



Nr C 305
April 2018

Påverkan från naturligt organiskt material i GC-MS analyser

Petroleumförorenade jord- och
vattenprover

Karin Eliaeson, Lennart Kaj, Lars Rosenqvist, Ann-Sofie Allard, Lisette Graae



I samarbete med Sveriges geologiska undersökning (SGU)

Författare: Lennart Kaj, Karin Eliaeson, Lars Rosenqvist, Ann-Sofie Allard, Lisette Graae

Medel från: Sveriges geologiska undersökning (SGU)

Rapportnummer C 305

ISBN 978-91-88787-45-3

Upplaga Finns endast som PDF-fil för egen utskrift

© IVL Svenska Miljöinstitutet 2018

IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Box 210 60, 100 31 Stockholm

Tel 010-788 65 00 // Fax 010-788 65 90 // www.ivl.se

Rapporten har granskats och godkänts i enlighet med IVL:s ledningssystem

Förord

Detta projekt är finansierat av Sveriges geologiska undersökning (SGU) inom ramen för SGUs stöd till geovetenskaplig forskning och har löpt under åren 2016-2017 (diarienummer: 36-2029/2015).

Innehållsförteckning

Sammanfattning.....	6
Summary	8
1 Bakgrund till projektet.....	10
2 Projektets syften.....	11
3 Läsanvisning.....	11
4 Om petroleum- och oljeprodukter	11
4.1 Uppkomst och förädling	11
4.2 Beståndsdelar.....	13
4.3 Nedbrytning av oljeprodukter i miljön	15
4.4 Analys av petroleum- och oljeprodukter.....	16
4.4.1 Gaskromatografi och detektion	16
4.4.2 Från IR till GC-MS	20
4.4.3 Underskattning av oljekolväten genom kvantifiering mot fragment m/z 57	21
5 Genomförande.....	25
5.1 Insamling av prover	26
5.1.1 Petroleumprodukter	26
5.1.2 Jordprover.....	27
5.1.3 Vattenprover.....	28
5.2 Analysmetod för insamlade prover	28
6 Resultat.....	29
6.1 Oljeprodukternas karakteristika.....	29
6.2 Jord.....	35
6.3 Vatten.....	38
6.4 Hur kan störningen förhindras?	39
7 Diskussion	41
8 Slutsats.....	44
9 Tack till.....	45
Referenser.....	45



Sammanfattning

I och med att fraktionerade riktvärden avseende alifatiska och aromatiska kolväten i jord och grundvatten utvecklades under slutet av 1990-talet så har analys med GC/MS av dessa ämnesfraktioner blivit gängse praxis vid undersökning av misstänkt petroleumförorening i mark, grundvatten och ytvatten. I samband med tolkning av analysresultat dyker det ibland upp provsvar där endast det tyngre alifatintervall C_{16} - C_{35} detekteras. Proverna kan vara tagna i förväntat "rena" områden, i en spridningszon från ett förorenat område, eller från ett område där tidigare provtagning inte givit utslag. I vissa fall kan alifatintervall C_{16} - C_{35} enbart detekteras under vegetationsperioden, men inte under resten av året. Ett sådant analysresultat är mycket svårtolkat om det handlar om en oljeprodukt som tangerar att innehålla dessa kolkedjelänger. Resultatet kan få stor betydelse, exempelvis om det handlar om ett dricksvatten eller vid beslut om fortsatt övervakning av det förorenade området.

I detta projekt har vi undersökt om förekomsten av naturligt organiskt material i jord- och vattenprover kan misstas för oljeförorening vid analys av alifatiska kolväten i intervallet C_{16} - C_{35} med GC/MS. För att kunna undersöka detta samlades jord- och vattenprover med varierande halt organiskt material in från områden opåverkade av oljeföroreningar. Därtill samlades olika petroleumprodukter in, dels för att undersökas med avseende på kemisk uppbyggnad, och dels för att användas för jämförelse med de oförorenade jord- och vattenproverna. Den analysmetodik som idag används av de flesta kommersiella laboratorier (som ofta felaktigt benämns SPIMFAB-metoden), har studerats ingående under projektets gång. Genom resultaten har orsaker som kan leda till att metoden även kan underskatta koncentrationer av oljekolväten i jord- och vattenprover kunnat belysas, något som ursprungligen inte ingick i projektets syfte. I denna metod används signalen för fragment m/z 57 mot normalalkaner för slutbestämning av alifatiska kolväten. Detta leder till underskattning av förekomst av cykloalkaner jämfört med om signalen för total ion current (TIC) (summan av joner som når detektorn vid en viss tidpunkt) används.

De resultat som vi har erhållit i projektet styrker den hypotes som undersökningen ville pröva, d.v.s., att organiskt material i jord- och vattenprover kan störa analysen av oljeföroreningar i fraktionen alifater C_{16} - C_{35} . Fenomenet har visat sig vara relativt väldokumenterat i den internationella litteraturen och det är vedertaget att denna typ av störning kan motverkas om slutbestämning föregås av rening av extrakten med kiselgel eller annan adsorbent för att avlägsna mer polära ämnen. Vi har i vår studie visat att störningen varierar med olika typer av organiskt material, men det har inte fastslagits vilken egenskap i det organiska materialet som orsakar variationen. I vattenprover synes störningen i högre grad orsakas av partikulärt organiskt material än löst organiskt material. I jordprover synes störningen i högre grad påverkas av ungt, icke nedbrutet organiskt material än organiskt material med hög nedbrytning (högre humifieringsgrad). Detta styrks av forskning rörande paleoekologi där man konstaterar att nutida växter producerar långa alkankedjor i intervallet C_{21} - C_{37} och att variationen är stor mellan olika typer av växter.

Mot bakgrund av vad som har framkommit under vår studie så rekommenderar vi att den analysmetod med GC/MS som idag används för analys av alifatiska kolväten bör justeras genom att:

- 1) Ett reningssteg med adsorbent i pelarkolonn införs för att avlägsna naturligt organiskt material i form av polära ämnen. Det bör dock framgå att vid misstanke om metaboliter som härstammar från äldre oljeföroreningar kan dessa riskera att renas bort. Det gäller i



synnerhet för vattenprover. Därför kan det vara klokt att analysresultat redovisas både med och utan rening. Vid misstanke om metaboliter bör även halten av löst organiskt kol undersökas.

- 2) Slutbestämning av alifatiska kolväten sker genom kvantifiering mot signal TIC mot normalalkaner istället för med signalen för massfragment m/z 57.

Utöver dessa slutsatser har projektet visat att analysmetoder för moderna biobränslen såsom RME och HVO behöver utvecklas.

Summary

Since fractional guideline values for aliphatic and aromatic hydrocarbons in soil and groundwater were developed during the late 1990s, GC / MS analysis of these fractions has become a common practice when investigating suspected petroleum contamination in soil, groundwater and surface water. When interpreting the analysis results, at times only the heavier aliphatic interval C₁₆-C₃₅ is detected. The samples may be taken in expected "clean" areas, in a dispersion zone from a polluted area, or from an area where previous sampling did not show contamination. In some cases, the aliphatic range C₁₆-C₃₅ is only detected during the vegetation period, and not the rest of the year. Results from such a case are very difficult to interpret if an oil product that are close to containing these carbon chain lengths is involved. The result can be of great significance when, for example, relating to drinking water or in decision-making for continued monitoring of the contaminated area.

In this project we have investigated whether the presence of natural organic material in soil and water samples may be mistaken for oil pollution in the analysis of aliphatic hydrocarbons in the C₁₆-C₃₅ range with GC / MS. In order to investigate this, soil and water samples with varying levels of organic matter were collected from areas unaffected by oil pollution. Adding to this, different petroleum products were collected partly to be analyzed in terms of chemical structures, but also to be used in a comparison with the uncontaminated soil and water samples. Since the analytical methodology currently used by most commercial laboratories (commonly incorrectly referred to as the SPIMFAB method) was studied in depth during the course of the project, we have been able to highlight reasons that can lead to the method underestimating the concentrations of oil hydrocarbons in soil and water samples, an aspect which was not originally included in the project's purpose. The method uses the signal for fragments m/z 57 against normal alkanes for the final determination of aliphatic hydrocarbons, which, as opposed to using the total ion current (TIC) signal, results in an underestimation of the presence of cycloalkanes.

The results we have received in the project reinforce the posed hypothesis, i.e. that organic material in soil and water samples can interfere with the analysis of oil contamination in the C₁₆-C₃₅ aliphatic fraction. The phenomenon has proven to be relatively well documented in international literature, and it has been recognized that this type of disturbance can be counteracted if the final determination is preceded by purification of the extracts with silica gel or another adsorbent, to remove polar substances.

In our study, we have shown that the disturbance varies with different types of organic matter, but it has not been established which property of the organic material causes this variation. In water samples, the disturbance appears to be caused by particulate organic matter rather than dissolved organic matter. In soil samples, the disturbance appears to be influenced by fresh, non-degraded organic matter, rather than organic matter of higher degradation. This interpretation is strengthened by paleoecology research, where current plants have been shown to produce long alkane chains in the C₂₁-C₃₇ range, and to show great variation between different types of plants.

In light of what has been found in our study, we recommend that the GC / MS analysis method used today for analysis of aliphatic hydrocarbons should be adjusted by:

- 1) A purification step with pellet column adsorbent introduced to remove natural organic material in the form of polar substances. However, it should be noted that in the event of suspicion of metabolites derived from older oil pollutants, this process may risk removing them, especially in



water samples. Therefore it may be wise that analytical results are reported both with and without purification. In the case of suspicion of metabolites, the amount of dissolved organic carbon content should also be investigated.

2) Final determination of aliphatic hydrocarbons is made by quantifying against signal TIC against normal alkanes, rather than against the signal for mass fragments m/z 57.

In addition to these conclusions, the project has shown that analysis methods for modern biofuels such as RME and HVO need to be further developed.

1 Bakgrund till projektet

Riskbedömningar av förorenade områden som genomförs i Sverige idag utgår vanligen från Naturvårdsverkets rekommendationer (NV, 2009). Halter som mäts upp i jord och grundvatten jämförs mot antingen generella eller platsspecifika riktvärden. När det handlar om mark som har blivit förorenad av petroleumprodukter så är riktvärdena uppdelade i olika intervall av alifater och aromater som dels baserar sig på de olika intervallens toxicitet och dels på deras ämnesegenskaper (t.ex. vattenlöslighet, flyktighet) som i sin tur styr hur de kan spridas i mark och grundvatten. 1998 kom Naturvårdsverkets förslag till riktvärden för förorenade bensinstationer (NV, 1998) som sedan vidareutvecklades under det så kallade SPIMFAB-projektet (Svenska Petroleum Institutet Miljösaneringsfond AB) och år 2010 gavs nya branschrekommendationer ut via SPIMFAB (SPI, 2010). Eftersom Naturvårdsverkets riktvärden baserar sig på en uppdelning av de olika kolvätena efter deras kolkedjelängd, så har analyslaboratorierna anpassat sina analyspaket efter detta. Analysmetoden som huvudsakligen används, och ibland lite felaktigt kallas för SPIMFAB-metoden, är en gaskromatografi-masspektrometri (GC-MS) metod där kvantifiering sker mot massfragment m/z 57. I de rekommendationer som Naturvårdsverket och SPI har tagit fram finns beskrivningar av hur olika oljeprodukter är uppbyggda och vilka fraktioner man kan förvänta sig beroende på vad som har läckt ut. Beskrivningarna är dock relativt kortfattade och kopplingen till analysresultat och analysmetoder är otydlig. Det saknas även en tydlig beskrivning av hur valet av analysmetod påverkar användbarheten av resultaten för den aktuella riskbedömningen.

IVL Svenska Miljöinstitutet AB (IVL) har under många år arbetat med undersökning och riskbedömning av petroleumskadad mark, ytvatten, sediment och grundvatten. Liksom majoriteten av riskbedömare i Sverige använder vi oss av GC-MS-metoden för att undersöka petroleumhalterna. I samband med tolkning av analysresultat dyker det ibland upp provsvar där endast det tyngre alifatintervall C_{16} - C_{35} detekteras. Proverna kan vara tagna i förväntat "rena" områden, i en spridningszon från ett förorenat område, eller från ett område där tidigare provtagning inte givit utslag. I vissa fall kan alifatintervall C_{16} - C_{35} enbart detekteras under vegetationsperioden, men inte under resten av året. Ett sådant analysresultat är mycket svårtolkat om det handlar om en oljeprodukt som gränsar till att innehålla dessa kolkedjelängder. Resultatet kan få stor betydelse, exempelvis om det handlar om ett dricksvatten eller vid beslut om fortsatt övervakning av det förorenade området.

Trots att det är "allmänt känt" att naturligt förekommande organiska ämnen kan störa analyser av oljekolväten är det ytterst sparsamt dokumenterat i den svenska litteraturen. SGU-Statens oljelager publicerade år 2000 en studie om bakgrundshalter av petroleumkolväten i sediment och grundvatten (SGU-Statens oljelager, 2000). Rapportförfattarna konstaterar att IR-metoden (infraröd spektrofotometri), som på den tiden användes i stor utsträckning, påverkas av naturligt organiskt material och rekommendationen var att övergå till en kombination av GC-MS och GC-FID (flamjonisationsdetektor), bland annat för att kunna särskilja från naturliga bakgrundshalter av organiskt material. I den internationella litteraturen finns det väl dokumenterat att organiskt material påverkar analyser av oljekolväten, men det finns ingen tydlig riktlinje för hur analyser ska göras. Det beror bland annat på att man i vissa fall inte vill riskera att underskatta bidraget från polära ämnen, som kan utgöra en del av störningen (Zemo et al 2003; 2013). Problemet är relativt väl beskrivet för de analysmetoder som traditionellt sett har använts vid analys av oljekolväten, IR och GC-FID. Hur störningen kan undvikas i GC-MS-analyser, den analysmetod som idag används i stor utsträckning såväl nationellt som internationellt i riskbedömningssammanhang, har uppmärksamats först på senare år i takt med att analysmetoden blivit allt vanligare.

Sammantaget innebär det att det finns ett behov av att undersöka, beskriva och dokumentera om det finns risk att naturligt organiskt material kan påverka analysresultaten i det tyngre alifatintervall för den metod som är gängse praxis för svenska förhållanden idag. Underlaget kan utgöra en grund för utveckling av analysmetoder som är anpassade för prover med högt organiskt innehåll. Det ska också kunna utgöra ett stöd för icke-kemister som beställer analyser och tolkar analysresultat.

2 Projektets syften

Projektets huvudsakliga syfte har varit att utreda om naturligt organiskt material i jord- och vattenprover kan misstolkas som oljeförorening i analys av alifater i intervallet C₁₆-C₃₅ med den så kallade SPIMFAB-metoden. I och med att SPIMFAB-metoden har studerats ingående under projektets gång så har vi kunnat belysa orsaker som kan leda till att metoden även kan underskatta koncentrationer av oljekolväten i jord- och vattenprover, något som ursprungligen inte ingick i projektets syfte.

Ett annat av projektets syften var att beskriva den kemiska uppbyggnaden av petroleumprodukter i relation till de alifatintervall som används vid riskbedömning. På så vis erhålls stöd för val av analysmetod vid analysbeställning så att analysresultaten beskriver oljeföroreningen på korrekt vis.

För att kunna undersöka detta samlades jord- och vattenprover med varierande halt organiskt material in från områden opåverkade av oljeföroreningar. Därtill samlades olika petroleumprodukter in dels för att undersökas med avseende på kemisk uppbyggnad och dels för att användas som jämförelse med de oförorenade jord- och vattenproverna.

3 Läsanvisning

Inledningsvis beskrivs vad som avses med petroleum- och oljeprodukter, hur de är uppbyggda kemiskt samt hur analys av oljeprodukter har skett historiskt och sker idag. I denna del förklaras också hur den så kallade SPIMFAB-metoden är uppbyggd och vad det är som gör att metoden riskerar att underskatta halter av oljeförorening i jord- och vattenprover. Resterande del av rapporten beskriver de laboratorieanalyser som har genomförts och där det visas att metoden även kan överskatta halter av oljeförorening om inte naturligt organiskt material först separeras ut ur provet.

4 Om petroleum- och oljeprodukter

4.1 Uppkomst och förädling

Det är genom geologiska processer som sker under många miljoner år som petroleum bildas. Alger, plankton bakterier och djur som lever i haven hamnar på havsbotten när de dör och begravs av överlagrande sediment. I och med kontinentalplattornas rörelser förändras avstånd mellan land och hav och ytterligare sediment avsätts och bildar kilometertjocka avlagringar. Dessa kan i sin tur

omvandlas och förskjutas genom förändringar av tryck och temperatur i det geologiska kretsloppet. Under så kallad diagenes, när sedimenten omvandlas till sedimentära bergarter på grund av det ökande trycket av överlagrande sediment, sker en kemisk omvandling av det organiska materialet, först till vaxliknande kerogen och därefter, i takt med ökat tryck och temperatur under den så kallade katagenesen, till vätskeform. Det är denna vätska, som ligger inkapslad i framförallt sandstensformationer, som kallas petroleum eller råolja (crude oil). Ordet petroleum kommer från grekiskans "petra", "klippa", och "oleum", "olja". För att vätskan ska bevaras krävs att temperaturen inte blir för hög och att omgivande bergarter är sådana att vätskan fångas i en fälla och inte tillåts att migrera ut ur källbergarten. Det är med andra ord långt ifrån allt med sediment begravt organiskt material som bildar petroleum. Blir temperaturen för hög omvandlas petroleum till antracit och grafit. Processerna sker alltså omkring oss, men den petroleum som pumpas upp från berggrunden idag bildades för mellan ca 400 och 30 miljoner år sedan, med ett maximum under de geologiska tidsåldrarna Jura och Krita (180-85 miljoner år sedan) (Tissot and Welte, 1984).

Råolja, eller petroleum, har således ett organiskt ursprung och är en komplex blandning av olika komponenter som varierar beroende på de förhållanden som rådde när de organiska lämningarna avsattes. Alla organismer utgörs i princip av samma byggstenar; lipider, proteiner, kolhydrater och lignin (växter). Av dessa byggstenar är det huvudsakligen lipiderna som har störst betydelse vid bildningen av petroleum då gruppen omfattar fetter, vaxer, oljelösliga pigment, terpenoider och steroider m.m. Lipider förekommer till övervägande del i de mer motståndskraftiga delarna av organismer. Det innebär att de delar av organismer som faller till botten och sedimenterar i stor utsträckning innehåller lipider. Lipider är dessutom olösliga i vatten. Dessa båda egenskaper innebär att lipider förekommer i större andel som partikulärt organiskt material än som löst organiskt material. Med andra ord så har partikulärt organiskt material antagligen större betydelse än löst organiskt material vid bildningen av petroleum (Tissot and Welte, 1984). Ligniner (från växter) är största källan till aromatiska strukturer i petroleum.

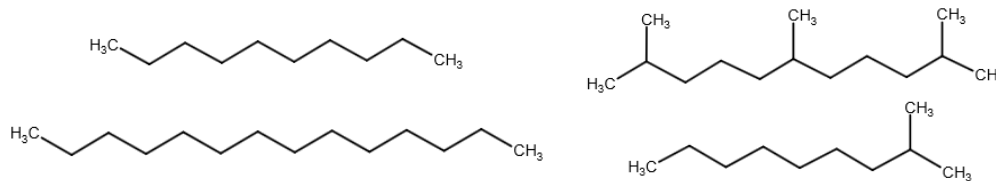
När råoljan sedan raffinerar hettas den upp så att de olika beståndsdelarna kan separeras efter kokpunktsintervall och därmed utgöra grunden för olika typer av petroleumprodukter. Med hjälp av den specifika temperaturen när en petroleumprodukt övergår från flytande form till gas eller kondenseras från gas till vätska kan olika petroleumprodukter separeras ur råoljan. I raffineringprocessen förädlas råoljan så att oorganiskt material och organiskt material innehållande svavel, kväve och syre mm. hamnar i restprodukten. De olika petroleumdestillaten blandas sedan i ytterligare steg för att skapa olika specifika petroleumprodukter såsom t.ex. bensin, eldningsolja eller smörjolja. Beroende på vad de ska användas till kan också olika additiv tillsättas produkterna.

Petroleumprodukter kallas till vardags ofta oljeprodukter men en oljeprodukt behöver inte alltid ha sitt ursprung från petroleum. Oljor är vätskor som är hydrofoba, det vill säga svårösliga i vatten. Exempelvis kan moderna så kallade biodrivmedel anses vara oljeprodukter men ej petroleumprodukter. Biodrivmedel framställs av vegetabiliska produkter såsom t.ex. tallolja, eller av slakteriavfall. I denna rapport använder vi petroleumprodukter när vi specifikt syftar till produkter med ett geologiskt ursprung och oljeprodukter när vi talar om oljeföroreningar generellt.

4.2 Beståndsdelar

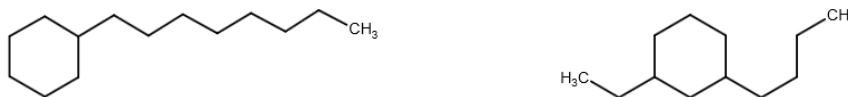
Som ovan har beskrivits består petroleumprodukter främst av ett mycket stort antal olika kolväteföreningar som kemiskt kan delas in i olika grupper. Huvudbeståndsdelar är kolväten i form av alkaner (paraffiner) och cykloalkaner (naftener). I båda fallen är kolvätena ”mättade”, det vill säga saknar dubbel- eller trippelbindningar mellan kolatomerna.

En **alkan** kan vara ogrenad (normalalkan, n-alkan) eller grenad (isoalkan), i båda fallen är den generella formeln C_nH_{2n+2} . Exempel på strukturer ges i Figur 1.



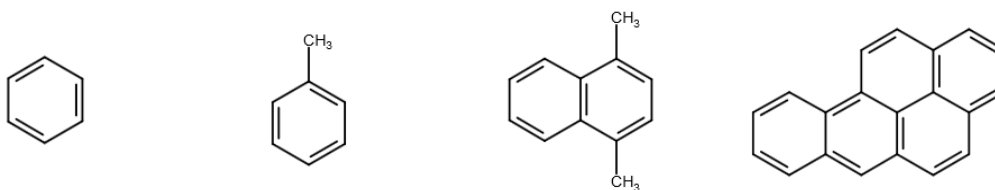
Figur 1. Exempel på strukturer för (från vänster) normalalkaner och isoalkaner.

Cykloalkaner har en eller flera ringslutningar, kan ha sidogrenar, och har den generella formeln C_nH_{2n} . Exempel på strukturer ges i Figur 2.



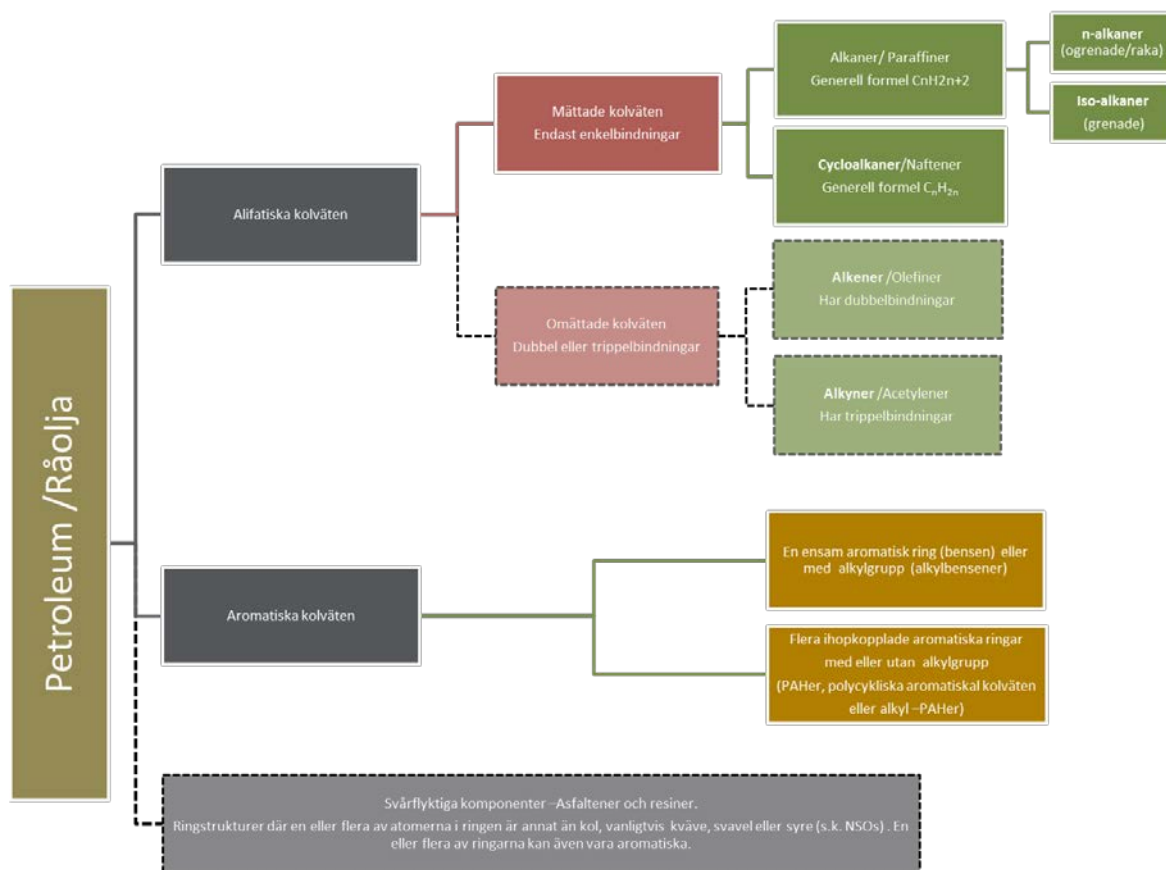
Figur 2. Exempel på strukturer för cykloalkaner.

Ett aromatiskt kolväte är ringslutet och har en speciell typ av delokaliserade bindningselektroner (”konjugerade dubbelbindningar”) som stabiliserar molekylen. Om en råolja betecknas som aromatrik avses lättflyktiga aromater såsom gruppen BTEX (bensen, toluen, etylbensen, xylener). Även mindre flyktiga och icke flyktiga aromater med fler ringar förekommer (PAH:er, polycykliska aromatiska kolväten) men då inte som huvudbeståndsdelar. Exempel på strukturer ges i Figur 3.



Figur 3. Exempel på strukturer för aromater. Från vänster bensen, toluen, 1,4-dimetylnaftalen, benzo(a)pyren.

Begreppet **alifatiska** kolväten omfattar i oljeanalytiska sammanhang normalalkaner, isoalkaner och cykloalkaner, men inte aromater. Enligt en striktare definition utgörs alifatiska kolväten av alkaner, alkener (har dubbelbindningar) och alkyner (har trippelbindningar), men inte cykloalkaner. Alkener och alkyner förekommer inte i råolja, men kan uppkomma vid raffinering. En sammanfattande bild av de olika grupperna visas i Figur 4.



Figur 4. Sammanfattande figur av huvudkomponenter i petroleum/råolja (efter TPHCWG 1998a). Streckad ram indikerar att omättade kolväten inte ingår i råolja men kan uppstå vid raffinering. Likaså att asfaltener och resiner vanligen koncentreras i de tyngre fraktionerna av oljeprodukter vid raffinering.

Kolvätesammansättningen i en petroleumprodukt varierar med råoljans ursprung och hur produkten sedan har framställts, vilket har förklarats ovan. Exempel på kolvätesammansättningar (avseende alifatiska kolväten) i olika petroleumprodukter ges i Tabell 1. Utöver ursprunget är det även åldern och graden av nedbrytning vid analystillfället som påverkar petroleumproduktens sammansättning.

Av tabellen framgår det att bensin inte innehåller alifatiska kolväten (alkaner och cykloalkaner) av fraktionen C₁₆₋₃₅ och att diesel och eldningsolja endast innehåller en mindre del av det intervallet, upp till 21 kol. Den resterande andelen utgörs antagligen av aromatiska kolväten.

Tabell 1. Andel alkaner och cykloalkaner i råolja och några oljeprodukter (Hyne 2012, SPI 2010)

	Råolja	Bensin 95 och 98	Diesel MK 1	EO 1
Kolkedjelängd	C4→C40	C4-C12	C10-C17	C10-C21
Alkaner	15-60%	30-60%	50-70%	40-60%
Cykloalkaner	30-60%	0-5%	30-45%	20-35%

4.3 Nedbrytning av oljeprodukter i miljön

Om en oljeprodukt läcker ut till miljön så genomgår den en förändringsprocess. Produkten kan förångas, brytas ner fotokemiskt eller genom biologiska processer och den kan spädas ut i vatten. Nedbrytningshastigheten för olika oljeprodukter i miljön är till stor del beroende av lokala förhållanden vid utsläppsplatsen som t.ex. temperatur och tillgång till näringsämnen. De olika nedbrytningsprocesserna påverkar de ingående kolväteföreningarna på olika vis. Aromater är mer vattenlösliga än alifater medan alifater vanligen avgår lättare till luft. Det innebär att aromater anrikas i större utsträckning i vatten medan alifater anrikas i luft, vid ett spill av oljeprodukt till miljön. När förångning är en styrande process på läckageplatsen kommer oljeprodukten att förlora alkanerna i första hand och därmed förändras innehållet i den ursprungliga produkten såtillvida att den berikas på aromater och tyngre alifater (alkaner) (TPHCWG 1998b).

Det är framförallt närvaro av syre och molekylernas struktur som styr nedbrytningshastigheten. Nedbrytning kan ske under såväl syrerika som syrefattiga förhållanden men går vanligen fortare under syrerika förhållanden. Om koncentrationen är mycket hög kommer toxiciteten av ämnet att innebära en begränsning av den biologiska nedbrytningen. Generellt är normalalkanerna den mest lättnedbrytbara fraktionen (framförallt i intervallet C₁₀-C₂₅, TPHCWG 1998b) och möjligheten för nedbrytning kan rankas; ogrenade alkaner (normalalkaner) > grenade alkaner (isoalkaner) > alkenar > små aromater > större aromater > cykloalkaner (Atlas 1981, Das och Chandran 2011, TPHCWG 1998b).

Löslighet och flyktighet avtar med ökande kolkedjelängd. Ju mindre vattenlöslig en kolkedja är desto svårare är den att bryta ner eftersom biotillgängligheten därmed minskar (Maletić m. fl, 2012). Långa kolkedjor bryts därför ner långsammare än korta. De har också större benägenhet att binda till organiskt material och på så sätt bli mer stabila. De långa kedjorna bryts i olika steg ner till allt kortare kolkedjor och de längre kolkedjorna kan inte återbildas. Det betyder att om det vid ett spill av t ex bensin detekteras höga halter av långa kolkedjor (>C₁₂) i jord och vattenprover kan dessa inte härröra från utsläppet av bensin utan måste ha en annan källa eller vara en analysartefakt. Det finns också forskning som visar att terrestriska (landbaserade) växter syntetiserar långa alkankedjor i intervallet C₂₁-C₃₇ (Bush och McNery, 2013 och referenser däri), vilka kan vara en källa till ett sådant analysresultat.

Eftersom oljeprodukter är komplexa blandningar som består av hundratals individuella kolväteföreningar, så är också nedbrytningsprodukterna minst lika många. Slutprodukten efter total nedbrytning av en oljeförening är koldioxid och vatten, men vägen dit innebär att en lång rad nedbrytningsprodukter uppstår och försvinner. Vissa nedbrytningsprodukter kan däremot vara stabila, vilket innebär att de inte bryts ner vidare. Polariteten hos nedbrytningsprodukten kommer att avgöra om spridning till grundvatten och ytvatten från en oljeförorenad jord är möjlig. Polära ämnen som bildas via nedbrytning kommer att kunna lösa sig i vattnet. Zemo m.fl. (2016) har undersökt hur en dieselförening bryts ner och hur nedbrytningsprodukterna i grundvattnet varierar med avstånd från källan. De kunde konstatera att den ursprungliga produkten bryts ned under syrerika förhållanden och att nedbrytningsprodukterna ketoner, fenoler, aldehyder, alkoholer, organiska syror och estrar finns i grundvattnet nedströms källan. I takt med att nedbrytning pågår förskjuts förhållandet så att alltmer organiska syror och estrar bildas och halter av oljekolväten i källområdet minskar.

Hur riktigt tunga oljeprodukter (upp till C₈₀) bryts ner är inte helt känt. Brown m.fl. (2017) beskriver att nedbrytningen av långa kolväten begränsas av biotillgängligheten, men att

humussyror och organiskt kol i jorden kan påskynda den. Svårigheter med analyser av dessa komplexa föreningar begränsar också kunskapen om dess beteende i naturen.

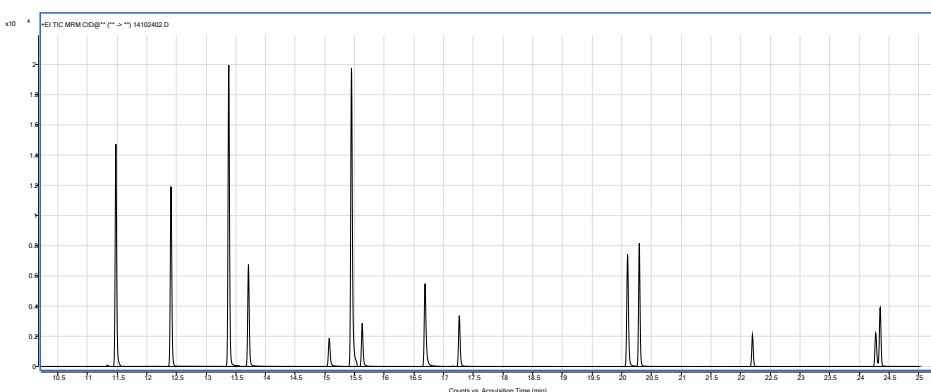
4.4 Analys av petroleum- och oljeprodukter

Eftersom oljeprodukter är en så komplex blandning av enormt många föreningar, så skulle det krävas orimligt omfattande analyser om kvantifiering av oljeföreningar i ett prov skulle ske genom bestämning av varje enskild substans. Oljeföreningar analyseras därför ofta som en summahalt av oljekolväten. En vanlig benämning för denna typ av analys på engelska är Total Petroleum Hydrocarbons, vilken förkortas TPH. En sådan metod brukar vara uppbyggd av stegen *extraktion*, *separation* och *slutbestämning*. Beroende på det använda extraktionsmedlet och betingelserna vid extraktionen överförs ett, med avseende på polaritet, tämligen brett spektrum av föreningar till extraktet. Genom separationssteget avgränsas dessa ytterligare till opolära föreningar. Slutbestämning sker huvudsakligen med hjälp av gaskromatografi, men utformningen av olika analysmetoder för bestämning av oljekolväten har varierat över tid. Anledningarna är flera, vilket förklaras i kapitel 4.4.2 "Från IR till GC-MS" nedan.

Syftet med detta kapitel är dels att förklara hur oljekolväten kan bestämmas med hjälp av gaskromatografi och hur olika detektorer fungerar, och dels att förklara hur analysmetoderna av oljekolväten har förändrats över tid i Sverige. Därutöver beskrivs hur metodiska skillnader i kvantifiering av kolväten kan påverka resultatet i GC-MS-analyser. Hur skillnader i *separationssteget* påverkar analysresultaten beskrivs i kap 6.

4.4.1 Gaskromatografi och detektion

Med hjälp av gaskromatografi kan kolväten med olika kokpunkt separeras. I gaskromatografen finns en lång kapillärkolonn där en inert gas flödar med kontrollerad hastighet. En kombination av kapillärens egenskaper och att dess temperatur succesivt höjs gör att ämnen med lägre kokpunkt transporteras snabbare genom kapillären än ämnen med högre kokpunkt. I slutet av kapillären finns en detektor som ger en signal proportionell mot mängden substans som lämnar kolonnen som funktion av tiden. Detta visas grafiskt som ett kromatogram, Figur 5.

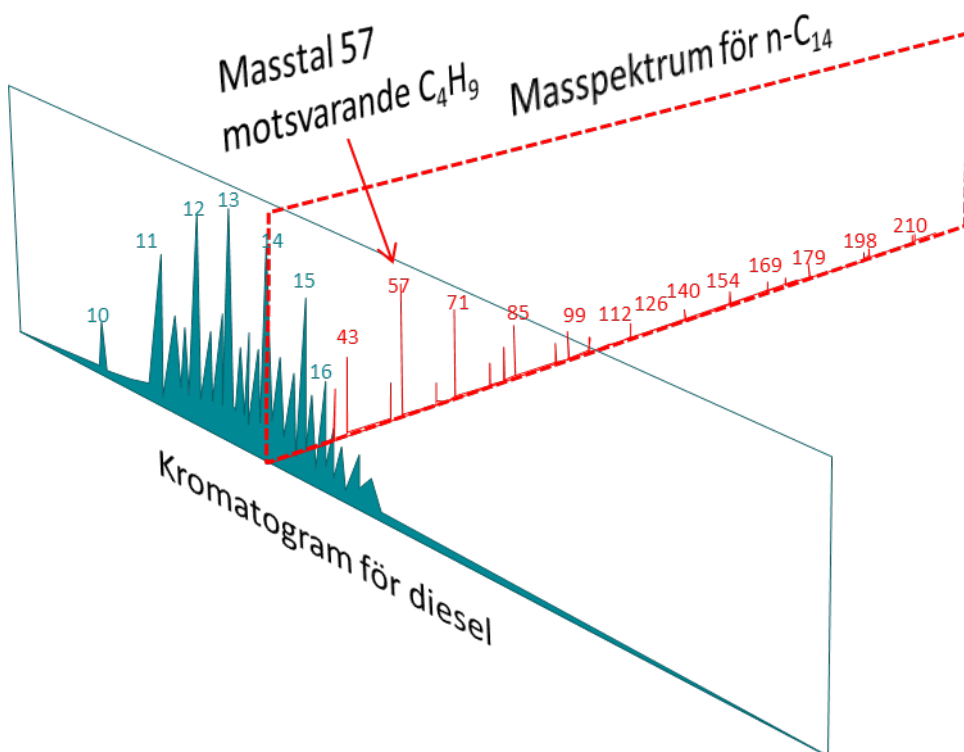


Figur 5. Exempel på kromatogram.

Gaskromatografens detektor kan vara en flamjonisationsdetektor (FID), som ger en totalsignal proportionell mot kolinnehållet, eller en masspektrometer (MS), som med jämna tidsintervall,

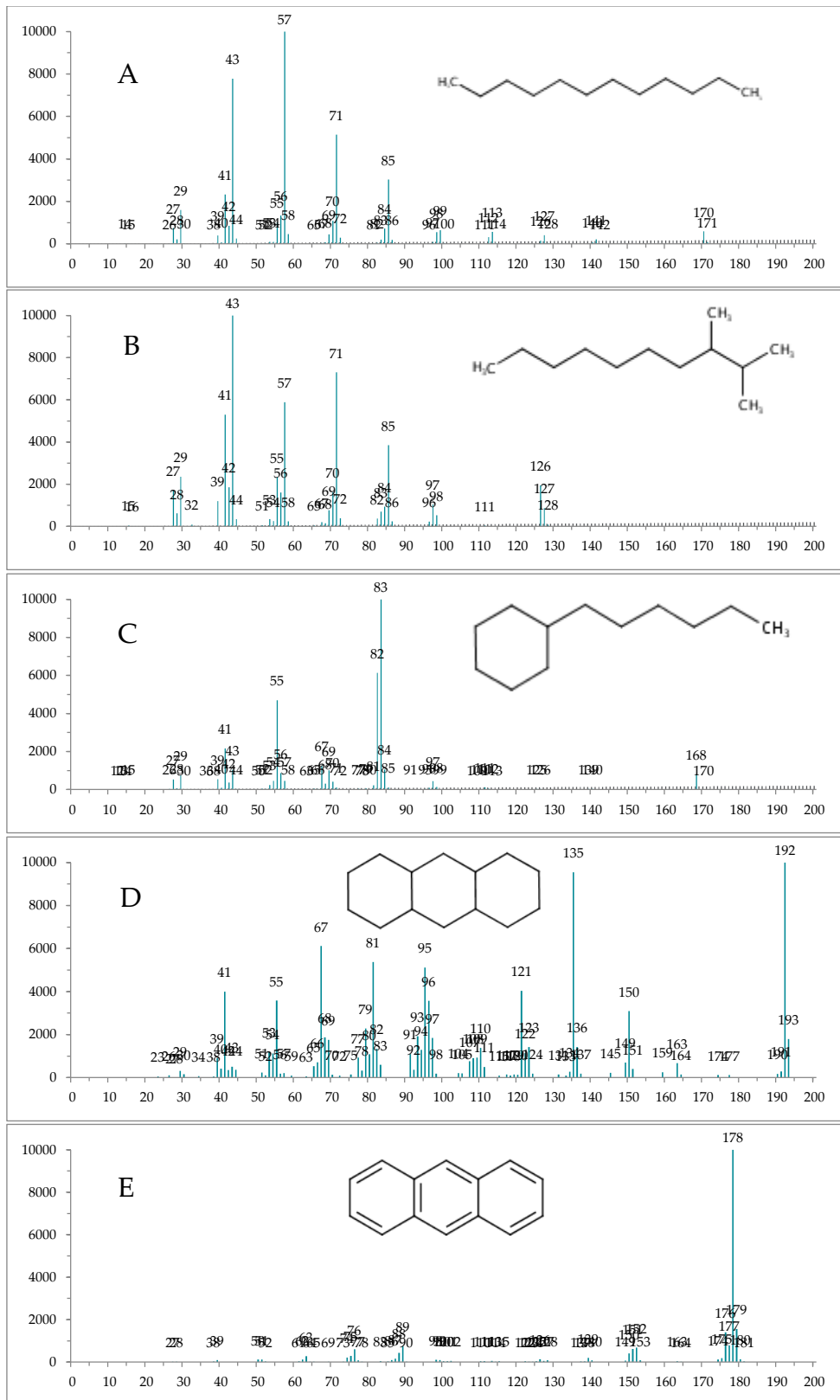
typiskt 0.2 s, lagrar ett masspektrum som ger strukturell information om de ämnen som når detektorn. Varje masspektrum kan tänkas ligga i ett plan vinkelrätt mot kromatogrammet (Figur 6). I ett masspektrum visar x-axeln molekylens eller molekylfragmentets massa (egentligen kvot mellan massa o laddning (m/z), men laddningen är här lika med ett). Y-axeln visar relativ signalintensitet. I efterhand kan man välja att endast betrakta signalen från ett visst utvalt masstal eller en summasignal, TIC (total ion current), summan av samtliga signaler i ett massområde t.ex. m/z 45–500. Denna signal motsvarar i stort signalen från FID.

För att kunna ge en signal i masspektrometern måste molekylerna först joniseras i jonkällan. Då sker oftast en fragmentering av molekylerna samtidigt. I Figur 6 beskrivs grafiskt hur ett masspektrum för en specifik normalalkan (i detta fall $n\text{-C}_{14}$) förhåller sig till kromatogrammet. I figuren visas även de olika masstalen i masspektret, särskilt masstal 57 vilket vi återkommer till i kapitel 4.4.3.



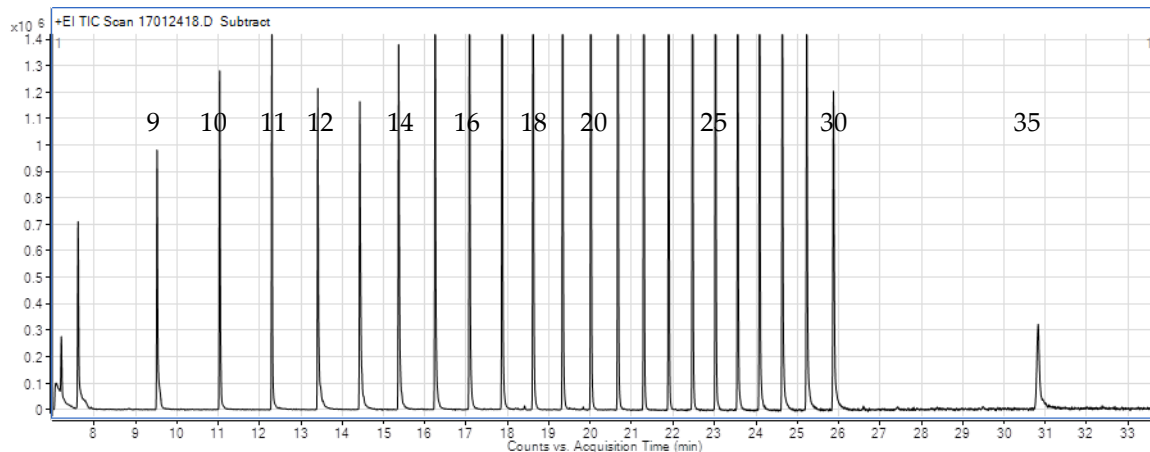
Figur 6. Grafisk beskrivning av förhållandet mellan kromatogram och masspektrum. I masspektret visas masstalen och masstal 57 pekas ut, eftersom det dominerar masspektret (se vidare under kap. 4.4.3).

Ett masspektrum avspeglar mer eller mindre tydligt ett ämnes struktur. I Figur 7 visas exempel på hur alkaner som inte stabiliseras av en ringstruktur (A, B) fragmenteras kraftigt och hur fragmenteringsmönstret ändras av en cyklisk struktur i molekylerna (C). Om strukturen är helt ringsluten (D) stabiliseras molekylerna och molekyljonen (molekylen som har förlorat en elektron) framträder tydligt. Om strukturen dessutom är helt aromatisk (E) dominerar molekyljonen masspektret. Aromater kan alltså kvantifieras med hjälp av masstal specifika för ringstrukturen, till skillnad från majoriteten av alifaterna. För mer om fragmenteringen hos alifater se kap. 4.4.3.



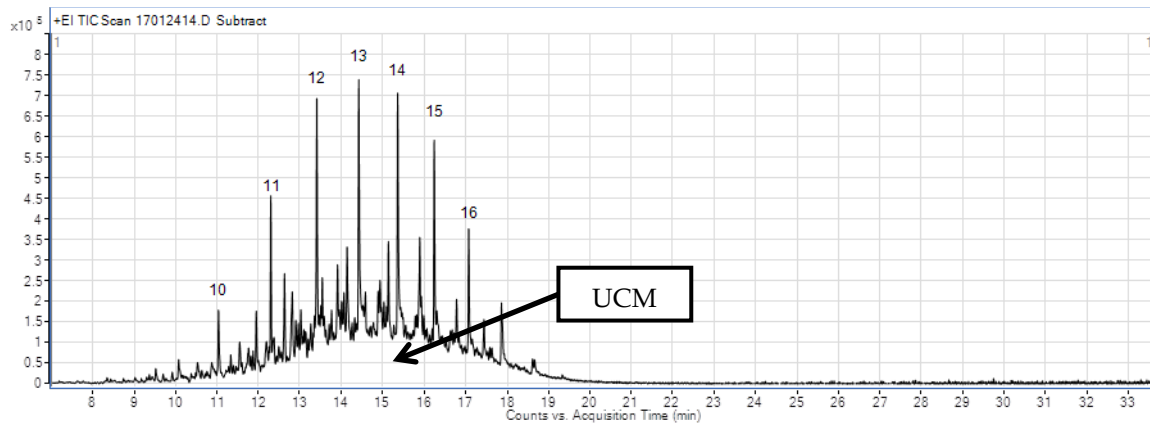
Figur 7. Masspektra för A: dodekan ($C_{12}H_{26}$, molvikt 170), B: 2,3-dimetyldekan ($C_{12}H_{26}$, molvikt 170), C: hexylcyklohexan ($C_{12}H_{24}$, molvikt 168), D: tetradekahydroantracen ($C_{14}H_{24}$, molvikt 192) och E: antracen ($C_{14}H_{10}$, molvikt 178).

Figur 8 visar ett kromatogram över en blandning av alla normalalkaner från n-C₉ (egentligen n-C₉H₂₀) till n-C₃₀ och dessutom n-C₃₅. Normalalkanernas kokpunkt ökar med antalet kol i molekylerna. Kokpunkten för n-C₉, n-C₃₀ och n-C₃₅ är 151°C, 450°C respektive 490°C. Vid de förhållanden (kolonnstyp och längd, gastryck, temperaturer m.m.) som gällde när kromatogrammet genererades eluerades n-C₉, n-C₃₀ och n-C₃₅ vid 9.6, 25.9 respektive 30.8 minuter.



Figur 8. Kromatogram över en blandning av normalalkaner: C₉–C₃₀ samt C₃₅. Siffrorna i bildens övre del anger antal kol i respektive normalalkan. Av tydlighetsskäl är inte alla toppar besiffrade. Under x-axeln anges retentionstid i minuter.

Ett kromatogram med TIC-signal från en oljeprodukt (P2, diesel, se kap. 6.1 för provbenämning) visas i Figur 9. Kromatogrammet visar i området 11.0–18.6 min toppar vars retentionstid överensstämmer med normalalkanerna n-C₁₀ till n-C₁₈ (jämför Figur 8). Man ser också en del mindre toppar vars retentionstid inte överensstämmer med normalalkanernas och att den största delen av signalen utgörs av en förhöjning av baslinjen som inte är upplöst i toppar. Denna brukar betecknas UCM (unresolved complex mixture). Den anses till största delen bestå av isoalkaner (andra alkaner än normalalkaner) och cykloalkaner och beror av antalet möjliga strukturisomerer, vilket förklaras nedan. Strukturisomeri innebär att olika kemiska föreningar kan ha samma molekylformel, men atomerna är bundna till varandra på olika sätt. Antalet möjliga strukturisomerer stiger snabbt med kedjelängden. För C₆ finns (utan ringslutning) teoretiskt fem isomerer, för C₁₂ finns 355 stycken och för C₃₂ mer än en miljard. Allmänt gäller att en grenad alkan av en viss kolkedjelängd har något lägre kokpunkt, därmed kortare retentionstid och syns längre till vänster i kromatogrammet än den ogrenade motsvarigheten. Ringslutning däremot, höjer kokpunkten, förlänger retentionstiden och får ämnet att förekomma längre till höger i kromatogrammet. När antalet isomerer med varierande kokpunkter är fler än vad den gaskromatografiska kolonnen kan upplösa till enskilda toppar, blir resultatet en förhöjd baslinje (UCM).



Figur 9. Kromatogram (TIC) över oljeprodukt P2, diesel. Siffrorna i bildens övre del anger antal kol i respektive normalalkan. Den del av signalen som betecknas UCM (unresolved complex mixture) är markerad. Under x-axeln anges retentionstid i minuter.

4.4.2 Från IR till GC-MS

I metoden "Bestämning av olja i vatten-infrarödspektrofotometrisk metod" (nedan IR-metoden, SS 028145, numera upphävd) extraherades provet med ett lösningsmedel där molekylerna saknar bindningar mellan kol och väte (CH-bindningar). Efter extraktionen mättes extraktets absorbans vid en infraröd våglängd där CH-bindningar absorberar och jämfördes med en känd kolväteblandning. Resultatet benämndes "Totalt extraherbara alifatiska ämnen". Extraktet kromatograferades därefter på en pelare av aluminiumoxid där opolära föreningar passerar igenom men mer polära föreningar kvarhålls. Absorbansen mättes åter på samma sätt och resultatet benämndes "Opolära alifatiska kolväten". Benämningarna är enligt den justering som gjordes i Naturvårdsverkets Mätblad nr 11 nov 1992. Tidigare användes t. ex. benämningarna "olja och fett" respektive "mineralolja" för samma resultat. Metoden använde freon som lösningsmedel, men eftersom freoner är ozonnedbrytande förbjöds användningen av freoner 2003. Som alternativ till freon användes perkloretylen som lösningsmedel men eftersom perkloretylen är både miljö- och hälsoskadligt har metoden alltmer fasats ut. Det fanns även en skillnad i detektionsgräns för de olika lösningsmedlen, vilket sannolikt berodde på att perkloretylen uppvisade stor variation i renhet (Alsberg och Odham 2003, SPBI 2010). Det finns ett fåtal laboratorier som fortfarande använder metoden men användningen har drastiskt minskat.

I och med att IR-metoden fasades ut uppstod behovet av alternativa metoder. I metoden "Bestämning av oljeindex-Del 2: Gaskromatografisk metod efter vätskeextraktion" (SS-EN ISO 9377-2) extraheras provet med ett kolväte med kokpunkt mellan 36 och 69 °C, vilket kan vara t ex n-pentan. Extraktet kromatograferas på en pelare av Florisil (handelsnamn på ett pulveriserat mineral innehållande magnesiumsilikat) eller motsvarande. Effekten är också här att opolära föreningar passerar igenom men mer polära föreningar kvarhålls. Kolvätekoncentrationen i extraktet bestäms med gaskromatograf med flamjonisationsdetektor i kokpunktområdet för n-C10 till n-C40 mot en standard innehållande dieselolja och smörjolja. Man får i princip samma resultat om man analyserar med GC-MS, använder TIC-signalen och använder en oljestandard eller alkanstandarder för kvantifiering. Oljeindexmetoden används idag relativt frekvent i såväl mark- som vattensammanhang, men då metoden har en förhållandevis hög rapporteringsgräns och då det saknas relevanta bedömningsgrunder för att utvärdera resultaten har den kommit i skymundan för den metod som går under benämningen "SPIMFAB-metoden". SPIMFAB-metoden

har sin bakgrund i Naturvårdsverkets generella riktvärden för förorenad mark där man har delat in kolväten i olika fraktioner baserat på deras fysikalisk-kemiska och toxikologiska egenskaper. Grunden för denna indelning är hämtad från Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group (TPHCWG) som bildades under 1990-talet (TPHCWG 1998a). År 1998 publicerade Naturvårdsverket och SPI en rapport "Förslag till riktvärden för förorenade bensinstationer", vilken innehöll riktvärden med fraktionerade kolväten av såväl alifatiska som aromatiska kolväten. Mellan åren 1997 och 2010 efterbehandlades ett stort antal (ca 1200) bensinstationer i Sverige inom ramen för det så kallade SPIMFAB-projektet (SPBI, 2010). Under denna tid fanns ett stort behov av att kunna analysera stora mängder prover i jord och vatten och kunna jämföra dem med de föreslagna riktvärdena. Därför utvecklades en metod på de kommersiella laboratorierna som felaktigt går under benämningen "SPIMFAB"-metoden. Metoden har blivit så etablerad att den nu används, inte bara vid nedlagda bensinstationer, utan i alla fall där man behöver göra jämförelser mot antingen generella eller platsspecifika riktvärden för petroleumförorenad mark. Detta har medfört en del problem vid tolkning av resultaten eftersom metoden inte är anpassad för, och heller inte lämplig som, analysmetod för samtliga typer av petroleumprodukter. Vi återkommer till detta under kap 4.4.3, 6 och 7.

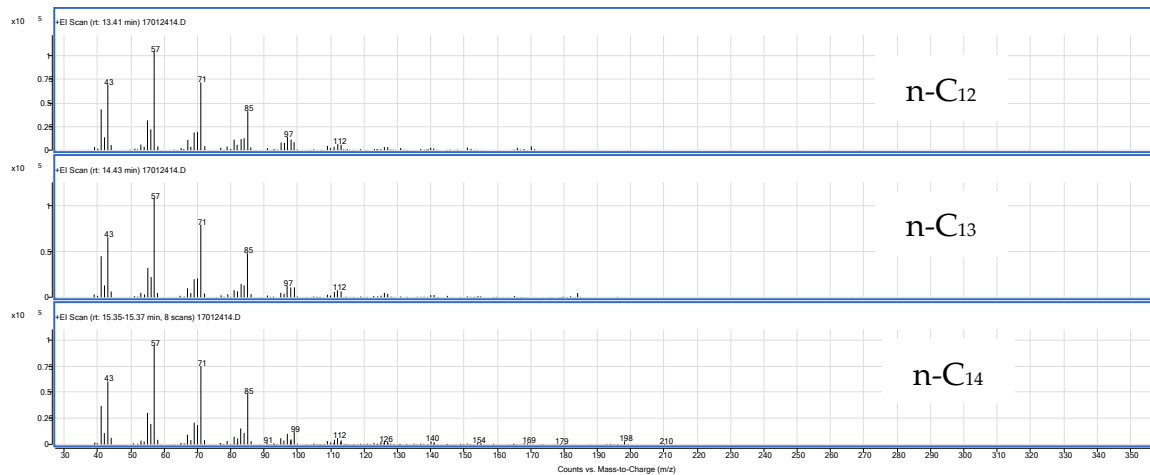
De metoder som ersätter IR-metoden ger inte direkt jämförbara resultat, vilket bland annat har orsakat bekymmer för företag som har utsläppsvillkor vars formulering har baserats på metodens resultat av "opolära alifatiska kolväten" och "totalt extraherbara aromatiska kolväten". IR-metoden gav även ett svar på den totala mängden "olja" i ett prov medan oljeindex detekterar kolväten inom spannet C10-C40 (Fridström 2001).

Det bör noteras, eftersom denna rapport handlar om intervallet alifatiska kolväten C₁₆₋₃₅, att de data som används för intervallet i riskbedömningsmodeller vanligen är baserade på data för kolväten upp till 21 kol (TPHCWG 1997, Naturvårdsverket 2009).

4.4.3 Underskattning av oljekolväten genom kvantifiering mot fragment m/z 57

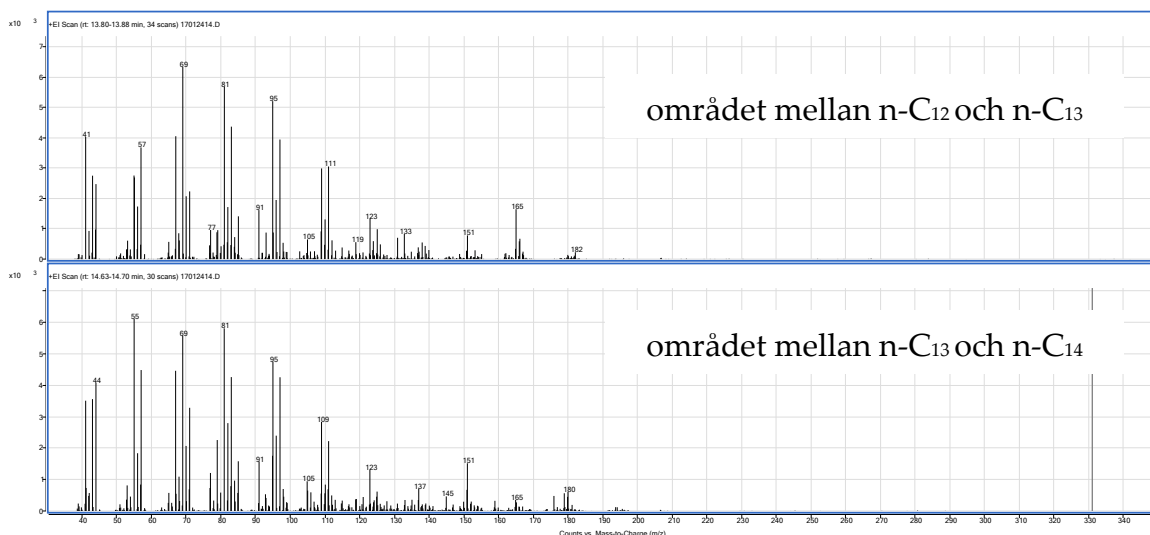
I "SPIMFAB-metoden" har man uteslutit separationen med pelarkromatografi, använder GC-MS med fragmentet m/z 57 och kvantifierar mot alkanstandarder, även då med m/z 57. Att man använder detta massfragment utesluter inte att man kan få signaler från ämnen som inte är avsedda att inkluderas i någon av alifatfraktionerna, vilket vi återkommer till under kapitel 0.

För att förstå vad användningen av massfragmentet m/z 57 innebär återvänder vi till kromatogrammet i Figur 9. Masspektrum vid tre tider i detta kromatogram motsvarande normalakanerna n-C₁₂, n-C₁₃ och n-C₁₄ visas i Figur 10.



Figur 10. Masspektra från kromatogrammet i Figur 9 (diesel) för n-C₁₂, n-C₁₃ och n-C₁₄.

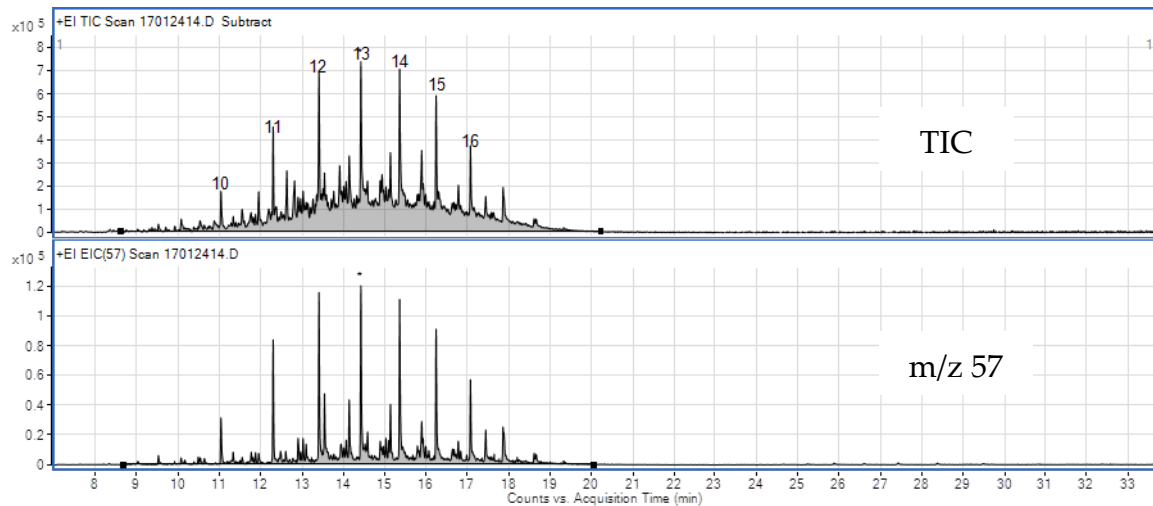
I Figur 10 är det tydligt att det dominerande masstalet är 57 i de tre olika masspektra, vilket motsvarar fragmentet C₄H₉. De respektive föreningarnas (C₁₂, C₁₃ och C₁₄) molekylvikter syns däremot endast som ytterst svaga signaler (170, 184 respektive 198) i respektive masspektra. Med avtagande intensitet ser man också fragmenten 71 (C₅H₁₁) 85 (C₆H₁₃) och 97 (C₇H₁₅) som lätt bildas av normalalkanernas raka kolkedjor. I Figur 11 visas masspektra från området mellan normalalkanerna. Dessa spektra är blandspektra från flera ämnen, masstalet 57 förekommer, men är inte dominerande.



Figur 11. Masspektra från kromatogrammet i Figur 9 (diesel) för 13.8 min (mellan n-C₁₂ och n-C₁₃), och 14.7 min (mellan n-C₁₃ och n-C₁₄).

I Figur 12 visas samma TIC-kromatogram som i Figur 9 och dessutom motsvarande kromatogram för fragmentet m/z 57. Om man som SPIMFAB-metoden föreskriver kvantifierar med signalen m/z 57 mot normalalkaner uppmätta på samma sätt underskattas bidraget från provets UCM. Resultatet blir omkring 30 % av vad som normalt brukar inkluderas i begreppet

petroleumkolväten. Detta innebär att vid ett kontrollerat spill av t ex 1 g olja, som man fullständigt lyckas överföra till ett extrakt, endast kommer att kvantifieras till endast ca 0,3 g. Om man vill använda signalen från m/z 57 men ändå få kvantitativ återvinning i ett fall som detta skulle man på samma sätt som i oljeindexmetoden kunna kvantifiera mot en oljestandard, om man även för denna använder signalen m/z 57.

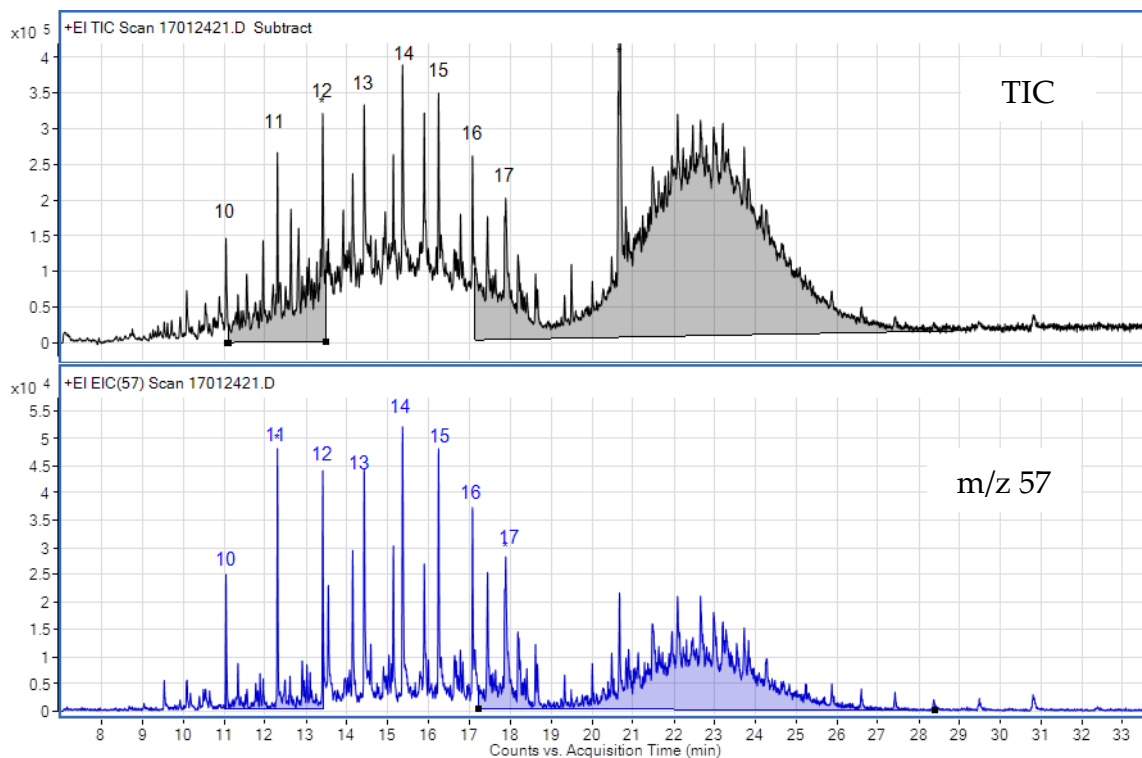


Figur 12. Kromatogram över oljeprodukt P2, diesel. TIC (över) och m/z 57 (under).

I bilaga 1 finns ytterligare exempel på att förhållandet mellan m/z 57 och TIC är ett annat, oftast lägre, för cykloalkaner än för normal- och isoalkaner.

Sammanfattningsvis visar detta att vid GC-MS-analys med kvantifiering med signalen för fragment m/z 57 mot normalalkaner bestäms normalalkaner medan metoden troligen underskattar de flesta isoalkaner och samtliga cykloalkaner. Det innebär att den så kallade SPIMFAB-metoden riskerar att underskatta koncentrationen av oljekolväten.

Vid analys av oljeindex används som kvantifieringsstandard en blandning av diesellojla och smörjolja. Kromatogram för en sådan blandning visas i Figur 13. Komponenterna från diesellojlan eluerar mellan C_{10} och C_{18} och ger en UCM med maximum vid C_{14} . Komponenterna från smörjoljan ger en UCM i området C_{19} - C_{30} med maximum vid C_{24} . Om kvantifiering i SPIMFAB-metoden skulle ske mot en sådan oljestandard istället för mot n-alkaner (men fortfarande med signalen m/z 57), skulle en oljeförorening inklusive cykloalkaner kvantifieras mer korrekt; andelen m/z 57 av TIC skulle vara ungefär densamma i prov och standard.



Figur 13. Standard för analys av oljeindex. Blandning av diesellojla och smörjolja. Toppen vid 20.8 min är en internstandard (tillsatt standardsubstans som kan användas för kvantifiering). Siffror i graferna indikerar normalalkanernas kedjelängd. Ytorna som motsvarar kokpunktsområdena $>nC_{10}-nC_{12}$, $>nC_{12}-nC_{16}$ och $>nC_{16}-nC_{35}$ är markerade (grå respektive vit för att särskilja dem).

I den resultatdel som följer i rapporten kommer vi att visa ytterligare exempel på skillnader mellan kvantifiering mot TIC och m/z 57 för de oljeprodukter som har studerats i denna undersökning. Det är tydligt att m/z 57 underskattar koncentrationen av oljekolväten. Vi kommer på andra sidan också att visa att den så kallade SPIMFAB-metoden riskerar att överskatta koncentrationen av oljekolväten vid närvaro av naturligt organiskt material. Det har dock inte att göra med slutbestämningssteget (dvs. kvantifiering mot TIC eller fragment m/z 57) utan kan förklaras med skillnader i separeringssteget jämfört mot andra metoder.

Det är också värt att förklara att det är skillnad mellan hur aromatiska kolväten och alifatiska kolväten rapporteras i SPIMFAB-metoden. De alifatiska kolvätena slutbestäms, som ovan har förklarats, genom kvantifiering mot fragment m/z 57. De aromatiska kolvätena slutbestäms istället som enskilda föreningar som därefter slås samman i de intervall som metoden rapporterar ut.

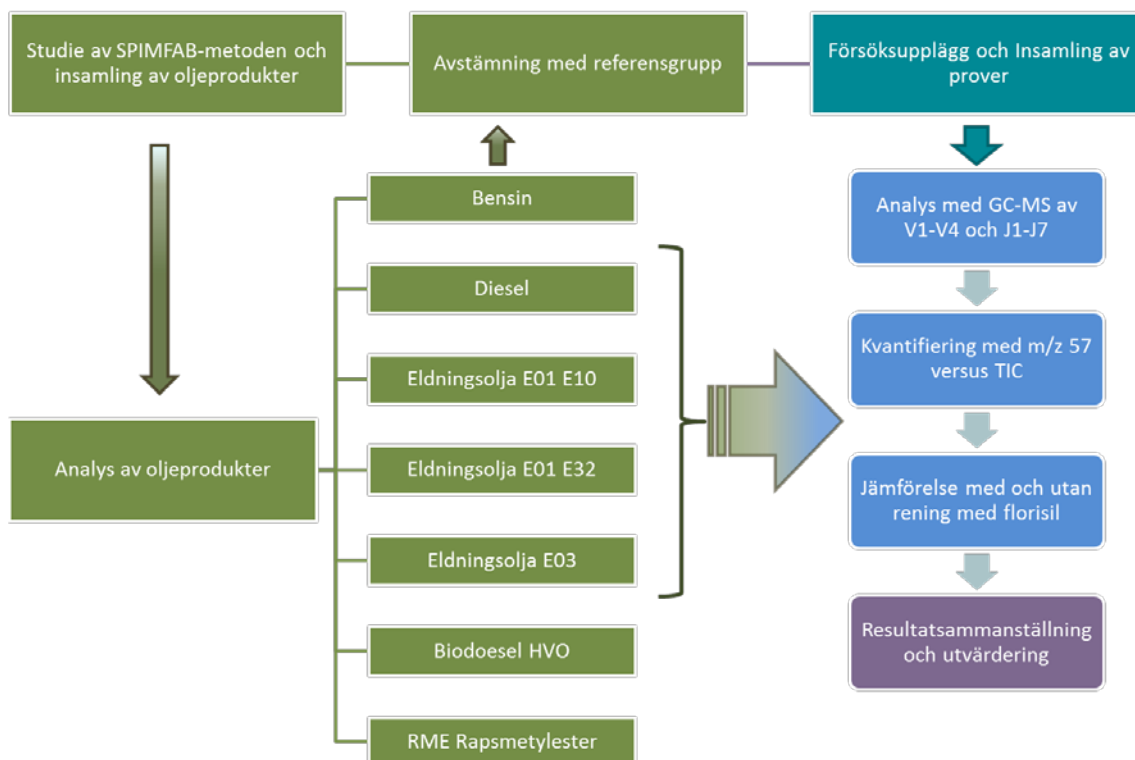
5 Genomförande

För att kunna undersöka i hur stor utsträckning naturligt förekommande organiskt material påverkar analysresultat i GC-MS-analyser i intervallet C16-C35 behövde jord- och vattenprover med varierande halt organiskt material samlas in från områden opåverkade av oljeföroreningar. I detta kapitel beskrivs hur hypotesen som nämndes tidigare, testades. Resultaten från testerna redovisas i kap 6.

Projektet inleddes med att en plan för insamling av prover togs fram samt en planering hur analyserna av de insamlade proverna skulle genomföras. Inom ramen för detta moment justerades den ursprungliga planeringen så tillvida att provurvalet begränsades till att inte särskilja på grundvatten och ytvatten. Anledningen till detta var att vi antog att problemet med påverkan från organiskt material skulle kunna beskrivas oavsett vattnets källa, dvs. vi ansåg det vara viktigare att hitta vatten med olika innehåll av organiskt material snarare än att studera skillnader mellan ytvatten och grundvatten. Efter samråd med SGU framkom även att det var svårt att hitta grundvatten från miljöövervakningslokaler med varierande innehåll av organiskt material, jämfört med ytvatten där det relativt enkelt går att hitta vatten med stor variation.

Under projektets inledande del studerades den så kallade SPIMFAB-metoden i detalj. Parallellt med detta analyserades de insamlade oljeprodukterna. Resultaten av analyserna och förslaget på insamling av jord- och vattenprover presenterades för projektets referensgrupp bestående av en handläggare inom förorenade områden från Naturvårdsverket (tidigare anställd på SPIMFAB), en kvalitetsansvarig från analyslaboratoriet Alcontrol (numera Synlab) samt en erfaren analytiker från analyslaboratoriet ALS Global. I samråd med referensgruppen togs ett beslut att fokusera på de tyngre oljeprodukterna diesel, eldningsolja E01 och tung eldningsolja eftersom det är i dessa som interferens med naturligt organiskt material i C₁₆-C₃₅ kan ske. Moderna biobaserade bränslen liksom bensen uteslöts. Provplaneringen resulterade i att fyra vattenprover, varav tre (två ytvattenprover och ett grundvattenprov) med högt organiskt innehåll samt ett grundvattenprov med lågt organiskt innehåll hämtades in. Därutöver insamlades sju jordprover med varierande halter av organiskt- och minerogent material (humus, finsand, lera, lergyttja, gyttja och två prover av torv av olika åldrar). Studien avgränsades till att inte inkludera sediment.

En schematisk skiss över genomförandet visas i Figur 14. En närmare beskrivning av de olika petroleumprodukterna samt vatten- och jordproverna finns nedan. Analyserna utfördes på IVLs eget laboratorium.



Figur 14. Schematisk skiss över prover och analyser. Detaljerad beskrivning av vattenproverna V1-V4, jordproverna J1-J7 samt petroleumprodukterna P1-P7 finns i kapitel 5.1.

5.1 Insamling av prover

5.1.1 Petroleumprodukter

Petroleumprodukter representerande olika kokpunktsintervall, från bensin till tung eldningsolja, samt två exempel på biodiesel utan petroleumursprung samlades in (Tabell 2).

Petroleumprodukter samlades in dels från OKQ8:s oljedepå vid Loudden, Stockholm, och dels från ett raffinaderi i Sverige. Fördelen med att erhålla petroleumprodukter direkt från petroleumbolagen var att det då fanns möjlighet att följa produkten tillbaka till dess ursprung. Dessutom förekommer inga tillsatser i produkterna, eftersom proverna är tagna direkt från båtlast. Samtliga oljeprodukter analyserades och kromatogrammen redovisas i kap 6.1. Av de analyserade produkterna valdes P2-P5 ut för detaljerad analys av interferens i intervallet C_{16} - C_{35} .

Tabell 2. Insamlade oljeprodukter.

Prov	Benämning	Beskrivning	Provtagningsdatum
P1	Bensin	BF 93.5	2012-07-15
P2	Diesel	Diesel Miljöklass 1	2016-08-05
P3	EO1 E32	Eldningsolja för utomhuscistern	2016-03-04
P4	EO1 E10	Eldningsolja för inomhuscistern	2015-09-26
P5	EO3	Eldningsolja, tung	2017-01-26
P6	RME	RME-SPEC, Rapsmetylester	2016-06-27
P7	Diesel Bio	Diesel Bio HVO, syntetisk, (Hydrerade Vegetabiliska Oljor)	2016-07-16

5.1.2 Jordprover

Sju jordprover från platser som inte kontaminerats av oljeutsläpp samlades in. Syftet med insamlingen var att erhålla jordprover med varierande minerogent innehåll och andel organiskt material. Proverna och deras egenskaper finns sammanställda i Tabell 3.

Från en boreal våtmarksmiljö i Oajevagge, Jokkmokks kommun, inhämtades ett torvprov med hög organisk halt, prov J1. I Bomossen, Vallentuna kommun, hämtades tre borrhävar med hjälp av ryssborr. Borrhävarna delades in stratigrafiskt efter jordart (lera, gyttjeler, gyttja och torv) avspeglades jordlagrens varierande bildningsmiljö, från avsättning av glacialera när området utgjorde en del av havet, vidare till avsättning av gyttjeler och gyttja när området var en sjö med olika stadier av igenväxning och slutligen torvbildning när det utvecklats en mosse på platsen. Torven från Bomossen, prov J2, representerar en äldre torv jämfört med torvprov J1 från Oajevagge. Även prov J3, som består av gyttja har hög organisk halt. De andra två proverna från Bomossen har lägre organisk halt och högre minerogent innehåll; prov J4 bestående av lergyttja och prov J5 bestående av glacialera. Ett prov av finsand inköpt till en golfklubb, J6, representerar ett prov med lågt organiskt innehåll medan prov J7, som togs i humusskiktet (O-horisonten) under en blandad barr- och lövskog i Rinkebyskogen i Enebyberg, representerar ett ungt prov med låg förmultningsgrad och högt organiskt innehåll.

Tabell 3. Insamlade jordprover.

Prov	Plats	Jordart / Benämning	Organisk halt
J1	Oajevagge, Jokkmokks kommun	Torv	Hög
J2	Bomossen 1, 0-1 m, Vallentuna kommun	Organrik jord (torv)	Hög
J3	Bomossen 2 m, Vallentuna kommun	Gyttja	Hög
J4	Bomossen 2.5-3 m, Vallentuna kommun	Lergyttja	Mellan
J5	Bomossen 3 m, Vallentuna kommun	Lera (glacial)	Mellan
J6	Sand till golfbana	Finsand	Låg
J7	Löv/barrskog, Enebyberg, Danderyds kommun	(Humus)	Hög

5.1.3 Vattenprover

Vattenprover har hämtats in från tre olika lokaler som inte har påverkats av oljeutsläpp. De har karakteriserats utifrån halten löst organiskt material (DOC, dissolved organic carbon) samt mängden suspenderat material (SS, suspended solids). SS har mätts med hjälp av glasfiberfilter GF/C. Proverna utgörs av ytvatten (Stampasjön, Kosta, Lessebo kommun) och grundvatten (grävd brunn, Rimbo, Norrtälje kommun) med förhållandevis höga halter löst organiskt material samt ett kontrollprov bestående av grundvatten (dricksvatten) från en bergborrad brunn (Västerfärnebo, Sala kommun) med låg halt löst organiskt kol. Provet från Rimbo analyserades både ofiltrerat och filtrerat genom glasfiberfilter GF/C. Vattenproverna med respektive DOC-halt och andel suspenderat material finns sammanställda i Tabell 4. Vattenproverna skiljer sig åt med avseende på kemisk-fysikaliska egenskaper. V3 ofilt har hög halt suspenderat material och övriga prover har låg halt suspenderat material. V2, V3 ofilt och V3 filt har hög organisk halt medan V1 har låg organisk halt.

Tabell 4. Insamlade vattenprover. Grön färg indikerar låga halter, röd färg indikerar höga halter.

Prov	Plats	Beskrivning	Suspenderat material, SS	Löst organisk kol, DOC
V1	Västerfärnebo	Grundvatten från bergborrad dricksvattenbrunn	<2 mg/l	1.7 mg/l
V2	Kosta, utlopp Stampasjön	Ytvatten med hög organhalt	<2 mg/l	15 mg/l
V3 ofilt	Rimbo	Grundvatten från grävd dricksvattenbrunn vid sommarfastighet, före filtrering	140 mg/l	18 mg/l
V3 filt	Rimbo	Grundvatten från grävd dricksvattenbrunn vid sommarfastighet, efter filtrering	<2 mg/l	18 mg/l

5.2 Analysmetod för insamlade prover

I detta projekt har vi analyserat de insamlade proverna med GC-MS och kvantifierat oljekolväten inom kokpunktsintervallen mellan nC₈ och nC₃₅. De mest lågkokande oljekolvätena med kolkedjor kortare än åtta kol har inte studerats i denna studie. Ej heller tyngre oljekolväten än C₃₅. Vidare har vi inte närmare studerat aromatiska kolväten. Vi har undersökt om det föreligger skillnader i analysresultaten till följd av att slutbestämning sker med olika kvantifieringsmetoder och vad det kan få för konsekvenser. Vi har också studerat skillnader mellan olika uppberedningsmetoder, med och utan förbehandling av provet genom rening med kiselgel (Florisil).

Lösningsmedlets renhet kontrollerades före användningen. Glasvaror var sköljda med lösningsmedel eller brända i ugn vid 400°C under 10 timmar.

Av respektive oljeprov gjordes en enprocentig lösning i n-pentan. Ett delprov späddes ytterligare hundra gånger i n-pentan varav 1 µl injicerades på GC-MS.

Jordprov (ca 10 g) extraherades med 25 ml n-pentan i centrifugrör på skakbord under 30 min. Efter centrifugering överfördes organfasen till nytt rör, torkades med natriumsulfat och indunstades till 1 ml med hjälp av en kvävgasström. Av extraktet injicerades 1 µl på GC-MS.

Vattenprov (ca 1 liter) extraherades med 50 ml n-pentan på skakbord under 30 min. Den organiska fasen överfördes till centrifugrör och centrifugerades, torkades med natriumsulfat och indunstades till 1 ml med hjälp av en kvävgasström. Av extraktet injicerades 1 µl på GC-MS.

Gaskromatografen, 7890A (Agilent), var försedd med splitless injektor vid 290°C och kolonn DB-5MS 30 m x 250µm x 0.25 µm med 10 m inbyggd skyddskolonn (Agilent). Kolonntemperaturen hölls vid 40°C i 5 min, ökades 15 °C per min till 320°C och hölls vid 320°C i 10 min.

Masspektrometern, 7000 triple quadrupole (Agilent) användes som single quadrupole och scannades 35-350 m/z, 6.5 Hz. Övergången från gaskromatografen hölls vid 290°C och jonkällans temperatur var 270 °C.

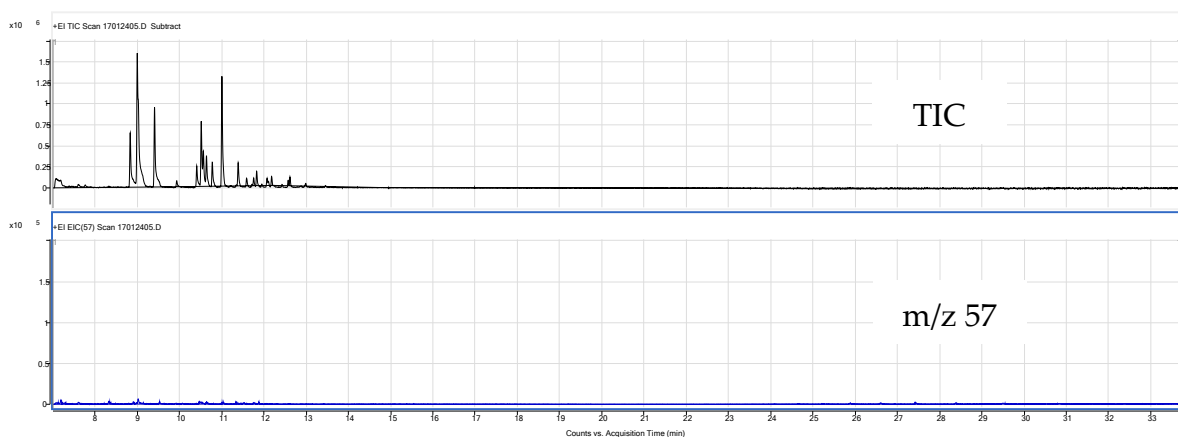
I den resultatdel (kap. 6) som följer kan nämnas att kromatogrammen har olika sluttid när det gäller datainsamlingen, men detta påverkar inte resonemangen som förs senare i diskussionen.

6 Resultat

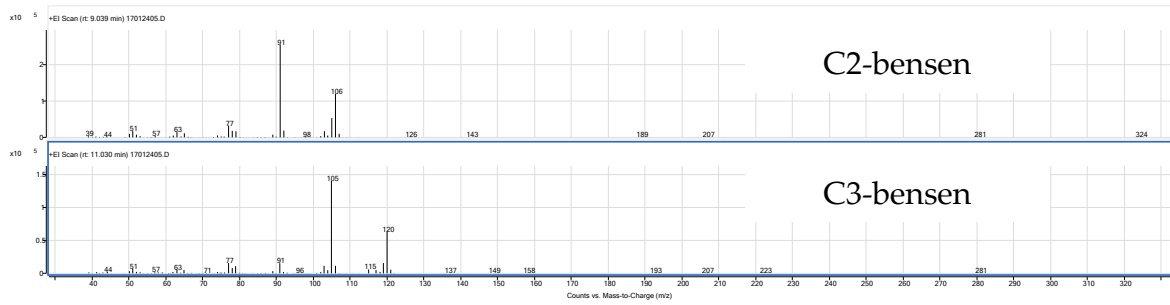
6.1 Oljeprodukternas karakteristika

Nedan visas gaskromatogram för pentanlösningar av de olika oljeprodukterna som samlades in i projektet (Figur 15 till Figur 23). För respektive oljeprodukt visas signalerna TIC och m/z 57 i kokpunktsområdet nC₈–nC₃₅. Siffror i graferna indikerar normalalkanernas kedjelängd. Ytorna som motsvarar kokpunktsområdena >nC₁₀–nC₁₂, >nC₁₂–nC₁₆ och >nC₁₆–nC₃₅ är markerade (grå respektive vit för att särskilja dem).

Bensin, prov P1 (Figur 15) visar så gott som ingen respons i området > C₁₀ (> 11 min) och ger ingen respons för m/z 57. Alkylbensener och alkyl-PAH'er brukar grupperas efter sammanlagt antal kolatomer i alkylkedjorna, t ex C₂-bensener för etylbensen och dimetylbensener (xylener). Topparna i TIC i intervallet 8–10 min är C₂-bensener. I intervallet 10-13 min finns C₃-bensener och C₄-bensener. Karakteristiska spektra för C₂-bensener och C₃-bensener visas i Figur 16.



Figur 15. Prov P1, Bensin. Kromatogram för signalerna TIC och m/z 57 i kokpunktsområdet nC₈–nC₃₅. Huvudkomponenterna, som isooktan, är för lättflyktiga för att synas i kromatogrammet. Linjen i figurens högra övre del visar området C₁₆–C₃₅.



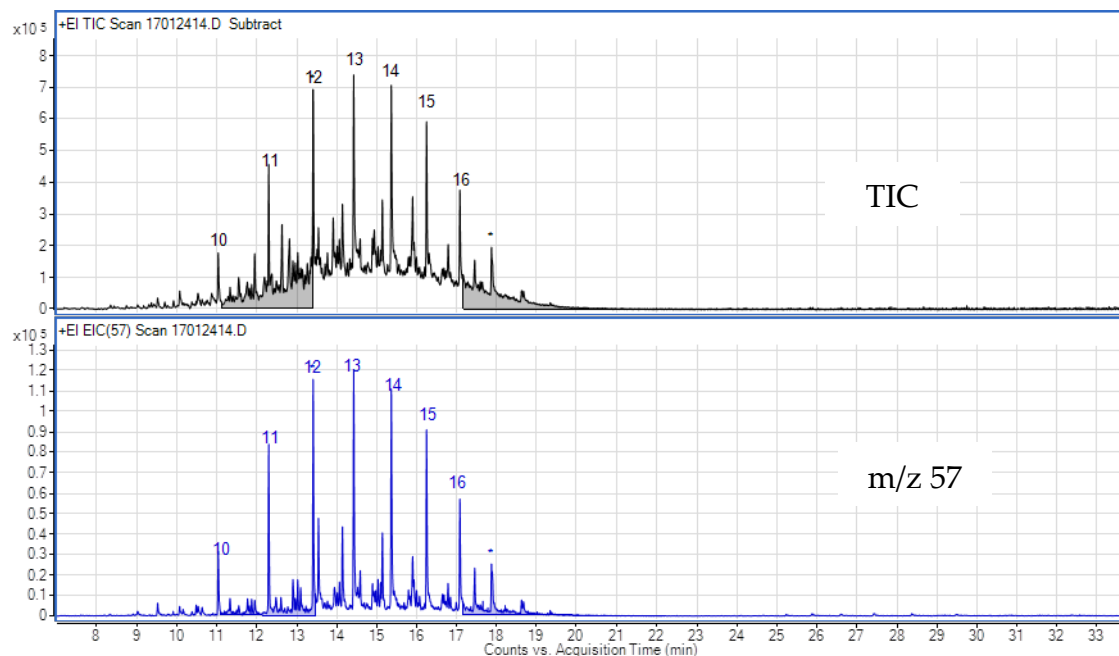
Figur 16. Masspektra typiska för C₂-bensener respektive C₃-bensener, se texten ovan för förklaring.

Diesel MK1, prov P2 (Figur 17) visar normalalkaner i området C₁₀–C₁₇ med maximum för C₁₃ och en tydlig UCM med maximum mellan C₁₃ och C₁₄. Som kan ses i Figur 17 är det skillnad mellan signalerna TIC och m/z 57 där m/z 57 ger en lägre signal.

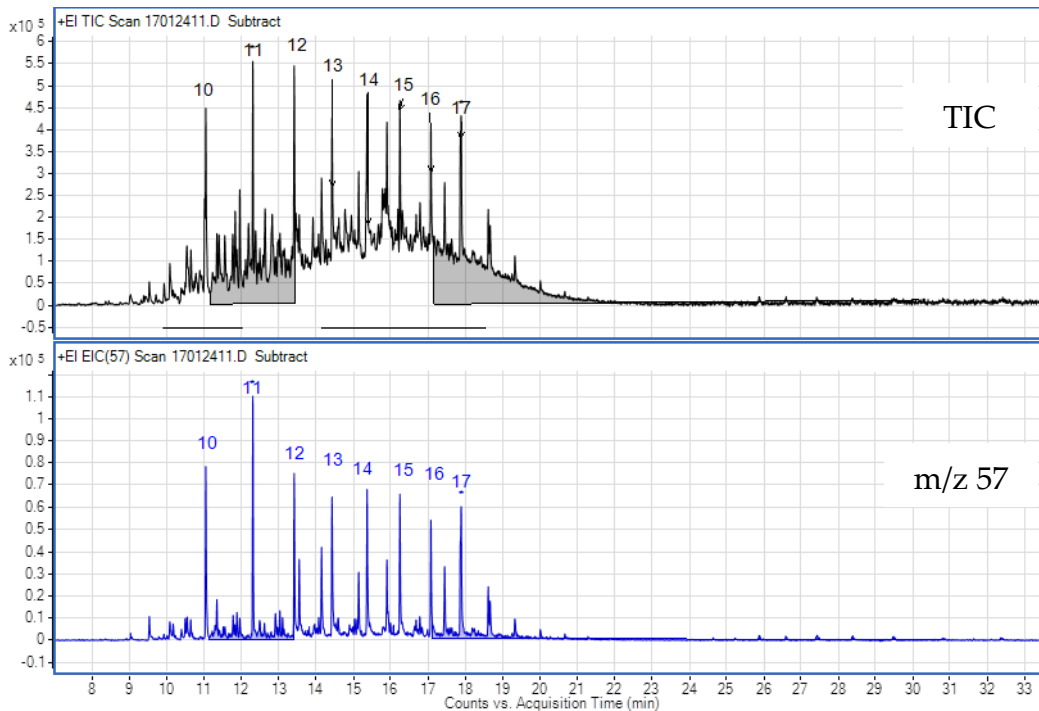
Eldningsolja 1 E32, prov P3 (Figur 18), visar normalalkaner i området C₁₀–C₁₈ och, för TIC-signalen, en tydlig UCM med maximum kring C₁₅. Signalen för m/z 57 visar så gott som ingen UCM och ej heller ett tydligt maximum.

Eldningsolja 1 E10, prov P4 (Figur 19) visar normalalkaner i området C₁₀–C₂₅ med en tydlig UCM med maximum omkring C₁₉. Signalen för m/z 57 ger inte lika tydlig UCM. Eftersom denna produkt är avsedd för uppvärmd inomhuscistern kan den innehålla en större andel långkedjiga komponenter än produkten P3, avsedd för utomhuscistern. Långkedjiga komponenter är mer viskösa vid låga temperaturer.

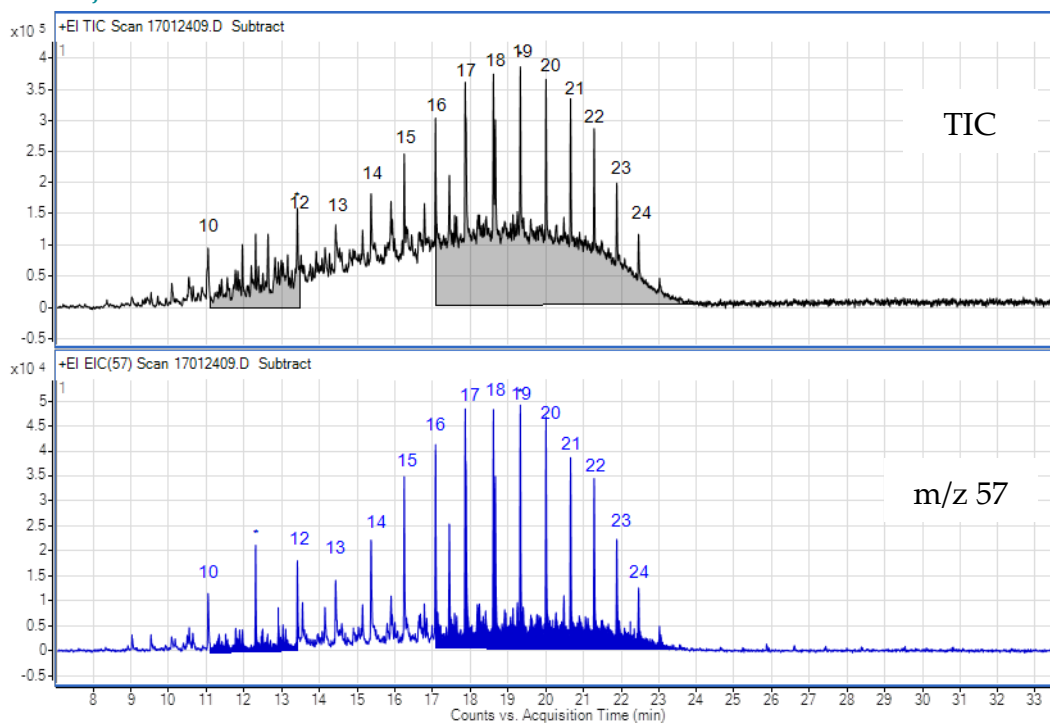
Tung eldningsolja, P5, (Figur 20) består av komponenter i kokpunktsområdet C₁₆–C₃₀. Provets UCM har maximum vid C₂₅. Signalen för m/z 57 ger ett lägre UCM



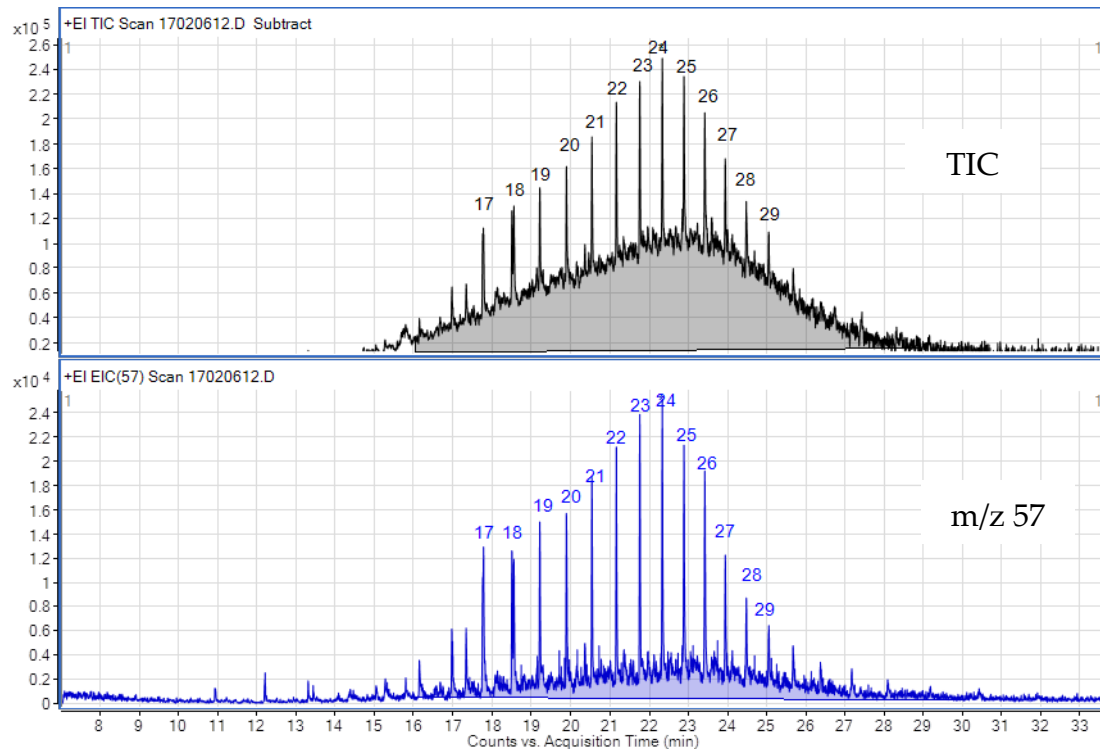
Figur 17. Prov P2 Diesel MK1. Kromatogram för signalerna TIC och m/z 57 i kokpunktsområdet nC₈–nC₃₅. Siffror i graferna indikerar normalalkanernas kedjelängd. Ytorna som motsvarar kokpunktsområdena >nC₁₀–nC₁₂, >nC₁₂–nC₁₆ och >nC₁₆–nC₃₅ är markerade (grå respektive vit för att särskilja dem) i bilden.



Figur 18. Prov P3 Eldningsolja E32, för utomhuscistern. Kromatogram för signalerna TIC och m/z 57 i kokpunktsområdet nC_8 – nC_{35} . Siffror i graferna indikerar normalalkanernas kedjelängd. Ytorna som motsvarar kokpunktsområdena $>nC_{10}$ – nC_{12} , $>nC_{12}$ – nC_{16} och $>nC_{16}$ – nC_{35} är markerade (grå respektive vit för att särskilja dem) i bilden.



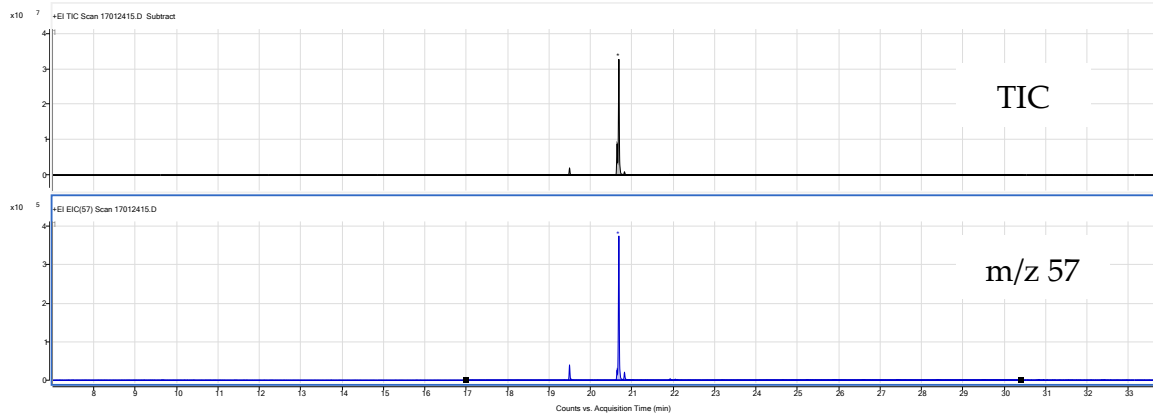
Figur 19. Prov P4 Eldningsolja E10, för inomhuscistern. Kromatogram för signalerna TIC och m/z 57 i kokpunktsområdet nC_8 – nC_{35} . Siffror i graferna indikerar normalalkanernas kedjelängd. Ytorna som motsvarar kokpunktsområdena $>nC_{10}$ – nC_{12} , $>nC_{12}$ – nC_{16} och $>nC_{16}$ – nC_{35} är markerade (grå respektive vit för att särskilja dem) i bilden.



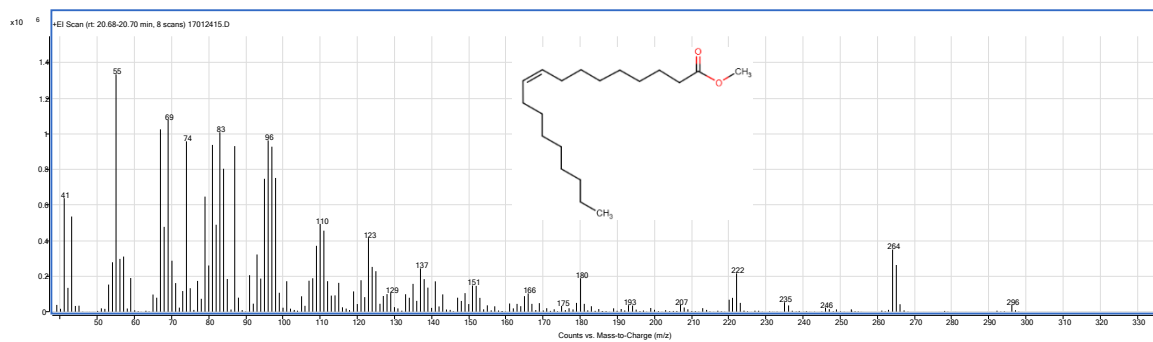
Figur 20. Prov P5, tung eldningsolja E03. Kromatogram för signalerna TIC och m/z 57 i kokpunktsområdet nC₈–nC₃₅. Siffror i graferna indikerar normalalkanernas kedjelängd. Ytorna som motsvarar kokpunktsområdena >nC₁₀–nC₁₂, >nC₁₂–nC₁₆ och >nC₁₆–nC₃₅ är markerade (grå respektive vit för att särskilja dem).

Kromatogrammet från prov P6, RME (rapsmetylester) (Figur 21) visar en helt dominerande topp med retentionstid mellan den för n-C₂₁ och n-C₂₂. Massspektrum och struktur för substansen som utgör toppen i Figur 21, visas i Figur 22. Substansen är oleinsyra-metylester.

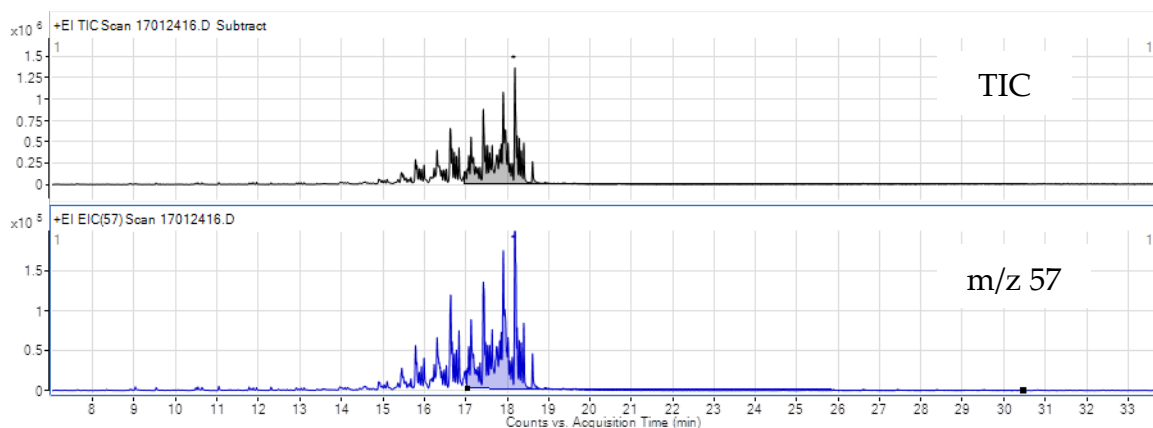
Kromatogrammet från prov P7, HVO (Hydrerade Vegetabiliska Oljor) visar mer eller mindre upplösta toppar i området n-C₁₄ – n-C₁₈ (Figur 23). Ett spektrum vid 18.2 minuter (retentionstid mellan den för n-C₁₇ och n-C₁₈) visas i Figur 24. Spektrumet är typiskt för alkaner. Det förstörade kromatogrammet i Figur 25 visar att normalakaner förekommer, men att de inte är dominerande. Det finns andra serier, skilda åt med en kolatom, exempel a och b, troligen med en gemensam typ av grening. HVO (hydrerade vegetabiliska oljor) produceras genom reduktion av oljor med hjälp av vätgas och katalysatorer. Produkten avspeglar de ingående fettsyromas kolkedjelängder.



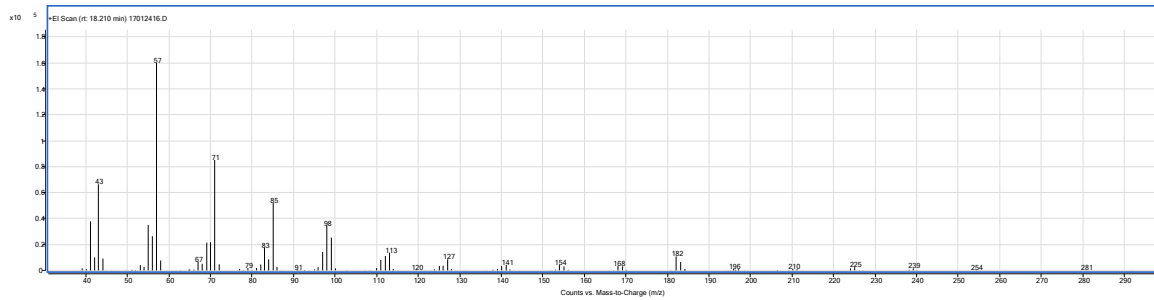
Figur 21. Prov P6, Rapsmetylester (RME). Kromatogram för signalerna TIC och m/z 57 i kokpunktsområdet nC₈–nC₃₅. Kromatogrammen visar en helt dominerande topp med retentiontid mellan den för nC₂₁ och nC₂₂. Observera att signalintensiteten i det övre kromatogrammet är 100 gånger högre än det undre.



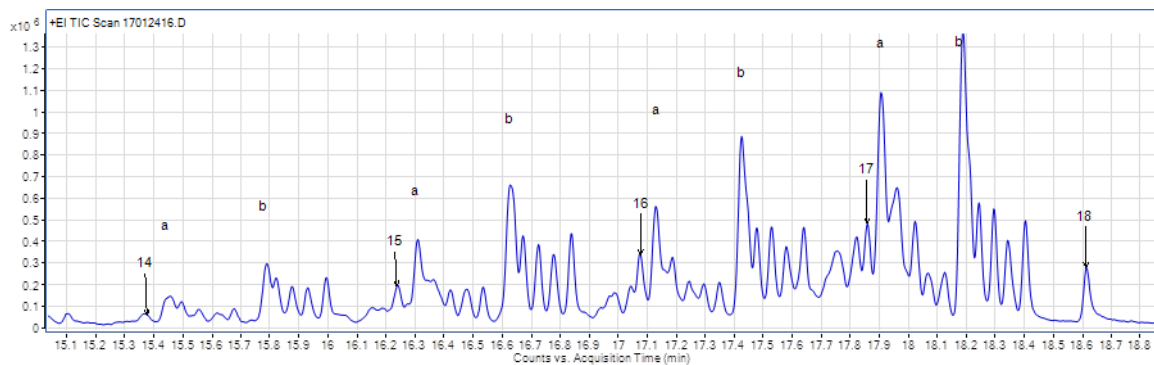
Figur 22. Masspektrum vid 20.8 min från kromatogrammet i Figur 21. Struktur för oleinsyra metylester visas i figuren.



Figur 23. Prov P7, Hydrerade vegetabiliska oljor (HVO). Kromatogram för signalerna TIC och m/z 57 i kokpunktsområdet nC₈–nC₃₅. Observera att signalintensiteten i det övre kromatogrammet är 10 gånger högre än i det undre.



Figur 24. Prov P7, HVO, Spektrum vid 18.2 min.



Figur 25. Prov P7, HVO. Kromatogram i området n-C14–n-C18, d.v.s. en deluppförstoring av kromatogrammet i Figur 23. Normalalkaner och två homologa serier a och b är markerade.

I Tabell 5 sammanfattas kokpunktsintervall för de oljeprodukter vars kromatogram visas i Figur 15 till Figur 23. I Tabell 6 och Tabell 7 anges fördelningen av de undersökta oljeprodukternas kolväteinnehåll, uppdelat på kokpunktsintervall och kvantifierat för signalen för TIC respektive m/z 57. Tabell 6 och 7 visar att det är en skillnad mellan de olika kvantifieringsmetoderna, vilket naturligtvis kan få konsekvenser i riskbedömningsammanhang. Tabellerna ger också en information om vilka kolväteintervall (i de oljeprodukter som har undersökts i projektet) som har störst betydelse i respektive produkt. Denna information kan vara en hjälp för att avgöra vilka fraktioner som är av betydelse vid riskbedömning av de olika produkterna, exempelvis att bensin inte innehåller intervallet C₁₆–C₃₅.

Tabell 5. Kokpunktsintervall för olika petroleum- och oljeprodukter som har undersökts i projektet, uttryckt som kolkedjeländ för de normalalkaner där intervallet börjar och slutar.

	Produkt	Kokpunktsintervall relativt n-alkaner
P1	Bensin	<11
P2	Diesel MK1	10–17
P3	EO1 E32	10–17
P4	EO1 E10	10–25
P5	EO3	15–29
P6	RME	19–21
P7	HVO	14–18
	Standard för oljeindex, dieseldelen	10–18
	Standard för oljeindex, smörjoljedelen	20–30

Tabell 6 De undersökta oljeprodukternas kolväteinnehåll, g per g produkt, uppdelat i kokpunktsintervall. TIC-signalen från produkten har kvantifierats mot TIC-signalen från n-alkanstandarder. För de tre första intervallen har medelvärdet för responsen av de två alkaner som bildar intervallets ändpunkter använts (för n-C₃₅ användes istället responsen för n-C₃₀). Resultatet för det fjärde intervallet är beräknat som summan av de tre första.

	Produkt	>C10-C12	>C12-C16	>C16-C35	>C10-C35
P1	Bensin	0,10 ^x	<0,01	<0,01	0,10 ^x
P2	Diesel MK1	0,22	0,52	0,09	0,83
P3	EO1 E32	0,27	0,56	0,23	1,07
P4	EO1 E10	0,11	0,27	0,51	0,89
P5	EO3	<0,01	0,05	0,59	0,65
P6	RME	<0,01	<0,01	0,93	0,93
P7	HVO	<0,01	0,23	0,36	0,60

x utgörs av alkylbensener

Tabell 7. De undersökta oljeprodukternas kolväteinnehåll, g per g produkt, uppdelat i kokpunktsintervall. Signalen m/z 57 från produkten har kvantifierats mot signalen m/z 57 från n-alkanstandarder. För de tre första intervallen har medelvärdet för responsen av de två alkaner som bildar intervallets ändpunkter använts (för n-C₃₅ användes istället responsen för n-C₃₀). Resultatet för det fjärde intervallet är beräknat som summan av de tre första.

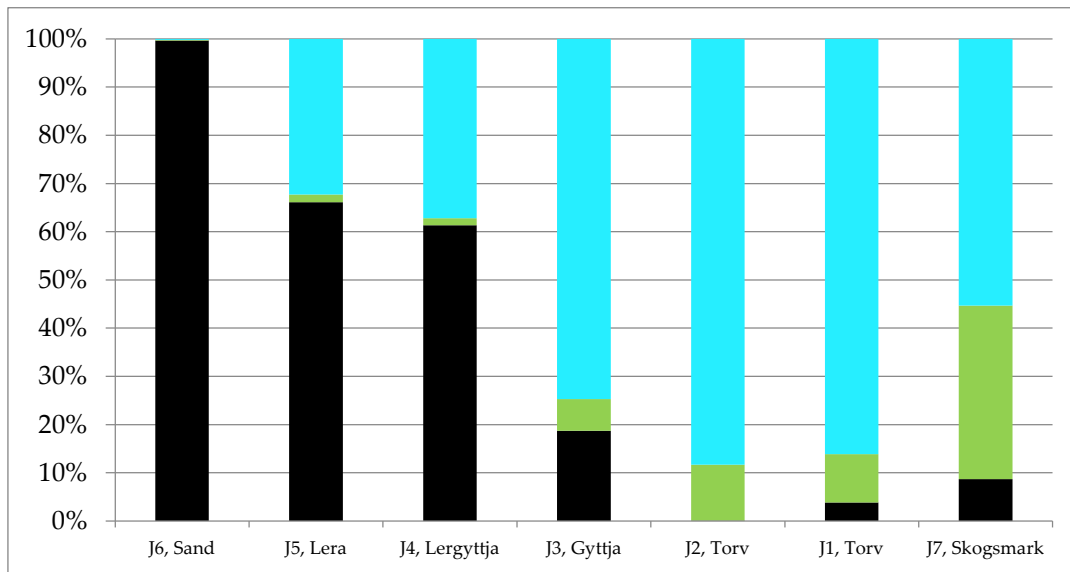
	Produkt	>C10-C12	>C12-C16	>C16-C35	>C10-C35
P1	Bensin	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
P2	Diesel MK1	0,07	0,17	0,04	0,28
P3	EO1 E32	0,05	0,12	0,03	0,20
P4	EO1 E10	0,02	0,06	0,16	0,24
P5	EO3	<0,01	0,01	0,11	0,12
P6	RME	<0,01	<0,01	0,06	0,06
P7	HVO	<0,01	0,19	0,33	0,52

6.2 Jord

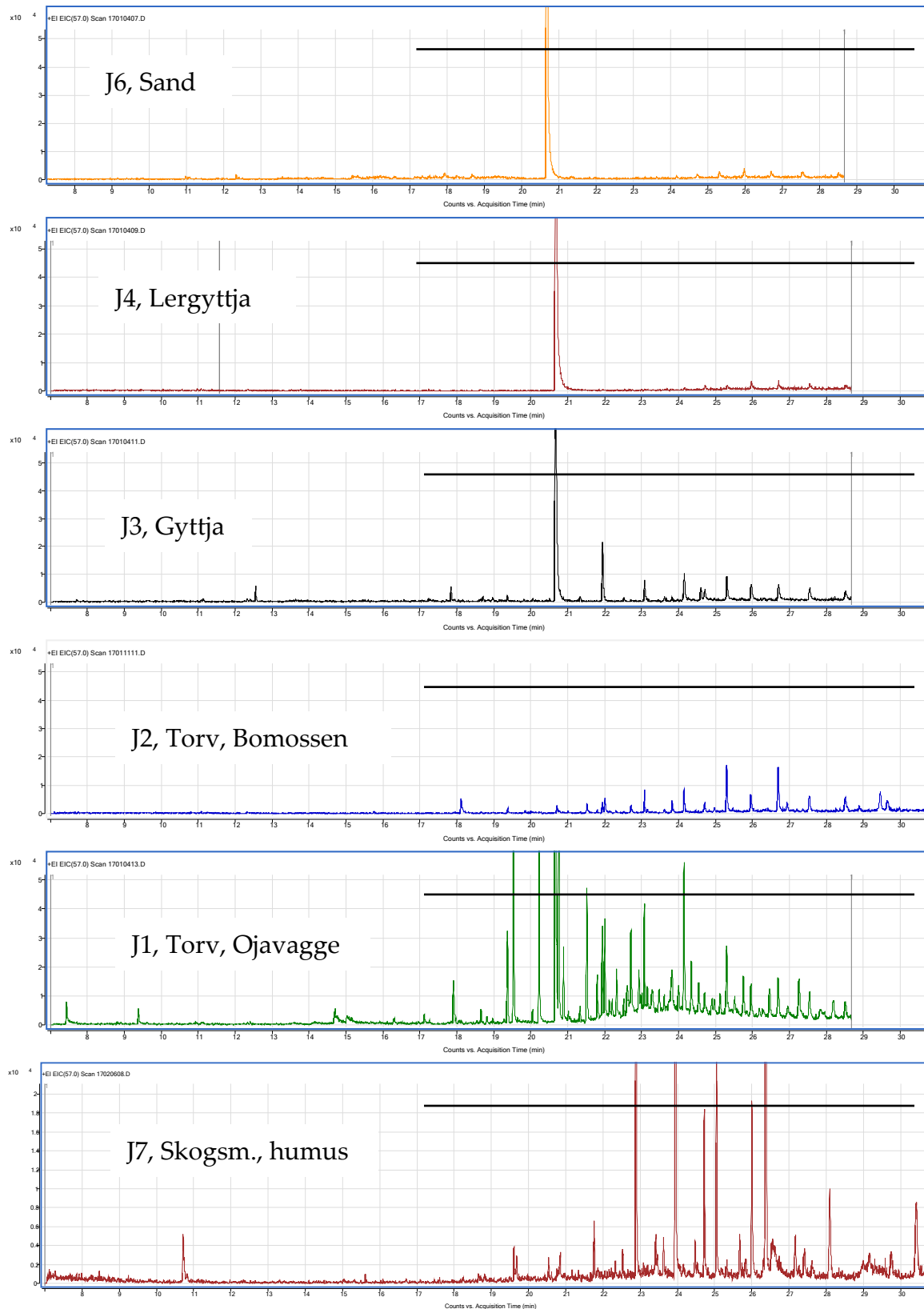
För att karakterisera de olika jordproverna med avseende på deras innehåll av organiskt material bestämdes deras halt av torrsubstans och glöddrest. Detta gjordes genom torkning vid 105 °C följt av glödning vid 550 °C. Härur beräknades andelen glöddrest (mineraliskt material), glödförlust (organiskt material) och vatten. Resultaten visas i Tabell 8 och Figur 26 och man kan tydligt se att det är skillnader i provernas innehåll av minerogent och organiskt material. I Figur 27 visas kromatogram för de analyserade jordproverna där man kan se att det är extrakt från jordproverna J1 Torv Ojavigge och J7 Skogsmark som ger en signifikant störningssignal (Figur 27). Prov J3 Gyttja Bomossen och J2 Torv Bomossen ger endast mindre störningssignaler, trots förhållandevis högt innehåll av organiskt material. Prov J6 Sand, J5 Lera Bomossen och J4 Lergyttja Bomossen ger i princip ingen störning alls i de aktuella kromatogrammen.

Tabell 8. Andel glödrest (mineraliskt material), glödförlust (organiskt material) och vatten i jordproverna.

Prov	Benämning	Glödrest, % av våtvikt	Glödförlust, % av våtvikt	Vatten, % av våtvikt
J6	Sand	99.7%	0.2%	0.2%
J5	Lera, Bomossen	66%	1.6%	32%
J4	Lergyttja, Bomossen	61%	1.4%	37%
J3	Gyttja, Bomossen	19%	6.6%	74%
J2	Torv, Bomossen	0.1%	12%	88%
J1	Torv, Ojavagge	3.8%	10%	86%
J7	Skogsmark, humus	8.7%	36%	55%



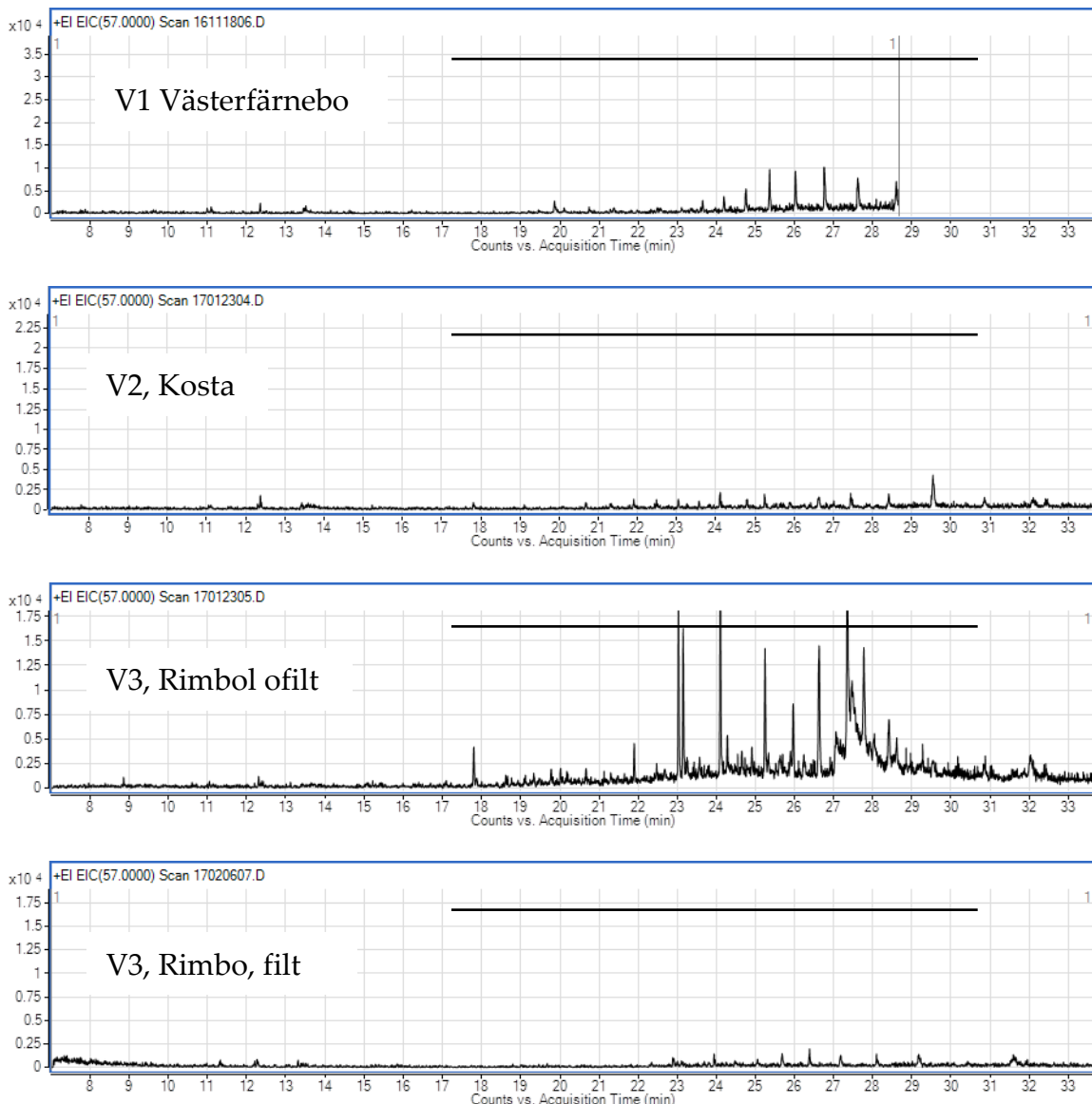
Figur 26. Andel mineral (svart), organiskt material (grönt) och vatten (blått) i jordproverna.



Figur 27. Kromatogram (m/z 57) för jordprover ordnade uppifrån från låg till hög organisk halt. Linjen i kromatogrammens högra övre del markerar området C₁₆-C₃₅. Toppen vid 20,8 min i kromatogram J6, J4 och J3 är en internstandard och härrör inte från proven.

6.3 Vatten

I Figur 28 visas kromatogram för extrakt från vattenproven V1 Väster Färnebo, V2 Kosta, V3 Rimbo ofilt och V3 Rimbo filt. Inget av proverna är förorenade med petroleumkolväten. För de två första proverna finns heller inga tecken på detta i kromatogrammen, de små toppar som syns ligger inom metodens bakgrunds nivå. För provet V3 Rimbo ofilt finns däremot en signifikant signal i området C₁₆-C₃₅. Provet innehöll en hög halt av suspenderat material. Partiklarna avskildes inte före extraktionen. För provet V3 Rimbo filt, samma prov, men där provet extraherats efter att partikelfasen frånskilts, syntes inte denna signal, vilken alltså härstammar från de suspenderade partiklarna. Vattnet från Kosta hade en hög halt av DOC men uppvisar ingen störning. Koncentrationen av löst organiskt kol ser alltså inte ut att föranleda en störning i vårt prov.

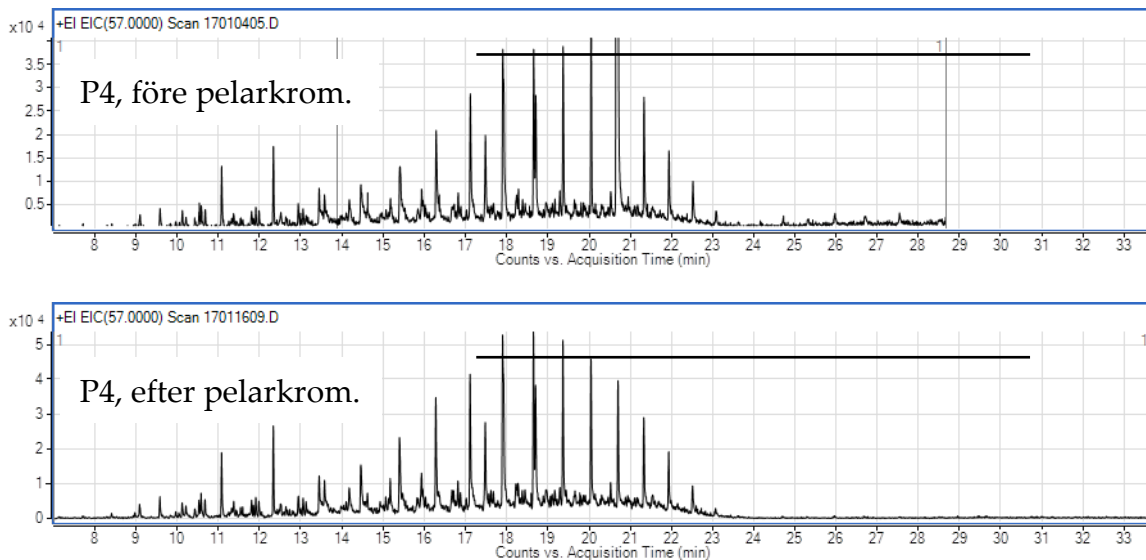


Figur 28. Kromatogram (m/z 57), extrakt av vatten prov V1, V2, V3 ofilt. och V3 filt. Linjen i kromatogrammens högra övre del markerar området C₁₆-C₃₅.

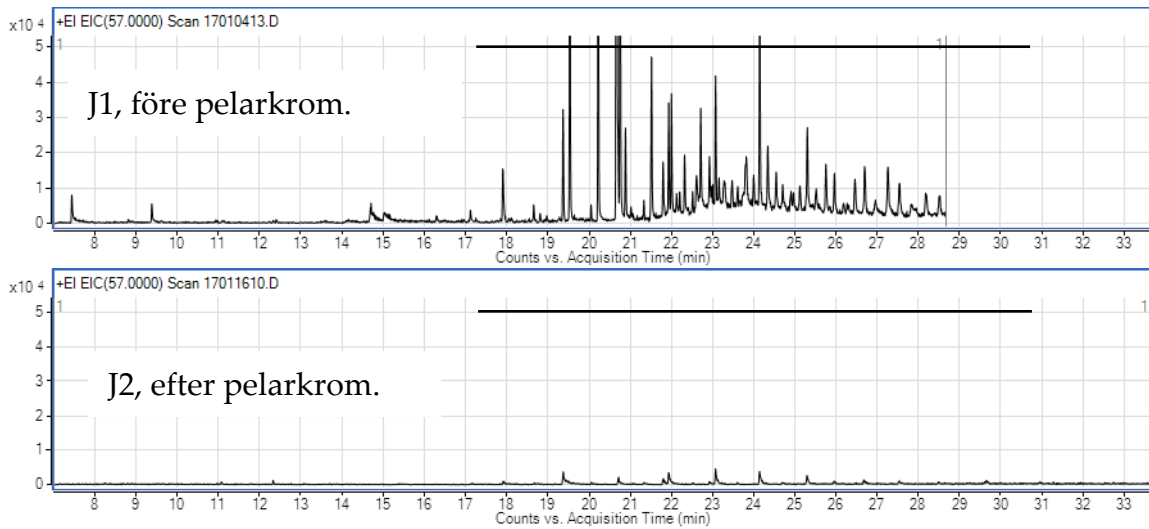
6.4 Hur kan störningen förhindras?

Pelarkromatografi på en adsorbent ger en möjlighet att separera substanser i ett extrakt efter polaritet. För att undersöka om våra insamlade prover skulle ge ett annat resultat om de förbehandlades med en adsorbent, sattes extrakt i pentan på pelare med Florisil där opolära föreningar passerar igenom, men mer polära föreningar kvarhålls. Pelaren eluerades med pentan. Efter reduktion av volymen genom indunstning analyserades eluatet på samma sätt som ursprungsextraktet med GC-MS.

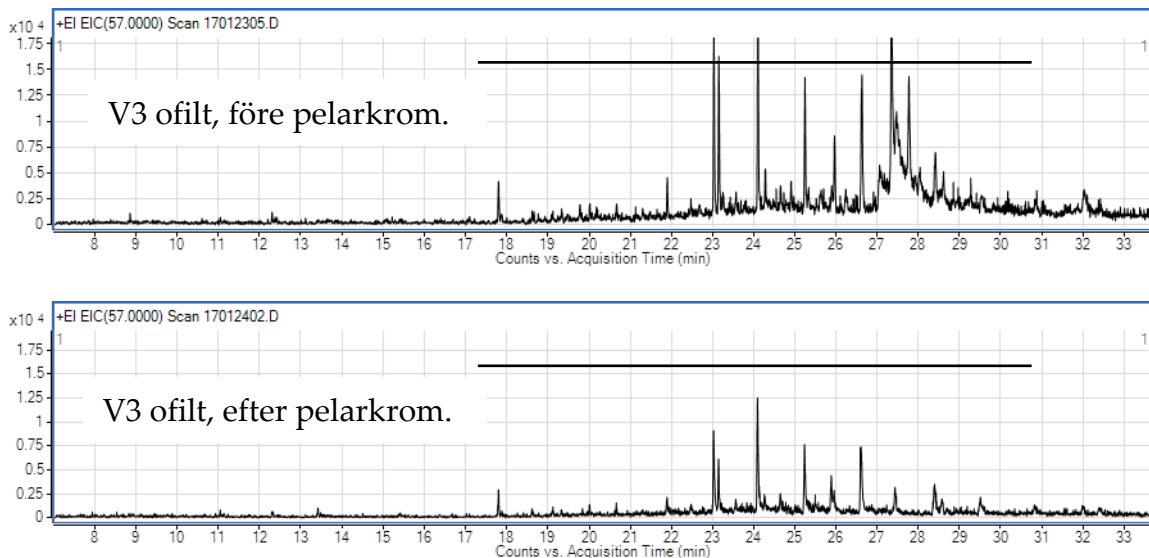
I Figur 29 visas att oljekolvätna i extraktet av prov P4 Eldningsolja (EO1 E10) inte påverkas av att kromatograferas genom Florisil. Däremot försvinner de tidigare visade signalerna i området alifater C_{16} – C_{35} i provet torv Ojavagge nästan helt (Figur 30), i vattenprovet Rimbo till största delen (Figur 31) och i provet Skogsmark till stor del, 63 % (Figur 32), efter motsvarande behandling. Det är alltså möjligt att med hjälp av Florisil eller annan lämplig adsorbent (aluminiumoxid, kiselgel eller dylikt) till största delen förhindra störningarna, förutsatt att de beror på närvaron av polära ämnen. De störningar som trots allt förekommer även efter rening kan däremot också bero på närvaro av naturligt organiskt material, men det är inte polärt, vilket vi återkommer till under diskussionen. Observera att det inte är möjligt att analysera PAHer på ett extrakt som renats på detta sätt. Detta får göras på ett obehandlat extrakt, eller bättre, på en andra fraktion från pelaren efter eluering med en mer polär lösningsmedelsblandning.



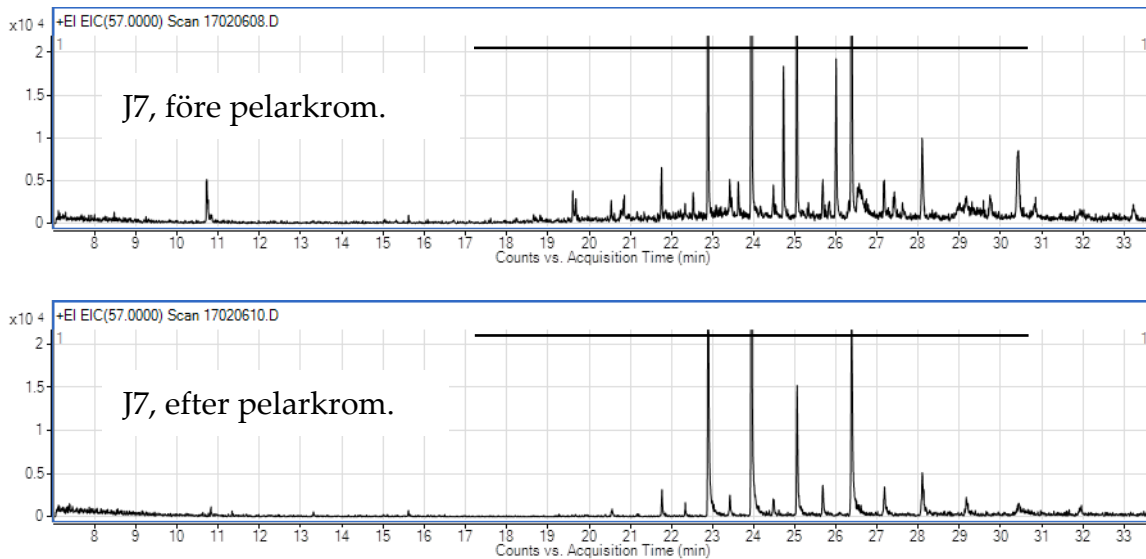
Figur 29. Kromatogram (m/z 57) över oljeprov P4 EO1 E10 före och efter pelarkromatografi genom Florisil. Linjen i kromatogrammens högra övre del markerar området C_{16} – C_{35} . Toppen vid 20.8 min i det övre kromatogrammet är en internstandard.



Figur 30. Kromatogram (m/z 57) över jordprov J1 Torv Ojavagge före och efter pelarkromatografi genom Florisil. Linjen i kromatogrammens högra övre del markerar området C₁₆-C₃₅.



Figur 31. Kromatogram (m/z) över vattenprov V3 Rimbo ofilt före och efter pelarkromatografi genom Florisil. Linjen i kromatogrammens högra övre del markerar området C₁₆-C₃₅.



Figur 32. Kromatogram (m/z) över jordprov J7 Skogsmark Rimbo före och efter pelarkromatografi genom Florisil.

7 Diskussion

De resultat som vi har erhållit i projektet styrker den hypotes som undersökningen ville pröva, d.v.s., att organiskt material i jord- och vattenprover kan störa analysen av oljeföreningar i fraktionen alifater C_{16} - C_{35} . Fenomenet har visat sig vara relativt väldokumenterat i den internationella litteraturen (t.ex. Stout och Wang 2016, Morrison och Sullivan 2009, Vecchiato m. fl. 2017, Wang m.fl. 2012, Yang, m.fl. 2013, Zemo m.fl. 2003, 2016,) och det är vedertaget att denna typ av störning kan motverkas om slutbestämning föregås av rening av extrakten med kiselgel eller annan adsorbent för att avlägsna polära ämnen. Wang m.fl. (2012) visar i en jämförande studie av oljeförorenade och icke oljeförorenade jord- och växtprover att det förekommer naturliga bakgrundshalter av biologiskt, organiskt material i de icke oljeförorenade proverna och att detta består av polära ämnen såsom fettsyror, fettalkoholer, fytoler och steroler, men även av opolära ämnen som raka alkaner (n-alkaner) i intervallet C_{21} - C_{35} . Studien från Wang visar, förutom att de polära ämnena kan avlägsnas genom förbehandling med kiselgel, att närvaron eller frånvaron av vissa så kallade biomarkörer¹ kan användas som indikatorer på om det analyserade provet är förorenat av petroleum eller om det är naturligt förekommande organiskt material som utgör utslaget i kromatogrammen. Forskningen kring biomarkörer sträcker sig långt tillbaka i tiden och har sedan decennier använts i bland annat paleoekologiska sammanhang eftersom de kan ge oss information om forna tiders växtsamhällen. Det är t.ex. sedan länge visat att terrestriska (landbaserade) växter syntetiserar långa alkankedjor i intervallet C_{21} - C_{37} (Bush och McInery 2013 och referenser däri). Med sina hydrofoba egenskaper skyddar de opolära alkanerna plantan från förlust av vatten under evapotranspirationen. Man kallar dem för "leaf waxes". Eftersom de är långa kolkedjor och de dessutom saknar funktionella grupper, så är de också långlivade i miljön

¹ Biomarkörer är naturligt förekommande, allstädes närvarande och stabila komplex som kan anses vara en indikator på ett visst tillstånd. Termen biomarkör är kanske mest använd inom medicinforskning som indikator på olika sjukdomar men termen används inom många vetenskapliga fält (Moustafa och Morsi, 2012).

(Wang m.fl. 2004, Wang m.fl. 2006, Bush och McNery, 2013). När växtmaterial bryts ner och inkorporeras i jord och sediment så kan dessa långa alkankedjor därför bli kvar under mycket lång tid. Olika växter uppvisar olika mönster av alkankedjor och de terrestra växterna har ofta ett karakteristiskt mönster där ojämna alkankedjor är vanligare än jämna och de förekommer, som ovan nämnts, vanligen i intervallet C_{21} - C_{37} (Bush och McNery, 2013). På motsvarande vis anses fettsyror, fettalkoholer och steroler, som härstammar från bland annat plankton, ha ett mönster där jämna alkaner dominerar över ojämna. Terpaner (m/z 191) och steraner (m/z 217/218) anses däremot härstamma från petroleum (Wang m.fl., 1994, Stout och Wang 2016). Man talar om ett så kallat CPI-index (Carbon Preference Index) som utgör kvoten av ojämna och jämna normalalkaner för ett specifikt kolkedjeintervall. Detta index används i biomarkörsammanhang för att försöka särskilja ursprunget hos de identifierade alkankedjorna i provet man undersöker. Ett CPI på 10 är vanligt för löv från nutida växter medan ett CPI runt 1 anses vara av petrogenetiskt ursprung (d.v.s. härröra från petroleumprodukter) (Vecchiato m.fl. 2017). Det finns också andra typer av index såsom ACL (Average Chain Length) och perylen-index (koncentrationen av perylen dividerat med totalhalten av pentacykliska PAH-isomerer) (Vecchiato m.fl. 2017, Wang m.fl. 2012). Användandet av biomarkörer för att särskilja ursprung är dock mycket komplext eftersom det är många faktorer som påverkar bevarandet, inte minst vittringsprocesser av ett oljespill. Analysmetodikerna för att analysera dessa organiska föreningar är dessutom komplicerad.

Av ovan kan vi konstatera att trots en förbehandling med kiselgel innan analys kan påverkan från naturligt förekommande organiskt material ändå ge utslag i analysen eftersom det även förekommer naturligt organiskt material som är opolärt. Ursprunget till detta opolära organiska material är mycket svårt att härleda till en specifik källa eftersom källan på sätt och vis kan anses vara densamma; det är bara de enorma geologiska tidspannen som skiljer dem åt. I de icke oljeförorenade prover vi har analyserat syns en skillnad i störningen mellan olika typer av organiskt material. Exempelvis ger den äldre torven från Bomossen med en högre humifieringsgrad inte lika stort utslag som den yngre torven från Ojavaegge. Det har antagligen att göra med typen av organiskt material i proverna. Störningen minskar drastiskt efter rening med Florisil i båda proverna, vilket indikerar att störningen huvudsakligen utgörs av polära ämnen. Den svaga störning som återstår efter rening bör därför bero på annat än polära ämnen och högst sannolikt på närvaro av naturligt förekommande alkaner. Bush och McNery (2013) har undersökt fördelningen av alkaner C_{21} - C_{37} i olika typer av växter. De visar bland annat att C_{23} är en stabil markör för sphagnum mossor i paleoekologiska studier och att blomväxter (angiospermer eller gömfröiga växter) producerar långt mycket mer normalalkaner i sina löv än barrväxter (egentligen nakenfröiga växter eller så kallade gymnospermer). Å andra sidan undersökte Yang m.fl. (2013) korrelationen mellan växtmaterial och jordprover från samma plats och kom fram till att sambandet var svagt. För att avgöra vad skillnaderna i störningen för de olika proverna i detta projekt beror på så skulle närmare studier behövas, där fördelningen av alkankedjorna i proverna skulle kunna vara en möjlig detaljstudie.

Det är inte heller utrett varför vattenproverna med hög DOC-halt (V2 Kosta och V3 Rimbo filt och ofilt) ger olika respons. Skillnaden mellan dessa prover är den höga halten av suspenderat material i det ofiltrerade provet från Rimbo. Mot bakgrund av vad som ovan har angivits, att polära ämnen (t.ex. från hög halt löst organiskt kol) renas bort genom förbehandling med adsorbent, borde vattenprovet från Kosta uppvisa en skillnad före och efter rening. Att skillnaden mellan det ofiltrerade och filtrerade provet i Rimbo kan härledas till partiklarna är tydligt (Figur 31). Därtill kommer att ytterligare skillnad erhålls om provet dessutom renas med adsorbent innan analys. Man kan därför anta att det partikulära materialet till stor del bestod av organiska partiklar med ett polärt beteende.

Det finns naturligtvis nackdelar med att avlägsna polära ämnen eftersom de dels kan utgöra en viktig information om metaboliter (Lang m. fl. 2009, Zemo m. fl. 2013, 2016) och dels faktiskt kan ingå i petroleumprodukter i form av heterocykliska föreningar, så kallade NSO-atomer (kväve, svavel, syre på engelska Nitrogen, Sulfur and Oxygen) eller asfaltener (Stenson m.fl. 2016). Det finns heller ingen praxis utvecklad för att avgöra om de polära ämnena som renas bort består av naturligt organiskt material eller om det utgörs av metaboliter (Stenson m.fl. 2016). Det är med andra ord svårt att dra gränsen för vad som ska anses ingå i en analys av "olja" eftersom det beror på vad man vill att analysen ska ge information om. Det optimala vore att låta analysera prover både med och utan rening med adsorbent för att på så vis erhålla mer information om vad som finns i polär respektive opolär fas. För de fall där det råder osäkerhet om ursprunget till utslag i det tyngre intervallet C₁₆-C₃₅ kan man överväga att komplettera analysen genom detaljerade studier av olika biomarkörer, vilket flera andra forskare argumenterar för (Wang m. fl. 2012, Vecchiato 2017). Den polära fraktionen har antagligen störst betydelse vid analys av prover som misstänks vara förorenade av lättare petroleumprodukter såsom bensin, eftersom dessa produkter innehåller större andel polära ämnen än tyngre produkter. Det innebär även att vattenprover, eftersom de polära metaboliter som bildas från en petroleumförorenad jord återfinns i vattenfasen, antagligen riskerar att ge en större osäkerhet jämfört med jordprover.

Det kan givetvis även finnas andra faktorer i analyser av oljekolväten som påverkar resultatet än närvaro av organiskt material, såsom exempelvis val av extraktionsmedel, men det ligger utanför denna studie. Likaså kan olika typer av jord vara olika svåra att extrahera, vilket också kan påverka resultatet. Det har inte heller studerats i denna studie. Annat som kan påverka är också val av adsorbent. En faktor som starkt påverkar en adsorbents egenskaper är dess vattenhalt. En adsorbent med låg vattenhalt kallas "aktiverad" och har stor adsorbtionsförmåga. Tillsats av vatten, "deaktivering", sänker adsorbtionsförmågan. Förvaring i rumstemperatur kan förändra aktiveringsgraden. Ett arbets sätt är att torka adsorbenten vid 400°C och sedan förvara den i värmeskåp vid t.ex. 150 °C. Man väger sedan in lämplig mängd för den närmaste tidens förbrukning av adsorbent och den mängd vatten man funnit lämplig (t.ex. 3%) och blandar omsorgsfullt. I standarden "oljeindex" beskrivs hur stearylstearat kan användas för att bestämma om adsorbentens egenskaper är lämpliga (SS-EN ISO 9377-2).

Avsaknaden av reningssteg i SPIMFAB-metoden kan innebära att beslut om efterbehandling fattas på felaktiga grunder för områden där prover innehåller naturligt organiskt material som ger utslag i det tyngre alifatintervallet. Det har störst betydelse i områden där petroleumförorening inte är utbredd och det kan bli särskilt komplicerat exempelvis i områden där dricksvatten uppvisar denna påverkan. Att införa ett reningssteg med pelarkromatografi i den så kallade SPIMFAB-metoden innebär ett extra arbetsmoment, vilket fördyrar analysen. Det innebär även att analys av aromater och PAH:er behöver göras på ett annat extrakt, vilket ytterligare fördyrar analysen. Det är därför huvudsakligen för de fall där det är att förvänta att störningar från organiskt material utgör ett problem för tolkningen av analysresultaten som en förändring av analysmetoden är ekonomiskt försvarbar.

Anledningen till att slutbestämning genom kvantifiering med massfragment m/z 57 sker i SPIMFAB-metoden har inte utretts i denna studie. Vi har endast studerat effekterna av slutbestämning genom kvantifiering med m/z 57 i samband med att de insamlade proverna i projektet analyserades. Det fanns antagligen en anledning till att massfragment m/z 57 valdes som måste ha baserats på vilken typ av prover som samlades in från bensinstationerna och vad man behövde veta om dessa. Ett parallellt projekt som drivs av Statens geotekniska institut, Sweco och Eurofins med samfinansiering från Trafikverket och Sveriges geologiska undersökning (SGU), diskuterade analysmetoden på workshopen "Petroleumproblematik" hösten 2017. Det var tydligt att det fanns ett behov av att se över metoden och hur den används. Vår studie visar att i och med

att cykloalkaner underskattas så kan metoden ge missvisande resultat, vilket skulle kunna förklara det som många upplever, att prover som "borde" uppvisa halter av oljeförorening, enligt analysen inte gör det.

Det är också tydligt att det finns ett behov av att utveckla analysmetod och bedömningsgrunder för tyngre oljeprodukter eftersom de innehåller längre kolkedjor än C₃₅. Man kan i dagsläget överväga att använda oljeindex som komplement till SPIMFAB-metoden för denna typ av produkter, men oljeindex fångar inte längre kolkedjor än C₄₀. Ska man komma >C₄₀ behövs GC och kolonner som klarar högre temperaturer. För analys av nya bränslen såsom RME och HVO rekommenderas att använda standarder av respektive produkt, välja lämpliga masstal och utvärdera med ett stort inslag av manuell granskning.

8 Slutsats

Vi har i denna studie visat att jord- och vattenprover som inte är förorenade av oljeprodukter kan ge ett utslag i intervallet C₁₆₋₃₅ i analys med GC-MS enligt den s.k. SPIMFAB-metoden. Störningen har relaterats till närvaro av naturligt organiskt material och kan huvudsakligen avhjälpas genom att rening av provet med adsorbent görs innan körning i masspektrometern. Det har visats att störningen varierar med olika typer av organiskt material men det har inte fastslagits vad det är i det organiska materialet som styr variationen. I vattenprover synes störningen i högre grad orsakas av partikulärt organiskt material än löst organiskt material. I jordprover synes störningen i högre grad påverkas av ungt, icke nedbrutet organiskt material än organiskt material med hög nedbrytning (högre humifieringsgrad). Detta styrks av forskning rörande paleoekologi där man konstaterar att nutida växter producerar långa alkankedjor i intervallet C_{21-C₃₇} och att variationen är stor mellan olika typer av växter (Bush och McNery 2013 och referenser däri).

SPIMFAB-metoden använder signalen för fragment m/z 57 mot normalalkaner för slutbestämning av alifatiska kolväten. Detta underskattar närvaron av cykloalkaner jämfört med om signalen för total ion current (TIC) används.

De båda slutsatserna ovan innebär att den metod för bestämning av alifatiska kolväten som idag frekvent används av de kommersiella analyslaboratorierna, den så kallade SPIMFAB-metoden, riskerar att såväl under- som överskatta förekomsten av oljekolväten i jord- och vattenprover. Man bör överväga om metoden behöver justeras genom att:

- 1) Ett reningssteg med adsorbent i pelarkolonn införs för att avlägsna naturligt organiskt material i form av polära ämnen. Det bör dock framgå att vid misstanke om metaboliter som härstammar från äldre oljeföroreningar kan dessa riskera att renas bort. Det gäller i synnerhet för vattenprover. Därför kan det vara klokt att analysresultat redovisas både med och utan rening. Vid misstanke om metaboliter bör även halten av löst organiskt kol undersökas.
- 2) Slutbestämning av alifatiska kolväten sker genom kvantifiering mot signal TIC mot normalalkaner istället för med signalen för massfragment m/z 57.

Utöver dessa slutsatser har projektet visat att analysmetoder för moderna biobränsle såsom RME och HVO behöver utvecklas.

Mer forskning behövs rörande vad det är för typ av organiskt material som utgör störningen i intervallet C_{16-C₃₅} och hur analysmetoder kan anpassas med ytterligare kunskap. Mot bakgrund av

vad som har framkommit genom litteraturstudie i detta projekt är det möjligt att använda sig av så kallade biomarkörer när detaljerade studier av orsaken till utslag i kromatogrammen är nödvändiga. Det finns biomarkörer för såväl naturligt organiskt material som petrogeniskt organiskt material.

Det är också värt att förklara att det är skillnad mellan hur aromatiska kolväten och alifatiska kolväten rapporteras i SPIMFAB-metoden. De alifatiska kolvätena slutbestäms, som ovan har förklarats, genom kvantifiering mot fragment m/z 57. De aromatiska kolvätena slutbestäms istället som enskilda föreningar som därefter slås samman i de intervall som metoden rapporterar ut.

Oljeprodukter är i grunden en komplex blandning av många naturliga organiska material och vid kemisk analys detekteras en enorm mängd olika föreningar. Detta kan jämföras med analys av t.ex. metaller där man analyserar och riskbedömer enskilda ämnen. Att analysresultat redovisas i kokpunktintervall grundar sig på att man har försökt att indela den enorma mängden föreningar i grupper med liknande kemiskt-fysikaliskt beteende och tillika toxicitet för att kunna använda dessa vid riskbedömning av spill av oljeprodukter till mark och vatten. Det bör övervägas om det är riskbedömningsverktyget eller den kemiska analysmetodiken av oljeföreningar i olika media som bör vidareutvecklas, så att riskbedömning och undersökning av mark och vatten i oljeförorenade områden ger en korrekt beskrivning av förekomsten av oljeförening på den plats som undersöks. Som ett första steg kan cykloalkaners toxicitet och betydelse för omgivande miljö utredas. Det kan även finnas många andra felkällor vid undersökning av oljeföreningar. Inte minst vid provtagning, hantering och upparbetning av prover, vilket bör belysas i någon form av uppdaterade bedömningsgrunder. Det bör övervägas om det är mest kostnadseffektivt med korrekta analyser av utvalda, enskilda oljeföreningar eller enklare summaanalyser som fångar hela oljeföreningen utan att dela upp den på enskilda föreningar.

9 Tack till

Vi vill rikta ett särskilt tack till deltagarna i vår referensgrupp; Magdalena Gleisner, Naturvårdsverket (tidigare anställd på SPIMFAB); Sture Grägg, ALS Global och Bo Wigilius, Synlab. Därutöver tackas OKQ8 och det raffinaderi som har bidragit med oljeprodukter till analysförsöken.

Referenser

Alsberg T, Odham G. 2003, Metodjämförelse 2003, Infrarödspektrometrisk bestämning av olja extraherad ur vatten med freon eller perkloretylen - en metodjämförelse. ITM-rapport 104.

Atlas R M. 1981. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: an Environmental Perspective. Microbiol Rev. 45: 180-209

Brown D M, Bonte M, Gill R, Dawick J, Boogaard P J. 2017. Heavy Hydrocarbon Fate and Transport in the Environment. Q. J. Eng. Geol. Hydrogeol. 50: 333-346.

Bush R T, McInerney F A. 2013. Leaf Wax n-Alkane Distributions in and Across Modern Plants: Implications for Paleocology and Chemotaxonomy, Geochim Cosmochim Acta. 117: 161-179.



Das N, Chandran P. 2011. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview. *Biotechnol Res International*. Vol 2011, Article ID 941810, 13 pages.

Das N, Chandran P. 2011. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview. *Biotechnol Res Int*. Vol 2011, Article ID 941810, 13 pages.

Fridström A. 2001. Provningsjämförelse 2001-2, Oil in water. ITM-rapport 93.

Hyne, N. J. 2012. *Nontechnical Guide to Petroleum Geology, Exploration, Drilling, and Production*, Third edition. PennWell Cooperation, Tulsa, Oklahoma, USA.

Lang D A, Bastow T P, van Aarssen B G K, Warton B, Davis G B, Johnston C D. 2009. Polar Compounds from the Dissolution of Weathered Diesel. *Ground Water Monit Remediat*. 29: 85–93.

Maletić S, Rončević S, Dalmacija B, Agbaba J, Watson M, Tubić A, Ugarčina Perović S 2012. Characterisation of Weathered Petroleum Hydrocarbons During a Landfarming Bioremediation Study. *J. Serb. Chem. Soc.* 77: 1671–1685.

Morrison R D, O'Sullivan G. 2009. Differentiating Aged Petroleum Hydrocarbons from Modern Phytogenic Hydrocarbons in High Organic Content Soils Using Biomarkers. *Environmental Forensics: Proceedings of the 2009 INEF annual conference*.

Moustafa Yasser M. and Morsi Rania E. (2012). *Biomarkers, Chromatography and Its Applications*, Dr. Sasikumar Dhanarasu (Ed.), ISBN: 978-953-51-0357-8, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/chromatography-and-its-applications/biomarkers>

Naturvårdsverket. 1998. Förslag till riktvärden för förorenade bensinstationer, rapport 4889, ISBN 91-620-4889-9.

Naturvårdsverket. 2009. Riktvärden för förorenad mark, Modellbeskrivning och vägledning, rapport 5976, ISBN 978-91-620-5976-7.

Schäfer I, Lanny V, Franke J, Eglinton T I, Zech M, Vysloužilová B, Zech R. 2016. Leaf Waxes in Litter and Topsoils Along a European Transect. *Soil*. 2: 551-564.

SGU Statens oljelager. 2000. Bakgrundshalter av petroleumkolväten i sediment och grundvatten. D-nr: 9030-0189/99.

SPI Svenska Petroleum Institutet. 2010. SPI Rekommendation, Efterbehandling av förorenade bensinstationer och dieselanläggningar.

SS-EN ISO 9377-2:2000. Vattenundersökningar - Bestämning av oljeindex - Del 2: Gaskromatografisk metod efter vätskeextraktion.

Stenson R, Hellmann-Blumberg U, Elias D, Brown D, Fry N, Naugle A, Meillier L, Prowell C. 2016. *Petroleum Metabolites Literature Review and Assessment Framework*, Technical Resource Document San Francisco Bay Regional Water Quality Control Board.

Stout S, Wang Z. 2016. *Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics, Fingerprinting and Source Identification*, 2nd Edition, Academic Press Inc.

Tissot BP and Welte DH. 1984. Petroleum Formation and Occurrence, Second and Enlarged Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo.

TPHCWG (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group). 1997. Volume 3. Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations. Prepared by John B. Gustafson, Joan Griffith Tell, and Doug Orem. Amherst Scientific Publishers, Amherst, MA.

TPHCWG Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series. 1998a. Vol 1 Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media. Ed Weisman E. Amherst Scientific Publishers, Amherst, MA.

TPHCWG (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group). 1998b. Volume 2. Composition of Petroleum Mixtures. Prepared by Thomas L. Potter and Kathleen E. Simmons. Amherst Scientific Publishers, Amherst, MA.

Wang Z, Fingas M, Li K. 1994. Fractionation of a Light Crude Oil and Identification and Quantiation of Aliphatic, Aromatic and Biomarker Compounds by GC-FID and GC-MS, Part II, J Chromatograf Science, 32: 367-382.

Wang Z, Fingas M, Yang C, Hollebone B. 2004. Biomarker Fingerprinting: Application and Limitation for Correlation and Source Identification of Oils and Petroleum Products. Am Chem Soc, Div Feul Chem. 49: 331-334

Wang Z, Stout S A, Fingas M. 2006. Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification. Environ Forensics. 7: 105-146

Wang Z, Yang C, Yang Z, Hollebone B, Brown C E, Landriault M, Sun J, Mudge S M, Kelly-Hoopere F, D. Dixon D G. 2012. Fingerprinting of Petroleum Hydrocarbons (PHC) and other Biogenic Organic Compounds (BOC) in Oil-contaminated and Background Soil Samples. J. Environ. Monit. 14: 2367-2381.

Vecchiato M, Bonato T, Bertin A, Argiriadis E, Barbante C, Piazza R. 2017. Plant Residues as Direct and Indirect Sources of Hydrocarbons 1 in Soils: Current Issues and Legal Implications. Environ. Sci. Technol. Lett. 4: 512-517.

Yang Z, Wang Z, Yang C, Hollebone B P, Brown C, Landriault M. 2013 Evaluation of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) Measurement Methods for Assessing Oil Contamination in Soil. Environ Forensics. 14: 193-203.

Zemo D A, Foote G R. 2003. The Technical Case for Eliminating the Use of the TPH Analysis in Assessing and Regulating Dissolved Petroleum Hydrocarbons in Ground Water. Ground Water Monit Remediat. 23: 95-104.

Zemo D A, O'Reilly K T, Mohler R E, Tiwary A K, Magaw R I, Synowiec K A. 2013. Nature and Estimated Human Toxicity of Polar Metabolite Mixtures in Groundwater Quantified as TPHd/DRO at Biodegrading Fuel Release Sites. Ground Water Monit Remediat. 33: 44-56.

Zemo D A, O'Reilly K T, Mohler R E, Magaw R I, Espino Devine C, Ahn S, Tiwary A K. 2016. Life Cycle of Petroleum Biodegradation Metabolite Plumes, and Implications for Risk Management at Fuel Release Sites. Integrated Environmental Assessment and Management. 13: 714-727.



Bilaga 1

I två tabeller nedan visas förhållandet mellan intensiteten för m/z 57 och summan av övriga angivna intensiteter (TIC) för ett antal kolvätestrukturer. Resultaten är beräknade ur data från den kommersiellt tillgängliga databasen över biblioteksspektra NIST 14.

Normalalkaner och isoalkaner

Struktur	m/z 57 / TIC
	0.22
	0.20
	0.20
	0.22

Cykloalkaner

Struktur	m/z 57 / TIC
	0.11
	0.11
	0.092
	0.085

	0.080
	0.073
	0.07
	0.065
	0.060
	0.049
	0.047
	0.030
	0.029
	0.023
	0.011

SGU

Sveriges geologiska undersökning



IVL Svenska Miljöinstitutet AB // Box 210 60 // 100 31 Stockholm
Tel 010-788 65 00 // Fax 010-788 65 90 // www.ivl.se