

Branchebeskrivelse for Garverier

TEKNIK OG ADMINISTRATION

NR 5 1997

INDHOLDSFORTEGNELSE

		SIDE
1	INDLEDNING	2
2	SAMMENFATNING	4
3	GENEREL BESKRIVELSE AF BRANCHEN.....	6
	3.1 Branchedefinition og afgrænsning.....	6
	3.2 Branchens strukturelle udvikling.....	7
	3.2.1 Historisk udvikling	7
	3.2.2 Antal virksomheder	7
	3.2.3 Forbrug af kemikalier	8
4	PROCESSER, TEKNOLOGI OG MILJØBELASTNING.....	10
	4.1 Procesbeskrivelse.....	10
	4.2 Produktionsindretning	10
	4.3 Delprocesser og miljøbelastning.....	11
	4.3.1 Kalkhusprocesser.....	11
	4.3.2 Garvning	14
	4.3.3 Farvning og fedtning.....	16
	4.3.4 Finish og tørring	18
5	FORURENINGSRISIKO	20
	5.1 Oversigt over potentielle forureningskilder.....	20
	5.2 Stofbeskrivelse - kemiske data	22
6	UNDERSØGELSER	23
	6.1 Historik	23
	6.1.1 Historisk kortlægning	23
	6.1.2 Status for branchens miljøbelastning.....	25
	6.2 Teknisk undersøgelse.....	27
	6.2.1 Prøvetagning.....	27
	6.2.2 Analyser	29
7	LITTERATURLISTE	39

BILAGSFORTEGNELSE

Bilag 1: Datablade for udvalgte kemiske stoffer

Bilag 2: Detailbeskrivelse af anvendte produkter

1 INDLEDNING

Denne branchebeskrivelse er udarbejdet af Carl Bro as for Amternes Depotenhed i forbindelse med projektet "Erfaringsopsamling på amternes registreringsundersøgelser", med særlig vægt på 8 udvalgte brancher.¹

Udvælgelsen af brancher til erfaringsopsamlingsprojektet, som gennemføres under Amternes Depotenhed, er foregået ud fra dels et generelt udvælgelseskriterie "mindst 25 registreringsundersøgelser, udført af minimum 5 forskellige amter" dels specifikke begrundelser.

Miljøstyrelsen har i 1992 udgivet en branchevejledning for garverier /1/. En erfaringsopsamling på denne branche kan medvirke til at følge op på branchevejledningen i praksis. Hvordan undersøger amterne de tidligere garveri grunde, og hvad er resultatet af disse undersøgelser.

Der skønnes i dag at være 37.500 kortlagte ejendomme, hvoraf der kun er gennemført registreringsundersøgelser på ca. 4.500 /14/.

Af disse 4.500 gennemførte registreringsundersøgelser er 46 (opgjort i oktober 1996) udført på ejendomme, hvor der har været/er et garveri.

Da der således stadigvæk er mange kortlagte ejendomme, som endnu ikke er undersøgt, og da enkelte amter endnu ikke er færdige med kortlægningsarbejdet vurderes det, at der fortsat skal udføres en del registreringsundersøgelser på garverier. Derfor har Amternes Depotenhed valgt at få udarbejdet en branchebeskrivelse for denne branche i forbindelse med erfaringsopsamlingsprojektet.

Formålet med branchebeskrivelsen er:

1. at give en generel indsigt i branchen
samt
2. at fungere som et lettilgængeligt og direkte brugbart opslagsværk

i forbindelse med arbejdet med registreringsundersøgelser, som er højt prioriteret i amterne i disse år.

Branchebeskrivelsen, herunder dens anbefalinger, skal dog altid læses i forhold til de til enhver tid relevante vejledninger mv. fra Miljøstyrelsen.

Rapportens indhold er sammenfattet i kapitel 2 med særlig vægt på de forureningsmæssige aspekter.

I kapitel 3 defineres branchen, og der gives en kort indføring i branchens strukturelle udvikling og sammensætning.

¹ Autoværksteder, garverier, jern- og metalstøberier, korn- og foderstofvirksomheder, metalforarbejdende virksomheder, produkthandel, autoophug og jern- og metalgenvindingsvirksomheder, træimprægneringsvirksomheder samt varmegærker

I kapitel 4 beskrives produktionsmetoden på et garveri samt hvilken miljøbelastning, med henblik på jord og grundvandsforurening, som kan forventes fra denne branche.

I kapitel 5 gives en oversigt over potentielle forureningskilder, og for udvalgte branchespecifikke stoffer gives kemiske data.

I kapitel 6 beskrives en fremgangsmåde til at finde relevante historiske oplysninger frem, anbefalinger af hvilke kilder som er relevante at undersøge samt anbefalinger af, hvorledes den tekniske undersøgelse kan udformes, herunder valg af prøvetagnings- og analyse metodik.

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

Princippet i den anvendte referencehenvielse i denne branchebeskrivelse er, at står henvisningen lige før et punktum, betyder det, at henvisningen omfatter den foregående sætning. Står henvisningen derimod efter et punktum, er hele det foregående afsnit baseret på den pågældende reference.

2 SAMMENFATNING

Branchedefinition og afgrænsning

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

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

Garverier er omfattet af Miljøbeskyttelseslovens kapitel 5 om forurenende virksomhed, hvor de er opført under gruppe F, oparbejdning af animalske råvarer, undergruppe 4, garverier, med amterne som godkendende og tilsynsførende myndighed.

Branchens strukturelle udvikling

I Danmark har der på et tidspunkt ligget et eller flere garverier i hver købstad. I dag er der kun 2 garverier tilbage med i alt 180 medarbejdere. Inden for de sidste 40 til 50 år har garveribranchen oplevet en voldsom industrialisering.

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

- Vegetabilsk garvning
- Mineralsk garvning
- Syntetisk garvning

Mineralsk garvning med opløsninger af chromsalte udgør i dag stort set hele produktionen.

Processer, teknologi og miljøbelastning

Aktiviteterne på et garveri er opdelt i følgende delprocesser:

- *Kalkhusprocesser*, der er våde processer, som renser huderne for smuds, kød- og fedtresten samt vasker og opløder huderne, så de kan modtage garvestofferne.
- *Garvningen*, der udføres i vandige opløsninger med garvestoffer. 90 til 95% af produktionen udføres som chromgarvning.
- *Farvning og fedtning*, der er både tørre og våde processer.
- *Finish og tørring*, der er tørre processer, som giver læderet egenskaber som glans, blødhed, duft, smidighed m.m.

I forbindelse med ovennævnte aktiviteter vil følgende kilder til forurening af jord- og grundvand skulle overvejes undersøgt:

<i>Kilder som altid medtages i en undersøgelse</i>
• Garverikar og valker
• Bassiner kanaler og rørsystemer
• Tanke til opbevaring af kemikalier
• Kemikalieoplag udendørs
<i>Kilder som anbefales medtaget i en undersøgelse</i>
• Utætte kloakker
• Nedgravede olietanke med tilhørende rørføringer, påfyldning og udluftning
<i>Kilder som i specielle tilfælde kan medtages i en undersøgelse</i>
• Nedgravet affald

På garverier anvendes en lang række forskellige potentielt forurenende produkter. De væsentligste er nævnt nedenfor:

- Affedtningsmidler
- Chrom-garvestoffer
- Biocider
- Farvestoffer

Undersøgelsesteknik

I forbindelse med en registreringsundersøgelse på et garveri foreslås følgende undersøgelsesstrategi:

- Historisk redegørelse
- Prøvetagning af jord, vand og evt. poreluft
- Eventuel feltmåling af jordprøver for kulbrinter
- EDXRF-screening af jordprøver for metallerne Cr, As og Pb
- *Jordprøver* analyseres for metallerne Cr, As og Pb ved ICP- eller AAS-analyser samt GC-FID-analyser BTEX, benzin, petroleum og fyringsolie.
- *Vandprøver* analyseres for BTEX, naphthalen, benzin, petroleum og fyringsolie ved GC-FID-analyser samt ved GC-FID-/GC-MS-analyse for de vandblandbare stoffer butylacetat, ethylglycol og acetone og ved GC-ECD-analyser for chlorerede opløsningsmidler og AAS-analyse for Cr og As. Det kan overvejes at analysere for ammonium, chlorid, sulfat og sulfid samt pH og ledningsevne.
- *Poreluftprøver* analyseres evt. BTEX ved GC-FID og for chlorerede opløsningsmidler ved GC-ECD.

3 GENEREL BESKRIVELSE AF BRANCHEN

3.1 Branchedefinition og afgrænsning

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

Læder, som er garveribranchens færdige produkt, forarbejdes andetsteds i industrien for fremstilling af lædervarer som f.eks. sko, tøj, møbler m.m.

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

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

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

Miljøbeskyttelsesloven

Garverier er omfattet af Miljøbeskyttelseslovens kapitel 5 om forurenende virksomhed, hvor de er opført under gruppe F, oparbejdning af animalske råvarer, undergruppe 4, garverier, med amterne som godkendende og tilsynsførende myndighed.

Danmarks Statistik

Garverier er i Danmark Statistiks erhvervsgrupperingskode placeret i gruppe 191000.

Erhvervsregistre

I KraksVejviser for dansk erhvervsliv er garveribranchen angivet under garverier (nr. 2395).

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

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

Brancheorganisation

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

Museer

På Slagtermuseet i Roskilde findes en afdeling for garverier.

3.2 Branchens strukturelle udvikling

3.2.1 Historisk udvikling

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

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

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

- Vegetabilsk garvning
- Mineralsk garvning
- Syntetisk garvning

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

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

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

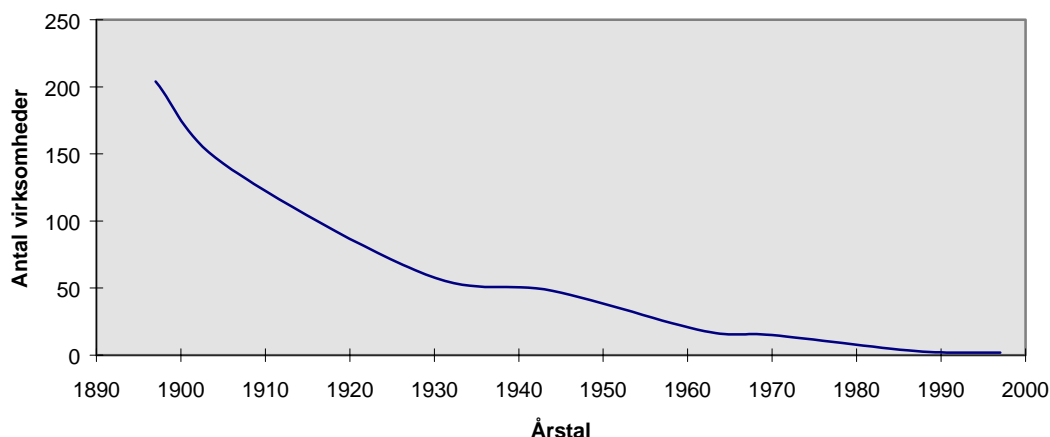
Garvning med chrom har siden begyndelsen af dette århundrede vundet større og større indpas og blev hurtigt den dominerende garvemethode. I dag er 90 til 95% af verdens læderproduktion chromgarvet.

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

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

3.2.2 Antal virksomheder

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



Figur 3.1 Antallet af garverier i Danmark. /4, /6/

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

I starten af dette århundrede var der beskæftiget mellem 400 og 500 mennesker i garveribranchen. Tallet steg til 800 i starten af 1920-erne, men faldt til 300 ved depressionen i slutningen af 1920-erne. De efterfølgende 15 år steg antallet af medarbejdere til mellem 1.000 og 1.100, hvor det stabiliserede sig i en årrække. I 1960-erne begyndte antallet af garverier for alvor at falde, og med den nye miljølovgivning i begyndelsen af 1970-erne gik det stærkt. Antallet af beskæftigede i garveribranchen faldt tilsvarende, og i dag er der 180 medarbejdere på danske garverier. På de store garverier har der i garveribranchens storhedstid været op mod 200 medarbejdere /7/.

3.2.3 Forbrug af kemikalier

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

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

En oversigt over mængden af kemikalier, der som et gennemsnit benyttes i garveribranchen er vist i tabel 3.1.

En oversigt over forbruget af organiske opløsningsmidler i de nordiske garverier i 1977 og første halvår af 1978 er vist i tabel 3.2.

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

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

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

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

Tabel 3.1 En oversigt over mængden af kemikalier, der som et gennemsnit benyttes i garveribranchen er beskrevet i /9/

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

Tabel 3.2 Forbruget af organiske opløsningsmidler i de nordiske garverier i 1977 og første halvår af 1978. Efter /9/

4 PROCESSER, TEKNOLOGI OG MILJØBELASTNING

4.1 Procesbeskrivelse

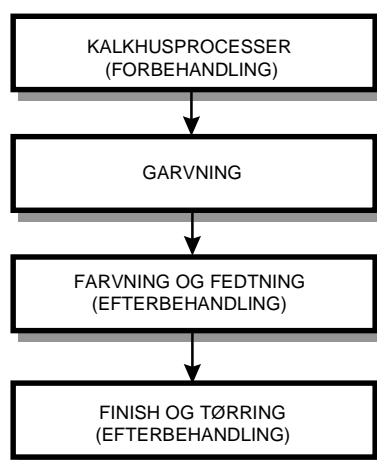
Produktionen i et garveri kan inddeles i fire overordnede delprocesser:

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

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

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

Kalkhusprocesserne, garvningen, affedtningen og den våde farvning er våde processer, hvor der benyttes meget store mængder vand i produktionen, mens de tørre farveprocesser og finish-behandlinger er tørre processer.



Figur 4.1 Organisationsdiagram for et garveri

4.2 Produktionsindretning

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

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

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

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

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

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

Skind klar til salg opbevares på et andet lager.

På et garveri har der været et sindigt system af rørsystemer og kanaler til tilledning af procesvand samt afledning og opsamling af brugt og spildt procesvand fra valker og kar.

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

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

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

4.3 Delprocesser og miljøbelastning

I det følgende gives en beskrivelse af de fire overordnede kemiske delprocesser, der indgår i garvningen /1/, /4/, /5/.

4.3.1 Kalkhusprocesser

Arbejdsmetoder

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

Kalkhusprocesserne kan opdeles i udblødning, kalkning, skavning, afkalkning og pyring, samt pickling ved chromgarvning. Ved kalkhusprocesserne benyttes der overvejende uorganiske kemikalier. Hovedparten af de benyttede uorganiske kemikalier er natriumchlorid,

calciumhydroxid og natriumsulfid, som tilsammen udgør 68% af det totale forbrug af uorganiske kemikalier.

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

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

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

Ved udblødningen er benyttet forskellige salte som f.eks. natriumsulfid, natriumhydroxyd, ammoniumcarbonat samt også i nogen udstrækning detergenter.

Som detergenter har alkylphenol-forbindelser, som f.eks. ethoxyleret nonylphenol, været meget benyttet, men er blevet erstattet af andre forbindelser, da nedbrydningsprodukterne kan bioakkumulere /9/.

- **Kalkningen** fjerner overhuden og dermed hårene og gør huderne modtagelige for garvestofferne. Kalkningen udføres typisk med opløsninger af læsket kalk. Endvidere kan der anvendes forskellige kemikalier, som f.eks. sulfider, f.eks. arsenisulfid eller enzymer med hårløsende egenskaber.

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

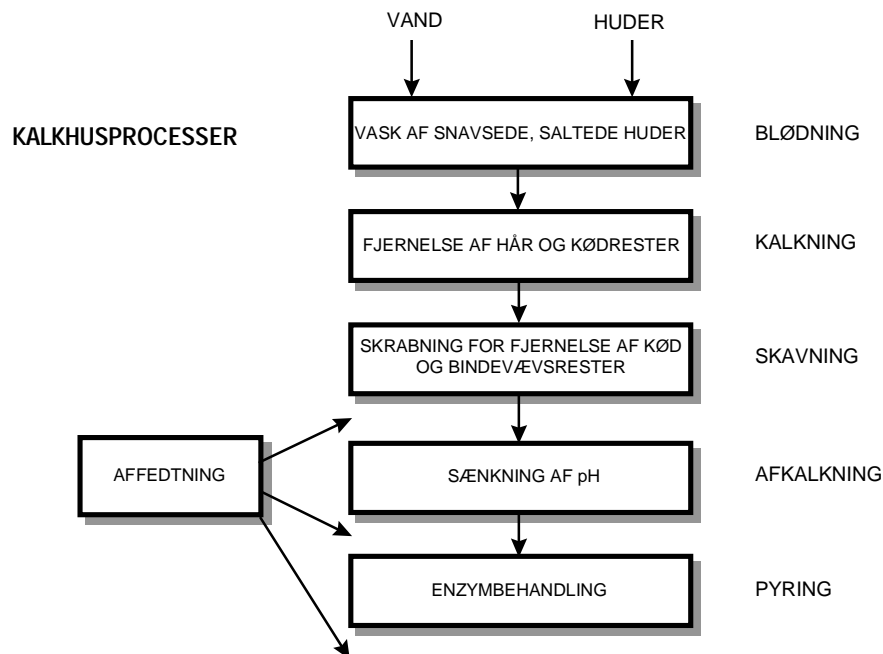
- **Skavningen**, som er en rent mekanisk proces, fjerner underhud og løst bindevæv i skavemaskiner. Endvidere kan hudernes narv fraspaltes i spaltmaskiner. Affald fra skavningen kan bruges i biogasanlæg.
- **Afkalkningen** af skindene er vigtig af hensyn til den efterfølgende garvning. Afkalkningen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

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

Når fåreskind garves, er det nødvendigt at affedte skindene. Affedtningen kan foretages i forbindelse med kalkhusprocesserne. Affedtningens placering i processerne kan variere. Der affedtes bl.a. med benzin og chlorerede opløsningsmidler.

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

I figur 4.2 er kalkhusprocesserne afbilledet grafisk.



Figur 4.2 Kalkhusprocesser

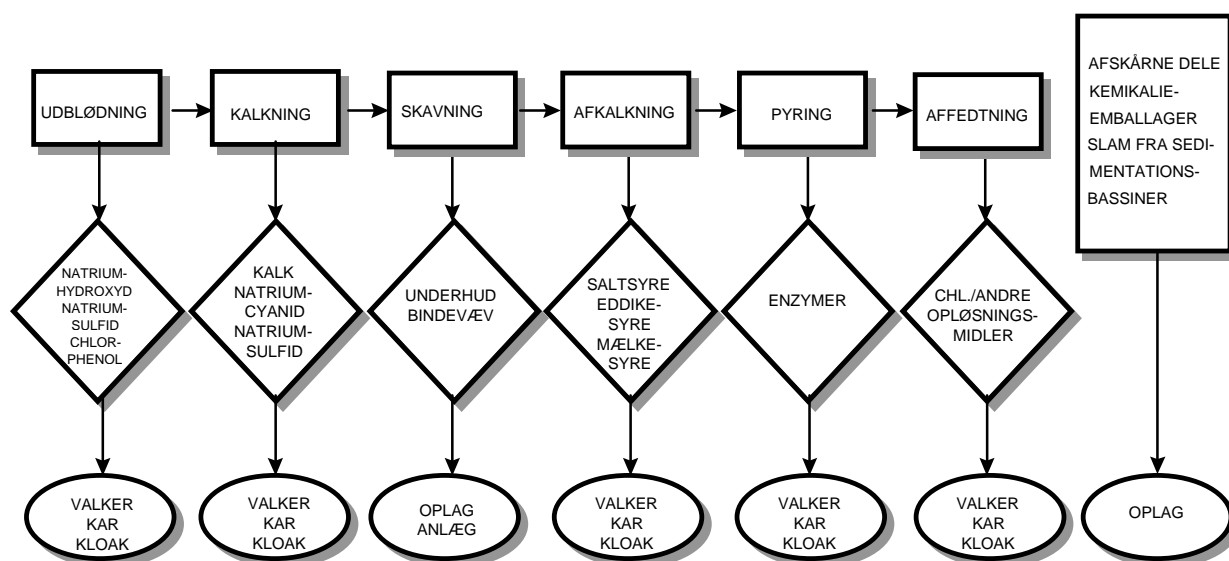
Miljøbelastning

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

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

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

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



Figur 4.3 Oversigt over arbejdsmetoder, potentielt forurenende stoffer/produkter samt potentielle forureningskilder ved kalkhusprocesser

4.3.2 Garvning

Arbejdsmetoder

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

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

- **Vegetabilsk garvning** udføres med ekstrakter af forskellige plantedele. Her kan nævnes egebark, egetræ, granbark, kastanieved, eucalyptustræ, quebracho-ved, mimosa (akaciebark) og mangrovebark.
- **Syntetisk garvning** udføres med kunstigt fremstillede stoffer med lignende egenskaber som de vegetabiliske garvestoffer. De syntetiske garvestoffer kan også anvendes som hjælpe- eller kombinationsstoffer ved både vegetabilsk garvning og chromgarvning.

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

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

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

Ved garvning af visse typer såleleder kan en chromgarvning være fulgt af behandling af læderet i en opløsning af blyacetat.

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

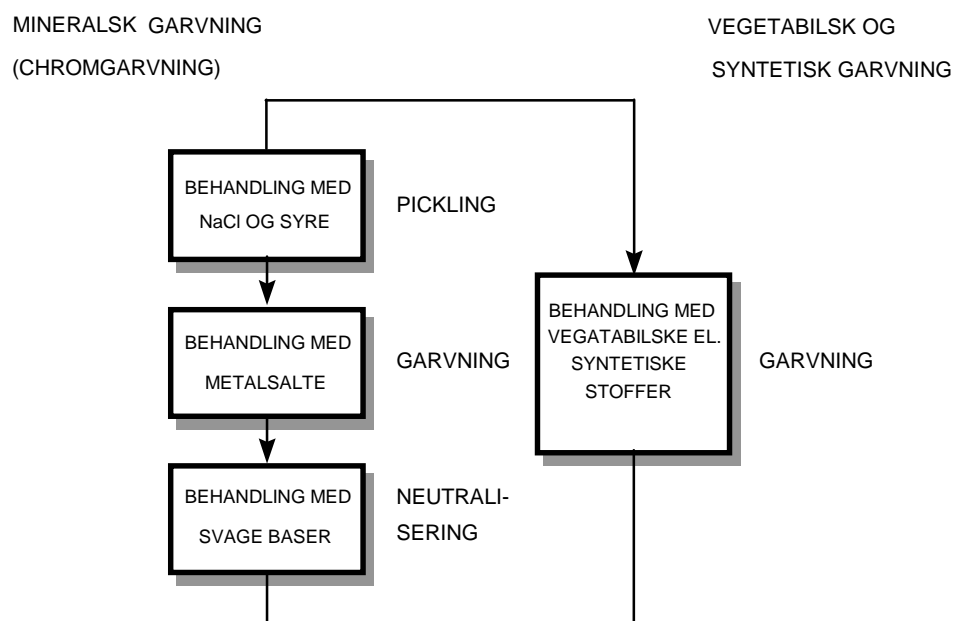
Idet chromgarvningen er meget vigtig, skal der knyttes en uddybende kommentar til denne:

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

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

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

I figur 4.4 er garveprocesserne afbilledet grafisk

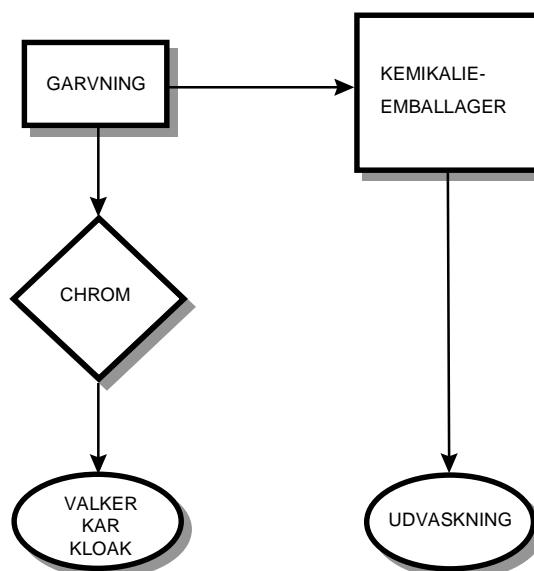


Figur 4.4 Garveprocesser

Miljøbelastning

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

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



Figur 4.5 Oversigt over arbejdsmetoder, potentielt forurenende stoffer/produkter samt potentielle forureningskilder ved garvning

4.3.3 Farvning og fedtning

Arbejdsmetoder

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

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

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

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

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

Til farvningen anvendes en lang række forskellige farvestoffer. En del af farvestofferne anvendes opløst eller suspenderet i vand. Der anvendes dog også farvestoffer, som kræver brug

af organiske opløsningsmidler. Det drejer sig primært om forskellige alkoholer, estre, ketoner, xylener og toluen.

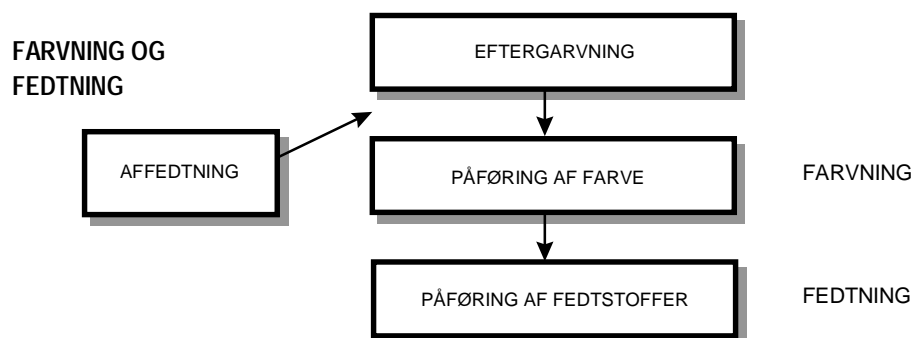
Af de farvestoffer, der benyttes i slutbehandlingen, har de gule og røde traditionelt været baseret på bly og cadmium.

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

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

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

I figur 4.6 er farvning og fedtning afbilledet grafisk.

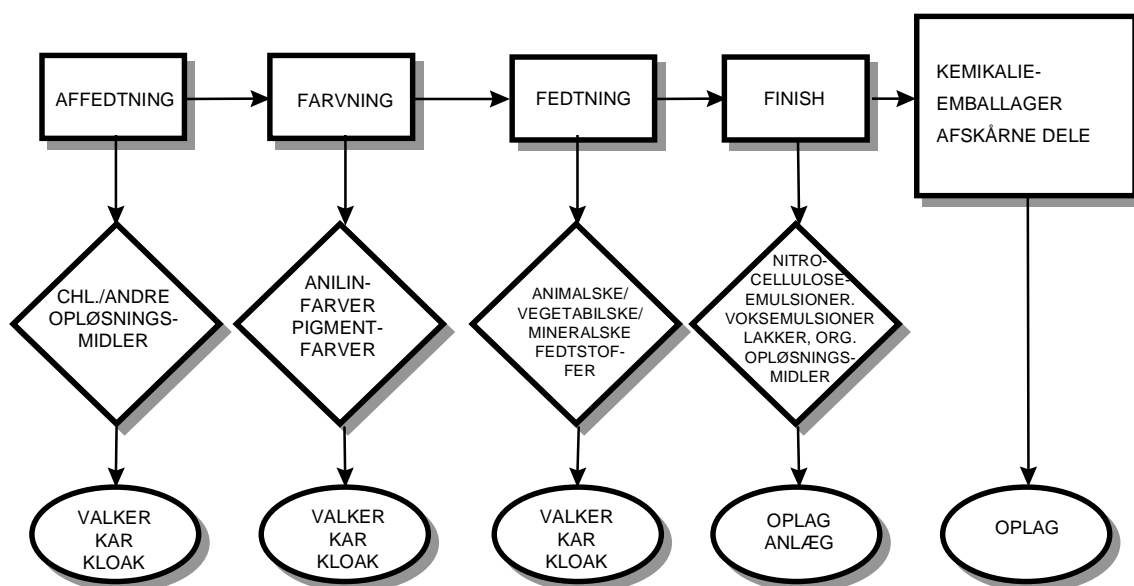


Figur 4.6 Farvning og fedtning

Miljøbelastning

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

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



Figur 4.7 Oversigt over arbejdsmetoder, potentielt forurenende stoffer/produkter samt potentielle forureningskilder ved farvning og fedtning

4.3.4 Finish og tørring

Arbejdsmetoder

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

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

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

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

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

FINISH OG
TØRRING

OVERFLADEBEHANDLING
TØRRING

SLUTBEHANDLING

Figur 4.8 Finish og tørring

Miljøbelastning

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

Da miljøbelastningen fra finish og tørring vurderes at have mindre betydning, er der ikke optegnet en særskilt figur over arbejdsmetoder, potentielt forurenende stoffer/produkter samt potentielle forureningskilder ved finish og tørring.

5 FORURENINGSRISIKO

5.1 Oversigt over potentielle forureningskilder

I nedenstående tabel 5.1 er lavet en uprioriteret opgørelse over processer, kilder, spredning og forurenende stoffer/produkter.

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

PROCES	KILDER	SPREDNING	FORURENENDE STOFFER/PRODUKTER
VÅDE PROCESSER: Kalkhusprocesser Garvning Våd farvning Affedtning Fedtning	<ul style="list-style-type: none"> • Garverikar og -valker • Kloaksystem • Bassiner, kanaler og rørsystemer • Kemikalielager • Tanke til opbevaring af kemikalier og organiske opløsningsmidler 	<ul style="list-style-type: none"> • Stort spild af vand på det omkringliggende gulv forårsaget af flytning af huder mellem valker og kar. Udsivning fra gulv • Afdrypning af huder (eventuelt udendørs) • Spild ved fyldning og tømning af valker og kar • Utætheder i valker, kar, rørsystemer (spildevandet indeholder sulfid, S²⁻, og sulfat, SO₄²⁻, som kan give forøget tærring af spildevandssystemerne) • Spild ved kemikalielager, eller hvor kemikalier er blandet f.eks. ved fremstilling af vandige opløsninger til garvning, farvning eller affedtning 	<ul style="list-style-type: none"> • Benzen • Toluen • Ethylbenzen • Xylener • Naphthalen • Natriumcyanid • Pentachlorphenol • Tetrachlormethan • Trichlormethan • Trichlorethylen • Tetrachlorethylen • 1,1,1-trichlorethan • Butylacetat • Ethylglycol • Acetone • Chrom (III) • Chrom (VI)
TØRRE PROCESSER: Tør farvning Finish og tørring (efterbehandling)	<ul style="list-style-type: none"> • Kemikalielager, • Affaldsoplæg 	<ul style="list-style-type: none"> • Spild ved eller hvor kemikalier er blandet f.eks. ved fremstilling af vandige opløsninger til garvning, farvning eller affedtning • Meget små mængder fast affald 	<ul style="list-style-type: none"> • Pigmentfarver • Nitrocellulose-emulsioner/-lakker • Polyurethan • PVC-produkter • Voksemulsioner • Vandbaserede farver og lakker • Organiske opløsningsmidler
Øvrige aktiviteter	<ul style="list-style-type: none"> • Nedgravet affald • Nedgravede olietanke 	<ul style="list-style-type: none"> • Utætheder samt spild ved påfyldning • Ikke garvede afskårne dele (hud, kød, fedt) samt garvede afskårne og afhøvede dele • Slam fra sedimentationsbassiner • Tomme kemikalieemballager 	<ul style="list-style-type: none"> • Fuel olie og fyr-gasolie • Chrom (slam, garvet skind) • Principielt alle stoffer

Tabel 5.1 Miljøbelastning ved garveprocesser

Vedrørende kilder til forurening angivet i tabel 5.1 gælder det for procesvand/spildevand, at alle installationer, hvor der er opbevaring eller behandling af vand er potentielle forureningskilder.

Dvs. gulve, valker, kar, tanke, rørsystemer, sedimentationsbassiner, vandbehandlingsbassiner, slammanlæg m.m.

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

5.2 Stofbeskrivelse - kemiske data

I bilag 1 findes datablade for udvalgte kemiske stoffer.

Der er udarbejdet datablade for:

- Benzen
- Toluen
- Ethylbenzen
- Xylener
- Pentachlorphenol
- Tetrachlormethan
- Trichlormethan
- Trichlorethylen
- 1,1,2,2-Tetrachlorethylen
- 1,1,1-Trichlorethan
- Butylacetat
- Ethylglycol
- Acetone
- Chrom
- Arsen
- Bly

Databladene viser fysisk-kemiske data som molvægt, densitet, kogepunkt, damptryk, vandopløselighed og oktonol-vand fordelingskoefficient. Endvidere er det anført, om stoffet er optaget på listen over farlige stoffer /12/.

Ud fra de fysisk kemiske egenskaber er det i databladet anført, i hvilken fase (jord, vand eller luft) man vil forvente lettest at finde stoffet. Stofferne er udvalgt på baggrund af hyppighed i anvendelse og farlighed.

6 UNDERSØGELSER

6.1 Historik

6.1.1 Historisk kortlægning

Forud for enhver teknisk undersøgelse er det vigtigt, at få beskrevet de aktiviteter, som man har mistanke om kan have medført forurening. Dette gøres ved at gennemgå forskellige historiske kilder.

Jo bedre oplysninger der er om de aktiviteter, der er foregået, jo mere målrettet kan den tekniske undersøgelse blive.

Strategien i forbindelse med den historiske kortlægning afhænger af, hvilke oplysninger der søges efter.

I det følgende er kildegennemgangen opdelt i tre faser efter hvilke oplysninger, som ønskes:

- Oplysninger om lokalisering af muligt forurenende virksomheder

Indhentning af oplysninger om, hvor der har været virksomheder, som mistænkes for at være forurenede - med henblik på en generel kortlægning af forurenede lokaliteter.
- Oplysninger om branchen

Indhentning af oplysninger som er specifikke for branchen for at opnå et generelt branchekendskab.
- Oplysninger om lokaliteten

Indhentning af oplysninger om de aktiviteter der er foregået på den pågældende lokalitet med henblik på en registreringsundersøgelse.

6.1.1.1 Oplysning om lokalisering af muligt forurenende virksomheder

Det at finde frem til hvilke lokaliteter, der kan være forurenede, forudsætter at man ved hjælp af mere "brede" historiske kilder som vejvisere, telefonbøger, lokalvejvisere og annonceværker, har lokaliseret de ejendomme, hvor der har ligget en virksomhed indenfor den branche man kortlægger. Kendetegnende for disse historiske kilder er, at de har en bred dækning, men en lav detaljeringsgrad.

Vedrørende industrikortlægning generelt henvises til Lossepladsprojektet, Udredningsrapport U6, "Kilder til industrikortlægning", december 1989, som er en bibliografi over industrihistorisk litteratur og kildemateriale.

6.1.1.2 Oplysninger om branchen

Af litteratur der beskriver garveribranchen, kan udover denne branchebeskrivelse nævnes;

- Vejledning fra Miljøstyrelsen, nr. 5 1992. "Branchevejledning for forurenede garveri grunde". Miljøministeriet Miljøstyrelsen.
- Lossepladsprojektet, Udredningsrapport U2, "Forurenede industrigrunde", januar 1988.

6.1.1.3 Oplysninger om lokaliteten

Den efterfølgende kildegennemgang retter sig mod beskrivelsen af de aktiviteter, der er foregået på den enkelte kortlagte ejendom, i forhold til at skulle gennemføre en registreringsundersøgelse.

I forbindelse med tilrettelæggelsen af en registreringsundersøgelse kan de historiske kilder opdeles i forhold til, om der søges oplysninger om:

- Lokalisering og driftsperiode
- Fysisk indretning og udvikling heri
- Identifikation af processer, oplag og produktionsomfang samt udvikling heri
- Identifikation af håndterede miljøfarlige stoffer og lokalisering af hotspots

Der knytter sig forskellige kildemæssige muligheder og tilgange, afhængig af hvilke oplysninger der søges.

Lokalisering og driftsperiode

- Kommunens arkiver (adresse, matr.nr, ejerforhold)
- Tingbog (driftsperiode)

Tingbogen vil normalt være nok til at kunne oplyse driftsperioden, som supplement kan evt. gennemgås:

- Kraks: Danmarks ældste forretninger
- Festskrifter
- Vejvisere
- Brancheforeninger
- Virksomhedsarkiver (f.eks. Erhvervsarkivet eller det Kgl. Bibliotek)
- Lokalhistorisk arkiv

Fysisk indretning og udvikling heri

- Dansk Tarifforenings inspektionsberetninger (adgang mulig for nedlagte virksomheder)
- Kommunens arkiver (ejendoms-, bygnings- og miljøforvaltning samt byplan- og vejafdeling for oplysninger om indretning, grund- og situations- og kloakplaner, oplysning om nedgravede tanke og deres status, oplag, miljøsager m.m.)
- Lodfotos fra kort- og matrikelstyrelsen, amter og kommuner

- Skrå-/flyfotos fra lokalhistorisk arkiv, museer, Det Kgl. Bibliotek, f.eks. Sylvest Jensens fotosamling
- Politiarkiv
(kun ved oplag af brandfarlige væsker. Kræver årstalsangivelse for sagsbehandling af den pågældende på arkivet)
- Industrialismens bygninger og boliger (Nationalmuseet i Brede)

Identifikation af processer, oplag og produktionsomfang samt udvikling heri

- Dansk Tarifforenings inspektionsberetninger
- Arbejdstilsynets inspektionsberetninger (tidligere Fabrikstilsynet)
- Festskrifter, tidsskrifter, avisartikler
- Interviews af tidligere ansatte på virksomheden eller hos kommunen
- Vejledning fra Miljøstyrelsen, nr. 5 1992. "Branchevejledning for forurenede garveri grunde". Miljøministeriet Miljøstyrelsen.
- Lossepladsprojektet, Udredningsrapport U2, "Forurenede industrigrunde", januar 1988.
- Aabye, J.S. Garverbogen (1927, 1946, 1955), Teknologisk Institut
- Garverforsøgsstationen, Teknologisk Institut

Identifikation af håndterede miljøfarlige stoffer og lokalisering af hotspots

Det vil her være relevant, at gennemgå kilderne under pkt. 3 - dog suppleret med teknisk historisk litteratur, som kan beskrive sammenhængen i branchespecifikke produktnavne og stoffer samt delprocesser.

- Karl Meyer Vareleksikon (1951)
- Politikkens, Sådan laves det (1966)
- Charles Singer: A history of technology (1958)
- Garverforsøgsstationen, Teknologisk Institut

I øvrigt henvises til litteraturlisten kap. 7 i denne branchebeskrivelse samt Lossepladsprojektet, Udredningsrapport U6, "Kilder til industrikortlægning", december 1989.

6.1.2 Status for branchens miljøbelastning

På garverier kan der som omtalt i de tidligere afsnit være flere kilder til jord og grundvandsforurening. I kapitel 4 og 5 er der udarbejdet oversigter over mulige miljøbelastninger fra de forskellige aktiviteter, der kan foregå/har foregået på garverier. I oversigterne er de mest sandsynlige miljøbelastninger nævnt.

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

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

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

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

De største miljøbelastende stoffer vil ofte være chrom fra chromgarvningen og organiske opløsningsmidler fra affedtninger.

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

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

På baggrund af førnævnte oversigter er der nedenfor givet en prioriteret liste over forureningskilder på et garveri. Listen er baseret på erfaringer fra Carl Bro as. Der gøres opmærksom på, at listen er baseret på GENERELLE erfaringer, hvorfor listen i hvert enkelt tilfælde skal vurderes sammen med de konkrete forhold på det aktuelle garveri.

Det er vigtigt at få informationer, om der er chromgarvet og brugt organiske opløsningsmidler, derunder chlorerede opløsningsmidler, og hvor på grunden disse stoffer er brugt.

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

Registreringsundersøgelsen bør dog også i så stor udstækning som muligt beskrive hele grundens forureningsmæssige situation, da ikke alle forurenede lokaliteter på grunden nødvendigvis er beskrevet ved den historiske kortlægning.

<i>Kilder som altid medtages i en undersøgelse</i>
• Garverikar og valker
• Bassiner kanaler og rørsystemer
• Tanke til opbevaring af kemikalier
• Kemikalieoplag udendørs
<i>Kilder som anbefales medtaget i en undersøgelse</i>
• Utætte kloakker
• Nedgravede olietanke med tilhørende rørføringer, påfyldning og udluftning
<i>Kilder som i specielle tilfælde kan medtages i en undersøgelse</i>
• Nedgravet affald

6.2 Teknisk undersøgelse

6.2.1 Prøvetagning

Vedrørende anbefalinger i forbindelse med prøvetagning henvises til Miljøstyrelsens generelle branchevejledning /11/.

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

- Udførelse af miljøtekniske boringer og udtagning af jordprøver ved koncentrerede kilder
- Prøvegravninger med udtagelse af jordprøver til undersøgelse af diffuse kilder
- Vandprøvetagning på lokaliteter med terrænnært grundvandsmagasin

6.2.1.1 Boringer

Udførelse af boringer og udtagning af jord- og vandprøver er beskrevet i Miljøstyrelsens generelle vejledning på området, /11/, hvortil der henvises. Boringer er velegnede til at undersøge koncentrerede forureningskilder samt til undersøgelser af grundvandsforurening.

6.2.1.2 Gravninger

I forbindelse med undersøgelse af diffuse forureningskilder, bør det overvejes at supplere borearbejdet med gravninger, f.eks. hvor metalspåner eller bearbejdede emner har stået til afdrykning af køle-smøremidler

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

6.2.1.3 Vandprøvetagning

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

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

6.2.1.4 Poreluftmålinger

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

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

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

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

6.2.2 Analyser

6.2.2.1 Indledende prøvebeskrivelse

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

Den indledende karakterisering bør omfatte:

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

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

PID-målinger kan afsløre uventede forureninger med flygtige stoffer, som f.eks. flygtige oliekomponenter og opløsningsmidler. Retningslinier for udførelse af PID-målinger er anført i Miljøstyrelsens vejledning, /11/.

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

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

6.2.2.2 Feltanalyser

På garverigrunde kan det anbefales at anvende følgende feltanalyser:

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

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

Metalscreening - EDXRF	
Anvendelsesområde	Almindeligvis medbestemmes Cr, Ni, Cu, Zn, As og Pb med de fleste typer EDXRF-udstyr
Kort om princip	Måling af metallerne med røntgenfluorescenceteknik direkte på jordprøven (evt. først tørret)
Fordele	Ingen oplukning eller prøveforberedelse Kan anvendes i felten Væsentligt billigere end andre metalscreeningsmetoder
Ulemper	Bestemmer jordens totale indhold af de forskellige metaller, Detektionsgrænseniveauet er højere end ved AAS og ICP analyser
Henvisninger	/13/

I forbindelse med registreringsundersøgelser kan man med fordel anvende diverse Felt Test Kit. Anvendelse af Felt Test Kit skal ikke betragtes som en erstatning for laboratorieanalyser, men derimod som et supplement til registreringsundersøgelsen. Desuden er Felt Test Kit et værktøj til udvælgelse af laboratorieanalyser. Der findes i dag på markedet et bredt udvalg af diverse Felt Test Kit, og der udvikles til stadighed nye metoder.

Felt Test Kit - Kemisk kolorimetrisk bestemmelse	
Anvendelsesområde	Aromatiske hydrocarboner (benzin, diesel, fyringsolie, spildolie). PAH-forbindelser medbestemmes ikke.
Kort om princip	Kort ekstraktion med heptan. Efterfølgende farvereaktion efter tilsætning af reagens. Farveintensiteten sammenlignes med kendte standarder.
Fordele	Hurtig Prisbillig Kræver kun simpel og kort introduktion Visse test kits kan anvendes både til jord og vand
Ulemper	Falske positive resultater ved tilstedeværelse af naturligt forekommende organiske komponenter i jorden (humus)
Henvisninger	Carl Bro as

Felt Test Kit - Immunoassay	
Anvendelsesområde	Olieprodukter
Kort om princip	Ekstraktion med methanol. Ekstraktet tilsættes reagenser, bl.a. antistoffer/enzymer, som reagerer med farve, hvis prøven ikke indeholder oliekomponenter over en forudbestilt koncentration. Testniveauer kan bestilles efter behov. Farveintensiteten bestemmes ved hjælp af spektrofotometer
Fordele	Stofspecifik. Der findes f.eks også test kit til PAH-forbindelser. Mere nøjagtig koncentrationsbestemmelse end ved kolorimetrisk bestemmelse
Ulemper	Kræver kemisk uddannet personel og gerne indendørs faciliteter
Henvisninger	/13/

6.2.2.3 Kemiske analyser

For at opnå det mest optimale analyseprogram er det vigtigt allerede i planlægningsfasen at have en god dialog med analyselaboratoriet. Laboratoriet bør så præcist som muligt informeres om, hvilke parametre man ønsker at bestemme. Herved kan laboratoriet tage de relevante forholdsregler med hensyn til analysemetoder, ekstraktionsmidler m.m., så de bedst mulige analyseresultater sikres.

Nedenfor er givet forslag til analyseprogrammer for såvel jord-, vand- og poreluftprøver. Analyseprogrammerne medtager de komponenter, der er hyppigst forekommende på garverigrunde. Der skal dog gøres opmærksom på, at der, som det fremgår af bilag 2, findes talrige forskellige produkter, der kan have været anvendt på et garveri. Nedenstående analyseprogrammer kan derfor udvides med analyse for specifikke komponenter, hvis den historiske redegørelse indikerer anvendelse af specielle produkter.

6.2.2.3.1 Jordprøver

Ved undersøgelser af garverier anbefales, at udvalgte jordprøver analyseres for parametrene anført i tabel 6.1.

Analyseprogram	Følgende parametre medbestemmes	Analysemetode	Detektions-grænseniveau
Organiske stoffer	BTEX Benzin Petroleum Fyringsolieolie	Ekstraherbare, organiske stoffer ved GC-FID evt. i kombination med GC-MS	Ca. 0,1 mg/kg TS for enkeltkomponenter 2-50 mg/kg for sammensatte produkter
Metaller	Chrom Arsen Bly	ICP eller AAS	0,1-2 mg/kg

Note: De anførte detektionsgrænser er hentet fra gældende metodebeskrivelser og prislister fra et udvalg af danske analyselaboratorier i løbet af den periode, hvor branchebeskrivelsen er blevet til, d.v.s. 1996/97

Tabel 6.1 Analyseprogram for jordprøver

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

Informationer fra orienteringsfasen vil dog sjældent helt kunne afvise mulighederne for forurening med de i tabel 6.1 nævnte parametre. Om nødvendigt udvides analyseprogrammet

Organiske komponenter

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

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

I det følgende er de anbefalede analysemetoder kort beskrevet.

Ekstraherbare, organiske stoffer ved GC-FID	
Anvendelsesområde	Ved GC-FID screeningen medbestemmes såvel BTEX, olieprodukter (terpentin, petroleum og mineralolie) og i nogen grad PAH-forbindelser
Kort om princip	Ekstraktion af jordprøven med pentan eller dichlormethan efterfulgt af screeningsanalyse ved gaschromatografi med flamme-ionisationsdetektion, GC-FID
Fordele	Screeningsmetode der medbestemmer mange af de almindeligt forekommende forureningskomponenter Efterhånden rutineanalyse på de fleste laboratorier
Ulemper	Meget polære stoffer medbestemmes ikke PAH-forbindelser medbestemmes dårligt, hvis der anvendes pentanekstraktion, hvorfor der så bør kombineres med specifik analyse for PAH Højt indhold af kulbrinter i prøven kan betyde forhøjet detektionsgrænse for enkelt komponenter
Henvisninger	/13/

GC-ECD	
Anvendelsesområde	Chloroform, tetrachlormethan, 1,1,1-trichlorethan, trichlor-ethylen og tetrachlorethylen
Kort om princip	Ekstraktion med pentan. Efterfølgende analyse af pentanekstraktet ved gaschromatografi med electron capture detector (GC-ECD).
Fordele	Specifik bestemmelse af ovennævnte chlorerede opløsningsmidler Lavere detektionsgrænse ved bestemmelse af chlorerede opløsningsmidler end ved GC-FID analyse.
Ulemper	Medbestemmer ikke nedbrydningsprodukterne dichlorethylener og vinylchlorid. Ønskes disse komponenter bestemt, ekstraheres med xylene med efterfølgende analyse ved GC-MS
Henvisninger	/13/

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

Metaller

På lokaliteter, hvor der har været chromgarvning, kan der være forurenede med chrom; kalkning og udblødning kan forårsage forurening med arsen, og garvning og farvning kan forårsage forurening med bly.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Atomabsorbtiionspektrometri, AAS.	
Anvendelsesområde	De fleste metaller kan bestemmes ved AAS. For at bestemme arsen skal der dog anvendes en specialteknik (hydridmetoden).
Kort om princip	Syreoplukning efterfulgt af måling af hvert enkelt metal ved atomabsorbtiionspektrometri med flamme
Fordele	Specifik metode Lav detektionsgrænse Meget lave detektionsgrænser kan opnås med AAS med graftovn
Ulemper	Arbejdskrævende Ikke multielementteknik (ikke screening) Høj pris
Henvisninger	/13/

Plasmaemissions spektroskopi, ICP	
Anvendelsesområde	Mange metaller kan bestemmes ved ICP, dog ikke arsen.
Kort om princip	Syreoplukning efterfulgt af screening for metaller i ekstraktet ved (induktivkoblet) plasmaemissionspektroskopi
Fordele	Multielementteknik (flere metaller bestemmes samtidig) Billigere end AAS Detektionsgrænseniveau omtrent som for traditionel AAS med flamme Ved kombination med massespektrometri fås meget lav detektionsgrænse
Ulemper	Arsen medbestemmes ikke Dyrere end EDXRF
Henvisninger	/13/

pH kan medtages, da pH har betydning for vurdering af metallernes mobilitet i jorden. Dette kan være relevant, hvor der har været oplag af brugte akkumulatorer (spild af akkumulatorvæske).

Hvis der findes fyldestgørende og pålidelige informationer om, at der kun er anvendt bestemte midler, kan analyseprogrammet reduceres.

6.2.2.3.2 Vandprøver

Det anbefales, at vandprøver fra garverigrunde analyseres for stofferne anført i tabel 6.2.

Analyse-program	Følgende parametre medbestemmes	Analysemetode	Detektionsgrænse
Organiske stoffer	BTEX Naphthalen Benzin Petroleum Fyringsolie	Ekstraherbare, organiske stoffer ved GC-FID	0,2-1 µg/l for enkeltkomponenter
Chlorerede opløsningsmidler	Tetrachlormethan Trichlormethan Trichlorethylen Tetrachlorethylen 1,1,1-trichlorethan	Halogenerede, organiske stoffer ved GC-ECD	Ca. 0,04 µg/l
Vandblandbare opløsningsmidler	Butylacetat Ethylglycol Acetone	Analyse ved GC-FID/GC-MS	0,5-5,0 mg/l
Metaller	Chrom Arsen	AAS	0,001 mg/l
Andre uorganiske stoffer	Ammonium Chlorid Sulfat Sulfid	DS 224 DS 239/DS 249 DS 286/SM 426C DS 278	>0,065 mg/l >5 mg/l >1 mg/l >1 mg/l
Andet	pH Ledningsevne	DS DS	- -

Note: De anførte detektionsgrænser er hentet fra gældende metodebeskrivelser og prislister fra et udvalg af danske analyselaboratorier i løbet af den periode, hvor branchebeskrivelsen er blevet til, d.v.s. 1996/97

Tabel 6.2 Analyseprogram for vandprøver

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

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

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

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

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

Angående beskrivelse af de enkelte analysemetoder henvises til metodebeskrivelser for jordprøver. Nedenfor er dog givet en beskrivelse af analyse for vandblandbare opløsningsmidler:

GC-FID - Vandblandbare opløsningsmidler	
Anvendelsesområde	Ved metoden medbestemmes ethere, alkoholer, ketoner, glycoler, glycolethere
Kort om princip	Direkte injektion og analyse ved gaschromatografi med flammeionisationsdetektor (GC-FID)
Fordele	Screeningsmetode, der medbestemmer mange af de almindeligt forekommende vandblandbare forureningskomponenter
Ulemper	Mere usikker bestemmelse af enkeltkomponenter i forhold til specifik analyse med GC-MS
Henvisninger	/13/

6.2.2.3.3 Poreluftmålinger

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

Analyseprogram	Følgende parametre medbestemmes	Analysemetode	Detektionsgrænse niveau
Organiske stoffer	BTEX	Ekstraherbare organiske, stoffer ved GC-FID	0,02-0,04 µg/l for enkeltkomponenter
Chlorerede opløsningsmidler	Tetrachlormethan Trichlormethan Trichlorethylen Tetrachlorethylen 1,1,1-trichlorethan	Halogenerede, organiske stoffer ved GC-ECD	Ca. 0,008 - 0,00005 µg/l

Note: De anførte detektionsgrænser er hentet fra gældende metodebeskrivelser og prislister fra et udvalg af danske analyselaboratorier i løbet af den periode, hvor branchebeskrivelsen er blevet til, d.v.s. 1996/97

Tabel 6.3 Analyseprogram for poreluftprøver

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

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

Med hensyn til poreluftmålinger er det vigtigt at sikre sig, at lokaliteten er velegnet til udtagning af poreluftprøver. Metodens effektivitet er betinget af jordens permeabilitet, hvilket betyder at

f.eks. kompakt moræner er uegnet til poreluftundersøgelse. Oppumpning af poreluft bør derfor overvåges af en vacuummåler for at sikre, at der holdes en passende luftstrøm fra den umættede zone. Med hensyn til udførelse henvises til Miljøstyrelsens generelle branchevejledning, /11/.

Anvendte analysemetoder er beskrevet i forbindelse med analyser for jordprøver.

7 LITTERATURLISTE

1. Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 5 1992. Branchevejledning for forurenede garverigrunde. Miljøstyrelsen 1992.
2. Rasmus Jensen. Ebeltoft-Læder gennem 200 År. Ebeltoft 1950.
3. Laurits Pedersen. Københavns Garverlavs bog, 1635-1935. København 1935.
4. Lossepladsprojektet. Udredningsrapport U2. Forurenede industrigrunde. København 1988.
5. Politikens Danske Industrihåndbog. Sådan laves det. København 1966.
6. Konsulent og garver Ove Rasmussen, Svendborg. Personlig kommentar.
7. Bjørnløw. Chromlæderfabrik A/S 1898-1948. København 1948.
8. Willy Frendrup. Nordisk læderforskningsråd. Kemikalieforbruget i de nordiske garverier og pelsberederier. Tåstrup 1979.
9. Nordic Council of Ministers. Nordisk Seminar- og Arbejdsrapport 1993:516. Possibilities for a Reduction of pollution Load from Tanneries. Copenhagen 1993.
10. European Commission. Technical and economic study on the reduction (based on the best technology available) of industrial emissions (water, air and solid wastes) from tanneries. Brussels 1996.
11. Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 3 1992. Generel branchevejledning for forurenede grunde. Miljøstyrelsen 1992.
12. Miljø- og Energiministeriet. Bekendtgørelse af listen over farlige stoffer, bind 1, 2 og 3. 1996
13. Miljøstyrelsen; Udkast til "Vejledning om prøvetagning og analyse af jord", Miljøstyrelsen, 14. februar 1997.
14. Rundspørge og opgørelse foretaget af CNS Miljørådgivning for Miljøstyrelsen i forbindelse med "Miljøstyrelsens erfaringsopsamling ved kortlægning af forurenede grunde". Brev fra CNS Miljørådgivning til Fyns Amt dateret 23. maj 1997.

Bilag 2

Detailbeskrivelse af udvalgte produkter

Proces/delproces	Navn	Rene kemiske betegnelser
Udblødning	Natriumhydroxyd Natriumsulfid Ammoniumcarbonat Detergenter (non- og anioniske) Biocider	NaOH Na ₂ S (NH ₄) ₂ CO ₃ Chlorphenoler, DDT, PCB m.fl.
Kalkning	Kalk Natriumsulfid Natriumbisulfid Arsendisulfid Natriumcyanid Dimethylaminsulfat	Ca(OH) ₂ Na ₂ S NaHS As ₂ S ₂ NaCN
Afkalkning	Saltsyre Myresyre Eddikesyre Mælkesyre Borsyre Ammoniumsulfat Ammoniumchlorid	HCl HCOOH CH ₃ COOH CH ₃ CHOHCOOH H ₃ BO ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄ NH ₄ Cl
Pyring	Enzymer	F.eks. trypsin, og pepsin fra dyrs bugspykirtel
Pickling	Svovlsyre Organiske syrer Natriumchlorid	H ₂ SO ₄ F.eks. myresyre og eddikesyre NaCl
Vegetabilsk garvning	Mimosa Quebracho Kastanie (højmolekylære forbindelser af phenol karakter)	F.eks. pyrogallol, C ₆ H ₄ (OH) ₃ F.eks. pyrokakin, C ₆ H ₄ (OH) ₂
Mineralsk garvning	Chromalun (III) Dichromater (VI) Alun Al-Cr-garvestoffer Zr-garvestoffer Blyacetat	KCr(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O, K ₂ Cr ₂ O ₇ KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O Pb(CH ₃ COO) ₂
Neutralisation ved chromgarvning	Natriumacetat Natriumbicarbonat Ammoniumbicarbonat Boraks	Na ₂ CO ₃ NaHCO ₃ (NH ₄)HCO ₃ Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O
Syntetisk garvning	Naphthalensulfonsyre Sulfonerede phenol-kondensater	
Andre garvestoffer	Formaldehyd Glutaraldehyd Harzgarvestoffer	HCOH CHOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CHO (kondensater af formaldehyd, urea, dicyanidamid m.m.)
Affedtning	Organiske opløsningsmidler (benzin, trichlorethylen, tetrachlormethan, tetrachlorethylen, ethanol, butylacetat, ethylglycol, acetone) Detergenter (non- og anioniske)	
Farvning	Anilinfarve (herunder metalkompleksfarver, og azofarver) Pigmentfarver	Chrom, cobalt, bly, cadmium, alkoholer, estre, ketoner, xylener, toluen m.fl.
Overfladebehandling	Nitrocelluloseemulsioner eller lakker Polyurethan PVC-produkter Voksemulsioner Vandbaserede farver og lakker Organiske opløsningsmidler	

Tabel 2.1 Udvalgte væsentlige kemikalier i garveriprocesserne

Til tabel 2.1 kan der knyttes følgende bemærkninger:

Huder konserveres ikke med DDT og PCB mere.

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

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

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

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

Stoffer angivet i tabel 1.1 under farvning bruges stadigvæk alle.

Bilag 1

Datablade for udvalgte kemiske stoffer

UDVALGTE STOFFER	PRODUKTGRUPPER
Benzen	Affedtningsmidler, finishmidler
Toluen	Affedtningsmidler, finishmidler
Ethylbenzen	Affedtningsmidler, finishmidler
Xylener	Affedtningsmidler, finishmidler
Pentachlorphenol	Biocider ved blødning
Tetrachlormethan	Affedtningsmidler
Trichlormethan	Affedtningsmidler
Trichlorethylen	Affedtningsmidler
1,1,2,2-Tetrachlorethylen	Affedtningsmidler
1,1,1-Trichlorethan	Affedtningsmidler
Butylacetat	Affedtningsmidler, finishmidler
Ethylglycol	Affedtningsmidler, finishmidler
Acetone	Affedtningsmiddel
Chrom	Garvestof i chromgarvning, farvestoffer
Arsen	Kalkning, udblødning
Bly	Garvning, farvestoffer

Fareklasser i henhold til "listen over farlige stoffer":

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

Navn	Benzen	Enhed	Referencer
Synonymer	Benzol	-	/1/
CAS nr.	71-43-2	-	/2/
Kemisk formel	C ₆ H ₆	-	/1/
Tilstandsform	farveløs væske		/1/
Molvægt	78,11	g/mol	/1/
Densitet	0,8786	g/ml	/1/
Kogepunkt	80,1	°C	/1/
Vandopløselighed	1780 (ved 20 °C)	mg/l	/1/
Damptryk	76 (ved 20 °C) 60 (ved 15 °C)	mmHg	/1/
Oktanøl-vand fordelingsforhold (log)	2,13	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Fareklasse: Carc1, F, T	-	/2/
Forekommer i:			
Jord	(*)		
Grundvand	*		
Poreluft	*		

Navn	Toluen	Enhed	Referencer
Synonymer	Toluol, methylbenzen, phenylmethan	-	/1/
CAS nr.	108-88-3	-	/2/
Kemisk formel	C ₇ H ₈	-	/1/
Tilstandsform	farveløs væske	-	/1/
Molvægt	92,1	g/mol	/1/
Densitet	0,867	g/ml	/1/
Kogepunkt	110,8	°C	/1/
Vandopløselighed	470 (ved 20 °C)	mg/l	/1/
Damptryk	10 (ved 6,4 °C) 22 (ved 20 °C) 40 (ved 31,8 °C)	mmHg	/1/
Oktanolvand fordelingsforhold (log)	2,69	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Fareklasse: F, Xn konc. ≥ 12,5%: Xn	-	/2/
Forekommer i:			
Jord	*		
Grundvand	*		
Poreluft	*		

Navn	Ethylbenzen	Enhed	Referencer
Synonymer	Phenylethan	-	/1/
CAS nr.	100-41-4	-	/2/
Kemisk formel	C ₈ H ₁₀	-	/1/
Tilstandsform	farveløs væske	-	/1/
Molvægt	106,17	g/mol	/1/
Densitet	0,867	g/ml	/1/
Kogepunkt	136,2	°C	/1/
Vandopløselighed	140 (ved 15 °C) 152 (ved 20 °C)	mg/l	/1/
Damptryk	7 (ved 20 °C) 12 (ved 30 °C)	mmHg	/1/
Oktanolvand fordelingsforhold (log)	3,15	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Fareklasse: F, Xn konc. ≤ 25%: Xn	-	/2/
Forekommer i:			
Jord	*		
Grundvand	*		
Poreluft	*		

Navn	Ortho-xylen	Enhed	Referencer
Synonymer	o-xylen, 1,2-dimethylbenzen, o-dimethylbenzen, 1,2-xylen, o-xylol	-	/1/
CAS nr.	95-47-6	-	/2/
Kemisk formel	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	-	/1/
Tilstandsform	farveløs væske	-	/1/
Molvægt	106,17	g/mol	/1/
Densitet	0,88	g/ml	/1/
Kogepunkt	144,4	°C	/1/
Vandopløselighed	175 (ved 20 °C)	mg/l	/1/
Damptryk	5 (ved 20 °C) 9 (ved 30 °C)	mmHg	/1/
Oktanolvand fordelingsforhold (log)	2,77	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Fareklasse: Xn, Xi	-	/2/
Forekommer i:			
Jord	*		
Grundvand	*		
Poreluft	*		

Navn	Meta-xylen	Enhed	Referencer
Synonymer	m-xylen, 1,3-dimethylbenzen, m-dimethylbenzen, 1,3-xylen, m-xylol	-	/1/
CAS nr.	108-38-3	-	/2/
Kemisk formel	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	-	/1/
Tilstandsform	farveløs væske	-	/1/
Molvægt	106,16	g/mol	/1/
Densitet	0,864	g/ml	/1/
Kogepunkt	139	°C	/1/
Vandopløselighed	135 (ved 20 °C)	mg/l	/3/
Damptryk	6 (ved 20 °C) 11 (ved 30 °C)	mmHg	/1/
Oktanøl-vand fordelingsforhold (log)	3,20	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Fareklasse: Xn, Xi	-	/2/
Forekommer i:			
Jord	*		
Grundvand	*		
Poreluft	*		

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

Navn	Pentachlorphenol	Enhed	Referencer
Synonymer	PCP	-	/1/
CAS nr.	87-86-5	-	/1/
Kemisk formel	C ₆ Cl ₅ OH	-	/1/
Tilstandsform	Fast stof	-	/1/
Molvægt	266,53	g/mol	/1/
Densitet	1,978	g/ml	/1/
Kogepunkt	310	°C	/1/
Vandopløselighed	5 mg/l (0°C), 14 mg/l (20°C)	mg/l	/1/
Damptryk	0,00011 (20°C)	mmHg	/1/
Oktanøl-vand fordelingsforhold (log)	5,01		/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Klasse: T, Tx, Xi, Carc3, N		/2/
Forekommer i:			
Jord	*		
Grundvand			
Poreluft			

Navn	Tetrachlormethan	Enhed	Referencer
Synonymer	Carbontetrachlorid	-	/1/
CAS nr.	56-23-5	-	/2/
Kemisk formel	CCl ₄	-	/1/
Tilstandsform	Farveløs væske	-	/1/
Molvægt	153,82	g/mol	/1/
Densitet	1,597	g/ml	/3/
Smeltepunkt	-23	°C	/1/
Kogepunkt	76,7	°C	/1/
Vandopløselighed	800 (20°C)	mg/l	/1/
Damptryk	90 (20°C)	mm Hg	/1/
Oktanøl-vand fordelingsforhold (log)	2,64	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	T Carc3; N	-	/2/
Forekommer i:			
Jord	*		
Grundvand	*		
Poreluft	*		

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

Navn	Trichlorethylen	Enhed	Referencer
Synonymer	Ethylentrichlorid, TRI	-	/1/
CAS nr.	79-01-6	-	/2/
Kemisk formel	$\text{CCl}_2=\text{CHCl}$	-	/1/
Tilstandsform	Farveløs væske	-	/1/
Molvægt	131,5	g/mol	/1/
Densitet	1,4556 (25°C)	g/ml	/3/
Smeltepunkt	-87	°C	/1/
Kogepunkt	86,7	°C	/1/
Vandopløselighed	1.100 (ved 25°C)	mg/l	/1/
Damptryk	60	mm Hg	/1/
Oktanolvand fordelingsforhold (log)	-	-	-
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Carc3 Xn (konc.>1%)	-	/2/
Forekommer i:			
Jord			
Grundvand	*		
Poreluft	*		

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

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

Navn	Butylacetat	Enhed	Referencer
Synonymer	Butylethanoat	-	/1/
CAS nr.	123-86-4	-	/1/
Kemisk formel	CH ₃ COO(CH ₂) ₃ CH ₃	-	/1/
Tilstandsform	væske	-	/1/
Molvægt	116,2	g/mol	/1/
Densitet	0,882	g/ml	/1/
Kogepunkt	124/1127	°C	/1/
Vandopløselighed	14.000 (ved 20°C)	mg/l	/1/
Damptryk	-	mmHg	-
Oktanolvand fordelingsforhold (log)	-	-	-
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"		-	/2/
Forekommer i:			
Jord			
Grundvand	*		
Poreluft			

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

Navn	Acetone	Enhed	Referencer
Synonymer	Dimethylketon 2-Propanon DMK	-	/1/
CAS nr.	67-64-1	-	/2/
Kemisk formel	CH ₃ COCH ₃	-	/1/
Tilstandsform	væske	-	/1/
Molvægt	58.08	g/mol	/1/
Densitet	0,791	g/ml	/1/
Kogepunkt	56,2	°C	/1/
Vandopløselighed	vandblandbar	mg/l	/1/
Damptryk	270 (30°C)	mmHg	/1/
Oktanøl-vand fordelingsforhold (log)	-0,24	-	/1/
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	F	-	/2/
Forekommer i:			
Jord			
Grundvand	*		
Poreluft	*		

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

Reference: /5/

Navn	Arsen
Kemisk betegnelse	As
Atomnummer	33
Generelt	As er et metalloid (halvmetal). Den mest anvendte arsenforbindelse er As_2O_3 (hvid arsenik). Arsen er toksisk for de fleste organismer, herunder mennesker, dyr og planter.
Optræder i følgende oxidationstrin	0, +III, +V og -III.
Mest forekommende ioner i jord/vand	I terrestiske miljøer optræder arsen primært som oxyanionerne arsenat (As+V) og arsenit (As+III): AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- (arsenat) AsO_3^{3-} , H_3AsO_3 (arsenit)
Redoxforhold	Under aerobe forhold findes arsen som arsenat, under reducerende forhold som arsenit, og under stærkt reducerende forhold kan arsen findes som arsin (As-III)
Udfældning/ opløselighed	Generelt er As(+III)-salte mere opløselige end As(+V)-salte, hvilket betyder at arsen vil være mere opløseligt (4-10 gange mere) under reducerende forhold.
Sorption	Arsen optræder overvejende som anioner, og er derfor ikke styret af sorption som de kationiske metaller.
Komplexering	Komplekdannelse er antageligt ikke af betydning for arsens mobilitet, da arsen som nævnt primært findes som anioner i jord-grundvandsmiljøet
Mobilitet/ Forekommer i jord vand luft	* (*)
Klassificering iht. "listen over farlige stoffer"	Arsen og arsenforbindelser er klassificeret som "giftig" (faresymbol T). Nogle arsenforbindelser (oxider samt arsensyre og salte heraf) er endvidere klassificeret som "kræftfremkaldende". Arsentrioxid er klassificeret som "meget giftig" og "kræftfremkaldende".

Reference: /5/

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

Reference: /5/

Litteraturliste bilag 1

- /1/ Karel Verschuren. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. 1983.
- /2/ Miljø- og Energiministeriet. Bekendtgørelse af listen over farlige stoffer, bind 1, 2 og 3. 1996.
- /3/ The Merck Index. 1989.
- /4/ N.R.Sax and R.J.Lewis Sr. Dangerous Properties of Industrial Materials. Seventh Edition. 1988.
- /5/ Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand: Bind 2. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, nr. 20, 1996

⌘ Fejl! Henvisningskilde ikke fundet.
