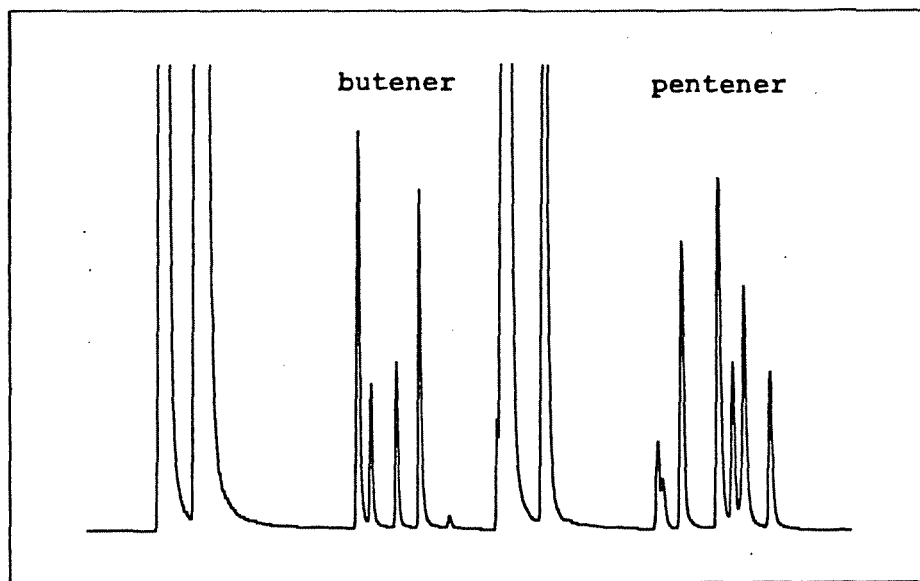


CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Kemisk Miljövetenskap



ALKENER I BENSINÅNGOR

PIA M BERGLUND

i samarbete med Göran Petersson

En studie utförd för Miljöprojekt Göteborg
augusti 1988

SAMMANFATTANDE RESULTAT

Alkener är en grupp av kolväten som medför speciella och i Sverige delvis förbisedda miljö- och hälsorisker. Alkener finns i bensin framställd genom katalytisk krackning. Andelen sådan bensin och därmed förekomsten av alkener har ökat kraftigt under senare år.

I undersökningen har förekomsten av tio olika alkener med 4-5 kolatomer bestämts i bensinångor vid tankning av bensin. Två olika analyssystem användes parallellt för denna analystekniskt avancerade uppgift. Totalt innehöll bensinångorna mer än 10% alkener. Denna siffra kan vara högre eller lägre beroende på hur bensinen framställdes. På grund av alkenernas höga flyktighet blir det procentuella innehållet av alkener högre i bensinångor än i bensin. Av Tabell I framgår påvisad mängdfördelning mellan alkener med fyra, fem och sex kolatomer. Som synes är den totala inandade mängden alkener vid tankning av bensin mer än fem gånger så stor som mängden av det mer välkända hälsofarliga kolvätet bensen. Även i omgivningsluft som innehåller kolväten från bilavgaser är halterna av alkener högre än halterna av bensen.

Tabell I. Alkener och bensen i inandade bensinångor vid tankning av bensin.

	88.06.07	88.06.22
Butener (C ₄ , 4 st)	4.4%	3.7%
Pentener (C ₅ , 6 st)	5.3%	6.5%
Hexener (C ₆ , 18 st)	1%	1%
Bensen	1.8%	2.1%

De uppmätta totala alkenhalterna i inandade bensinångor vid en konventionell bensinstation var 10-20 mg/m³. Mätningar vid en station med återföringssystem för bensinångor visade att en bilist som tankar på ett riktigt sätt med muff inandas endast ungefär en hundradel av den mängd alkener och andra kolväten som tankning vid en konventionell station ger. Utsläppet av kolväten till luft vid tankningen minskar i motsvarande grad.

Alkenerna från bensinångor reagerar mycket snabbt atmosfärkemiskt under bildning av bl a aldehyder. De kan därför mycket effektivare än andra kolväten bidra till lokalt förhöjda sommarhalter av ozon och andra vegetationsskadande ämnen.

I människan omvandlas alkener delvis till genotoxiska epoxider som medför risker för mutationer och cancer. Alkener kan också ge upphov till hälsofarliga ämnen vid atmosfärkemisk omvandling.

Miljö- och hälsorisker med alkener från bensinångor kan snabbt och effektivt minskas genom återföring av bensinångor vid tankning på bensinstationer och vid annan bensinhantering. Minimerad besöksfrekvens på bensinstationer och sommarstängt under dagtid för stationer utan återföring är andra effektiva möjligheter.

En produktionsteknisk möjlighet är att minska innehållet av alkener i bensin genom användning av andra processer än konventionell katalytisk krackning vid raffinaderierna.

INLEDNING

Huvudsyftet med denna undersökning är att klarlägga förekomst och betydelse av de dåligt kända alkenerna i bensinångor. Studien anknyter delvis till en tidigare undersökning inriktad på förekomsten av bl a bensen i bensinångor vid olika bensinstationer (ref. 1). Miljö- och hälsorisker med bensinångor är av särskilt intresse inom Miljöprojekt Göteborg eftersom Hisingen i Göteborg är ett centrum för bensinhantering som samtidigt har andra stora kolväteutsläpp.

Bensinångornas stora betydelse som miljöproblem framgår av att utsläppen till luft i Sverige från bensinhantering beräknas utgöra så mycket som ca 20 000 ton/år (ref. 2). Till detta kommer de ännu större utsläppen från bilarnas bränslesystem och oförbrända bensinavgaser. En stor del av utsläppen av såväl bensinångor som bilavgaser sker nära människor och medför då speciella hälsorisker.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	sid
Alkener och andra kolväten	1
Analys av alkener	3
Mätresultat	6
Atmosfärkemi	10
Skogsskador	12
Hälsorisker	13
Tekniska lösningar	14
Bilistens handlande	16
Litteraturreferenser	18
Bilaga: Analysmetodik	20

ALKENER OCH ANDRA KOLVÄTEN



















Alkener betecknar en grupp av kolväten som innehåller en eller flera dubbelbindningar. I tekniska sammanhang kallas alkener ofta olefiner.

I Tabell II redovisas beräknad procentuell mängdfördelning i bensinångor för enskilda alkener och en del andra kolväten. Av alkener med en dubbelbindning finns totalt fyra enskilda ämnen med fyra kolatomer (butener) och sex enskilda ämnen med fem kolatomer (pentener). I tabellen ges utöver analysresultat systematiska namn samt schematiska strukturformler och kokpunkt för dessa tio alkener. Innehållet i bensinångor av enskilda alkener med sex eller fler kolatomer är betydligt lägre liksom innehållet av alkener med två eller fler dubbelbindningar. Studien inriktades därför på tabellens tio alkener.

De mängdmässigt dominerande grupperna av kolväten i bensin har länge varit alkaner (paraffinkolväten) och aromatiska kolväten. Alkener med fyra och i viss mån med fem kolatomer är liksom motsvarande alkaner lättflyktiga och utgör därför en större andel av det totala kolväteinnehållet i bensinångor än i bensin. Aromatiska kolväten är betydligt mer svårflyktiga och deras andel är mycket mindre i bensinångor än i bensin.

I Tabell II jämförs kolvätesammansättningen i luften vid en bensinstation nära biltrafik med sammansättningen för bensinångor. I luften vid en bensinstation finns sannolikt kolväten från totalavdunstat bensinspill. Från trafiken kommer oförbrända kolväten ut med avgaserna. För båda dessa typer av kolvätekällor liknar kolvätesammansättningen den för bensin (ref. 3). I Tabell II avspeglas detta i en, jämfört med bensinångor, betydligt högre andel av svårflyktiga bensinkolväten. Observera dock att tabellen endast anger procentuellt kolväteinnehåll!

Tabell II. Butener, pentener och andra kolväten i inandade bensinångor vid tankning och i luft vid bensinstation nära biltrafik.

Strukturformel	Kokpunkt °C	Bensinångor ^a viktprocent	Bensinstation ^b viktprocent
alkener (olefiner)			
	- 7	Metylpropen	0.6
	- 6	1-Buten	0.5
	+ 1	<u>trans</u> -2-Buten	1.3
	+ 4	<u>cis</u> -2-Buten	1.3
	+20	3-Metyl-1-Buten	0.4
	+30	1-Penten	1.0
	+31	2-Metyl-1-Buten	1.3
	+36	<u>trans</u> -2-Penten	1.4
	+37	<u>cis</u> -2-Penten	0.8
	+39	2-Metyl-2-Buten	1.6
aromatiska kolväten			
	+80	Bensen	2.2
	+111	Toluen	1.6
alkaner (paraffinkolväten)			
	-10	Metylpropan	21
	0	<u>n</u> -Butan	29
	+28	Metylbutan	16
	+36	<u>n</u> -Pentan	5.3
	+69	<u>n</u> -Hexan	1.4
	+98	<u>n</u> -Heptan	0.2

^a Beräkning från fyra parallellprover 88.06.22 (Tabell III)

^b Beräkning från sex parallellprover 88.06.15 (Tabell V) för kolväten med fyra eller fler kolatomer.

Absoluthalterna för alkenerna är ca 100 gånger högre i de inandade bensinångorna vid tankning jämfört med luften bredvid bensinstationen.

ANALYS AV ALKENER

Huvuddelen av arbetet bakom denna rapport är av analys-teknisk karaktär. För alkenbestämningarna har två olika analyssystem (ref. 4 och 5) använts. Utförligare analys-data ges i en särskild bilaga. Båda systemen bygger på provtagning genom pumpning av luft genom ett rör, fyllt med olika adsorbenter som tar upp kolväten ur luften. Båda bygger också på en efterföljande gaskromatografisk laboratorieanalys. Vid denna överförs först kolvätena via termisk desorption till en kapillärkolonn. Vid passage genom kolonnen separerar de enskilda kolvätena på grund av att de kvarhålls olika hårt av en stationär fas inuti kolonnen. Med bärgasen förs kolvätena i gasfas efterhand ut ur kolonnen till en flamjonisationsdetektor. En skrivare ritar utifrån detektorsignalen ett kromatogram där toppar motsvarande olika kolväten återfinns efter en viss karakteristisk retentionstid.

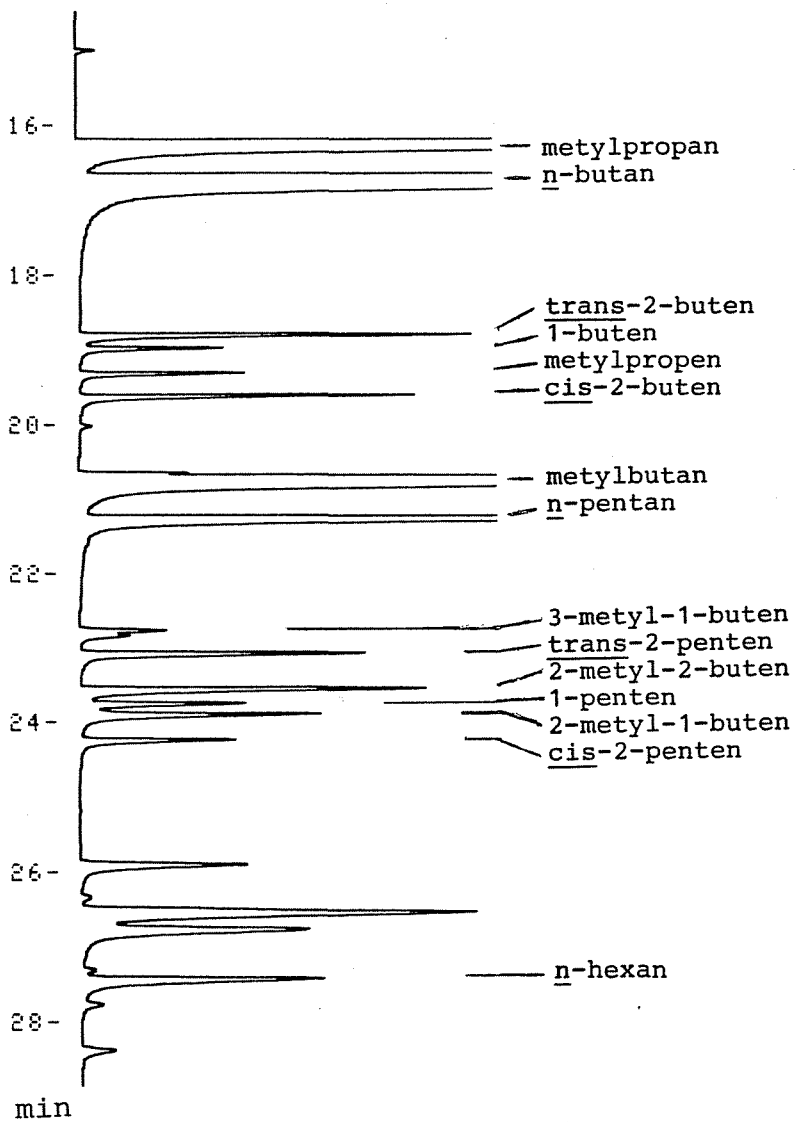
I Figur 1 och Figur 2 återges kromatogram från de två olika analyssystem som använts. Positionen i kromatogrammen för de tio alkener som bestämts har markerats liksom positionen för några andra kolväten. Med den använda detektorn blir den integratorbestämda topparean praktiskt taget proportionell mot mängden av respektive kolväte. För näraliggande toppar ger topphöjden en bra visuell bild av haltförhållandet mellan motsvarande kolväten eftersom halvhöjdsbredden är ungefär densamma. Ordningföljden mellan kolvätena är mycket olika för de båda analyssystemen. Detta beror på att de stationära faserna i kolonnerna är olika. För analyssystem I används en opolär metylsilikon som separerar kolvätena i stort sett efter kokpunkt. Detta medför att butenerna hamnar nära n-butan och pentenerna nära n-pentan. För analyssystem II används en polär aluminiumoxidkolonn. Alkenerna kommer då senare i förhållande till alkanerna och hamnar

i en analystekniskt fördelaktig position på kromatogrammet. Metylpropen och 1-buten separerar också på denna kolonn men inte på den opolära kolonnen.

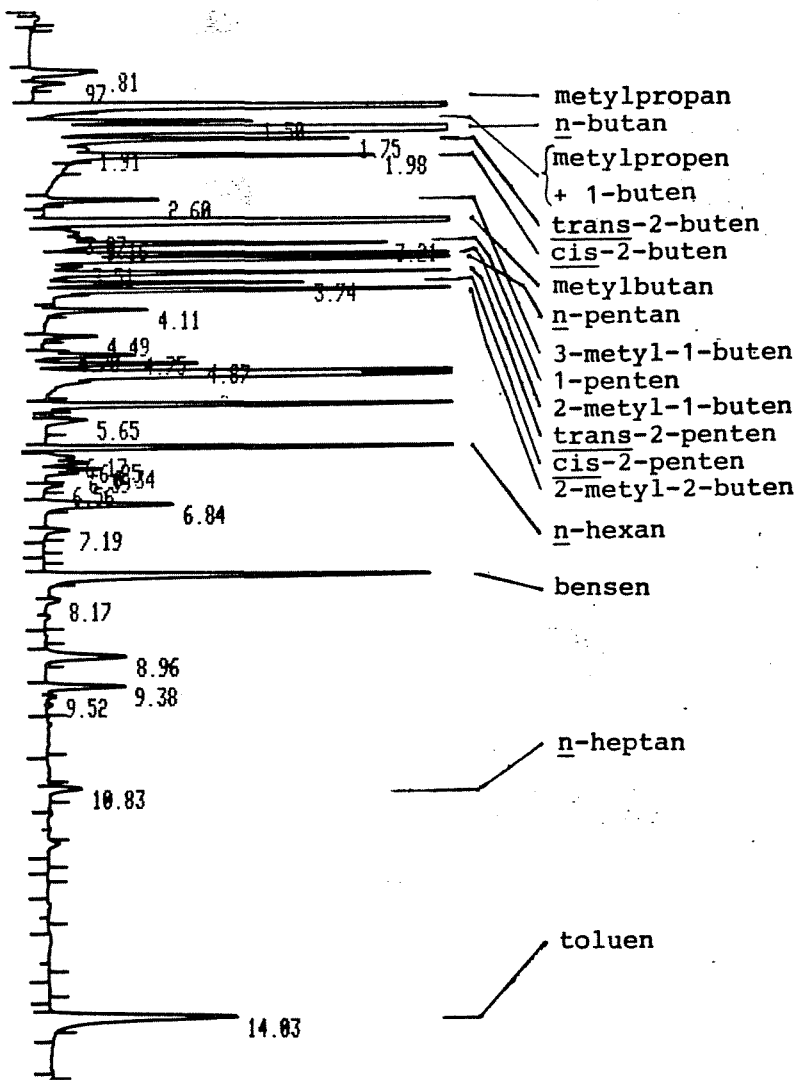
Kromatogrammen i Figur 1 och Figur 2 svarar mot prover tagna samtidigt på samma ställe. Sådana parallella analyser på olika analyssystem medför en avsevärt ökad säkerhet vid identifiering och mängdbestämning av enskilda kolväten; i detta fall alkenener.

Spridda litteraturdata från andra länder finns om förekomst i bensinångor och tätortsluft för ett skiftande antal av de här studerade tio alkenerna. Oftast har dessa då redovisats i förbigående vid sidan av andra kolväten i högre halter och med utgångspunkt från analyser på en enda kolonn. En jämförelse med nu framtagna resultat visar att detta i vissa fall har lett till uppenbara felaktigheter i identifiering och mängdbestämning.

Figur 2. Analys av butener och pentener i luft som en bilist inandas vid tankning på en konventionell bensinstation (88.06.22: 10.3 ml luft; analysystem II).



Figur 1. Analys av alkenener och andra kolväten i luft som en bilist inandas vid tankning på en konventionell bensinstation (88.06.22; 2.15 ml luft; analysystem I).



MÄTRESULTAT

För att få en anknytning till konkreta miljö- och hälso-
problem av stort allmänintresse gjordes huvuddelen av
mätningarna på prover från bensinstationer. Vid varje
mättillfälle togs som regel flera parallella prover.
Graden av överensstämmelse mellan mätvärdena avspeglar
analysmetodernas tillförlitlighet. Vissa skillnader kan
dock bero på verkliga skillnader i kolväteinnehållet i
luftproverna fastän dessa togs nära varandra.

I Tabell III redovisas resultat från mätningar på inand-
ningsluft vid vanlig tankning av en bensindriven person-
bil. Summahalterna för butener och pentener ligger på
10-20 mg/m³ för dessa sommarmätningar vid en konventio-
nell bensinstation. Högre temperatur i bensintanken ger
högre ångtryck. Halterna blir därför normalt högre ju
högre utetemperaturen är och också högre för en solupp-
värmad bil. Mätningar gjordes också vid en bensinstation
med muffsystem för återföring av bensinångor. Som framgår
av tabellen låg halterna i inandningsluften då på endast
ungefär en hundradel av halterna vid stationen utan muff-
system.

I Tabell IV återges resultat från mätningar på bensin-
ångor vid lastning av tankbil i Göteborgs oljehamn.
Mängdfördelningen mellan enskilda alkenier liknar mycket
den som uppmätts för tankning vid bensinstationer. Sanno-
ligt är denna mängdfördelning typisk för alkenerna i den
bensinfraktion som framställs genom katalytisk krackning.
Att absoluthalterna är jämförelsevis låga beror på att
proverna medvetet tagits på visst avstånd från tankbilen
i kanten av plymen med bensinångor.

Tabell III. Halter (mg/m³) av alkener från bensinångor i inandningsluften för en tankande bilist.

datum, tidpunkt	880607 ^a , 14.10				880622 ^a , 10.45				880610 ^b , 10.35
väderlek	sol, 22°C, svag vind				moln, 15°C, svag vind				sol, 21°C, svag vind
provtid (min)	0.99	1.01	1.00	1.01	0.73	0.73	0.74	0.74	2.83
provvolym (ml)	1.62	15.2	14.3	16.1	2.15	3.54	10.3	10.6	
analyssystem	I	II	II	II	I	I	II	II	(2xI + 2xII) ^c
Metylpropen	2.4	1.1	1.6	1.6	0.8	1.3	0.8	0.7	0.03
1-Buten		1.2	1.6	1.5			0.7	0.5	
<u>trans</u> -2-Buten	3.2	2.9	3.7	3.7	1.3	1.9	2.0	1.3	0.02
<u>cis</u> -2-Buten	3.4	2.4	3.0	3.0	1.4	2.2	1.9	1.2	0.02
3-Metyl-1-Buten	0.8	0.6	0.7	0.7	0.4	0.5	0.5	0.4	<0.01
1-Penten	1.8	1.1	1.4	1.4	1.1	1.4	1.1	0.7	0.01
2-Metyl-1-Buten	2.0	1.8	2.4	2.4	1.3	1.9	1.9	1.2	0.01
<u>trans</u> -2-Penten	2.5	1.9	2.5	2.5	1.4	2.0	1.9	1.3	0.01
<u>cis</u> -2-Penten	1.4	1.0	1.3	1.3	0.7	1.2	1.0	0.7	0.01
2-Metyl-2-Buten	3.3	2.3	3.1	3.0	1.7	2.4	2.5	1.6	0.01
Butener+Pentener	21	16	21	21	10	15	14	10	0.12
Bensen	3.7				1.7	2.4			0.05

^a Konventionell bensinstation med överbyggda pumpar, Kapellplatsen Göteborg ^b Modern bensinstation med återföring av bensinångor och överbyggda pumpar, Järntorget Göteborg ^c Resultat av fyra parallellprover med provvolymerna 4.72 (I), 10.1 (I), 42.6 (II) och 69.9 (II) ml; mätvärden främst från analyssystem II på grund av för låga halter av flera ämnen för en bestämning med analyssystem I.

Tabell IV. Alkener från bensinångor vid underfyllning av tankbil. ^{a,b}

datum, tidpunkt	880627, 11.35			
väderlek	sol, 28°C, nästan vindstilla			
provtid (min)	15	15	15	15
provvolym (ml)	9.72	10.6	28.2	35.2
analysstem	I	I	II	II
Metylpropen	0.4	0.2	0.2	0.2
1-Buten			0.1	0.1
<u>trans</u> -2-Buten	0.9	0.6	0.5	0.4
<u>cis</u> -2-Buten	0.9	0.7	0.5	0.4
3-Metyl-1-Buten	0.2	0.3	0.2	0.2
1-Penten	0.6	0.5	0.4	0.4
2-Metyl-1-Buten	0.7	0.5	0.7	0.6
<u>trans</u> -2-Penten	0.9	0.7	0.7	0.6
<u>cis</u> -2-Penten	0.5	0.3	0.4	0.3
2-Metyl-2-Buten	1.0	0.8	0.9	0.8
Butener + Pentener	6	5	5	4
Bensen	1.5	1.1		

^a ODAB, Skarvikshamnen Göteborg; tankbilen fylld med 9 m³ 98-oktanig och 7 m³ 95-oktanig bensin; proverna tagna på 2-5 m avstånd från tankbilen och på 0.2-1 m höjd.

^b Halter angivna i mg/m³.

I Tabell V ges resultat för sex parallella prover tagna på luft bredvid en bensinstation nära biltrafik. Även i dessa prover är mängdförhållandet mellan enskilda alkener ungefär detsamma som i analyserna av bensinångor. Bensenhalterna är dock högre i förhållande till alkenhalterna. Detta är en förväntad följd av kolväteinslag från totalavdunstat bensinspill och från bensinavgaser i luften vid

Tabell V. Halter ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) av alkenier i tätortsluft nära bensinstation och biltrafik.^a

datum, tidpunkt	880615, 13.45					
väderlek	sol, 22°C, svag/måttlig vind					
provtid (min)	19.2	19.1	19.2	19.2	19.2	19.1
provvolym (ml)	70.7	96.5	122.5	241.0	301.0	565.1
analyssystem	I	I	I	II	II	II
Metylpropen				8	9	11
1-Buten	10*	3*	3*	9	9	9
<u>trans</u> -2-Buten	21	6*	7*	24	23	24
<u>cis</u> -2-Buten	15	4*	6*	16	15	15
3-Metyl-1-Buten	5	3	3	5	5	5
1-Penten	16	11	11	10	10	10
2-Metyl-1-Buten	20	16	17	19	18	17
<u>trans</u> -2-Penten	25	20	21	20	19	20
<u>cis</u> -2-Penten	13	11	12	10	10	10
2-Metyl-2-Buten	26	22	26	25	24	24
Butener+Pentener	151	96	106	146	142	145
Bensen	71	54	63			

^a Ca 5 m från modern bensinstation med återföring av bensinångor och överbyggda pumpar, Järntorget Göteborg; dessutom ca 5 m från starkt trafikerad gata.

* För låga värden av analystekniska skäl.

bensinstationen. De jämförelsevis lättflyktiga butenerna och pentenerna kommer till en mycket större del än bensen från bensinångor. Halterna anges i $\mu\text{g}/\text{m}^3$ och är alltså för alkenerna ungefär en hundra del av halterna i inandad luft vid tankning på en vanlig bensinstation. Detta beror dels på att proverna tagits på visst avstånd från bensinpumparna och dels på att stationen är utrustad med muffsystem för återföring av bensinångor.

ATMOSFÄRKEMI

De flesta kolvätena försvinner från atmosfären främst genom att de reagerar med hydroxidradikalen. Alkener skiljer sig från andra kolväten genom att de också reagerar snabbt med ozon i luft. I Tabell VI ges relativa reaktionshastigheter med ozon och OH-radikalen för olika strukturella grupper av alkener.

Tabell VI. Relativa reaktionshastigheter^a för alkener gentemot ozon (ref. 6) och hydroxidradikalen (ref. 7).

Struktur	Enskilda ämnen	O ₃	HO [•]
CH ₂ = CHR	propen, 1-buten 1-penten, 3-metyl-1-buten	1.2	3
CH ₂ = CR ₂	metylpropen, 2-metyl-1-buten	1.2	6
RCH = CHR	<u>cis</u> -2-buten, <u>cis</u> -2-penten <u>trans</u> -2-buten, <u>trans</u> -2-penten	20	6
RCH = CR ₂	2-metyl-2-buten	40	9

^a Absoluta hastighetskonstanter: $1.2-40 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molekyl}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (O₃) och $3-9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekyl}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (HO[•]).

Den mycket reaktiva OH-radikalen bildas under inverkan av ljus. Reaktionen med denna är därför av betydelse endast under dagen. Reaktion med ozon sker även under natten, men vanligtvis är daghalterna av ozon högre. Halterna av både ozon och OH-radikalen är betydligt högre under våren och sommaren än under årets mörka tid.

Reaktionen med OH-radikalen är vanligtvis det första och hastighetsbestämmande steget vid atmosfärisk bildning av ozon, aldehyder, alkylperoxider, peroxiacylnitrater, alkylnitrater och andra sk oxidanter. Vid reaktionen

mellan alkener och ozon bildas aldehyder och ketoner samt vissa reaktiva radikaler. Karbonylföreningarna spaltas fotokemiskt till andra radikaler. Alkeners reaktion med ozon kan därför, paradoxalt nog, via radikalbildning ge kraftigt förhöjda halter av ozon och andra oxidanter. Under natten och nära utsläppet under dagen kan dock alkener bidra till sänkta ozonhalter.

Under en vacker svensk sommardag hinner huvuddelen av ett utsläpp av den välkända alkenen propen omsättas atmosfärkemiskt under oxidantbildning (ref. 8). Av Tabell VI framgår att alkenerna i bensinångor reagerar minst lika snabbt som propen med OH-radikalen. De reagerar ungefär tio gånger snabbare än motsvarande alkaner i bensinångor (ref. 7).

Av Tabell VI framgår också att 2-alkener reagerar mycket snabbare med ozon än 1-alkener. Halveringstiden för 2-metyl-2-buten är mindre än en timme vid en så låg ozonhalt som 30 ppb (ref. 6). Detta innebär att för 2-alkener dominerar normalt reaktionen med ozon över reaktionen med OH-radikalen. Av Tabell II-V framgår att 2-alkener utgör betydligt mer än hälften av innehållet av alkener i bensinångor.

SKOGSSKADOR

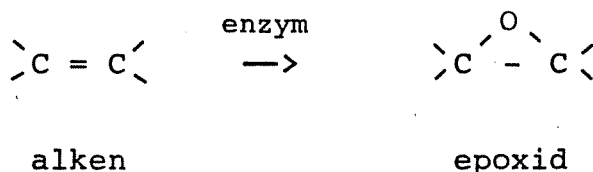
I betydande sydsvenska områden, särskilt kring större tätorter och industrier, är luftföroreningspåverkan så allvarlig att skador på skog, grödor och annan vegetation uppträder. En huvudorsak till skadorna är höga oxidanthalter som i sin tur som regel främst beror på utsläpp av kolväten. Oxidantbildning och skogsskador från alkenier har behandlats i en studie inriktad på den petrokemiska industrins utsläpp i Stenungsund (ref. 8).

Datorbaserade brittiska beräkningar visar att butener och pentener som utgör ca 3% av morgonens urbana kolväteutsläpp svarar för närmare 30% av den ozonbildning som kolväteutsläppen orsakat tre timmar senare (ref. 9). Orsaken är främst dessa alkeniers snabba atmosfärkemiska reaktioner. Beräkningarna visar på att 2-butener ger särskilt hög ozonbildning. Uppenbart orsakar även svenska utsläpp av alkenier från bensenångor en i relation till utsläppsmängden kraftig lokal oxidantbildning. Denna kan ha stor betydelse i form av ökade skador på en redan luftföroreningsstressad vegetation.

Alkenerna från bensenångor orsakar förhöjda oxidanthalter främst i ett område inom ett par mil från utsläppen. Detta beror på de vanligtvis svaga vindarna under perioder som ger höga oxidanthalter. Utsläpp under kvällen är mindre allvarliga än utsläpp under morgonen och dagen eftersom ingen oxidantbildning sker under natten. I städer fördröjs ozonbildningen på grund av höga halter av kväveoxid från bilavgaser. Utsläpp från t ex bensenstationer utanför tätorter kan därför antas ge mer lokalt förhöjda ozonhalter. För utsläpp nära kuster och större sjöar förstärks oxidantbildningen från morgonens utsläpp ofta av luftcirkulation med landbris och sjöbris (ref. 8).

HÄLSORISKER

Människan upptar alkenler liksom andra kolväten främst genom inandning. Från lungorna förs kolvätena via blodet ut till kroppens olika vävnader. Alkenler skiljer sig från andra kolväten genom att de enzymatiskt till viss del omvandlas till epoxider.



Epoxider är reaktiva gentemot bl a arvsmassans DNA-molekyler vilket medför risker för uppkomst av mutationer och cancer. Den enklaste och bäst studerade av alkenerna är eten som till största delen kommer från bilavgaser. Den svenska cancerkommittén gjorde bedömningen att enbart eten kan svara för närmare 10% av den totala cancerrisken från luftföroreningar i den yttre miljön (ref. 10). Det faktum att alkenerna från bensinångor är sämre kända än eten med avseende på metabolism och hälsorisker manar till speciell försiktighet.

Även alkenernas atmosfärkemiska omvandlingsprodukter kan medföra hälsorisker. Gasformiga sådana produkter från propen har visats ha hög mutagenicitet (ref. 11); betydligt högre än motsvarande produkter från eten. Det finns därför anledning att befara att oxidantbildning från butener och pentener ger upphov till luftföroreningar med hög genotoxicitet.

TEKNISKA LÖSNINGAR

Trots miljö- och hälsoproblemen med bensinångor och bensinavgaser kommer sannolikt bensin att användas som drivmedel ännu ett par decennier innan bättre tekniska alternativ tagit över. Under tiden gäller det att använda de tekniska möjligheter som finns för att minska problemen med bensinanvändningen.

En möjlighet är att bensinens innehåll ändras genom användning av alternativa tillverkningsprocesser vid raffinaderierna. I dag dominerar reformering som ger ett högt innehåll av bensen och andra aromatiska kolväten som toluen och xylen samt katalytisk krackning som ger ett högt innehåll av alkener. Genom användning av processerna hydrokrackning och isomerisering av en bredare fraktion skulle vi kunna få en bensin med mycket lägre innehåll av båda dessa problematiska kolvätegrupper. Detta skulle ge en ur teknisk synpunkt troligen bättre bensin bestående främst av ur miljö- och hälsosynpunkt mindre allvarliga grenade alkaner. En maximering av innehållet av alkener i bensin skulle kunna driva på den tekniska utvecklingen i positiv riktning. En sådan reglering skulle också vara naturlig med hänsyn till att det sedan länge finns en motsvarande maximering av benseninnehållet i bensin.

Ett effektivt sätt att snabbt reducera utsläpp och miljö- och hälsopåverkan av bensinångor är återföring av bensinångor. Sådan återföring införs nu alltmer vid lastning av bensin till och från tankbilar. Anläggningar för återvinning av bensin från bensinångor finns i drift i Sverige. Även muffsystem för återföring av bensinångor vid vanlig tankning har nu införts vid ett antal bensinstationer runtom i Sverige. I många kommuner verkar organisationer och politiska partier på olika sätt för ett införande av muffsystem. Trots systemets uppenbara

fördelar ur miljö- och hälsosynpunkt finns dock ännu inga beslut om införande av systemet i hela landet. Det finns heller inga beslut om ekonomiska styrmedel i form av t ex differentierad bensinskatt för att påskynda systemets införande.

Miljö- och hälsorisker kan också minskas genom införande av olika lokala restriktioner baserade på existerande lagstiftning. Bland sådana kan nämnas obligatorisk återföring av bensinångor vid stationer nära bostadsbebyggelse och stopp för livsmedelsförsäljning vid bensinstationer utan muffsystem. Begränsat öppethållande till kvällstid under sommaren för bensinstationer utan återföringssystem kan reducera oxidantbildning och vegetationsskador av utsläppta bensinångor.

BILISTENS HANDLANDE

Många människor tycker i dag att ansvariga politikere och myndigheters oförmåga att effektivt lösa miljöproblem och eliminera hälsorisker gör det nödvändigt med personliga insatser. Konsumentens valmöjligheter har på sistone visat sig vara ett effektivt styrmedel. I det följande skisseras olika möjligheter för bilisten att agera så att miljöeffekter och hälsorisker från bensinångor minskas. Ett sådant agerande kan också ge opinionsmässigt och marknadsmässigt stöd för införande av olika tillgängliga tekniska lösningar.

Råd till en tankande bilist

- Tanka alltid i första hand vid bensinstationer utrustade med muffsystem för återföring av bensinångor (detta minskar både Ditt eget upptag av kolväten från bensinångor och utsläppet till luft till endast 1-10% av vad tankning vid en konventionell bensinstation ger)
- Använd alltid muffen så att den sluter så tätt som möjligt (om Du inte känner någon lukt av bensinångor har Du lyckats bra)

Följande rekommendationer gäller i speciellt hög grad tankning vid konventionella bensinstationer då detta av något skäl är svårt att undvika.

- Kör inte mer än nödvändigt närmast efter en tankning med hänsyn till den ökade olycksrisken (bensinångor ger en thinner-liknande lösningsmedelseffekt med bl a något försämrade koncentrations- och reaktionsförmåga).
- Tanka i första hand då bensintanken är sval (bensinens ångtryck är då lägre och utsläppet vid tankning blir mindre).

- Tanka inte vid bensinstationer nära bebyggelse och platser där många människor vistas (detta minskar expositionen för berörda människor).
- Tanka, särskilt under vårens och sommarens högtrycksperioder, helst under kvällstid och vid bensinstationer på minst några kilometers avstånd från kuster och större sjöar. (Detta minskar bildningen av skogsskadande oxidanter från bensinångorna).

Följande avslutande punkter berör även andra än den som tankar.

- Besök inte bensinstationer onödigt ofta (detta minskar expositionen för bensinångor).
- Handla inte livsmedel vid bensinstationer (utöver minskat upptag från luft reduceras risken för upptag av kolväten från bensinångor via livsmedel).

REFERENSER

1. Pia M. Berglund, Kolvätehalter i luft vid bensinstationer med återföringssystem, Kemisk Miljövetenskap CTH (1987).
2. Boel Jönsson, Mytbildning om bensinen avlivs i nytt projekt, Kemisk Tidskrift 99 (1987) no 5, 81-82.
3. P.F. Nelsson, S.M. Quigley och M.Y. Smith, Sources of atmospheric hydrocarbons in Sydney: a quantitative determination using a source reconciliation technique, Atmospheric Environment 17 (1983) 439-449.
4. M. Mattsson och G. Petersson, Trace analysis of hydrocarbons in air using standard gas chromatographic and personal sampling equipment, Intern. J. Environ. Anal. Chem. 11 (1982) 211-219.
5. R. Nordlinder, O. Ramnäs och L.-E. Amand, Analysis of C₁-C₉ hydrocarbons in environmental air, Chrompack News 11 (1984) no 4E.
6. R. Atkinson och W.P.L. Carter, Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions, Chem. Rev. 84 (1984) 437-470.
7. Roger Atkinson, Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions, Chem. Rev. 85 (1985) 69-201.
8. Göran Petersson, Petrokemi + motorväg skadar västsvenska skogar, Kemisk Miljövetenskap CTH (1987).

9. A.M. Hough och R.G. Derwent, Computer modelling studies of the distribution of photochemical ozone production between different hydrocarbons, Atmospheric Environment 21 (1987) 2015-2033.
10. Cancer, Betänkande av cancerkommittén, SOU 1984:67.
11. T.E. Kleindienst, P.B. Shepson, E.O. Edney, L.T. Cupitt och L.D. Claxton, The mutagenic activity of the products of propylene photooxidation, Environ. Sci. Technol. 19 (1985) 620-627.

ANALYSMETODIK

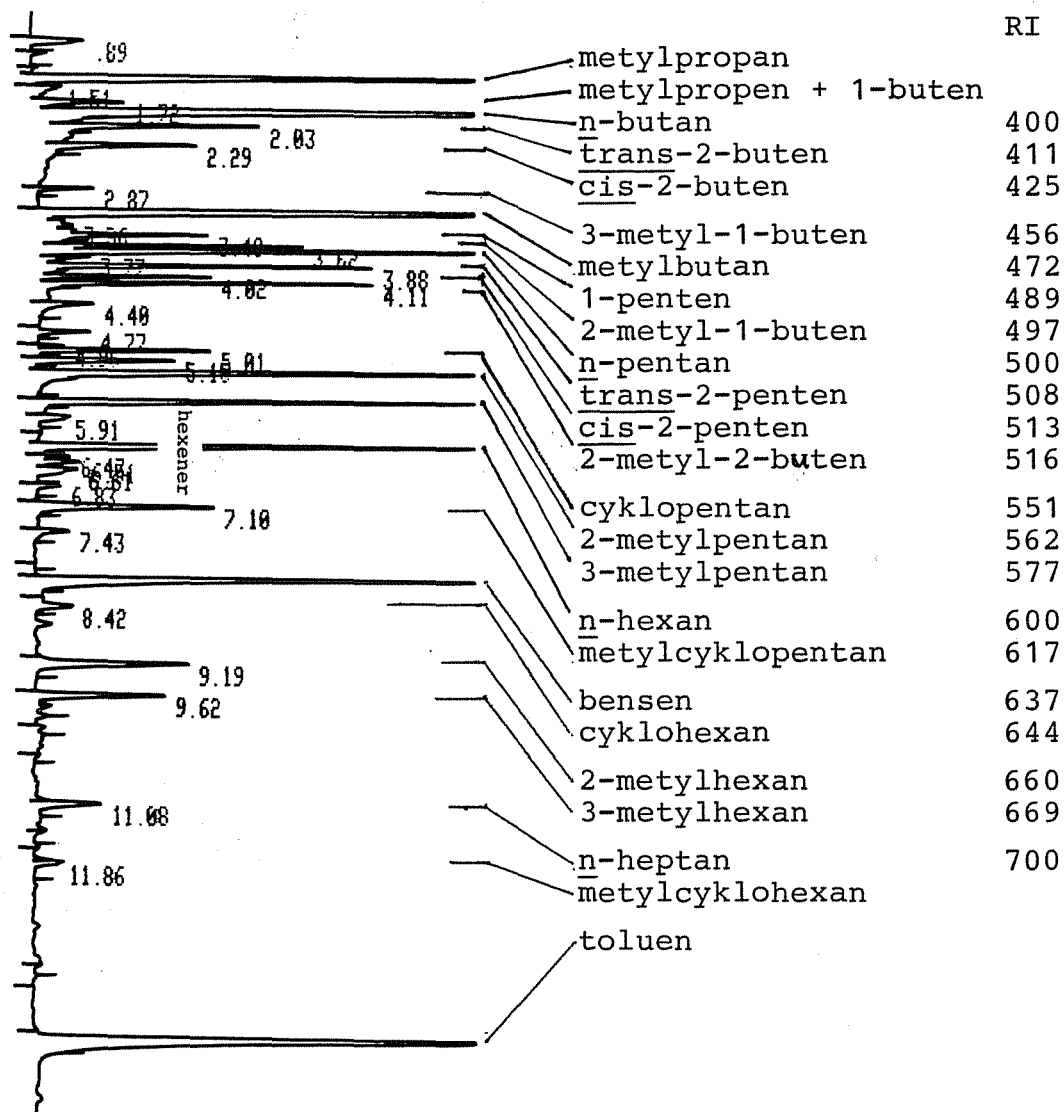
De två analyssystem som använts parallellt för analyserna av bensinångor har beskrivits tidigare (ref. 4 för analysystem I och ref. 5 för analysystem II). Här beskrivs och kommenteras främst aspekter av särskilt intresse vid analys av just alkener i bensinångor.

För provtagningen används för analysystem I enbart den välbeprövade organiska polymeren Tenax GC som adsorbent. Detta minimerar risker för kemiska reaktioner på adsorbenten, för ofullständig desorption och för föroreningar från adsorbenten. För analysystem II används rör med tre olika adsorbentmaterial som adsorberar organiska ämnen allt hårdare ju längre in i röret de tränger vid provtagningen. Detta minimerar risken för genombrott av flyktiga alkener vid provtagningen. Stora provtagningsvolymmer kan därför användas vilket avsevärt ökar möjligheterna att bestämma flyktiga alkener kvantitativt då de förekommer i låga halter.

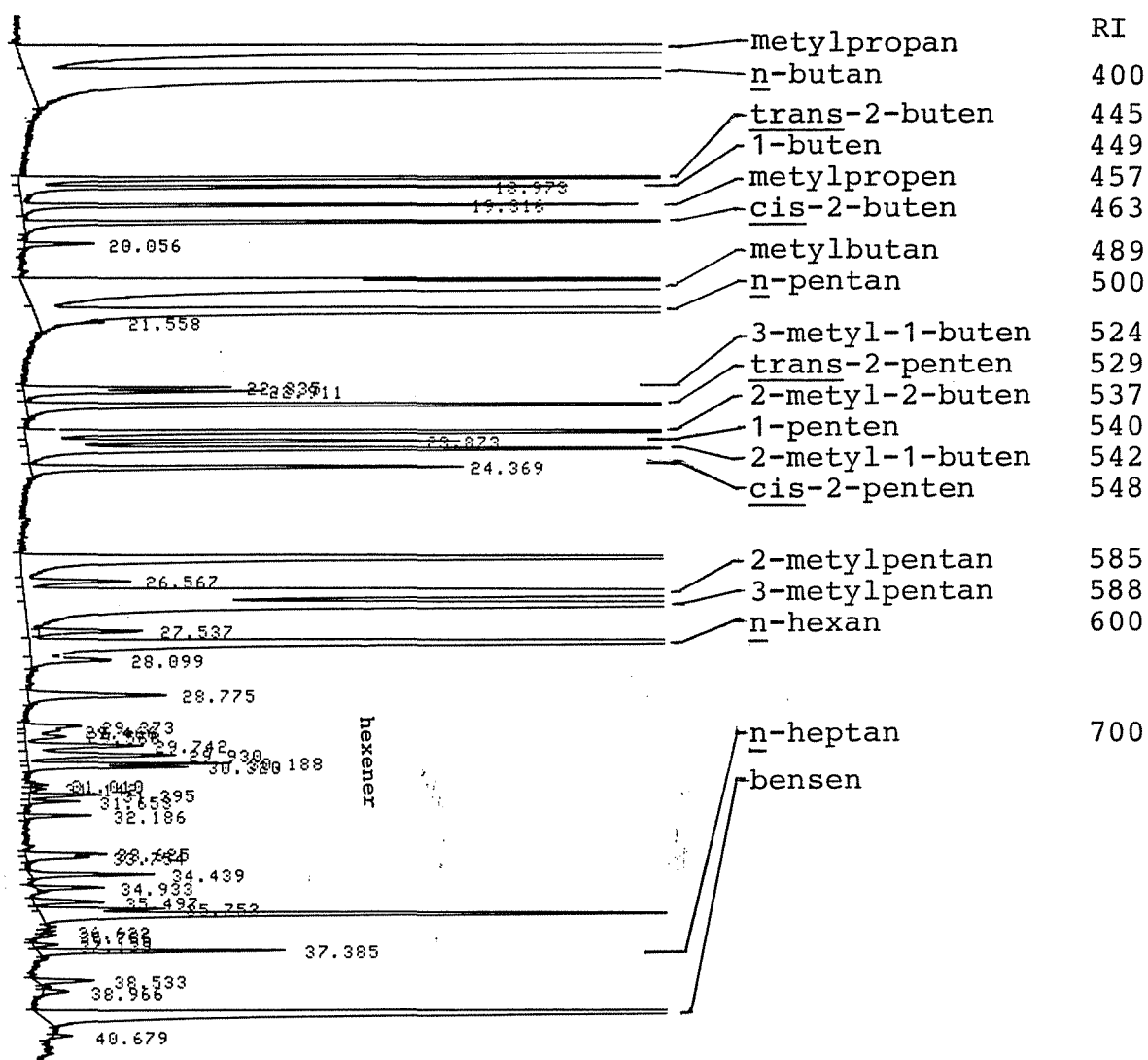
Den gaskromatografiska analysen enligt de två systemen illustreras i Figur 3 och i Figur 4 för två parallellprover. Vid sidan av kromatogrammen anges positionen för olika kolväten samt deras retentionsindex. Dessa har beräknats genom lineär interpolering mellan föregående och efterföljande n-alkan med utgångspunkt från de av den skrivande integratören automatiskt angivna retentions-tiderna. Utöver positionen för enskilda kolväten har den med utgångspunkt från retentionsdata beräknade positionen angivits för kvantitativt dominerande hexener.

Analyssystem I ger, för en analys som den motsvarande Figur 3, bäst resultat för kolväten med fem eller fler kolatomer. Butener och andra kolväten med fyra eller färre kolatomer förloras delvis på grund av genombrott vid provtagningen. Vid analys av högre halter kan lägre provtagningsvolym användas vilket minskar risken för genombrott. Systemet ger därför bra resultat även för C₄-kolväten vid analyser på inandningsluft vid tankning av en bil.

För analyssystem II orsakar prover med högt fuktinnehåll problem. Användning av torkmedel medför viss risk för förluster även av kolväten. Analyser utan torkmedel fungerar dåligt för ämnen med sex eller fler kolatomer vid högt fuktinnehåll. För analyssystem II kan också bensen och vissa andra ämnen bildas som förorening från själva analyssystemet, särskilt vid dålig kontroll av olika analysparametrar.



Figur 3. Gaskromatografisk separation av kolväten från luft vid en bensinstation nära biltrafik; analysystem I. (88.06.15; 70.7 ml luft; RI = retentionsindex).



Figur 4. Gaskromatografisk separation av kolväten från luft vid en bensinstation nära biltrafik; analysystem II. (88.06.15; 301 ml luft; RI = retentionsindex).

Tekniska_data - analysstem_I

Adsorbent: Tenax GC 60/80 mesh
Adsorbentrör: 8 cm x 0.2 cm i.d.
Provtagningspump: MDA, modell 808, eller
Gilian, modell LFS 113D C
Gaskromatograf: Carlo Erba 2920
Kolonn: FSOT 25 m x 0.33 mm i.d.
Stationärfas: BP 1 (0.5 μ m)
Temperaturprogrammering: 0-200°C, 2°C/min
Detektor: FID
Skrivande integrator: HP 3390 A

Tekniska_data - analyssystem_II

Adsorbent: Carbosphere 60/80 mesh och
Amberosorb XE-340 (SKC) och
Tenax TA 80/100 mesh (dvs 3
olika adsorbenter i varje
adsorbentrör)
Adsorbentrör: 15 cm x 0.4 cm i.d.
Provtagningspump: MDA, modell 808 eller
Gilian, modell LFS 113D C
Gaskromatograf: Carlo Erba 2920
Kolonn: FS-PLOT 50 m x 0.32 mm i.d.
Stationärfas: Al₂O₃ (200 μ m)
Temperaturprogrammering: 0-135°C, 10°C/min
135-200°C, 2°C/min
Detektor: FID
Skrivande integrator: Shimadzu C-R5 A