



Rapport

Diarienummer

NV Rapport 2020-14

Projektnummer

Litteraturoversikt - lukt och smak av petroleumkolväten i dricksvatten

Projekt utfört på uppdrag av Norrvatten

Johan Strandberg, Jonas Henriksson och Gunnar Thorsén
IVL Svenska Miljöinstitutet på uppdrag av Norrvatten

2020-12-03

PM

Litteraturöversikt - lukt och smak av petroleumkolväten i dricksvatten

Innehåll

Inledning	2
Miljöklassning för bensin och diesel	2
Faktiskt innehåll i bensin och diesel	3
Förändrade bränslen	5
Lukt- och smakgränser	6
Analys av olja i vatten	7
Riktvärde för olja i vatten	7
Referenser	9

Inledning

Denna PM innehåller en beskrivning av kemiska komponenter i petroleumbaserad diesel som, vid förekomst i vatten, kan ge upphov till lukt och smak. Bakgrunden är att de gränsvärden som idag används på Norrvatten är otillräckligt beskrivna och att bränslesammansättningen för i synnerhet diesel ändras kontinuerligt till exempel på grund av miljöanpassning.

Målen med projektet har varit att

- genom en litteraturstudie ta fram vilka ämnen i petroleumbaserad diesel som i huvudsaken ger upphov till lukt och smak,
- vilka koncentrationsintervall som dessa ämnen har i diesel,
- vilka gränsvärden som finns för dessa ämnen och
- vilka mättekniker/mätmetoder som är anpassade för att ta fram mätparametrar som bäst kan kopplas till lukt och smak i vatten för att man skall kunna ta fram ett relevant gränsvärde att mäta.

Projektet har utförts på uppdrag av Norrvatten.

Miljöklassning för bensin och diesel

Innehållet i miljöklassad bensin och diesel bestäms av drivmedelslagen (SFS 2011:319). Miljöklass 1 är det helt dominerande bränslet på den svenska marknaden sedan 1995 (Transportstyrelsen web, 2020). Svenska krav för diesel miljöklass 3 motsvarar EU-s krav för diesel.

Tabell 1. Urval av krav på diesel enligt drivmedelslagen, SFS 2011:319.

Egenskap	Enhet	MK 1	MK 2	MK 3
Aromatiska kolväten, max	Vol-%	5	20	-
Polycykliska aromatiska kolväten, max	Vol-%	Inte mätbar	0,1	
Polycykliska aromatiska kolväten, max	Vikt-%	-	-	8,0
Svavel, max	mg/kg	10,0	10,0	10,0
Fettsyrametylestrar, max	Vol-%	7,0	7,0	7,0
Metylcyklopentadienylmangantrikarbonyl (MMT)	Mg Mn/l	2	2	2

MMT tillsätts för att katalysera förbränningen av sotpartiklar vid lägre temperaturer, som ett alternativ eller komplement till att utrusta fordon med en bättre partikelrening (Guinther G, mfl., 2002). MMT finns i praktiken inte i svensk

diesel (Miljö- och jordbruksutskottets betänkande 2015/16: MJU3) men måste regleras i svensk lag för att följa EU-lagstiftning.

Tabell 2. Urval av krav på bensin enligt drivmedelslagen SFS 2011:319.

Egenskap	Enhet	MK 1	MK 1 alkylat	MK 2
Olefiner, max	Vol-%	13,0	1,0	18
Aromatiska kolväten, max	Vol-%	35,0	1,0	35,0
Bensen, max	Vol-%	1,0	0,1	1,0
Cyklohexaner, max	Vol-%	-	2,0	-
n-hexan, max	Vol-%	-	0,5	-
Oxygenater				
- Metanol, max	Vol-%	3,0	-	3,7
- Etanol, max	Vol-%	10,0	-	
- Isopropylalkohol, max	Vol-%	12,0	-	12,0
- Tertiär-butylalkohol, max	Vol-%	15,0	-	15,0
- Isobutylalkohol, max	Vol-%	15,0	-	15,0
- Etrar med fler än 5 kolatomer (exempelvis MTBE eller ETBE), max	Vol-%	22,0		22,0
Bly, max	g/l	0,005	0,002	0,005
Svavel, max	mg/kg	10,0	10,0	10,0
Metylcyklopentadienylmangantrikarbonyl (MMT)	Mg Mn/l	2	2	2

Faktiskt innehåll i bensin och diesel

År 1993 bildades arbetsgruppen "Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group" (TPHCWG) under U.S. Department of Health and Human Services. Man hade identifierat att man bedömde saneringsbehov av förorenade områden väldigt olika staterna emellan. Saneringskrav formulerades ofta som Totalt Petroleumkolväte och kunde variera mellan 10 och 10 000 mg/kg, vilket var otillfredsställande eftersom man kunde konstatera att standarden inte vilade på vetenskaplig grund.

Målet med bildandet av gruppen var därför att utveckla vetenskapligt försvarbar information för att kunna fastställa markföroreningsnivåer som skyddar människors hälsa. Metoden som utvecklades av TPHCWG innebar att man kunde ställa differentierade krav för olika ämnesgrupper baserat på toxicitet och beteende i miljön. Dessa grupper redovisas i

Tabell 3. Under detta arbete sammanställdes information om innehållet i ett antal olika petroleumprodukter, vilket är den bästa sammanställning som gått att hitta inom ramen för den här litteraturstudien. Informationen fanns inte i en samlad

databas utan har sammanställts genom att OCR-scanna pdf-dokument, vilket gör att det kan finnas fel i översättningen.

Tabell 3. Definition av ATSDR-fraktioner (ATSDR, 2005).

ATSDR-fraktion	Primär fraktion	Effective carbon number index
Aliph1	Alifater	EC5-EC8
Aliph2	Alifater	EC>8-EC16
Aliph3	Alifater	EC>16-EC35
Arom1	Aromater	EC5-EC8
Arom2	Aromater	EC>8-EC16
Arom3	Aromater	EC>16-EC35

Tabell 4. Max och min volymprocent för olika ämnesgrupper i bensin sorterat enligt ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry).

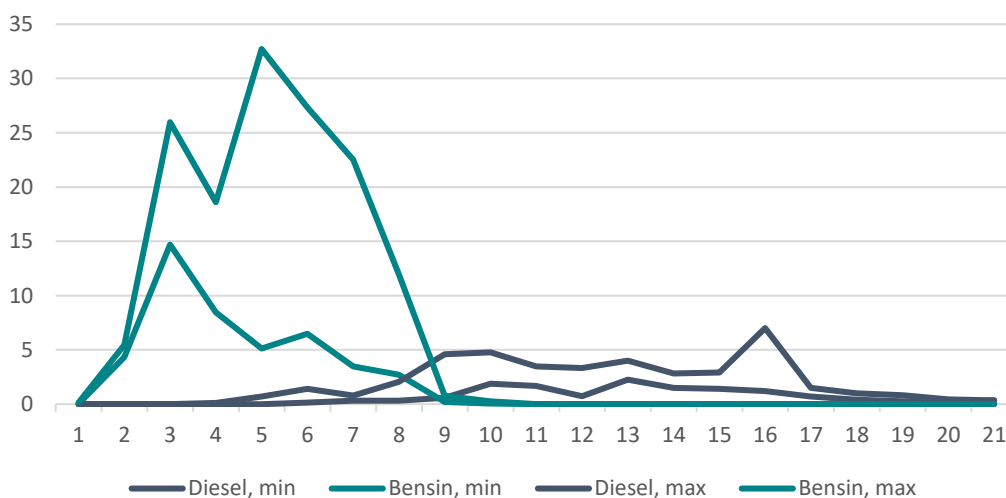
	MIN vikt%	MAX vikt %
Aliph1	27.90	72.82
Branched Chain Alkanes	15.54	45.99
Branched Chain Alkenes	2.98	3.87
Cycloalkenes	0.18	0.29
Straight Chain Alkanes	6.66	17.81
Straight Chained Alkenes	1.71	2.72
Cycloalkanes	0.83	2.14
Aliph2	2.67	11.26
Branched Chain Alkanes	1.38	7.60
Branched Chain Alkenes	0.30	0.78
Straight Chain Alkanes	0.20	1.64
Straight Chained Alkenes	0.62	0.82
Cycloalkanes	0.17	0.42
Aliph3	0.12	0.37
Branched Chain Alkanes	0.12	0.37
Arom1	6.43	36.47
Alkyl benzenes	6.43	36.47
Arom2	4.48	19.93
Alkyl benzenes	3.97	18.23
Alkyl Naphthalenes	0.09	0.49
Naphtheno-Benzenes	0.42	1.21
Arom3	0.00	0.00
Polynuclear Aromatics	0.00	0.00
(blank)	3.94	4.84
Straight Chain Alkanes	3.94	4.84
Grand Total	45.54	145.69

Tabell 5. Max och min volymprocent för olika ämnesgrupper i diesel sorterat enligt ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry).

Row Labels	MIN vikt%	MAX vikt %
Aliph1	0.10	0.10
Straight Chain Alkanes	0.10	0.10
Aliph2	8.23	14.02
Branched Chain Alkanes	0.68	1.73
Straight Chain Alkanes	7.55	12.29
Aliph3	4.45	9.02
Straight Chain Alkanes	4.45	9.02
Arom1	0.05	2.11
Alkyl benzenes	0.05	2.11
Arom2	1.00	5.45
Alkyl benzenes	0.16	0.48
Alkyl Naphthalenes	0.83	4.97
Arom3	0.05	5.78
Naphtheno-Benzenes	0.03	0.17
Polynuclear Aromatics	0.01	5.61
Grand Total	13.88	36.48

Av tabell 3 och 4 är det värt att notera att variationen i sammansättning är stor, samt att innehållet i diesel inte summerar till 100 %. De stora variationerna är väntade eftersom de uppkommer av att man använt olika råoljor som råvara samt att raffinaderier producerar olika produkter vilket gör att man fraktionerar upp råvaran på olika sätt. Så länge man uppfyller bränslestandarderna är det i sin ordning att innehållet är olika. Om man summerar de olika aromatfraktionernas maximala volymprocent får man 57 % aromater respektive 8 % med de minsta, vilket ger att standardens 35 % bör kunnat uppfyllas för de bensinprover som utgjorde underlag för kartläggningen.

Skillnaden mellan max och min-värden i diesel är mindre än de är för bensin, men i och med att inte ens maxvärdena summerar till 100 % bör denna sammanställning inte ges samma vikt som den för bensin.



Figur 1. Max och min volymsprocent av olika kolväten per kolatom i bensin och diesel.

Förändrade bränslen

Sammansättningen av bränslen har förändrats under senare år med inblandning av ökande andel förnybara komponenter. Reduktionsplikten, som togs i bruk den 1 juli 2018, tvingar drivmedelsleverantörer att blanda in biobaserade bränslen. Om man inte är beredd att betala en straffsumma kommer inblandningen att succesivt att ökas. För 2020 är reduktionsnivåerna 4,2 % för bensin och 21 % för diesel.

Det finns redan idag bränslen som innehåller högre andel biobaserat. Exempelvis Preem Evolution Bensin innehåller utöver fossil bensin fem procent etanol, tio procent grön nafta och en procent ETBE (etyl tert-butyl eter). Grön nafta är en biprodukt från framställningen av HVO (hydrogenated vegetable oil), men som inte uppfyller bränslestandarderna för bensin och därför fått en annan benämning.

Idag används ofta ETBE istället för MTBE i bensin, då den förra kan göras av etanol och därmed räknas som ett biobaserat tillskott enligt reduktionsplikten.

Lukt- och smakgränser

För dricksvattenproduktion är det, förutom att undvika oönskade hälsoeffekter från föroreningar, viktigt att vattnet är smak- och luktfritt. Vissa gränsvärden som finns för petroleumassocierade kolväten i dricksvatten är baserade på smak- och luktgränser. MTBE är ett sådant där det inte finns något hälsobaserat riktvärde från WHO, eftersom detta skulle ligga så mycket högre än dess smak- och luktgräns. Det är troligt att ETBE har liknande karaktär med avseende på lukt och smak som MTBE. För toluen är situationen den omvända med riktvärdet på 0,7 mg/l medan lukt- och smakgränsen är 24µg/l.

Tabell 6. Lukt- och smakgränser för några petroleumkolväten i vatten.

Ämne	Lukt- och smakgräns i vatten (mg/l)	Referens
Bensen	0,5	USEPA 2004
Toluen	0,03	WHO 1996
Etylbensen	0,03	USEPA 2004
Xylen	0,3	WHO 1996
Aromat C8-C10	0,07	Young, 1996
Aromat C10-C16	0,01	ATSDR, 2005
Naftalen	0,01	Young, 1996
MTBE	0,02	Stocking, 2001

Den enda information som hittats om lukt och smak för alifater är ett antagande från SPBI och Naturvårdsverket om att alla alifatfraktioner har en generell lukt- och smakgräns på 0,1 mg/l, vilket sannolikt är en överskattning av de tyngre fraktionerna med tanke på att de lättare alifaterna mycket lättare avgår som VOC. WHO (2008) skriver att alkaner generellt har låg toxicitet förutom de i spannet EC5-EC12 som har narkotiska egenskaper och att alkener har svaga bedövande egenskaper. Det saknas data för tyngre kolväteföreningar, men man konstaterar att

föreningar över EC20 är varken vattenlösliga eller volatila vilket gör att behovet av data minskar för dricksvattenändamål.

I studierna som refereras till ovan bör det poängteras att man inte undersökt bränslens lukt, utan ämnen. Lukt och smak är dock komplext till sin natur och påverkas av en rad olika faktorer (SEPA, 2010): den kan uppstå av blandningar men försvinna som enstaka ämnen, försvinna i närvaro av andra ämnen, koncentrationsberoende så till vida att den kan vara behaglig under en viss koncentration men obehaglig över, stor skillnad mellan individers uppfattning. Lukt- och smakgränserna i tabell 6 har alltså en inneboende osäkerhet.

Analyser av olja i vatten

Traditionellt har man analyserat petroleumkolväten i vatten som "oljeindex", med hjälp av GC/FID-teknik. Detta index anger summahalten av kolväten med en kedjelängd om 10 till 40 kol. Det innebär alltså att lättare ämnen inte ingår i denna analys och att man därmed missar en stor del av ämnena i bensin samt de lättflyktiga delarna i diesel, vilka är viktiga för smak och lukt. Resultatet från GC/FID-analyser redovisas också ofta fraktionerade. Analys med GC/MS redovisas enbart med fraktionerade kolväten efter kedjelängd.

En egen observation som inte hittats i litteraturen är att utsläpp av RME (rapsmetylester) kan lukta mycket starkt. Troligen rör det sig om nedbrytningsprodukter från fettsmetylestrar. Även om produkten RME som sådan inte luktar kommer den, eftersom den är relativt lättnedbrytbar, ge upphov till andra ämnen vid spill. Allteftersom bränslen blir mindre toxiska och mer lättnedbrytbara kan detta komma att bli något att ta i beaktande.

Rekommendation och slutsatser

Med tanke på att karaktären på de ämnen som ingår i oljeprodukter skiljer sig åt väsentligt med avseende på lukt och smak, samt att sammansättningen för de olika produkterna varierar mellan producenter och i tiden, skulle en summaparameter för olja i vatten vara ett trubbigt styrmedel.

Alternativet till summaparameter är att använda de lukt- och smakgränser som finns angivna i Tabell 6 vilket är analysparametrar som enkelt beställs från lab. Det finns förstås osäkerheter i de exakta gränserna som kan slå både uppåt och nedåt,

men utgående från dessa skulle en reglering som syftar till att säkra lukt och smak på vatten vara mer träffsäker.

De koncentrationvärden som anges i Tabell 6 är de som inte får överskridas i utgående vatten från dricksvattenverket, eller vid intagspunkten om man vill undvika behandling av vattnet. I och med att flera av de identifierade ämnena har högt ångtryck och/eller har kort halveringstid i en fri vattenmassa på grund av UV-nedbrytning betyder det att skillnaden är stor om utsläpp sker till mark eller till ytvatten. Sannolikheten att ämnena ska nå intagspunkten vid ett utsläpp till ytvatten minskar med avståndet i mycket större utsträckning än vad det gör i grundvatten. När man ska omsätta lukt- och smakgränserna till gränsvärden för verksamhetsutövare bör detta vara en faktor att ha med i beräkning.

Nackdelen med att specificera ämnen på detta vis skulle kunna vara att man genom detta inte är försäkrad mot eventuella framtida tillsatsmedel eller nedbrytningsprodukter. Då skulle man behöva komplettera riktvärdena med dessa ämnen vid behov.

Referenser

ATSDR, 2005: Toxicological profile for Naphtalene, 1-Methylnaphtalene and 2-Methylnaphtalene.

Guinther, G., Human, D., Miller, K., Roos, J. et al., "The Role that Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT®) Can Play in Improving Low-Temperature Performance of Diesel Particulate Filters," SAE Technical Paper 2002-01-2728, 2002,

Miljö- och jordbruksutskottet, 2015: https://www.riksdagen.se/sv/dokument-lagar/arende/betankande/begransning-av-mangan-i-dieselbranslen_H301MJU3

Scottish Environmental Protection Agency, 2010: Odour Guidance 2010.
<http://www.sepa.gov.uk>

Stocking AJ et al. (2001) Implications of an MTBE odor study for setting drinking water standards. Journal of the American Water Works Association, 93: 95–105.

Transportstyrelsen web, 2020,
<https://transportstyrelsen.se/sv/vagtrafik/Miljo/Luftkvaliet-i-tatorter/Miljoklassade-branslen/>

U.S. Department of Health and Human Services, 1999: Toxicological profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH).

USEPA, 2004: Technical factsheet on. Benzene, toluene and Ethylbenzene,
www.epa.gov

WHO, 2008: Petroleum products in drinking water, Background document for development of WHO Guidelines for drinking water quality.
WHO/SDE/WSH/05.08/123

Young W.F., Horth H., Crane R., Ogden T., Arnott M., 1996: Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants, Water Research, Vol 30, Issue 2.