils from Sweden, Belgium, and France: Their soil-porewater partitioning behaviour, bioaccumulation in *Enchytraeus crypticus*, and bioavailability. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 11187-11195.

ASTM, 2006. Standard Guide for Soil Gas Monitoring in the Vadose Zone. D5314-92(2006), ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM, 2012. Standard Practice for Active Soil Gas Sampling for Direct Push or Manual-Driven Hand-Sampling Equipment. D7648-12. ASTM International, West Conshohocken, PA.

Atlantic PIRI, 2006. Atlantic RBCA, version 2.0. For petroleum impacted sites in Atlantic Canada. Guidance for soil vapour and indoor air monitoring assessments.

Berggren Kleja D., 2015. WP3 – Utvärdering av en platsspecifik kemisk metodik för att bedöma effekter på markmiljön. Statens geotekniska institut och Karlstad kommun. 2015-08-21.

Berggren Kleja D., Enell A., Pettersson M., Kumpiene J., Cornelissen G., Arp H.P., Dupuy J., Leglise P., Ouvrard S., Sterckeman T., Smolders E., Hamels F., & Sonnet P., 2015. IBRACS : Integrating Bioavailability in Risk Assessment of Contaminated Soils: opportunities and feasibilities. Final Research Report. SNOWMAN Project No. SN03-06. http://snowmannetwork.com/wp-content/uploads/Final-report-IBRACS_13-February_revised.pdf

Brand E., Peijnenburg W., Goenenberg B., Vink J., Lijzen J., ten Hulscher D., Jonker C., Romkens P. & Roex E., 2009. Towards implementation of bioavailability measurements in the Dutch regulatory framework. RIVM Report 711701084. National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, Nederländerna.

Brändli R.C., Hartnik T., Henriksen T. & Cornelissen G., 2008. Sorption of native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil. *Chemosphere*, 73, 1805-1810.

Cornelissen G., Gustafsson O., Bucheli T.D., Jonker M.T.O., Koelmans A.A. & Van Noort P.C.M., 2005. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal,

and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bio-accumulation, and biodegradation. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6881-6895.

Endo S., Xu W.J., Goss K.U. & Schmidt T.C., 2008. Evaluating coal tar-water partitioning coefficient estimation methods and solute solvent molecular interactions in tar phase. *Chemosphere*, 73 (4), 532-538.

Engelke, F., Norrman, J., Starzec, P., Andersen, L., Grøn, C., Overgaard, J., Refsgaard, A., 2009. Inventering av provtagningsstrategier för jord, grundvatten och porgas. Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering, Rapport 5894. Naturvårdsverket, Stockholm.

Hartman, B., 2002. How to collect reliable soil-gas data for risk-based applications. Part 1: Active soil-gas method. LUSTLine Bulletin 42.
<http://www.handpmg.com/articles/lustline42-active-soil-gas-part-1.html>
(Hämtad 2015-05-06).

Helldén, J., 1991. Flyktiga organiska ämnen i förorenad jord. Metodik vid provtagning, analys och utvärdering. Rapport R55:1991. Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm.

Hifab, 2014. Klaraborgs f d gasverk, Miljöteknisk undersökning av huvudstudiekaraktär Resultatrapport från inledande etapp: mark, grundvatten och sediment, Karlstad kommun. 2014-04-09.

Kupryianchyk D., Rakowska M.I., Grotenhuis J.T.C. & Koelmans A.A., 2012. In situ sorption of hydrophobic organic compounds to sediment amended with activated carbon, *Environ. Pollut.*, 161, 23-29.

McAlary, T.A., Provoost, J., Dawson, H.E., 2011. Vapor intrusion. In: *Dealing with contaminated sites*. Frank A. Swartjes (Ed). Springer, Dordrecht, pp 409-453.

Michigan Department of Environmental Quality, 2012. Guidance document for the vapor intrusion pathway. May 2012 draft. Lansing, MI.

Naturvårdsverket, 1994. Vägledning för miljötekniska markundersökningar, Del II: Fältarbete. Rapport 4311. Naturvårdsverket, Stockholm.

Naturvårdsverket, 2009a. Riktvärden för förorenad mark. Modellbeskrivning och vägledning. Rapport 5976. Naturvårdsverket, Stockholm.

Naturvårdsverket, 2009b. Riskbedömning av förorenade områden. En vägledning från förenklad till fördjupad riskbedömningen. Rapport 5977. Naturvårdsverket, Stockholm.

Norrman J., Purucker T., Back P.E., Engelke F. & Stewart R., 2009. Metodik för statistisk utvärdering av miljötekniska undersökningar i jord. Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering, Rapport 5932. Naturvårdsverket, Stockholm.

Rihm T., 2011. Analys av uppmätta portryck i slänterna vid Äsperöd och Åkerström. Göta älvutredningen – delrapport 11. Statens geotekniska institut, Linköping.

RIVM, 2001. Evaluation and revision of the CSOIL parameter set, proposed parameter set for human exposure modelling and deriving intervention values for the first series of compounds. Otte P.F., Lijzen J.P.A., Otte J.G., Swartjes F.A. & Versluijs C.L.J. RIVM Report 711701021. National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, Nederländerna.

Singh A. & Singh A.K., 2013. ProUCL Version 5.0.00 Technical Guide. Statistical Software for Environmental Applications for Data Sets with and without Nondetect Observations. EPA/600/R-07/041. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington D.C.

SGF, 2011. Klorerade lösningsmedel i mark och grundvatten - Att tänka på inför provtagning och upphandling. Rapport 2:2011. Svenska Geotekniska Föreningen, Göteborg.

SGF, 2013. Fälthandbok. Undersökningar av förorenade områden. Rapport 2:2013. Svenska Geotekniska Föreningen, Göteborg.

SGI, 2013a. Provtagningsplan för provtagning av porgas inom Wermlandskajen. PM 2013-08-16. Diariernr 1.1-1305-0412.

SGI, 2013b. Provtagningsplan för provtagning av jord inom WP2 och WP3 Wermlandskajen. PM 2013-12-05. Diariernr 1.1-1305-0412.

SGI, 2014a. Provtagningsplan – Provtagning porgas Klaraborg. PM 2014-08-28. Diariernr 1.1-1305-0412.

SGI, 2014b. Kompletterande beskrivning – Jordprovtagning Klaraborg. 2014-10-14. Diariernr 1.1-1305-0412.

SIS, 2006. Markundersökningar – Provtagning – Del 7: Vägledning vid provtagning av jordgas. Svensk Standard SS-ISO 10381-7:2006. Fastställd 2006-11-06.

State of Wisconsin, 2003. Chemical vapor intrusion and residential indoor air. Guidance for environmental consultants and contractors. Department of Health and Family Services, Madison, WI.

Sweco, 2009. Sammanställning av tidigare utförda analyser, samt Bilaga 1 Historikutredning. PM Karlstad kommun. Sweco Infrastructure, 2009-11-04.

Sweco, 2012. Mätning och beräkning av PAH i porluft samt kalibrering av riktvärdesmodell, Saltängen – Inre Norra hamnen, Norrköping. Sweco Infrastructure, Nyköping, 2012-09-28.

Sweco, 2013. Kompletterande miljöteknisk undersökning inom del av Wermlandskajen. Sweco Infrastructure, Karlstad, 2013-07-05.

Sweco, 2014. PAH-porgas (WP2) – Redovisning av fältarbete och analyser, Wermlandskajen. Uppdragsnummer 2335503300. Sweco Environment, Karlstad, 2014-04-28.

Sweco, 2015. Utredning av PAH i porgas. Fältrapport – Provtagning vid Klaraborgs gasverk. Uppdragsnummer 2335503600. Sweco Environment, Karlstad, 2015-02-09.

Terratema, 1995. Miljöundersökning av Karlstads hamn, Karlstad kommun. Terratema AB, Linköping.

US EPA-NERL, 2009. Influence of Sampling Parameters and Meteorological Variables on Measured Soil Gas Concentrations. *EPA National Forum on Vapor Intrusion, January 12-13, 2009, Philadelphia. (Poster)*. Webb sida besökt 2015-06-09:
<http://www.epa.gov/osp/presentations/viforum09/TetraTech.pdf>

Washington State Department of Ecology, 2009. Guidance for evaluating soil vapor intrusion in Washington State: Investigation and remedial action. Review draft, October 2009, Publication No. 09-09-047. Department of Ecology, Toxics Cleanup Program, Olympia, WA.

QQ-PLOTTAR AV DATASET

Totalt nio dataset har identifierats som användbara för datautvärdering i studien. Dessa redovisas i Tabell 2 i rapportens huvudtext. QQ-plottar av de nio dataseten redovisas nedan. Plottarna har tagits fram med ROS-teknik (*Regression on Order Statistics*) under lognormalantagande med hjälp av programvaran PRO-UCL från US EPA. Metoden innebär att data under rapporteringsgränsen ersätts med skattade värden, så kallade *imputed estimates*. På detta sätt erhålls kompletta dataset som kan användas i den fortsatta datautvärderingen och i efterföljande modelleringar.

I diagrammens rubriker förekommer förkortningar med följande betydelser:

W = Wermlandskajen

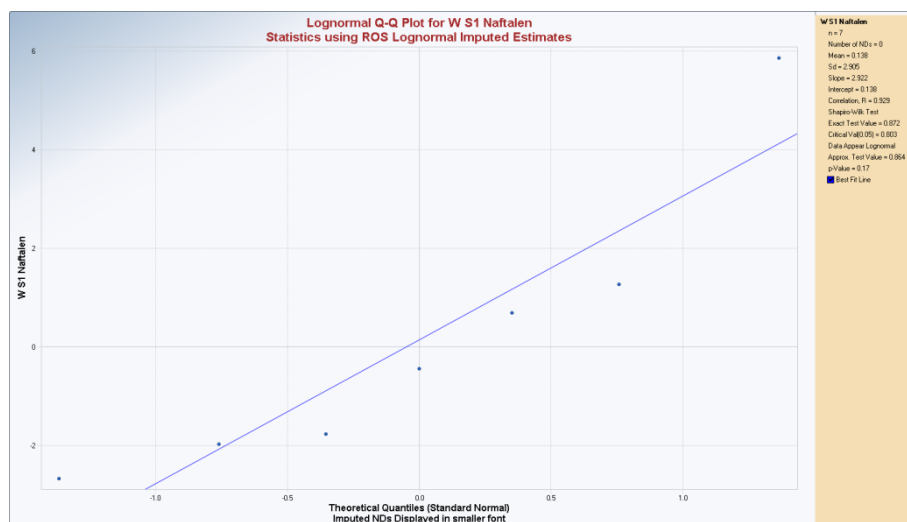
K = Klaraborg

S1 = Provtagningsomgång 1

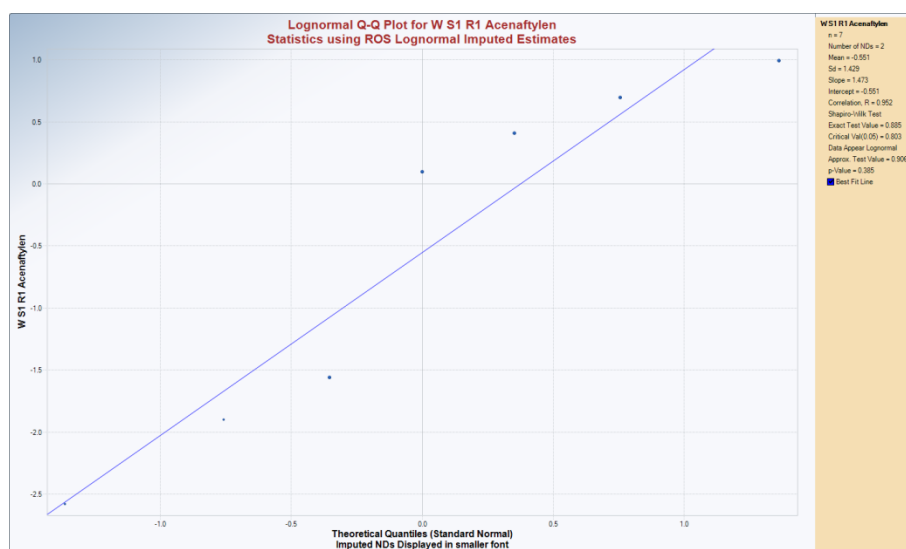
S2 = Provtagningsomgång 2

R1 = Adsorbentrör 1 (första röret vid seriekopplade adsorbentrör)

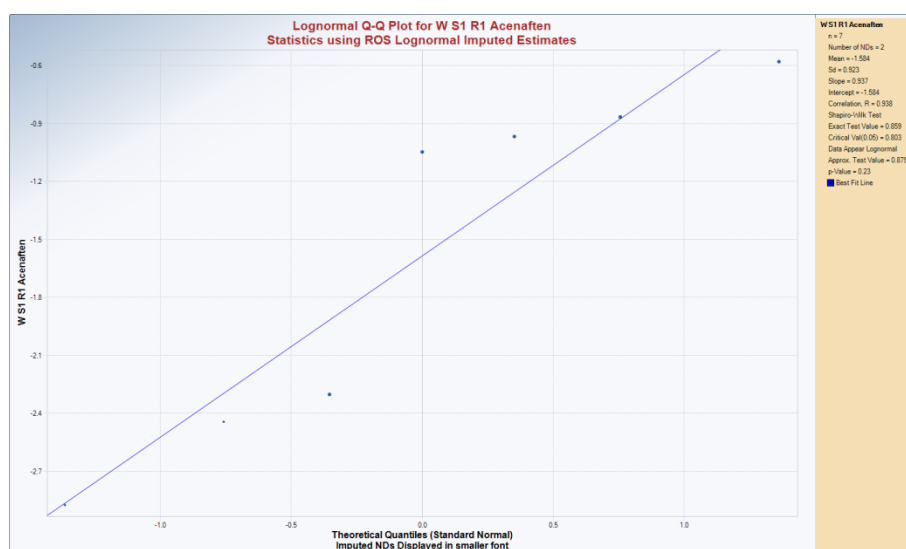
Data över rapporteringsgränsen markeras med större punkter och data under rapporteringsgränsen med mindre.



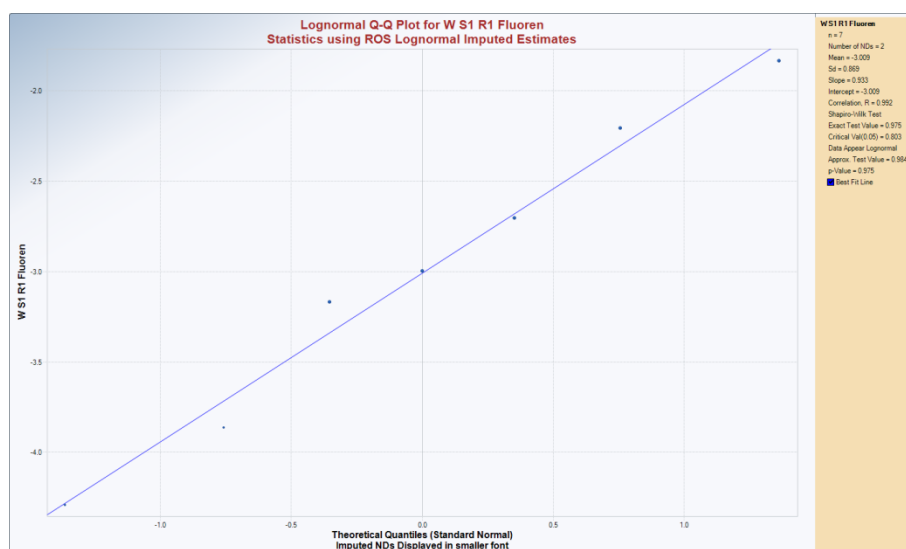
Figur B1.1. Naftalen, Wermlandskajen omgång 1.



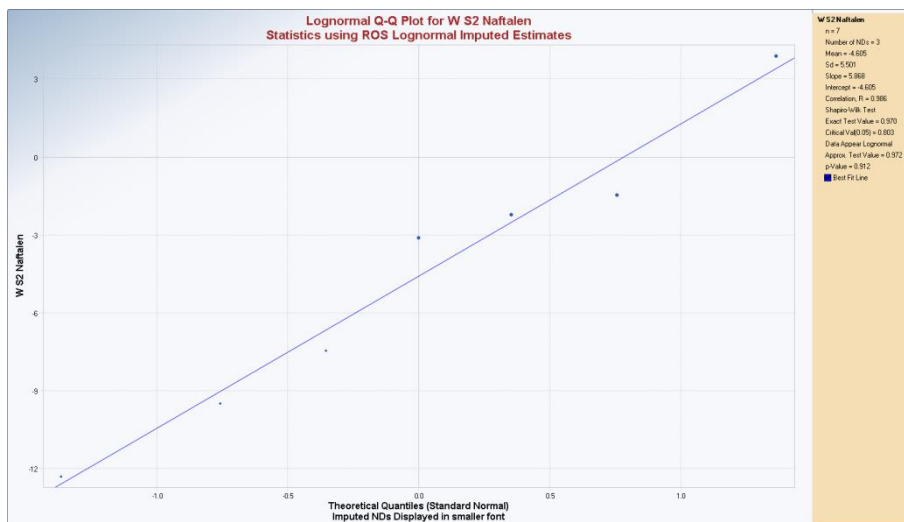
Figur B1.2. Acenaftylen, Wermlandskajen omgång 1.



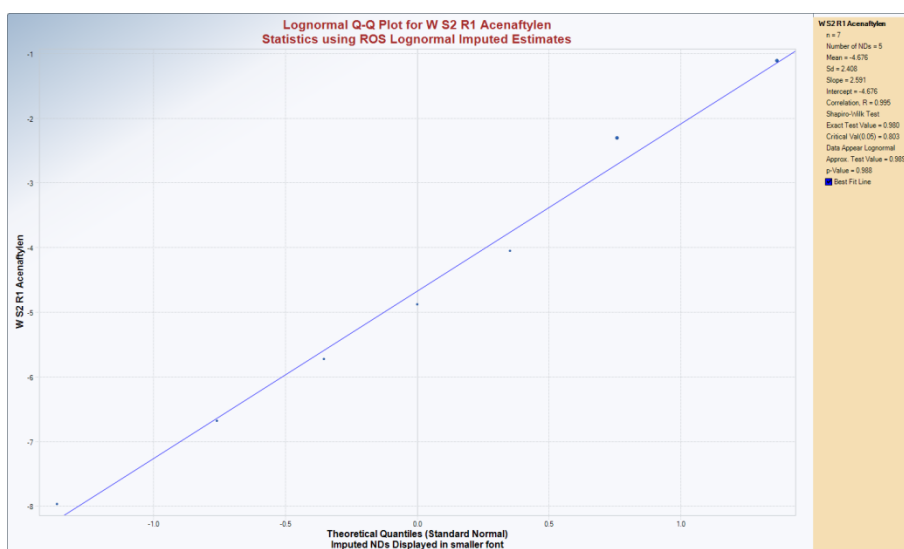
Figur B1.3. Acenaften, Wermlandskajen omgång 1.



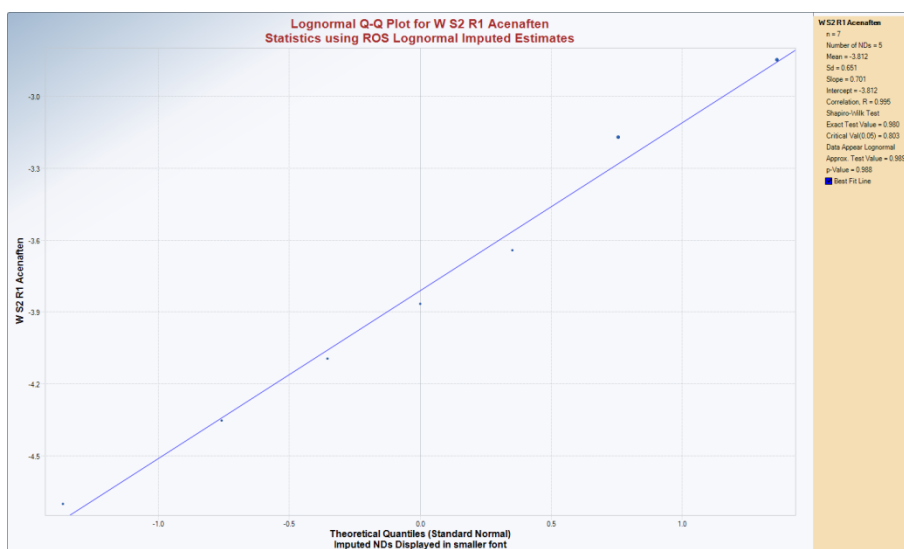
Figur B1.4. Fluoren, Wermlandskajen omgång 1.



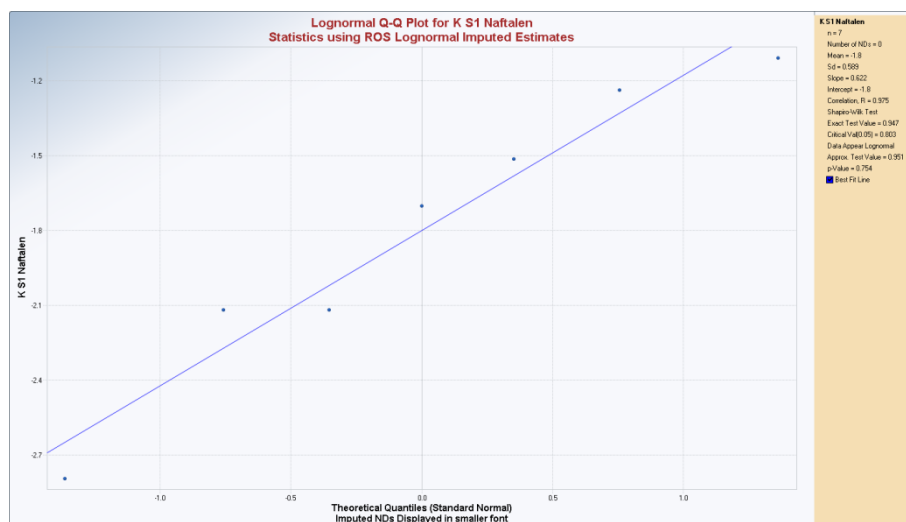
Figur B1.5. Naftalen, Wermlandskajen omgång 2.



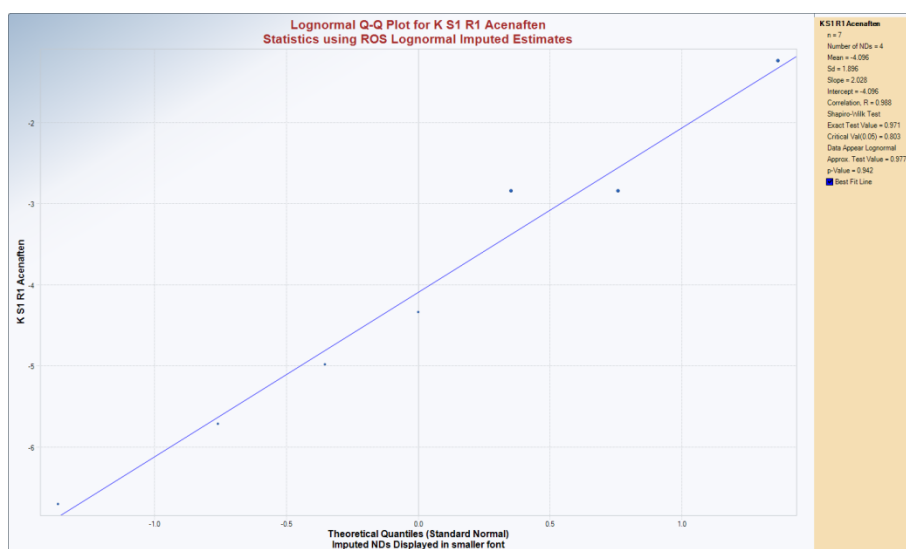
Figur B1.6. Acenaftalen, Wermlandskajen omgång 2.



Figur B1.7. Acenaften, Wermlandskajen omgång 1.



Figur B1.8. Naftalen, Klaraborg omgång 1.



Figur B1.9. Acenaften, Klaraborg omgång 1.

HENRYS KONSTANT – TEMPERATURBEROENDE

Henrys konstant

Henrys konstant kan uttryckas i olika former. Den kan definieras som kvoten av ett ämnes partialtryck i gasfasen, p , då gasen står i jämvikt med dess koncentration i vätskefasen, C :

$$H_{pc} = \frac{p}{C}$$

Även den omvända definitionen förekommer i litteraturen, dvs kvoten av koncentrationen i vätskefasen, C , och partialtrycket i gasfasen vid jämvikt mellan vätske- och gasfas, p :

$$H_{cp} = \frac{C}{p}$$

På engelska benämns dessa ibland *Henry's law volatility constant*, H_{pc} , respektive *Henry's law solubility constant*, H_{cp} .

En variant av den första ekvationen erhålls då Henrys konstant definieras som kvoten av ett ämnes ångtryck, p_v , och dess löslighet, S :

$$H_{pc} = \frac{p_v}{S}$$

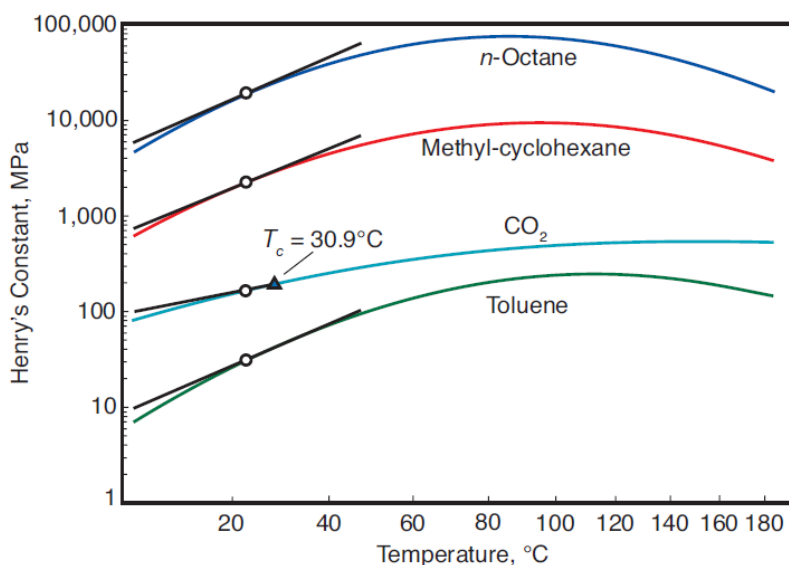
Henrys konstant kan också uttryckas som kvoten av masskoncentrationen i gasfas respektive vätskefas, H_{cc} . Den dimensionslösa formen (viktbaserad koncentration) av Henrys konstant erhålls från:

$$H_{cc} = \frac{H_{pc}}{R \cdot T}$$

Sammanställningar över Henrys konstant för olika föreningar ges exempelvis i Mackay & Shiu (1981), Mackay et al. (2006), Staudinger & Roberts (2001) och Sander (2014).

Henrys konstants beroende av temperatur

Henrys konstant är, i motsats till sitt namn, inte en konstant utan varierar med temperaturen. En tumregel som ofta nämns är att Henrys konstant fördubblas vid en temperaturökning på 10°C (ten Hulscher et al., 1992; Staudinger & Roberts, 2001). För PCB finns uppgifter som gör gällande att Henrys konstant fördubblas när temperaturen ökar från 10°C till 65°C (Mackay & Shiu, 1981) medan annan forskning (Burkhard et al., 1985) visar att Henrys konstant för PCB kan öka med en storleksordning vid en temperaturökning på 25°C. Figur B2.1 visar ett typiskt beroende av temperaturen; Henrys konstant ökar med ökande temperatur för att passera ett maximum och därefter avta med temperaturen. Av figuren framgår att tumregeln kan vara rimlig, men över ett begränsat temperaturintervall vid normala utomhus-temperaturer.



Figur B2.1. Schematisk beskrivning av hur Henrys konstant beror av temperaturen (Smith & Harvey, 2007).

Temperaturberoendet för Henrys konstant kan beskrivas på olika sätt. Detta omfattar såväl teoretiskt härledda ekvationer som empiriska uttryck. Detta diskuteras bland annat i Brennan et al. (1998). Från termodynamiken kan man visa att Henrys konstants temperaturberoende kan uttryckas med följande ekvation:

$$\ln H = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R}$$

där ΔH och ΔS är entalpin respektive entropin för att gå från löst fas till gasfas (Bamford et al., 2000) och R den allmänna gaskonstanten och T är temperaturen i Kelvin. Genom att plotta den naturliga logaritmen av H ($\ln H$) mot $1/T$ erhålls en rät linje med lutningen $-\Delta H/R$ och ett intercept med y-axeln som är $\Delta S/R$.

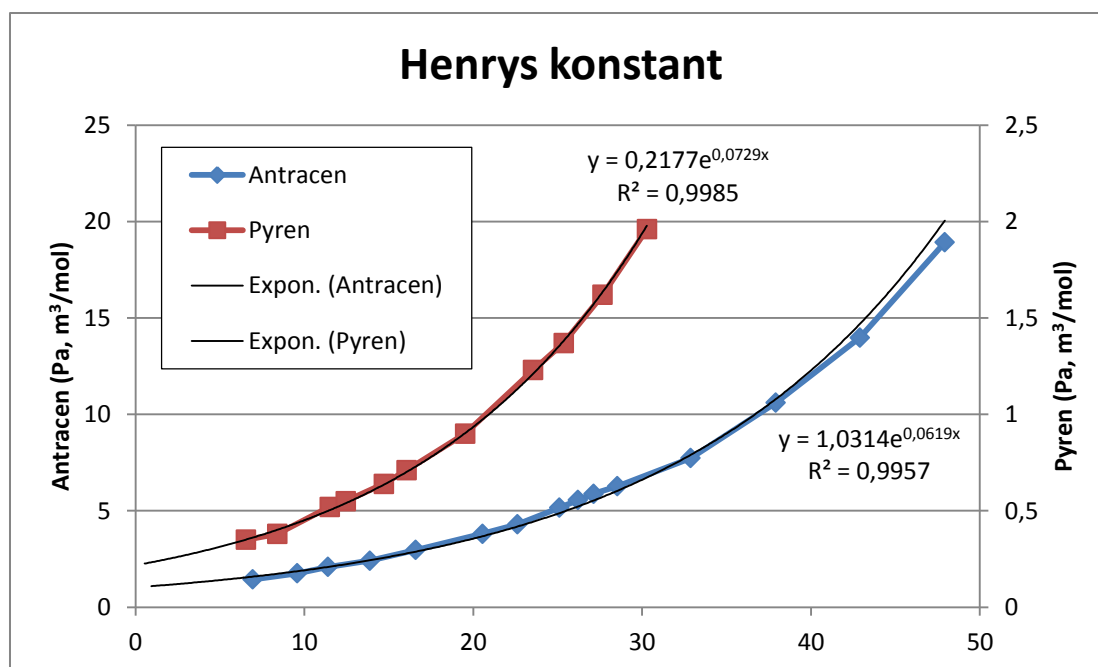
Genom att integrera detta uttryck erhålls ett uttryck med vilken man kan beräkna Henrys konstant från en temperatur till en annan:

$$\frac{H_2}{H_1} = \exp \left[\left(-\frac{\Delta H}{R} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

Detta uttryck baseras på antagandet att entalpiteten och entropin är konstanta, vilket är rimliga antaganden så länge temperaturintervallet $T_1 - T_2$ är begränsat, säg 20°C (Smith & Harvey, 2007; Reza & Trejo, 2004).

Henrys konstant för PAH-föreningar

Genom bestämning av lösligheten vid olika temperaturer (Reza et al., 2002) har Henrys konstant för antracen och pyren beräknats för temperaturer mellan 9°C och 50°C (antracen) respektive 9°C och 32°C (pyren) (Reza & Trejo, 2004), se Figur B2.2.



Figur B2.2. Henrys konstant som en funktion av temperatur för antracen och pyren (Reza & Trejo, 2004).

Bestämning av Henrys konstant från ångtryck och löslighet leder till stora osäkerheter i beräknade värden för Henrys konstant (Bamford et al., 1999a). En anledning till detta är att föroreningar i miljön normalt förekommer i halter som är långt ifrån ämnets löslighet. Istället förordas direkta mätningar av Henrys konstant i utspädda lösningar. Hur detta kan göras experimentellt beskrivs i litteraturen (Mackay & Shiu, 1981; Bamford et al., 1999a).

ten Hulscher et al. (1992) och Bamford et al. (1999a) har undersökt hur temperaturen inverkar på Henrys konstant för olika PAH-föreningar. Bamford och medarbetare låter en PAH-lösning ställa sig i jämvikt med en gasfas och mäter därefter halten i de två faserna från vilken Henrys konstant beräknas som kvoten av de två halterna. Resultatet redovisas i Tabell B2.1 respektive Tabell B2.2.

Tabell B2.1. Uppmätta värden på Henrys konstant ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$) vid olika temperaturer (ten Hulscher et al., 1992).

	$H_{pc, 10^\circ\text{C}}$	$H_{pc, 20^\circ\text{C}}$	$H_{pc, 35^\circ\text{C}}$	$H_{pc, 40,1^\circ\text{C}}$	$H_{pc, 45^\circ\text{C}}$	$H_{pc, 55^\circ\text{C}}$
Fluoranthene	0,26	0,64	1,63	2,38	5,84	6,23
Benzo[b]fluoranthene	0,025	0,051	0,012	0,151	0,208	0,370
Benzo[k]fluoranthene	0,022	0,043	0,107	0,138	0,198	0,403
Benzo[a]pyrene	0,022	0,034	0,074	0,092	0,110	0,239
Benzo[ghi]perylene	0,019	0,027	0,052	0,054	0,066	0,087
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0,018	0,029	0,057	0,061	0,077	0,105

Tabell B2.2. Beräknade värden på Henrys konstant ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$) vid olika temperaturer (Bamford et al., 1999a).

	$H_{pc, 4.1^\circ\text{C}}$	$H_{pc, 11^\circ\text{C}}$	$H_{pc, 18^\circ\text{C}}$	$H_{pc, 25^\circ\text{C}}$	$H_{pc, 31^\circ\text{C}}$
2-Methylnaphtalene	13,0	21,0	33,2	51,3	73,3
1-Methylnaphtalene	10,1	17,4	29,2	47,8	71,7
Acenaphtylene	2,38	4,27	7,46	12,7	19,6
Acenaphtene	3,52	6,29	10,9	18,5	28,6
Fluorene	2,05	3,54	5,96	9,81	14,8
Phenantrene	0,94	1,6	2,65	4,29	6,38
Anthracene	1,25	2,12	3,5	5,64	8,36
1-Methylnhtenatrene	1,58	2,36	3,47	5,00	6,77
Fluoranthene	0,56	0,87	1,32	1,96	2,72
Pyrene	0,43	0,69	1,1	1,71	2,45
Benzo(a)fluorene	0,88	1,30	1,89	2,7	3,62
Benz(a)anthracene	0,15	0,31	0,63	1,22	2,11
Chrysene	0,02	0,07	0,19	0,53	1,2

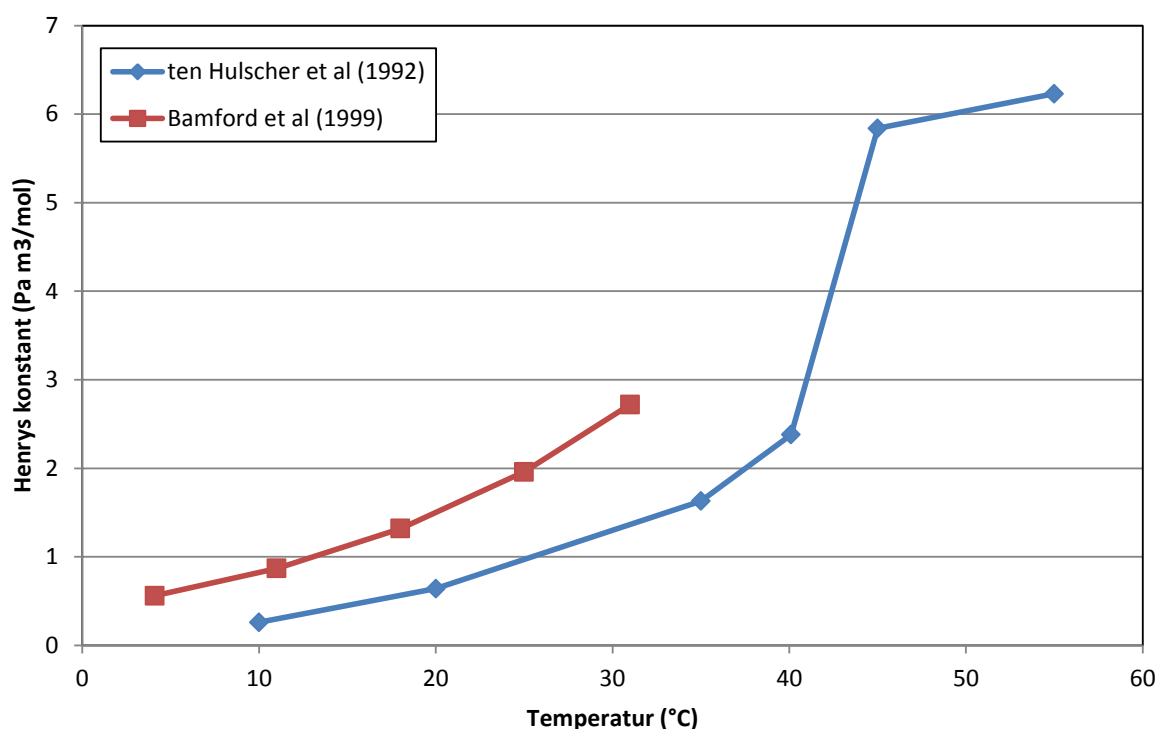
Av resultaten i Tabell B2.2 framgår att för huvuddelen av de undersökta föreningarna ökar Henrys konstant med en faktor 4 till 8 när temperaturen går från 4°C till 31°C .

Benz(a)antracen och krysene uppvisar däremot ett mycket starkare beroende av temperaturen. För dessa två ämnen ökar Henrys konstant 14 respektive 60 gånger över samma temperaturintervall. Detta visar tydligt att temperaturberoende för Henrys konstant är föroreningsspecifikt. Även resultaten från ten Hulscher et al. (1992) stödjer detta. Detta faktum, konstaterar Bamford et al. (1999a), motiverar att man bör använda experimentella data över Henrys konstantens temperaturberoende för enskilda föreningar istället för att beräkna detta från generella data.

Data över Henrys konstant för naftalen redovisas i Tabell B2.3.

Tabell B2.3. Henrys konstant ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$) vid olika temperaturer (Mackay et al., 2006)

	$H_{pc, 3.7^\circ\text{C}}$	$H_{pc, 9.4^\circ\text{C}}$	$H_{pc, 15.3^\circ\text{C}}$	$H_{pc, 15.5^\circ\text{C}}$	$H_{pc, 20^\circ\text{C}}$	$H_{pc, 25^\circ\text{C}}$	$H_{pc, 25.4^\circ\text{C}}$	$H_{pc, 30.2^\circ\text{C}}$	$H_{pc, 35.5^\circ\text{C}}$
Naphtalene	9,65	15,4	21,4	23,1	33,2	42,6	45,2	58,6	79,1



Figur B2.3. Henrys konstant för fluoranten.

En jämförelse av resultaten för fluoranten enligt Bamford et al. (1999a) respektive ten Hulscher et al. (1992) visar att de olika studierna ger olika resultat avseende Henrys konstant (Figur B2.3). ten Hulscher och medarbetare noterar att data som de redovisar för Henrys konstant avviker från andra data i litteraturen. De konstaterar att en förklaring kan vara att de i sina försök inte har använt destillerat vatten utan en 0,001 M saltlösning, vilket enligt litteraturen kan leda till lägre värden på Henrys konstant.

En omfattande sammanställning av data för Henrys konstant för ett stort antal ämnen redovisas i Sander (2014). Sammanställningen omfattar mer än 3000 ämnen och baseras på drygt 600 referenser. Data för Henrys konstant redovisas på formen H_{cp} vid 25°C. En sammanställning av ett urval av rapporterade data för de fyra PAH-föreningar som har påvisats i porluft inom Wermlandskajen redovisas i Tabell B2.6. I tabellen redovisas dels Henrys konstant vid 25°C, dels lutningen på kurvan ($-\Delta H/R$) som erhålls då Henrys konstant plottas mot inversen av temperaturen, $1/T$, enligt uttrycket i ekvation ovan. Med dessa data räknas Henrys konstant om från 25°C till den marktemperatur som rådde vid provtagning av porgas inom Wermlandskajen (ca 5°C) enligt ekvation nedan och transformeras om till H_{cc} enligt följande ekvation:

$$H_{cp,2} = H_{cp,1} \cdot \exp \left[\left(-\frac{\Delta H}{R} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

$$H_{cc,2} = \frac{H_{pc,2}}{R \cdot T_2} = \left\{ H_{pc} = \frac{1}{H_{cp}} \right\} = \frac{1}{H_{cp,2} \cdot R \cdot T_2}$$

Som ett representativt värde på Henrys konstant ansätts medelvärde av beräknade data enligt Tabell B2.6. Dessa värden redovisas i Tabell B2.4.

Tabell B2.4. Värde på Henrys konstant H_{cc} (dimensionslös form) vid 5°C beräknat från data i Tabell B2.6.

	Naftalen	Acenaftylen	Acenaften	Fluoren
H_{cc} (-)	0,0067	0,0010	0,0016	0,0009

Jämförelse med data för Henrys konstant i Naturvårdsverkets modell

I Tabell B2.5 sammanställs data för Henrys konstant vid 10 °C för de fyra ämnen som påvisas i porluft inom Wermlandskajen. I tabellen redovisas värden beräknade med data i Tabell B2.6 (medelvärde och, inom parentes, min- och maxvärde) samt de data som används i Naturvårdsverkets modell för beräkning av generella riktvärden. Av denna jämförelse framgår att det värde som beräknas för Henrys konstant för naftalen i denna utredning är likvärdigt med det värde som används i Naturvårdsverkets modell, medan värdena för acenaften och fluoren är ungefär dubbelt så stort i Naturvårdsverkets modell. För acenaftylen är skillnaden ännu större, cirka en faktor 20.

Tabell B2.5. Jämförelse av Henrys konstant, H_{cc} , vid 10°C. Beräknat med data i Tabell B2.6 respektive data från Naturvårdsverket (2009).

	Naftalen	Acenaftylen	Acenaften	Fluoren
Beräknat från data i Tabell B2.6	0,0089 (0,0044 - 0,0172)	0,0015 (0,0014 - 0,0017)	0,0024	0,0014 (0,0013 - 0,0014)
Naturvårdsverket (2009)	0,012	0,029	0,011	0,0062

De data på Henrys konstant för PAH-föreningar som används i Naturvårdsverkets modell för beräkning av generella riktvärden är hämtade från RIVM (2001). RIVM beräknar Henrys konstant från löslighet och ångtryck. Man övervägde att använda experimentellt erhållna data över Henrys konstant, men konstaterade att sådana värden ofta saknades för många av de organiska ämnen som ingår i deras modell (CSOIL), varför det beslutades att behålla konceptet att beräknas Henrys konstant från löslighet och ångtryck.

De data för Henrys konstant som RIVM redovisar gäller för 10°C (RIVM, 2001). För att räkna om Henrys konstant från en temperatur till en annan använder RIVM en empirisk ekvation med referens till Wolff & van der Heide (1982) (RIVM, 1996):

$$\frac{H_{pc,2}}{H_{pc,1}} = \exp[K(T_2 - T_1)]$$

där K är en empiriskt framtagen konstant. Här är det värt att notera att konstantens värde, $0,024 \text{ K}^{-1}$, är detsamma oberoende av vilken förening som den tillämpas för. Uppgifter i litteraturen, t.ex. Bamford et al. (1999a) och ten Hulscher et al. (1992) samt sammanställningen i Tabell B2.6, visar att graden av temperaturberoende som Henrys konstant uppvisar är ämnesspecifik.

I porgasberäkningarna som redovisas i rapportens huvudtext har värden från Naturvårdsverket (2009) använts, se nedre raden i Tabell B2.5. De temperaturjusterade beräkningarna har däremot utförts med data från Tabell B2.4.

Tabell B2.6. Sammanställning över rapporterade data för Henrys konstant för fyra PAH-föreningar (Sander, 2014). Henrys konstant redovisas för två olika temperaturer, 5°C respektive 10°C.

Referens	Naftalen						Acenaftilen		Acenaften		Fluoren		
	Fogg & Sangster (2003)	Hiatt (2013)	Dewulf et al (1999)	Kondoh & Nakajima (1997)	Alaee et al (1996)	Schwarz & Wasik (1977)	Fogg & Sangster (2003)	Bamford et al (1999a)	Fogg & Sangster (2003)	Bamford et al (1999a)	Fogg & Sangster (2003)	Bamford et al (1999a)	Bamford et al (1999b)
Typ	L	M	M	M	M	M	L	M	L	M	L	M	M
Henrys konstant vid 25 °C, H_{cp} (mol/Pa m ³)	2.20E-02	3.30E-02	1.30E-02	1.70E-02	2.30E-02	2.20E-02	9.10E-02	7.90E-02	5.50E-02	5.40E-02	1.10E-01	1.00E-01	7.90E-02
Konstant, $-\Delta H/R$ (K)	5300	6100	3600	5100	5700	5400	6700	6600	6500	6600	6000	6200	7400
Allmänna gaskonstanten, R (J/mol, K)	8.314	8.314	8.314	8.314	8.314	8.314	8.314	8.314	8.314	8.314	8.314	8.314	8.314
Temperatur, t_2 (°C)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Henrys konstant vid t_2 , H_{pc} (Pa m ³ /mol)	12.66	6.96	32.29	17.19	11.00	12.36	2.18	2.58	3.79	3.77	2.14	2.24	2.12
Henrys konstant vid t_2 , H_{cc} (-)	0.0055	0.0030	0.0140	0.0074	0.0048	0.0053	0.0009	0.0011	0.0016	0.0016	0.0009	0.0010	0.0009
Medelvärde av Henrys konstant vid t_2 , H_{cc} (-)	0.0067						0.0010		0.0016		0.0009		

Temperatur, t_2 (°C)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Henrys konstant vid t_2 , H_{pc} (Pa m ³ /mol)	17.73	10.25	40.58	23.77	15.79	17.41	3.34	3.92	5.73	5.73	3.13	3.32	3.40
Henrys konstant vid t_2 , H_{cc} (-)	0.0075	0.0044	0.0172	0.0101	0.0067	0.0074	0.0014	0.0017	0.0024	0.0024	0.0013	0.0014	0.0014
Medelvärde av Henrys konstant vid t_2 , H_{cc} (-)	0.0089						0.0015		0.0024		0.0014		

Referenser

- Alaee M., Whittal R. M. & Strachan W. M. J., 1996. The effect of water temperature and composition on Henry's law constant for various PAH's. *Chemosphere*, 32, 1153-1164. (Citerad i Sander, 2014).
- Bamford H.A., Poster D.L. & Baker J.E., 1999a. Temperature dependence of Henry's law constants of thirteen polycyclic aromatic hydrocarbons between 4°C and 31°C. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18(9), 1905-1912.
- Bamford H.A., Poster D.L. & Baker J.E., 1999b. Method for measuring the temperature dependence of the Henry's law constant of selected polycyclic aromatic hydrocarbons. *Polycyclic Aromat. Compd.*, 14, 11-22.
- Bamford H.A., Poster D.L. & Baker J.E., 2000. Henry's law constants of polychlorinated biphenyl congeners and their variation with temperature. *J. Chem. Eng. Data*, 45(6), 1069-1074.
- Brennan R.A, Nirmalakhandan N & Speece R.E (1998): "Comparison of predictive methods for Henry's law coefficients of organic chemicals". *Wat. Res.*, 32(6), 1901-1911.
- Burkhard L.P., Armstrong D.E. & Andren A.W., 1985. Henry's law constant for the polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Technol.*, 19, 590-596. (Citerad i ten Hulscher et al., 1992).
- Dewulf J., van Langenhove H. & Everaert P., 1999. Determination of Henry's law coefficients by combination of the equilibrium partitioning in closed systems and solid-phase microextraction techniques. *J. Chromatogr. A*, 830, 353-363. (Citerad i Sander, 2014).
- Fogg P. & Sangster J., 2003. *Chemicals in the Atmosphere: Solubility, Sources and Reactivity*. John Wiley & Sons. (Citerad i Sander, 2014).
- Hiatt M. H., 2013. Determination of Henry's law constants using internal standards with benchmark values. *J. Chem. Eng. Data*, 58, 902-908. (Citerad i Sander, 2014).
- Kondoh H. & Nakajima T., 1997. Optimization of headspace cryofocus gas chromatography/mass spectrometry for the analysis of 54 volatile organic compounds, and the measurement of their Henry's constants. *J. Environ. Chem.*, 7, 81-89. (Citerad i Sander, 2014).
- Mackay D. & Shiu W.Y., 1981. A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 10(4), 1175-1199.
- Mackay D., Shiu W.Y., Ma K.C. & Lee S.C., 2006. *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. 2nd Ed, CRC Press, London.
- Naturvårdsverket, 2009. Riktvärden för förorenad mark – Modellbeskrivning och vägledning. Rapport 5976, Naturvårdsverket, Stockholm.
- Reza J. & Trejo A., 2004. Temperature dependence of the infinite dilution activity coefficient and Henry's law constant of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Chemosphere* 56 537-547.

Reza J., Trejo A. & Vera-Avila L.E., 2002. Determination of the temperature dependence of water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by a generator column-on-line solid-phase extraction-liquid chromatographic method. *Chemosphere*, 47, 933-945.

RIVM, 1996. The VOLASOIL risk assessment model based on CSOIL for soils contaminated with volatile compounds. RIVM Report 715810014, National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, Nederlanderna.

RIVM, 2001. Evaluation and revision of the CSOIL parameter set – Proposed parameter set for human exposure modelling and deriving Intervention Values for the first series of compounds. RIVM Report 711701021, National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, Nederlanderna.

Sander R., 2014. Compilation of Henry's law constants, version 3.99. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 14, 29615-30521.

Schwarz F.P. & Wasik S.P., 1977. A fluorescence method for the measurement of the partition coefficients of naphthalene, 1-methylnaphthalene, and 1-ethylnaphthalene in water. *J. Chem. Eng. Data*, 22, 270-273. (Citerad i Sander, 2014).

Smith F.L. & Harvey, A.H., 2007. Avoid common pitfalls when using Henry's law. *Chemical Engineering Progress (CEP)*, September, 33-39.

Staudinger J. & Roberts P.V., 2001. A critical compilation of Henry's law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions. *Chemosphere*, 44, 561-576.

ten Hulscher Th. E.M., van der Velde L.E. & Bruggeman W.A., 1992. Temperature dependence of Henry's law constants for selected chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.*, 11(11), 1595-1603.

Wolff C.J.M. & van der Heide H.B., 1982. A model to assess the rate of evaporation of chemical compounds from surface waters. *Chemosphere* 11(2), 103-117.