

Polycykliska aromatiska kolväten (PAH) i jord

**- inverkan av organiskt material
och kolloidrelaterade företeelser**

Paula Nilsson

**Degree project for Master of Science (One Year) in
Earth Sciences
45 hec**

**Department of Earth Sciences
University of Gothenburg
2009 B583**

Faculty of Science



UNIVERSITY OF GOTHENBURG

Polycykliska aromatiska kolväten (PAH) i jord

- inverkan av organiskt material
och kolloidrelaterade företeelser

Paula Nilsson

ISSN 1400-3821

B583

Degree project for Master of Science (One Year) thesis
Göteborg 2009

Mailing address
Geovetarcentrum
S 405 30 Göteborg

Address
Geovetarcentrum
Guldhedsgatan 5A

Telephone
031-786 19 56

Telefax
031-786 19 86

Geovetarcentrum
Göteborg University
S-405 30 Göteborg
SWEDEN

Abstract	4
Sammanfattning	6
1. Inledning	8
2. Syfte	8
3. Metod	9
4. Polycykliska aromatiska kolväten (PAH)	9
4.1 <i>Strukturer och egenskaper</i>	9
4.2 <i>Källor, spridning, förekomst</i>	11
4.3 <i>Hälsa och miljö</i>	13
4.3.1 <i>PAH i mark</i>	14
5. Marken som medium för transport, fastläggning och nedbrytning av föroreningar	15
5.1 <i>Fritt och bundet vatten</i>	16
5.2 <i>Porositet, vattenledande och vattenhållande egenskaper</i>	17
5.3 <i>Porsystemets uppbyggnad</i>	18
5.3.1 <i>Preferentiellt flöde – ökad transporthastighet genom omättad zon</i>	19
5.4 <i>Definition av den kolloidala fraktionen</i>	19
5.5 <i>Biologisk nedbrytning</i>	20
6. Transportmekanismer	21
6.1 <i>Advektion</i>	21
6.2 <i>Dispersion</i>	21
6.3 <i>Diffusion</i>	22
7. Sorption – interaktion med fast material och andra gränssytor	23
7.1 <i>Organiskt kol – det primära sorbentmaterialet</i>	23
7.2 <i>Diffusion – en transportmekanism av stor betydelse för sorptionen</i>	24
7.3 <i>Hastighet som förändras över tid</i>	25
7.4 <i>Sorptionsmekanismer relaterade till olika sorptionsdomäner</i>	25
8. Parametrars definition och användbarhet och begreppet fri fas	26
8.1 <i>Flyktighet</i>	26
8.2 <i>Vattenlöslighet</i>	27
8.3 <i>Fördelning mellan opolär och polär fas - K_{ow}</i>	27
8.4 <i>Fördelning mellan vatten och fast material av olika slag - K_d, K_{oc}, K_{om}</i>	27
8.5 <i>Användbarhet och generella trender</i>	28
8.6 <i>Fri fas och NAPLs</i>	28
9. Organiska material av stor betydelse för sorption av PAH	29
9.1 <i>Humusämnen</i>	30
9.2 <i>Kerogen och svart kol (black carbon)</i>	32
9.2.1 <i>Kerogen – ett organiskt material i sedimentärt berg</i>	32

9.2.2 Svart kol – av petrogent eller pyrogent ursprung	32
9.2.3 Materialegenskapernas föränderlighet	33
10. Sorptionsmodeller - linjär och icke-linjär sorption	33
10.1 Sorptionsmodeller för jämviktsstillstånd	33
10.1.1 Den linjära fördelningsmodellen	34
10.1.2 Freundlich-modellen	34
10.1.3 Langmuir-modellen	36
10.1.4 "The dual-mode model" (DM-modellen)	37
10.1.5 Indelning i en mjuk och en hård fas	38
11. Sorption – mer om begrepp och mekanismer	39
11.1 Hydrofob interaktion	39
11.2 Kompetitiv sorption	40
11.3 Konditioneringseffekten	40
11.4 Porstorlekens betydelse för diffusionen	40
11.5 Hydrofoba porytor sänker desorptionshastigheten	41
11.6 Sorptionens koncentrationsberoende	41
11.7 Hysteresis	41
11.8 Åldrande	42
11.9 Att teoretiskt beskriva sorptionsprocessens mångsidighet	42
12. Kolloider och kolloidrelaterad föroreningstransport	43
12.1 Kolloider – material och egenskaper	44
12.1.1 Kolloidmaterial av många slag	44
12.1.2 Växerverkan och stabilitet	44
12.1.3 Konstant eller variabel ytladdning	45
12.1.4 Specifik ytareal	46
12.2 Kolloider och föroreningar i samverkan	46
12.2.1 Föroreningstransport - ett trefas-system	46
12.2.2 Grundläggande förutsättningar för kolloidrelaterad föroreningstransport	47
12.2.3 Kolloiders mobilisering och transport i omättad zon	49
12.2.4 Kolloiders mobilisering i mättad zon	49
12.2.5 Kolloiders transport i mättad zon - förstärkt transport genom "size exclusion effect"	51
12.2.6 Hämmad föroreningstransport till följd av kolloidmobilisering	52
12.2.7 Minskad mobilitet till följd av ökad jonstyrka och mättnad med tvåvärda joner	52
12.3 Experimentella metoder - värdefulla verktyg men med begränsningar	53
12.4 Komplikationer relaterade till provtagning	53
13. Laktest – ett viktigt verktyg vid riskbedömning av förorenad mark	53
13.1 Lakning av PAH	54
13.1.1 Lerhalt och filtrering – faktorer som ger betydande påverkan	54
13.1.2 ER-H-metoden, skaktest och ett dilemma med centrifugering	55
13.1.3 Effekter av minskad jonstyrka, pH-höjning och närvaro av kolloider	56
14. PAH i jord och sediment – ett samspel mellan många olika faktorer	57
14.1 PAH-sorption till svart kol	57
14.1.1 Vikten av att analysera svart kol som en separat fraktion av det organiska materialet	57
14.2 PAH-sorption till kolloider i grundvatten påverkat av kreosotförorening	58
14.3 Föroreningsmobilitet – en studie av jordorganiskt materials fördelning mellan löst och fast fas	59
14.3.1 Betydelsen av förhållandet mellan vatten och fast material	59

14.3.2 Hur pH inverkar på andelen humus som övergår i löst form och även påverkar sammansättningen av DOC	59
14.3.3 Filterstorlekens betydelse för den uppmätta halten DOC	60
14.4 Skilda sorptionsegenskaper för jordorganiskt material som har samma sammansättning men olika fysisk form	60
14.5 Faktorer som påverkar bakgrundshalterna av PAH	61
15. Diskussion	62
15.1 Från modell till verklighet	62
15.2 Från makro- till mikroskala	63
15.3 Jordorganiskt material – ett variationsrikt sorbentmaterial	63
15.4 Hög lerhalt kan öka utlakningen av PAH	64
15.5 Svart kol – ett dominant sorbentmaterial, men inte under alla omständigheter	64
15.6 pH-värdets betydelse för PAH-föreningars mobilitet	65
15.7 En tänkbar koppling mellan kolloidtransport och hälsoaspekter	66
15.8 Ett par aspekter av kolloidstorleken samt inverkan av hydrofob effekt mellan PAH och försöksutrustning	67
15.9 Relationen mellan L/S-förhållande och K_d -värde	67
15.10 Sanering – ett val med komplikationer	68
15.11 Några tankar inför framtiden	69
16. Tack	71
Referenslista	72

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a group of ubiquitous environmental contaminants. PAHs occur naturally in coal and crude oil and are formed and emitted as a result of incomplete combustion of organic material. This organic material includes fossil fuels as well as biofuels. Forest fires and volcanic eruptions are common examples of natural PAH sources. Today, however, the constant additional supply of PAH spreading in the environment is totally dominated by anthropogenic sources, road traffic and small-scale wood heating being the largest sources of PAHs in Sweden.

Low molecular weight PAH compounds have a solubility in water and air that the heavier compounds do not have. Because of this, the low molecular weight compounds are more readily degraded and can also more easily be leached out of a soil. Compounds with a higher molecular weight are primarily sorbed to and co-transported with particulate matter in soil, water and air. These compounds are persistent and have an ability to bioaccumulate.

Carcinogenic properties are common among the PAHs, as well as other properties known to cause serious damage to the environment and to human health. As a consequence, in recent years there has been a lot of scientific research focused on this group of substances, and there is also a growing public awareness and concern regarding the presence of PAH in the environment.

PAHs are hydrophobic organic substances. The fate of these compounds in soils and sediments is very much related to the organic matter in the soil or sediment. Highly hydrophobic organic material can be a very efficient sorbent material in stationary form in the soil matrix or dispersed in colloidal form in the water phase. Dissolved organic carbon (DOC) is also capable of sorbing and transporting PAHs.

The soil organic matter is usually dominated by humic substances: fulvic acids, humic acids and humin. Also, several scientific studies have shown that the PAH distribution in soils and sediments can be controlled by the presence of black carbon and/or kerogen, two organic materials capable of sorbing PAHs with extreme efficiency. New research indicates that this particularly strong sorption to black carbon and kerogen might have implications for the improvement of risk-assessment systems for PAH contaminated soils and sediments. It points out that current systems may be unnecessarily safe.

When the sorptive process is sufficiently rapid, compared with the flow velocity of the pore water transporting the solute, an equilibrium state will establish between the concentration in the solid and liquid phases respectively. Different mathematical expressions, sorption isotherms, can be used to quantify these kinds of sorption processes. A fundamental distinction between different sorption isotherms is the difference between linear and nonlinear sorption.

In a linear sorption model there is a constant relationship between the amount of a solute sorbed onto solid material and the solute concentration in the liquid phase. The isotherm is a linear function, a proportionality. There are different kinds of nonlinear sorption models, but all nonlinear sorption isotherms have one thing in common, the relationship between the concentration in the solid and the liquid phase varies. The capacity of the sorbent material to sorb a specific solute is dependent on the solute concentration.

The sorption of PAH compounds to soils and sediments is a composite process. Nonlinearity dominates, but there is usually also some linear contribution to the system. Today there are also more complex sorption models at hand, including both linear and nonlinear components.

PAHs as well as other hydrophobic organic compounds can more easily be sorbed to a sorbent material than to be desorbed again and return to the water phase, a phenomenon called hysteresis. Hysteresis is a characteristic feature of a nonlinear sorption process.

PAH contamination left alone in the soil will, in the course of time, be sorbed all the harder to the soil matrix, it is said to be ageing. The contamination can persist in the soil for a very long time without being degraded. With time the bioavailability will be progressively declining and hence the toxicity will also be reduced, a phenomenon with implications for remedial purposes. Excavation of aged PAH contaminated soil implies a renewed mobility for the PAH molecules, leading to an increase in bioavailability and toxicity.

Different transport mechanisms can be active in the soil. Diffusion processes are of particularly great importance. Through diffusion PAH molecules can be transported through the soil material where there is no water movement. Diffusion through solid soil organic matter in the soil matrix is an important mechanism with regard to both hysteresis and ageing.

During the last two decades an increasing amount of research has been focused on the importance of colloidal material in subsurface transport of contaminants. New knowledge concerning colloid mobilization and transport mechanisms has implied fundamental changes with respect to model construction. A significant discrepancy between calculations according to contaminant transport models and actual field conditions has been lessened in recent years, resulting in improved risk assessments. Nowadays, a three-phase system is currently applied. The third phase consists of colloidal particles dispersed in the soil solution, becoming a mobile solid phase with a considerable capacity to contribute to enhanced contaminant transport.

Different kinds of organic colloids, as well as inorganic colloids with a surface coating of organic material, can be very efficient in sorbing PAHs. The characteristic properties of colloidal material, in particular the large specific surface area and the ability to stay floating in the soil solution, and the similarity to stationary solid material, give the colloids a unique capacity to contribute to contaminant spreading in the environment.

Additionally properties related to soil texture are of importance with regard to sorption and transport of PAHs. A high clay content in a soil implies the existence of vast amounts of inorganic colloidal particles, which might be able to form organo-mineral complexes capable of sorbing and transporting PAHs. A high proportion of clay can also pose an increased risk for the formation of cracks in the soil material, opening preferential pathways where polluting substances can be rapidly transported from the surface to the ground water below.

Finally, the pH value can be of importance considering the mobility of PAH compounds in a soil. A rise in pH means that an increasing amount of humic substances will be dissolved out of the solid humic material. At the same time, the dispersion of soil particles will be increasing. When the amount of mobile organic carbon is increased, any PAH contamination sorbed to that organic carbon will also receive an enhanced mobility.

Keywords: PAH, hydrophobic organic compounds, sorption, organic material, humic substances, black carbon, kerogen, colloid, colloid mobilization, colloid transport

Sammanfattning

Polycykliska aromatiska kolväten (PAH) är vanligt förekommande föroreningar som kan ha såväl naturligt som antropogent ursprung. PAH finns naturligt i kol och råolja och bildas och emitteras vid ofullständig förbränning av organiskt material. I detta organiska material ingår såväl fossila bränslen som biobränslen. Skogsbränder och vulkanutbrott är exempel på naturliga PAH-källor. Den nytillförsel av PAH till miljön som idag ständigt sker domineras dock helt av antropogena utsläppskällor, med småskalig vedeldning och vägtrafik som de största utsläppskällorna inom Sverige.

Lågmolekylära PAH-föreningar har en löslighet i vatten och luft som saknas hos de tyngre föreningarna. PAH med lägre molekyylvikt kan därför både lättare brytas ner i och lakas ut ur jord. Föreningar med högre molekylvikt binds huvudsakligen till och samtransporteras med partikulärt material i såväl jord som vatten och luft. Dessa föreningar är persistenta och kan bioackumuleras. Cancerogenitet och även flera andra hälso- och miljöskadliga egenskaper är rikligt förekommande inom ämnesgruppen. PAH har därför på senare år tilldragit sig stort intresse inom såväl vetenskaplig forskning som mer direkt åtgärdsinriktat miljöarbete ute i samhället.

PAH är hydrofoba organiska ämnen. Vad som händer med dessa föreningar när de hamnar i jordar och sediment påverkas i hög grad av jordens/sedimentets innehåll av organiskt material. Organiskt material med hög hydrofobicitet kan utgöra ett mycket effektivt sorbentmaterial, både när det förekommer i stationär form i matrix och när det är dispergerat i vattenfasen i kolloidal form. Också löst organiskt kol, DOC, kan binda och transportera PAH.

Vanligen domineras det jordorganiska materialet av humusämnen: fulvosyror, humussyror och huminer. Senare års forskning har också visat att i många situationer kan PAH-fördelningen i en jord eller ett sediment styras av en förekomst av svart kol och/eller kerogen, två organiska material som mycket effektivt kan sorbera PAH. Det finns nya forskningsrön som tyder på att stark sorption till svart kol och kerogen kan innebära att dagens riskanalysmodeller för bland annat PAH-förorening i många situationer har högre säkerhetsmarginaler än vad som kan anses motiverat med hänsyn till miljö och hälsa.

När ett ämnes sorption till det fasta materialet går tillräckligt snabbt i förhållande till flödes hastigheten hos det porvatten som transporterar ämnet i löst form kommer ett jämviktstillstånd att inställa sig mellan ämnets koncentration i fast och löst fas. Olika matematiska uttryck, sorptionsisotermer, kan användas för att kvantifiera sådana sorptionsprocesser. En grundläggande skillnad mellan olika sorptionsisotermer är skillnaden mellan linjär och icke-linjär sorption.

Vid linjär sorption är förhållandet mellan koncentrationen i fast och löst fas konstant. Isotermen är en linjär funktion som är en ren proportionalitet. Icke-linjär sorption kan se ut på olika sätt, men gemensamt för olika icke-linjära isotermer är att förhållandet mellan koncentrationen i fast och löst fas varierar. Sorbentmaterialets förmåga att sorbera det aktuella ämnet är beroende av ämnets halt i den lösta fasen.

PAH-föreningars sorption till jordar och sediment är en sammansatt process. Icke-linjäriteten är dominerande, men det är samtidigt vanligt med linjära inslag. Idag finns även mer komplexa sorptionsmodeller, som samtidigt innefattar både linjära och icke-linjära komponenter.

Såväl PAH som andra hydrofoba organiska föreningar har lättare att fastläggas till ett sorbentmaterial i jorden än att frisättas igen och återgå till vattenfasen, ett fenomen som kallas hysteresis. Hysteresis är kännetecknande för icke-linjär sorption av PAH.

PAH-förorening som lämnas orörd i jorden binds efter hand allt hårdare till jordmatrisen, man säger att den åldras. Föroreningen kan bli liggande kvar i icke nedbrutet skick under mycket lång tid. Samtidigt sänks toxiciteten allteftersom biotillgängligheten med tiden minskar, ett förhållande som kan vara av betydelse när marksaneringsåtgärder planeras. Uppgrävning av jord som innehåller åldrad PAH-förorening medför att föroreningen kan bli rörlig igen, med åtföljande ökning av dess biotillgänglighet och toxicitet.

Olika transportmekanismer kan vara verksamma i jorden. Diffusionen är av särskilt stor betydelse. Genom diffusion kan PAH-molekyler förflytta sig även i avsaknad av ett vattenflöde. Diffusion genom fast jordorganiskt material i matrix är en viktig mekanism för både hysteresis och åldrandeprocesser.

Under de två senaste decennierna har alltmer forskning inriktats på kolloiders betydelse för föroreningstransport. Detta har resulterat i en fördjupad kunskap om vad som händer i marken när förorenande ämnen på olika sätt sprids vidare. Ny kunskap om kolloidrelaterade skeenden har förändrat grunden för hur modeller för föroreningstransport i jordar och sediment konstrueras. Avståndet mellan modellberäkningsresultat och verkliga förhållanden som de observerats i fält har kunnat minskas, vilket givit möjlighet till bland annat förbättrade riskanalyser. Numera tillämpas allmänt ett trefas-system, där den tredje fasen utgörs av partiklar av kolloidstorlek som är dispergerade i vattnet, en mobil fast fas. Denna tredje, mobila fas kan i många situationer bidra till en påtagligt förstärkt föroreningstransport.

Såväl olika typer av organiska kolloider som oorganiska kolloider med ytbeläggning av organiskt material kan vara effektiva PAH-sorbenter. Kolloidernas karaktäristiska egenskaper, framför allt deras stora specifika ytarea och förmågan att hålla sig flytande utan att sedimentera, i kombination med kolloidmaterialens likhet med stationärt fast material ger kolloiderna unika möjligheter att bidra till en förstärkt föroreningsspridning i mark- och vattenmiljöer.

Också jordartsrelaterade egenskaper hos marken har betydelse för fastläggning och transport av PAH. Hög andel ler innebär en riklig förekomst av oorganiska partiklar av kolloidstorlek som potentiellt kan bilda organo-mineralkomplex, vilka i sin tur effektivt kan binda och transportera PAH. Hög lerhalt kan också innebära en ökad risk för sprickbildning i jordmaterialet, där föroreningar snabbt kan förflyttas från markyta till grundvatten genom preferentiellt flöde.

Även pH-värdet kan påverka PAH-föreningars rörlighet i jorden, eftersom detta värde har stor inverkan på det jordorganiska materialets fördelning mellan fast och löst fas. Med ökande pH-värde går en allt större andel av jordens humusämnen i lösning, samtidigt som även dispersionen av jordpartiklar ökar. När mängden organiskt kol som är mobilt i jorden ökar kommer samtidigt eventuell PAH-förorening som är sorberad till detta organiska kol att få en ökad rörlighet.

Nyckelord: PAH, hydrofoba organiska föreningar, sorption, organiskt material, humusämnen, svart kol, kerogen, kolloid, kolloidmobilisering, kolloidtransport

1. Inledning

Statens geotekniska institut (SGI) genomförde under 2007/2008 på Banverkets uppdrag ett projekt vars syfte var att ge ökad kunskap om kreosotimpregnerade sliprars inverkan på spridning av föroreningar i mark. Målsättningen var att ge ett kompletterande kunskapsunderlag som kan bidra till att förbättra såväl kartläggning som bedömning av de risker som kan finnas för vidarespridning av kreosot från sliprar och transport i och från banvallar.

Inom projektets ram genomfördes en laboratoriestudie som innefattar två delstudier. Jag hade förmånen att få delta i båda dessa delstudier. I den ena av dessa undersöktes ytutlakning av polycykliska aromatiska kolväten (PAH)¹ från kreosotimpregnerade sliprar. Syftet var att ge ett underlag för bedömning av den totala mängd PAH som kan följa med ut i lakvatten från en sliper och därigenom nå marken. Totalmängden inkluderar såväl den vattenlösliga som den partikulärt bundna andelen PAH. Ytutlakningsstudien omfattade utlakning från dels en nyimpregnerad sliper och dels en sliper som varit länge i bruk.

I den andra delstudien undersöktes fastläggning (sorption) och frisättning (desorption) av PAH i jord som infiltrerats av lakvatten från en kreosotimpregnerad sliper. Studiens syfte var att undersöka hur den infiltrerade jordartens halt av organiskt material påverkar sorption och desorption av PAH från detta slags lakvatten. En sandig morän användes, där den organiska halten varierades genom tillsats av olika stora mängder torv (0%, 2%, 5% respektive 10%). Såväl sorptions- som desorptionstest gjordes. Till lakvätska användes i fastläggningsfasen lakvatten från ytutlakningsstudien.²

Båda de ovan nämnda delstudierna finns redovisade i sin helhet inom SGI-projektets ram (Andersson-Sköld et al., 2008; Enell et al., 2008). Inom projektet framställdes även en litteraturstudie som fokuserar specifikt på kreosotimpregnerade sliprars inverkan på spridning av kreosot i mark (Andersson-Sköld et al., 2007). I den litteraturstudien har jag ingen del, men genom mitt deltagande i detta projekt föddes uppslaget till den här föreliggande litteraturstudien. Här öppnades en möjlighet att se på vad som händer med PAH i mark ur ett något bredare perspektiv än vad som var aktuellt att studera inom SGI-projektet, som utgick specifikt från Banverkets behov.

2. Syfte

Syftet med detta arbete har för det första varit att beskriva hur en jords innehåll av organiskt material påverkar vad som händer med polycykliska aromatiska kolväten (PAH) som hamnar i jorden. Vilken inverkan har det organiska materialet på viktiga processer, såsom fastläggning, frisättning och transport? Vilka olika mekanismer kan vara av betydelse? För det andra har avsikten varit att särskilt belysa betydelsen av kolloidtransport och andra kolloidrelaterade företeelser, där kolloidalt material kan samverka med PAH och påverka föroreningens mobilitet och spridning i marken.

¹ Polycyclic Aromatic Hydrocarbon

² Förutom det PAH-förorenade lakvatten från ytutlakningsstudien som användes till fastläggningsfasen av sorptionstestet innehöll lakvätskan i samtliga moment i detta laktest 0,005M CaCl₂ och 500 mg/l NaN₃. Detta i enlighet med den använda metoden, kallad ER-H-metoden (Enell et al., 2008).

Arbetet är brett upplagt, eftersom strävan har varit att försöka ge en helhetsbild. Kunskapsområdet är komplext. Vad som händer med PAH-föreningar i en markmiljö kan bara förstås genom att se till systemet som helhet; hur marken fungerar som medium för transport och inlagring, de förutsättningar som ges av de olika PAH-föreningarnas skilda ämnesegenskaper och eventuell samverkan med andra föroreningar som kan finnas på platsen.

3. Metod

Detta är en litteraturstudie. Förutom tryckt material (böcker, rapporter) och ett mindre antal auktoritativa internetkällor har vetenskapliga artiklar utgjort ett viktigt arbetsmaterial. Forskningsfältet är stort och tillgången på relevant artikelmaterial mycket riklig. För att så effektivt som möjligt kunna ta del av så stor kunskapsmängd som kan vara möjligt att inrymma inom en litteraturstudie av detta slag har i första hand review-artiklar studerats. Framställningen har även kompletterats med forskningsrön från ett mindre antal enskilda studier som beskrivs något mer i detalj, i avsikt att ge några mer konkreta exempel på det vetenskapliga arbete, såväl laborativt arbete som fältundersökningar, som bedrivs, samtidigt som relevant kunskap presenteras.

Ett stort antal källor, böcker såväl som artikeltext, behandlar både mark och sediment gemensamt. Många processer som är väsentliga i detta sammanhang, såsom olika mekanismer för sorption till organiska material, fungerar enligt samma principer i dessa båda medier. Denna litteraturstudie har sitt primära fokus på vad som händer i mark, en naturlig följd av att mitt huvudämne från utbildningen är kvartärgeologi. För att kunna inkludera även en del av all den kunskap som framtagits i studier inriktade mot sediment men som är i hög grad relevant även för akvifärer och över huvud taget jordar har dock genomgången breddats till att även innefatta vad som händer i sediment.

Olika källor använder sig i flera fall av olika beteckningar för en och samma parameter. För att undvika oklarheter har en form valts och sedan genomgående använts, vilket innebär att enskilda källors parameterbeteckningar översatts till en, för denna text gemensam, form. De parameterbeteckningar som här används är i första hand hämtade från Fetter (1999). I de fall som andra källor använder sig av en parameter eller ett tilläggsindex till en parameter som inte beskrivs hos Fetter har dessa andra källors beteckningar lagts till.

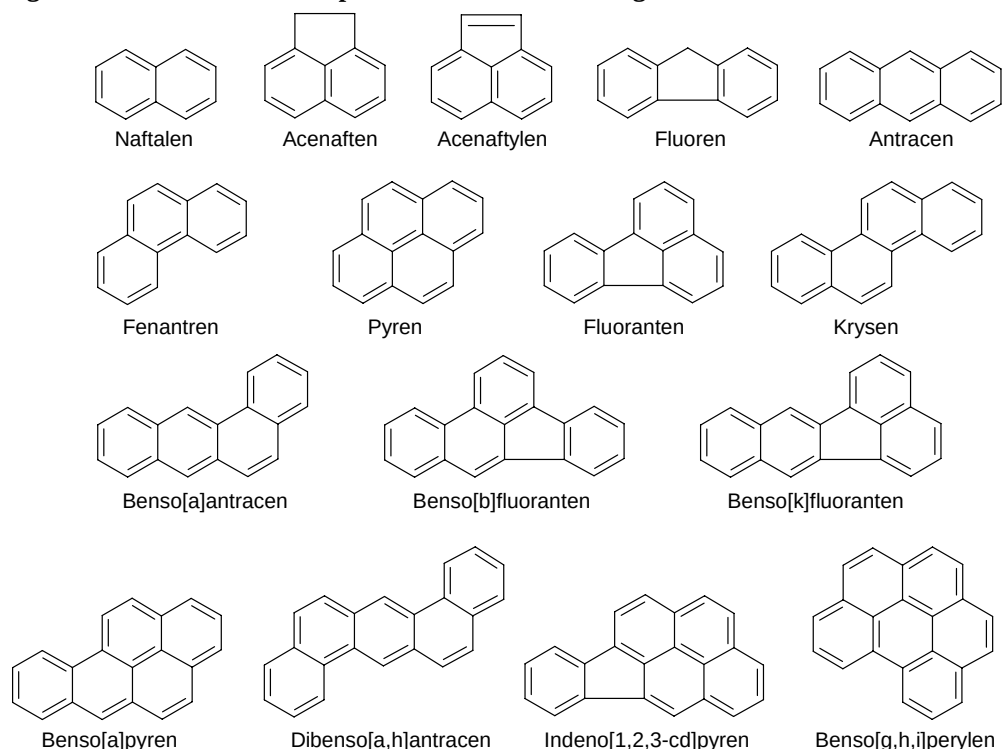
Alla figurer i detta arbete är ritade av mig. Där förlaga finns anges källan vid respektive figur på sedvanligt sätt. I de fall jag har skapat helt egna illustrationer med utgångspunkt i idéer jag fått av texter jag läst och det följaktligen inte finns någon figurförlaga är jag ensam upphovsman och mitt namn anges.

4. Polycykliska aromatiska kolväten (PAH)

4.1 Strukturer och egenskaper

Polycykliska aromatiska kolväten (PAH) är en stor ämnesgrupp. I luftprover har över 500 olika PAH-föreningar kunnat identifieras (Kemikalieinspektionen, 2007). Alla är hydrofoba organiska ämnen, som är uppbyggda av kondenserade bensenringar och per definition innehåller endast kol- och väteatomer (Lundstedt, 2003). Figur 1 visar strukturen och tabell 1 visar egenskaper hos de 16 PAH-föreningar som av såväl Naturvårdsverket i Sverige som av United States Environmental Protection Agency (US-EPA) betecknas som prioriterade föroreningar och som därför är de som normalt undersöks i standardiserade tester och kontrollprogram.

Figur 1. Strukturer för de 16 prioriterade PAH-föreningarna.



Strukturformler ritade efter förlaga Enell (2006) och Lundstedt (2003). Svenska namnformer: Naturvårdsverket (1997).

Tabell 1. Egenskaper hos de 16 prioriterade PAH-föreningarna.

Förening (* = cancerogent ämne)	Struktur (antal ringar)	Molekyl- vikt (g/mol ⁻¹)	Smält- punkt (°C)	Kok- punkt (°C)	Vatten- löslighet (mg/l)	Ångtryck (Pa vid 25°C)	Log K _{ow}
Naftalen	2	128,2	81	218	31,0	10,4	3,37
Acenaftylen	3	152,2	92	275	3,93	0,90	4,10
Acenaften	3	154,2	96	279	3,42	0,30	3,92
*Fluoren	3	166,2	117	295	1,98	0,090	4,18
*Fenantren	3	178,2	98	339	1,2	0,016	4,57
*Antracen	3	178,2	216	340	0,041	1,4*10 ⁻³	4,54
*Fluoranten	4	202,3	111	375	0,21	1,3*10 ⁻³	5,22
*Pyren	4	202,3	156	393	0,14	6,1*10 ⁻⁴	5,18
*Benso[a]antracen	4	228,3	160	435	0,014	2,7*10 ⁻⁵	5,61
*Krysen	4	228,3	255	448	2,0*10 ⁻³	8,4*10 ⁻⁷	5,86
*Benso[b]fluoranten	5	252,3	168	481	1,5*10 ⁻³	5,0*10 ⁻⁷	6,57
*Benso[k]fluoranten	5	252,3	217	481	8,0*10 ⁻⁴	1,3*10 ⁻⁸	6,84
*Benso[a]pyren	5	252,3	175	496	3,8*10 ⁻³	7,3*10 ⁻⁷	6,04
*Indeno[1,2,3-cd]pyren	6	276,3	163	-	6,2*10 ⁻²	-	7,66
*Benso[g,h,i]perylene	6	276,3	277	525	2,6*10 ⁻⁴	1,3*10 ⁻⁸	6,90
*Dibenso[a,h]antracen	5	278,4	270	524	5,0*10 ⁻⁴	3,7*10 ⁻¹⁰	6,50

log K_{ow} = fördelningskoefficienten oktanol/vatten

Data: Enell (2006). Svenska namnformer: Naturvårdsverket (1997). Klassning av cancerogena föreningar: Naturvårdsverket (2009a).³

³ Angående egenskapen cancerogenitet och Naturvårdsverkets klassificering av cancerogena PAH se vidare avsnitt 4.3.1.

Egenskaperna skiljer en hel del mellan olika föreningar. En viktig parameter med stor inverkan på molekylernas egenskaper är molekylvikten (Lundstedt, 2003). Av tabell 1 framgår att det finns betydande generella skillnader mellan låg- och högmolekylära PAH.

Högmolekylära PAH-föreningar har praktiskt taget ingen förmåga att lösas i vatten och luft. De binds huvudsakligen till och transporteras med partiklar i mark, vatten och atmosfär. Förmågan att binda starkt till partikulärt material innebär både att de i partikelburen form kan transporteras över långa avstånd och att när de väl en gång hamnat i jorden kan de bli liggande kvar där under mycket lång tid utan att bli tillgängliga för nedbrytningsprocesser (Lundstedt, 2003).

De lågmolekylära föreningarna kan lättare transporteras och omvandlas. Deras vattenlöslighet är högre, vilket innebär att de delvis förekommer i löst form där vatten finns tillgängligt (Lundstedt, 2003). I såväl jordar som sediment sker huvuddelen av den biologiska nedbrytningen av PAH i vattenfasen. En högre vattenlöslighet och även en lägre hydrofobicitet innebär att lågmolekylära föreningar lättare bryts ner. Tillgängligheten för såväl biologiska som fotokemiska nedbrytningsprocesser är större (Enell, 2006). En högre vattenlöslighet innebär också en större benägenhet att lakas ut ur jorden med tiden (Lundstedt, 2003).

Lägre molekylvikt är även kopplat till en högre volatilitet (Lundstedt, 2003). I jord kan en andel av de lättare föreningarna avgå i gasform. I atmosfären uppträder den 2- ringade föreningen naftalen och de olika 3-ringade föreningarna huvudsakligen i gasfas. Detta innebär att de med större lätthet kan avgå från luften och avsättas på någon yta luften kommer i kontakt med (Nam et al., 2008). Denna förmåga att i större utsträckning befinna sig i gasfas gör också de lågmolekylära föreningarna betydligt känsligare för nedbrytningsprocesser i atmosfären (Lundstedt, 2003).

PAH-föreningarnas generellt sett höga hydrofobicitet visar sig bland annat i de olika föreningarnas höga K_{ow} -värden.⁴ Egenskapen förstärks kraftigt med ökande molekylstorlek. (Lundstedt, 2003). Ämnen med högt K_{ow} -värde har allmänt sett en stark affinitet till organisk fas (Naturvårdsverket, 1995). I en markmiljö binds PAH-föreningar följaktligen i huvudsak till organiskt material (Lundstedt, 2003).

4.2 Källor, spridning, förekomst

PAH finns naturligt i kol och råolja och bildas och emitteras vid ofullständig förbränning av organiskt material (Bergknut, 2006). I detta organiska material ingår såväl fossila bränslen som biobränslen (Nam et al., 2008). Naturliga källor är t ex skogsbränder och vulkanutbrott. Idag är dock de antropogena källorna helt dominerande (Lundstedt, 2003).

Utsläpp av PAH till luften kommer från vedeldning, energiproduktion, avfallsförbränning, kol- och koksverk, aluminiumsmältverk, stålverk, oljeraffinaderier och trafik - bilar, arbetsfordon, fartyg, flygplan (Enell, 2006; Naturvårdsverket, 1997). Kraftigt PAH-förorenad mark, med koncentrationer >10.000 mg/kg jord, finns på platser där det pågått eller ännu pågår verksamheter som på olika sätt använder sig av fossila bränslen eller produkter som framställts ur fossila bränslen. Exempel på sådan industriell verksamhet är gasverk,

⁴ $K_{ow} = C_{oktanol}/C_{vatten}$, dvs förhållandet mellan ett ämnes koncentration i oktanol respektive vatten. Se vidare avsnitt 8.3.

bränsleförädling, produktion av koks, av stenkolkstjära, av träskyddsmedel samt träskyddsbehandling av virke (Lundstedt, 2003).

Genom destillation av stenkolkstjära framställs träskyddsmedlet kreosot (Naturvårdsverket, 1999). Detta är en produkt som består av hundratals olika kemiska föreningar och som kan ha en ganska varierande sammansättning, men ca 90 % utgörs av PAH (Seman & Svedberg, 1990). Järnvägsslipers, telefonstolpar och ett flertal andra träprodukter har under det senaste århundradet kreosotimpregnerats (Enell, 2006). Idag används träsliprar i ca 40% av det svenska järnvägsnätet, varav en stor andel är kreosotimpregnerade. Årligen tillförs också ca 200.000 nya kreosotimpregnerade sliprar (Banverket, 2008).

Lågmolekylära PAH, såsom naftalen och antracen, har stor användning inom kemisk industri (Naturvårdsverket, 1995). PAH-föreningar finns även i tobaksrök och i mat (McMurry, 2004; Naturvårdsverket, 1993). Dels förekommer PAH i spannmål, frukt och grönsaker, som en följd av framför allt luftdeposition på mark och grödor, och dels bildas PAH vid rökning av livsmedel (Naturvårdsverket, 1993).

PAH sprids i stor utsträckning genom långväga transport och är allmänt förekommande i miljön (Lundstedt, 2003). Eftersom föreningarna bildas bland annat vid förbränning av fossila bränslen kan de bundna till sotpartiklar spridas över stora områden (Birgersson et al., 1999). Också ämnenas höga stabilitet gynnar en långväga spridning (Kemikalieinspektionen, 2007). Förhöjda koncentrationer återfinns i jordar nära utsläppskällor, såsom längs med vägar och i stadsområden (Lundstedt, 2003). Partikelbundna PAH-föreningar förflyttas i vattenmiljöer till sedimenten, där de kan bli kvar mycket länge. Även för vattenekosystem gäller att områden nära utsläppskällor är mest utsatta (Kemikalieinspektionen, 2007).

I Sverige är småskalig vedeldning och vägtrafik de huvudsakliga utsläppskällorna (Institutet för miljömedicin, 2009). De trafikrelaterade utsläppen utgörs dels av bensin- och dieselavgaser och dels slitage av vägbanor och däck. Avgaserna ger i första hand luftburna utsläpp, som först efter en tid inlagras i jordar och sediment. Från vägbeläggningen kommer partiklar innehållande bitumen⁵. Sommardäck, såväl gamla som nya, och äldre vinterdäck innehåller betydande mängder högaromatiska oljor (HA-oljor). Denna typ av oljor har hög PAH-halt. Genom däckslitage frigörs gummipartiklar innehållande HA-oljor, som sedan hamnar i dagvatten och går vidare till reningsverksslam eller sedimenterar i någon recipient (Kemikalieinspektionen, 2003). En allmän diffus förekomst av PAH har konstaterats i slam från avloppsreningsverk (Naturvårdsverket, 2002). PAH är även vanligt förekommande i deponier för såväl industri- som hushållsavfall (Naturvårdsverket, 1995).

I Naturvårdsverkets rapport om bakgrundshalter i mark (Naturvårdsverket, 1997) har innehållet av organiska föreningar, däribland PAH, undersökts i 10 jordprover per tätort från 5 tätorter: Gävle, Stockholm, Karlstad, Halmstad och Malmö. Resultaten visar att PAH har en stor utbredning i samtliga stadsmiljöer. I 43 av de totalt 50 proverna återfanns PAH i halter över detektionsgränserna för respektive ämne. Samtliga dessa prover innehöll en eller flera cancerogena föreningar. Data visar ett värde på 5,21 mg/kg TS för summa total-PAH (percentilvärde⁶ för 90:e percentilen). Eftersom bakgrundshalten är den halt som finns i mark som inte är påverkad av någon lokal punktkälla, där det antropogena bidraget är begränsat till

⁵ Bitumen är ett derivat av råolja som innehåller stora mängder PAH (Smith et al., 1999).

⁶ Percentilindelning innebär att en ordnad datamängd är indelad i hundradelar (Zar, 1999). Den 90:e percentilen är det värde som är $\geq 90\%$ av undersökningens mätvärden och följaktligen mindre än resterande 10% av värdena (Naturvårdsverket, 1997).

diffus tillförsel, har som provtagningslokaler använts exempelvis strövområden, parker och odlingsmark. Värdet representerar därmed en form av lägsta nivå i svensk tätortsmiljö (Naturvårdsverket, 1997).

4.3 Hälsa och miljö

Detta arbete inriktas på icke substituerade, icke nedbrutna PAH-föreningar. Dessa föreningars uppträdande ute i miljön åtföljs dock oundvikligen av bildandet av en mängd olika substitutions- och nedbrytningsprodukter. Begränsat till detta avsnitt om miljö- och hälsoaspekter berörs även dessa andra ämneskategoriers existens.

För att vi skall kunna förstå på vilka sätt olika ämnen kan tänkas skada människors hälsa och miljön och kunna vidta förebyggande åtgärder som hindrar att dessa skador uppstår krävs en förståelse för kemiska ämnens egenskaper och spridning. Ett problem är att många toxiska ämnen inte i första hand tillverkas avsiktligt utan bildas oavsiktligt, bland annat i samband med förbränning (Kemikalieinspektionen, 2008).

PAH är den största grupp av cancerframkallande ämnen som man i nuläget känner till (Kemikalieinspektionen, 2007). Bland dessa föreningar finns flera av de mest aktivt cancerogena ämnen som över huvud taget är kända (Birgersson et al., 1999). Den cancerframkallande effekten orsakas av metaboliter, inte av de ursprungliga PAH-föreningarna (Enell, 2006). De flesta biologiska varelser har en förmåga att omvandla PAH (Kemikalieinspektionen, 2007). Det kan då bildas metaboliter som har cancerogena, teratogena⁷ och mutagena⁸ egenskaper, ämnen som kan binda till och skada DNA och RNA och därigenom orsaka tumörbildning. Ett stort antal PAH-föreningar är också akutttoxiska (Harrison red., 2001).

Bland PAH-föreningarna finns också cocarcinogener, ämnen som inte i sig själva har förmågan att skada DNA men som aktivt kan bidra till att förstärka den cancerframkallande effekten hos andra, direkt cancerogena ämnen. En cocarcinogen kan t ex påverka kroppens metabolism på ett sådant sätt att nedbrytningen av ett cancerogent ämne försvåras eller att aktiveringen av ett cancerogent ämne effektiviseras (Birgersson et al., 1999).

Många PAH-föreningars förmåga att bioackumuleras leder i vattenmiljöer till att föreningarna ansamlas hos ryggradslösa djur, såsom musslor, vars förmåga att bryta ner detta slags ämnen är mycket bristfällig. Det sker sedan en anrikning uppåt i näringskedjan (Kemikalieinspektionen, 2007).

PAH substitueras lätt med kväve, svavel och syre eller med alkylgrupper⁹ och ombildas då till närbesläktade föreningar (Lundstedt, 2003). Alla dessa olika slags föreningar utgör, tillsammans med icke substituerade PAH, den stora och variationsrika gruppen polycykliska aromatiska föreningar, PAC¹⁰ (Bergknut, 2006).

Av ett ämne som bryts ner fullständigt, mineraliseras, återstår efter avslutad nedbrytningsprocess endast koldioxid, vatten och andra oorganiska föreningar. Genom biologiska, kemiska och fotokemiska processer kan PAH-föreningar på naturlig väg brytas

⁷ Teratogena ämnen ger fosterskador. De har en direkt påverkan på fosterceller (Birgersson et al., 1999).

⁸ Mutagena ämnen påverkar cellernas arvsanlag. DNA kan på olika sätt skadas (Birgersson et al., 1999).

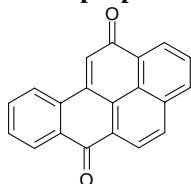
⁹ Alkylgrupper är kolvätegrupper med molekylformel enligt C_nH_{2n+1} , exempelvis metylgruppen CH_3 (Zumdahl, 2005).

¹⁰ PACs = Polycyclic Aromatic Compounds

ner i miljön. I samband med såväl biologisk som kemisk nedbrytning av PAH kan det dock bildas ämnen som är resistent mot fortsatt nedbrytning och som därför kan ackumuleras. Särskild uppmärksamhet har på senare år ägnats oxy-PAH, som bildas genom oxidation av PAH. Oxy-PAH har en vattenlöslighet som är högre än PAH-föreningarnas och många av dessa föreningar är svårnedbrytbara, persistenta, ämnen (Lundstedt, 2003). Se figur 2, som visar molekylstrukturen för en oxy-PAH.

Figur 2.

Ett exempel på en oxy-PAH. Föreningen bildas genom oxidation av benso[a]pyren.



6,12-Benso[a]pyrenkinon

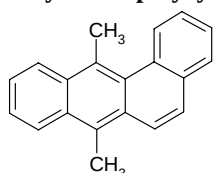
Anpassad efter Lundstedt (2003).

Ett antal oxy-PAH har mutagena och toxiska egenskaper, en del har till och med en högre toxicitet än den PAH de bildats från. Med en högre vattenlöslighet följer att ämnena blir lätttrörligare ute i miljön och därmed lättare kan spridas vidare i såväl grund- som ytvattenmiljöer. Detta ökar exponeringsrisken. Oxy-PAH kan bildas när man i samband med sanering av PAH-förorenad mark använder sig av olika metoder som bryter ner PAH (Lundstedt, 2003).

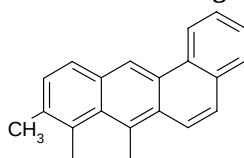
En del av de substituerade ämnena är också högaktiva cancerogener, till exempel de metylerade föreningarna 7,12-Dimetylbenso(a)antracen och 3-Metylkolantren (Birgersson et al., 1999). Se figur 3. Bland annat metylerade antracener och metylerade fenantrener finns i höga koncentrationer i utomhusluft i Sverige (Institutet för miljömedicin, 2009).

Figur 3.

Två metylerade polycykliska aromatiska föreningar som är högaktiva cancerogener.



7,12-Dimetylbenso(a)antracen



3-Metylkolantren

Anpassad efter Birgersson et al. (1999).

Enligt Institutet för miljömedicin är kvantitativa uppskattningar av cancerrisker med PAH mycket osäkra. Detta eftersom underlaget är ofullständigt och problemområdet komplext (Institutet för miljömedicin, 2009). Det är svårt att vetenskapligt kunna bevisa samband mellan människors exponering för skadliga kemiska ämnen och hälsoeffekter som visar sig först efter lång latenstid, såsom cancer. Detta gäller såväl exponering i arbetsmiljön som i hemmet och ute i samhället i övrigt. Det råder idag också stor osäkerhet om hur en blandad exponering från många olika ämnen samtidigt påverkar skaderisken, både för människor och miljö (Kemikalieinspektionen, 2008).

4.3.1 PAH i mark

Bergknut (2006) framhåller i sin avhandling om karaktärisering av PAH-kontaminerade jordar att så länge man i samband med riskbedömningar av PAH-förorenad mark endast ser

till enskilda ämnens eller ämnesgruppers negativa biologiska effekter var för sig, såsom de kunnat bestämmas i en kontrollerad laboratoriemiljö, går helhetsbilden förlorad. Det blir en förenklad bild av en verklighet som ute i naturlig mark är så mycket mer komplex, där en mängd olika kemiska föreningar finns sida vid sida och på olika sätt interagerar med varandra och med de biologiska varelser som de kommer i kontakt med (Bergknut, 2006).

Naturvårdsverket har under de senaste åren genomfört ett omfattande arbete med revidering av generella riktvärden för ett stort antal hälso- och miljöskadliga ämnen och ämnesgrupper. Här ingår de 16 prioriterade PAH-föreningarna dels som enskilda föreningar och dels indelade i tre grupper: PAH med låg molekylvikt (PAH-L), PAH med medelhög molekylvikt (PAH-M) och PAH med hög molekylvikt (PAH-H) (Naturvårdsverket, 2009a).

Denna nya indelning ersätter Naturvårdsverkets tidigare indelning i ”cancerogena PAH” och ”övriga PAH”. Samtliga föreningar i gruppen PAH-M tillhörde före revideringen gruppen övriga PAH, men har med dagens kunskap omklassificerats och betecknas nu som cancerogena. Alla föreningar i de båda grupperna PAH-M och PAH-H är cancerogena (Naturvårdsverket, 2009a).

Tabell 2 visar de nu gällande generella riktvärdena för PAH i förorenad mark. Av tabellen framgår även specifikt vilka föreningar som ingår i de respektive grupperna.

Tabell 2. Generella riktvärden för PAH i förorenad mark i Sverige samt ny gruppindelning PAH.

Ämnesgrupp	KM mg/kg TS	MKM mg/kg TS
Summa PAH-L (naftalen, acenaftilen och acenaften)	3	15
Summa PAH-M (cancerogena) (fluoren, fenantren, antracen, fluoranten och pyren)	3	20
Summa PAH-H (cancerogena) (benso(a)antracen, krysen, benso(b)fluoranten, benso(k)fluoranten, benso(a)pyren, dibens(a,h,)antracen, benso(g,h,i)perylene och indeno(1,2,3-cd)-pyren)	1	10

KM = mark med känslig markanvändning, MKM = mark med mindre känslig markanvändning

Tabellvärden: Naturvårdsverket (2009b). Ämnesgruppering: Naturvårdsverket (2009a).

5. Marken som medium för transport, fastläggning och nedbrytning av föroreningar

Var vattnet finns i marken, vilka vägar det rör sig på och de olika vattenbindande krafter som är verksamma i markens olika delar har stor inverkan på föroreningstransport av olika slag. Porsystemets uppbyggnad är av grundläggande betydelse, liksom även förekomsten av kolloidalt material. Inledningsvis ges här en sammanfattning av dessa markegenskaper. Även förutsättningarna för biologisk nedbrytning i mark berörs något. I avsnittet om kolloidrelaterad föroreningstransport följer sedan en utförligare beskrivning av ett antal skillnader mellan omättad och mättad zon som särskilt påverkar kolloidbunden föroreningstransport och en mer detaljerad beskrivning av kolloidernas karaktäristiska egenskaper. Med avseende på kolloider ligger i detta arbete fokus helt på kolloider som har partikelform. Begreppen kolloid, kolloidpartikel och kolloidalt material används här synonymt.

Ett par begrepp som används i den följande texten är matrix och marklösning. Matrix är, med en definition hämtad från McCarthy & Zachara (1989), den fasta bädd av poröst eller uppsprucket undermarksmaterial som vattnet i marken rör sig genom. Här ingår följaktligen allt det fasta material som är stationärt. Marklösningen är ett samlingsbegrepp för allt det vatten som finns i marken, såväl i omättad som mättad zon, vatten som är påverkat av en omgivande markmiljö. Brady & Weil (2008) beskriver marklösningen som jordens flytande vätskefas, som innehåller i jorden lösta ämnen, organiska såväl som oorganiska, bland annat joner som frisläppts från ytan av jordpartiklar.

5.1 Fritt och bundet vatten

Ovan grundvattenytan, i den omättade zonen, finns i porerna en kombination av vatten och luft. I den mättade zonen, grundvattenzonen, är hela porutrymmet vattenfyllt, vattenmättad råder. Eftersom grundvattenytan är en tryckyta, där porvattentrycket i marken just vid denna nivå är lika stort som atmosfärstrycket ovan mark, har marken olika vattenbindande förmåga ovan och under denna gräns. Undertrycket i den omättade zonen och övertrycket i markens mättade del ger helt olika förutsättningar (Grip & Rodhe, 1985).

När markens ytskikt är vattenmättat eller markytan impermeabel ansamlas vatten ovanpå marken. Ytvattenbildningen kan vara en följd av faktorer som hög nederbörd, tjälning, hög andel finmaterial i jorden. Infiltrerat vatten, sjunkvatten, transporteras vertikalt neråt tills det når grundvattenytan. Grundvattnet rör sig genom markens mättade del, längs med grundvattenytans lutning. Ytvatten, sjunkvatten och grundvatten är fritt vatten. Det fria vattnet fyller helt eller delvis ut större porer och sprickor i marken. Gravitationen är den drivande kraften (Eriksson et al., 2005).

Bundet vatten hålls kvar inne i markporerna av kemiska, adsorptiva eller kapillära krafter. Också bundet vatten påverkas av gravitationskraften, men det har dessutom egenskapen att det rör sig mot områden där vattnet är hårdare bundet. Det allra hårdast kvarhållna vattnet är det kemiskt bundna, som är inbyggt i kristallstrukturerna i markens mineral. Bindningen är så hård att detta vatten helt saknar betydelse för vattenrörelsen i marken (Eriksson et al., 2005). Sett till bindningens styrka följer sedan det adsorptivt bundna vattnet, som sitter som en tunn film allra närmast kornytor och sprickytor både i omättad och mättad zon. Detta vatten är inte tillgängligt för upptag av växter och deltar inte heller i grundvattenströmningen. Adsorptionsvattnet är i sin tur mycket hårdare bundet än kapillärvattnet (Knutsson & Morfeldt, 2002).

Kapillärkrafter förutsätter att det finns en kontaktyta mellan vatten och luft, så att ytspänningen kan verka. Kapillärvatten finns därför bara i den omättade zonen (Knutsson & Morfeldt, 2002). Från grundvattenytan, där vattenmättningen är 100%, upp till nivån för den maximala kapillära stighöjden i jordarten utsträcker sig kapillärvattenzonen. Ju finare porer desto högre blir den kapillära stigningen. Kapillariteten ökar kraftigt med minskad kornstorlek, från 1-3cm i fingrus till över 30m i ler (Ericsson et al., 1996).

En grundläggande skillnad mellan omättad och mättad zon är transportriktningarna. Det är porvattentrycket som avgör flödesriktningen. I den omättade zonen orsakas tryckkrafterna framför allt av kapillärkrafter. Medan gravitationskraftens riktning alltid är nedåt, kan kapillärkrafter verka såväl uppåt som nedåt. I den omättade zonen går vattentransporten huvudsakligen i vertikal riktning, medan den i grundvattenzonen går i huvudsak i horisontell riktning (Grip & Rodhe, 1985).

5.2 Porositet, vattenledande och vattenhållande egenskaper

Hur en jord avvattnas och luftas beror i stor utsträckning på porernas storlek, form och inbördes sammanlänkning (Brady & Weil, 2008). När en mark dräneras eller torkar upp är det de största porerna som först töms på vatten, ett jämförelsevis snabbt skeende. Efterhand som vattenhalten minskar får transport i ångfas större betydelse (Knutsson & Morfeldt, 2002).

Till skillnad från den totala porositeten,¹¹ som inbegriper allt existerande porutrymme, innefattas i den effektiva porositeten¹² endast den porvolym genom vilken ett fritt grundvattenflöde kan ske. Här ingår därmed inte den del av porutrymmet som upptas av adsorptionsvatten, vilket inte deltar i vattenströmningen. Ändporer, som fungerar som återvändsgränder i porsystemet, och isolerade, icke sammanlänkade porer ingår inte heller, eftersom vatten där visserligen kan finnas inneslutet men det inte finns någon väg för vattnet att ta sig vidare på (Knutsson & Morfeldt, 2002).

Den effektiva porositeten är en av de viktigaste faktorer som avgör permeabiliteten, som är jord- eller bergartens förmåga att släppa igenom vatten. De geologiska förhållandena i Sverige och övriga Norden är generellt sett heterogena. Det finns ofta en betydande variation i såväl horisontal- som vertikalled, vilket innebär att permeabiliteten kan vara olika stor i olika riktningar (Knutsson & Morfeldt, 2002).

Den hydrauliska konduktiviteten¹³ är den parameter där också vätskans egenskaper beaktas när vattenledningsförmågan beräknas. Ett mark- eller grundvattens temperatur och elektrolythalt kan därför ha stor inverkan på detta värde. I den omättade zonen är såväl permeabiliteten som den hydrauliska konduktiviteten i hög grad en funktion av vattenhalten och minskar med minskande vattenhalt (Knutsson & Morfeldt, 2002).¹⁴ I detta sammanhang är också kornstorlek och struktur viktiga jordegenskaper. Den hydrauliska konduktiviteten vid mättnad ökar snabbt med ökande porstorlek, en egenskap som åtföljer ökande kornstorlek. Vattenledningsförmågan är också större där det finns vattenfyllda sprickor, maskhål eller andra strukturella avvikelser av liknande slag (Grip & Rodhe, 1985).

Det jordorganiska materialet¹⁵ spelar en avgörande roll för markens struktur, genomluftning och vattenhållande egenskaper. Detta material har en stor kapacitet att i sig självt binda vatten, vilket blir särskilt påtaligt i organiska jordarter som torv. Jordorganiskt material kan också indirekt bidra till en mineraljords vattenhållande förmåga, genom att olika slags organiskt material hjälper till att binda ihop mineralpartiklar till aggregat. En god

¹¹ Total porositet, $n = V_p/V$

V_p = materialets porvolym, V = materialets totala volym. Porositet uttrycks vanligen i procent (Avén et al. red., 1984).

¹² Effektiv porositet, $n_e = v/v_n$

v = vattnets strömningshastighet genom den totala genomströmmade arean, v_n = vattnets nettohastighet (Avén et al. red., 1984).

¹³ Den hydrauliska konduktiviteten kan uttryckas på olika sätt. Vanligen används Darcys lag, men av följande alternativa formel framgår tydligare att även vätskans egenskaper beaktas:

Hydraulisk konduktivitet, $K = (C \cdot d^2 \cdot \rho \cdot g) / \eta$

C = en konstant, d = kornstorleken, ρ = vätskans densitet, g = tyngdaccelerationen, η = vätskans dynamiska viskositet. Enhet: m/s (Avén et al. red., 1984). Enligt Fetter (2001) betecknar konstanten C en egenskap hos det porösa mediet kallad "the shape factor".

¹⁴ Skillnaden mellan de närbesläktade begreppen permeabilitet och hydraulisk konduktivitet beskrivs delvis något olika i olika källor. Jämför t ex Grip & Rodhe (1985) och Knutsson & Morfeldt (2002).

¹⁵ Angående jordorganiskt material se vidare avsnitt 9.

aggregatstruktur underlättar såväl jordens genomluftning som den vattenledande och vattenhållande förmågan (Eriksson et al., 2005).

5.3 Porsystemets uppbyggnad

Ett porsystems indelning i avgränsade porer av bestämd storlek måste med nödvändighet innehålla ett visst mått av godtycke, eftersom porsystemet är en sammanlänkad helhet. Lite större porutrymmen, porkammare, binds ihop av smalare gångar eller kanaler, porhalsar. Storleksindelningen i en klassificering av porstorlekar kan därför inte betraktas som exakta måttangivelser, men ger ändå en uppfattning om storleksordningen. Ofta används en förenklad klassificering, där termen mikropor används i utvidgad bemärkelse och då innefattar allt porutrymme som är mindre än makroporer (Brady & Weil, 2008). Tabell 3 visar både denna förenklade och en mer finindeldad klassificering, som skiljer ut flera porstorleksintervall med olika användningsområden.

Tabell 3. Markporers storleksindelning och några viktiga kännetecknande egenskaper.

Förenklad klassificering ^a	Utvidgad klassificering ^b	Effektiv diameter (mm)	Egenskaper
Makroporer	Makroporer	0,08 – 5+	Återfinns generellt sett mellan jordpartiklar, t ex mellan enskilda sand- eller gruskorn i grovkorniga jordar eller i finkornig jord som sprickbildningar eller mellan aggregat. Både luft och vatten rör sig lätt genom dem; vatten dräneras genom gravitationskraft. Stora nog att kunna ge plats för växrötter och små marklevande djur.
Mikroporer	Mesoporer	0,03 – 0,08	Vatten hålls kvar efter dränering och förflyttas genom kapillärkraft. Plats för svampar och rothår.
	Mikroporer	0,005 – 0,03	Återfinns generellt sett inuti jordpartiklar. Vatten kvarhålls och är växttillgängligt. Här ryms de flesta slags bakterier.
	Ultramikroporer	0,0001 – 0,005	Återfinns huvudsakligen i lermineral, inom leraggregat. Vatten kvarhålls men är inte växttillgängligt. Flertalet mikroorganismer utestängs.
	Kryptoporer	<0,0001	Så små att alla mikroorganismer utestängs och inte heller större molekyler kan ta sig in.

^a Förenkling enligt Brady & Weil, 2008.

^b Enligt Soil Science Society of America, 2009.

Anpassad efter Brady & Weil (2008).

Makroporer förekommer särskilt rikligt i markens ytligaste skikt (de översta 30cm). Det är vanligt att andelen organiskt material minskar och andelen ler ökar med djupet i en jordprofil. Detta innebär samtidigt att det med ökat djup sker en övergång från makro- till mikroporer (Brady & Weil, 2008).

Mikroporer är i mycket större utsträckning än makroporer vattenfyllda även i omättad zon. Vattenflödet genom mikroporerna har generellt sett låg hastighet och i den lilla andelen torrt utrymme är luft rörelsen mycket begränsad. Från de båda minsta porklasserna, $\leq 0,005$ mm, utestängs såväl de allra minsta bakterierna som de av bakterierna bildade enzymer som hjälper till vid nedbrytning (Brady & Weil, 2008).

I finkornigare jordar (silt- och lerjordar) med aggregatstruktur finns inuti jordaggregaten ett nätverk av fina porer. Form och storlek hos dessa fina porer ger mikrostrukturen. Makrostrukturen bestäms av aggregatens lagring i förhållande till varandra. Vanligtvis är i omättad zon de inre, mindre porerna fyllda med vatten och de större, mellan aggregaten, med luft. Porositeten inuti jordaggregat kan skilja sig mycket mellan olika slags jordar. Särskilt låga värden finns i kompakta leraggregat och särskilt höga värden i mullrika, luckra jordaggregat (Eriksson et al., 2005).

5.3.1 Preferentiellt flöde – ökad transporthastighet genom omättad zon

I rotzonen är större sprickor och makroporer vanligt förekommande och kan utbreda sig i såväl horisontell som vertikal riktning (Fetter, 1999). En del makroporer skapade av markorganismer (t ex växtrötter eller maskar) kan bilda rörformiga tunnlar som utsträcker sig över mer än meterlånga avstånd. I finkorniga jordar kan också lerminerals krympning ge upphov till sprickbildningar som fortsätter långt ner i markprofilen (Brady & Weil, 2008). Dessa olika slags stora, sammanhängande porer och sprickstrukturer fungerar som preferentiella flödesvägar, där transporthastigheten kan vara avsevärt mycket högre än vad jordartens hydrauliska konduktivitet annars medger (Fetter, 1999).

En föroreningsfront som ursprungligen infiltrerat marken i ett jämnt fördelat flöde kan ibland, på sin väg ner genom den omättade zonen, övergå till ett instabilt flödesmönster där frontens vidare spridning får en fingerliknande utbredning (Fetter, 1999). Detta fingrade flöde, i engelskt språkbruk kallat ”fingering”, kan framför allt utbildas vid snabb infiltration genom jord som har en relativt låg mättnadsgrad. I mark där ett finkornigt skikt överlagrar ett grovkornigt kan det vid gränsytan mellan jordlagren utbildas en kapillärvattenzon som ger upphov till detta speciella slag av preferentiellt flöde. Fingrat flöde kan ge en snabb och effektiv nedtransport genom omättad zon (McCarthy & McKay, 2004). Detta gäller såväl kolloider som lösta ämnen och ämnen i fri fas (McCarthy & McKay, 2004; Fetter, 1999; Naturvårdsverket, 1995).

Den omättade zonen utgör den kritiska förbindelselänken mellan föroreningskällor som finns ovan mark eller på grunda djupnivåer och det grundvatten som rör sig på större djup (McCarthy & McKay, 2004). Sprickor och makroporer som har en ingång vid markytan öppnar lättframkomliga transportvägar nedåt för alla slags förorenande ämnen som finns ovan mark. Preferentiellt flöde kan kraftigt öka risken för grundvattenförorening (Brady & Weil, 2008).

5.4 Definition av den kolloidala fraktionen

Bestämningar av en jordarts sammansättning utgår från mineraldelens kornstorleksfördelning, där den minsta storleksfraktionen, ler, innefattar allt material $<2\ \mu\text{m}$. För organiska jordarter tillkommer även att halt och art av organiskt material beaktas (Karlsson & Hansbo, 2000). För de flesta markanvändningsändamål räcker denna indelningsgrund för att ge all den information om jordens sammansättning som behövs på en given plats. När förorenings-spridning studeras tillkommer dock ännu ett tillägg av stor betydelse: den kolloidala fraktionen.

Gränserna för det storleksintervall som definierar den kolloidala fraktionen varierar en del mellan olika källor. Sen & Khilar (2006) använder avgränsningen $1\text{nm} - 10\mu\text{m}$. Inom detta intervall inryms flertalet av de övriga storleksangivelser som finns i det källmaterial som studerats. Olika industriella tillämpningar inom kolloid- och ytkemi, där en något vidare

definition kan vara aktuell, ligger utanför ramen för detta arbete. Definitionen hos Sen & Khilar (2006) har fördelen att den ges med direkt hänvisning till de naturligt förekommande kolloidpartiklar som kan förflytta sig genom porösa medier, jord såväl som berg, och bidra till en förstärkt föroreningstransport.

Kolloider har en särskilt stor förmåga att binda till sig olika slags föroreningar och ge dem en ökad rörlighet ute i miljön. Ett par av kolloidpartiklarnas mest karaktäristiska egenskaper är förmågan att hålla sig flytande utan att sedimentera, tillsammans med en mycket stor specifik ytare. Flertalet kolloidslag utmärks också av att de har elektrisk laddning på hela eller delar av sin yta (vanLoon & Duffy, 2007).

5.5 Biologisk nedbrytning

Nedbrytningsprocesserna i marken är huvudsakligen biologiskt styrda, vilket medför att de är i hög grad beroende av temperatur och fuktighetshalt. När marktemperaturen sjunker minskar nedbrytningshastigheten kraftigt, särskilt om den faller under fryspunkten. Vid uttorkning blir den låga vattenhalten en begränsande faktor. Mycket höga vattenhalter, såsom i mossar och kärr, för med sig en syrebrist som ger upphov till en reducerande miljö. Nedbrytning hämmas och följaktligen anrikas organiskt material (Eriksson et al., 2005).

Anrikning sker också i jord där lufttillförseln, och därmed syretillförseln, endast tidvis reduceras. Det kan vara mark där grundvattenytan under kortare eller längre perioder stiger högt upp i markprofilen eller områden med mycket fuktigt klimat. I jordar med aggregatstruktur kan det dessutom inuti aggregat lätt uppstå syrefattiga mikromiljöer (Eriksson et al., 2005).

Ett par generella skillnader mellan omättad och mättad zon gäller tillgången på partikulärt organiskt material och syre. Omättad zon kännetecknas vanligen av relativt höga halter organiskt material. Syre finns tillgängligt och den mikrobiella aktiviteten är i allmänhet ganska livaktig. I mättad zon är däremot såväl tillgången på organiskt material som syrehalten oftast mycket lägre (Sen & Khilar, 2006).

Som tidigare nämnts kan PAH-föreningar genom olika typer av nedbrytningsprocesser – biologiska, kemiska, fotokemiska – omvandlas till andra organiska föreningar eller metaboliter eller genomgå en fullständig mineralisering. I jord är det den biologiska nedbrytningen som svarar för huvuddelen av denna nedbrytningsaktivitet (Lundstedt, 2003). PAH kan också avgå från en jord genom volatilisering eller utlakning, men omfattningen av båda dessa processer är mer begränsad (Bergknut, 2006).

Halveringstiden för biologisk nedbrytning av PAH i jord skiljer sig mycket åt mellan de olika föreningarna och är samtidigt starkt beroende av omgivningen, i synnerhet syretillgången. Flera av de lågmolekylära föreningarna har halveringstider i jord som kan räknas i antal dygn eller veckor, medan det för föreningar med högre molekylvikter kan röra sig om åtskilliga år. För den högmolekylära föreningen benso[k]fluoranten, som är den av de prioriterade PAH-föreningarna som har lägst nedbrytningshastighet i jord, kan det röra sig om en halveringstid på upp till nära sex år (Howard, 1991).

Nedbrytningshastigheten i grundvatten kan vara såväl kortare som längre än i jordmaterial. För den lättaste föreningen, naftalen, rör det sig t ex om halveringstider från drygt två veckor upp till ca en och en halv månad i jordmaterial, medan halveringstiden i grundvatten kan vara

så låg som ett dygn vid god tillgång på syre men i en syrefri (anaerob) miljö utsträcks till mer än åtta och en halv månader (Howard, 1991).

6. Transportmekanismer

6.1 Advektion

Advektion innebär att ett ämne bärs med vattenflödet genom marken. Hur stor mängd av ett löst ämne som transporteras på detta sätt avgörs av storleken på vattenflödet och ämnets koncentration i vattnet. Eftersom den advektiva ämnestransporten helt följer grundvattenrörelsen är det den effektiva porositeten, dvs den porositet genom vilken flöde kan ske, som är avgörande. Totalporositeten är här av mindre betydelse (Fetter, 1999).

Föroreningstransport som helt domineras av advektiv transport ger en skarp koncentrationsfront. Gränsen blir mycket markerad, mellan den avancerande sidans höga halter och nedströms fronten antingen total avsaknad av ämnet eller en koncentration som ännu är opåverkad och motsvarar platsens bakgrundsvärde. När den framryckande föroreningsfronten når fram till en viss del av marken byts all porvätska samtidigt ut mot det förorenade vattnet. I engelskt språkbruk benämns detta fenomen "plug flow" (Fetter, 1999).

Heterogenitet hos det geologiska material som bygger upp en markprofil kan skapa permeabilitetsskillnader inom och mellan jordlager. Fronter av lösta ämnen kan då spridas med olika hastighet genom olika lager i en lagerföljd. Om ett vattenprov tas från ett borrhål som går genom flera lager med skilda egenskaper kommer därför vattnet att bli ett blandat prov. Där kan ingå vatten från lager dit föroreningsfronten ännu inte nått fram, vilket i sådana fall späder ut totalkoncentrationen (Fetter, 1999).

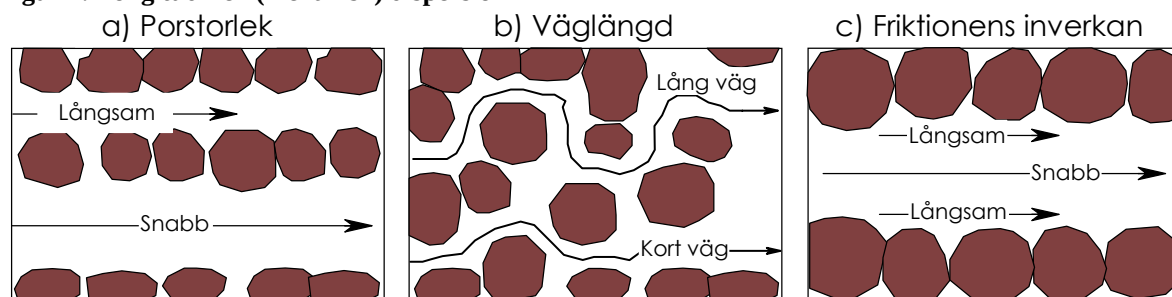
6.2 Dispersion

Dispersion innebär att det sker en omblandning längs med flödesvägarna. Processen kan delas upp i en longitudinell och en transversell komponent. Den longitudinella dispersionen ger omblandning i riktningar parallella med grundvattnets huvudflödesriktning och den transversella svarar för omblandning i riktningar som är tvärgående i förhållande till huvudflödesriktningen (Fetter, 1999).

När den linjära grundvattenhastigheten beräknas i makroskopisk skala omfattas en vattenvolym som är så stor att effekten av enskilda porers inverkan jämnas ut till ett medelvärde. Sett till flödet genom enskilda porer inne i jorden kan dock vattenrörelsen vara såväl högre som lägre än denna genomsnittshastighet. Grunden till detta är följande:

- a) Porer är olika stora. Vätska rör sig snabbare genom större porer än genom mindre.
- b) Eftersom flödesvägarna i porskalan slingrar sig fram runt olikstora, olikformade partiklar kommer olika delar av vätskan att ha olika lång sträcka att ta sig fram för att förflytta sig över samma linjära avstånd.
- c) Vätska rör sig med högre hastighet genom porens centrum än utmed dess kanter, där friktionen är större. Alla dessa tre faktorer påverkar den longitudinella dispersionen (Fetter, 1999). Se figur 4.

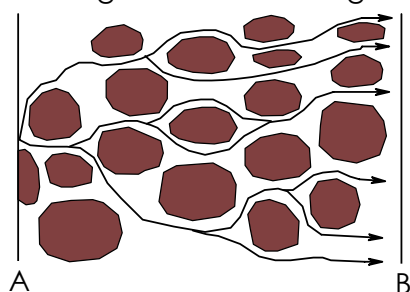
Figur 4. Longitudinell (mekanisk) dispersion



Anpassad efter Fetter (1999).

Att flödesvägar också kan spridas ut och bidra med en transversell komponent illustreras i figur 5.

Figur 5. Transversell dispersion
Divergerande flödesvägar



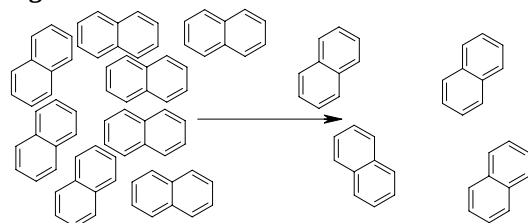
Anpassad efter Fetter (1999).

En effekt av att olika delar av vattnet på detta sätt rör sig med lite olika hastighet blir att det vid en framryckande föroreningsfront sker en utspädning (Fetter, 1999). Dispersionen bidrar också till att sprida ut föroreningen över ett större område och kan orsaka att föroreningens genombrott sker tidigare än vad som skulle vara att förvänta om man endast ser till vattnets genomsnittliga transporthastighet (Naturvårdsverket, 1995).

6.3 Diffusion

Diffusion innebär att ämnen eller partiklar transporteras till följd av att det finns en koncentrationsgradient. Så länge det kvarstår en koncentrationsskillnad mellan olika delar av mediet kommer såväl molekyler av olika ämnen som kolloider att transporteras från områden med högre till områden med lägre koncentration (Fetter, 1999). Se figur 6.

Figur 6. Diffusion



©Paula Nilsson

Den utjämnande rörelsen fortgår i marken oavsett om det finns en vattenrörelse eller inte. Hydrofoba organiska föreningar kan därför, i löst form eller bundna till kolloider, förflytta sig genom ett poröst medium, såsom jord eller uppsprucket berg, också i frånvaro av ett

grundvattenflöde (Fetter, 1999). Genom diffusion kan partiklar spridas också i stillastående (stagnant) vatten (Appelo & Postma, 1993). Föroreningar som befinner sig i gasfas kan diffundera genom luftfyllda porer i markens omättade del och avgå till luften ovan mark (Naturvårdsverket, 1995).

Diffusionens storlek är omvänt proportionell mot massan hos en partikel eller en molekyl. Av detta följer att kolloiders förflyttning via diffusion är långsammare än lösta ämnens, eftersom kolloider har större massa (Keller & Auset, 2007). Vilket medium som skall genomträngas påverkar också diffusionstakten. Lösta ämnens diffusion genom markens vatten är en snabbare process än såväl molekylers som kolloiders diffusion genom jordmaterialet (Fetter, 1999). Efterhand som ett ämnes koncentration i angränsande områden blir mer lika kommer diffusionstakten längs med koncentrationsgradienten att minska (Ross, 1989).

Såväl diffusion som dispersion bidrar till att utjämna koncentrationen av föroreningar som transporteras genom grundvattenzonen. Oftast har dispersion en större inverkan på spridningsförloppet än diffusion (Naturvårdsverket, 1999). I mark där flödes hastigheten är särskilt låg, såsom i mycket finkorniga jordar, kan dock diffusionen vara en viktig faktor. Diffusion kan exempelvis ge ett signifikant bidrag till transport genom täta lerskikt (Naturvårdsverket, 1995). Hos grundvatten som är i rörelse går det inte att skilja mellan ämnestransport som sker via den ena eller den andra av dessa båda processer (Fetter, 1999).

7. Sorption – interaktion med fast material och andra gränssytor

Ett ämne som rör sig genom marken i löst form eller som en egen fri fas kan bindas, sorberas, till något fast material, en sorbent. Det fasta materialet kan utgöras av fast berg, delar av jordens matrix, suspenderade kolloider eller sediment (vanLoon & Duffy, 2007). I såväl mättad som omättad zon finns gränssytor mellan fast material och vatten, men sorption kan också ske till gränssytor av annat slag. I markens omättade del tillkommer gränssytor mot luft: luft/vatten, luft/jord och den tredelade gränssytan luft/jord/vatten (Keller & Auset, 2007).

Sorption är en fäsfördelningsprocess som innefattar både adsorption och absorption (Enell, 2006). Adsorptionen innebär att lösta ämnen fäster till partikelytor eller till gränssytor mellan olika faser (Huang et al., 2003). Absorption innebär att ämnen övergår från löst till fast fas genom att diffundera in i porösa partiklar och sorberas på inre ytor, inuti partiklarna. Förutsatt att sorptionsprocessen inte åstadkommit en fullständigt irreversibel bindning kan ämnet åter frisläppas, desorberas, och återgå till vattenfasen (Fetter, 1999).

Sorptionen minskar såväl den kemiska som den biologiska reaktiviteten hos PAH och andra hydrofoba organiska föreningar (Huang et al., 2003). Generellt sett är det fasta materialets sorptionskapacitet högre i omättad zon än i mättad (Sen & Khilar, 2006).

7.1 Organiskt kol – det primära sorbentmaterialet

I jordar och sediment finns ett antal möjliga sorbentmaterial som kan utgöra sorptionsdomäner för hydrofoba organiska föreningar. Den mest grundläggande indelning som brukar användas är en uppdelning i mineralmaterial, naturligt organiskt material och antropogent organiskt material (Enell, 2006).

I en markmiljö är jordens innehåll av organiskt kol helt avgörande för sorptionen av hydrofoba organiska ämnen. Utifrån ett geologiskt perspektiv kan detta beskrivas i relation till jordens sammansättning. Under förutsättning att jordens halt av organiskt kol överstiger ett visst gränsvärde kommer hydrofoba organiska föreningar att nästan uteslutande fördela sig till

det organiska kolet i jorden och förbigå mineralpartiklarna. Just vid den kritiska halten är sorptionen till det organiska materialet och mineralmaterialet lika stor. I jordar som har så låg organisk halt att denna kritiska nivå underskrids kommer de hydrofoba föreningarna att i stället huvudsakligen sorberas till mineralpartiklars ytor (Fetter, 1999).

Den kritiska halten beror dels av tillgången på specifik yta i jorden och dels finns en ämnesspecificitet. Det första är direkt relaterat till jordens lerinnehåll (typ och halt av lermineral). Det senare är kopplat till ämnets grad av hydrofobicitet, vilket mäts som K_{ow} .¹⁶ Ju högre K_{ow} -värde ett ämne har desto lägre är den gränshalt som krävs (Fetter, 1999). Detta samband illustreras i tabell 4, med naftalen och pyren som exempel.

Tabell 4. Representativa värden för den kritiska halten av organiskt kol för två PAH-föreningar. Tabellens värden gäller för en typisk kaolinitlerjord med specifik ytarea på 12 m²/g.

Ämne	K_{ow}	Log K_{ow}	Kritisk halt (g organiskt kol/g jord)	Minimihalt organiskt kol i jorden (mg/kg)
Naftalen	2350	3,37	0,00009	90
Pyren	209.000	5,32	0,000002	2

K_{ow} = fördelningskoefficienten oktanol/vatten

Anpassad efter Fetter (1999).

För hela ämneskategorin hydrofoba organiska föreningar anger Fetter (1999) en generell gränshalt på 1 vikt%. Enligt Appelo & Postma (1993) är gränshalten 0,1%. I sediment som innehåller organiskt kol i halter däröver kan all sorption av hydrofoba organiska ämnen tillskrivas sorption till det organiska kolet. Detta innebär att exempelvis torvlager i en jordprofil och leriga sediment med hög organisk halt kan förväntas vara mycket effektiva som sorbentmaterial (Appelo & Postma, 1993).

Av värdena i tabell 4 framgår att till och med naftalen, som är den PAH-förening som har lägst K_{ow} , i kaolinitlerjord har en kritisk halt som är så låg som 0,009 vikt% (90 mg organiskt kol/kg jord). För specifikt PAH ligger följaktligen den kritiska nivån här så lågt att den inte underskrids annat än i de allra renaste mineraljordarna, där det råder en nästintill total avsaknad av organiskt material att binda till.

I en forskningsstudie har man lyckats få direkta observationer i mikro-skalan av hur PAH fördelat sig i det inre av sedimentpartiklar. Det visade sig att PAH som sorberats till oorganiskt material inte hade bundits till de rena mineralytorna utan i stället huvudsakligen hade sorberats till organiskt kol som var avsatt på delar av mineralpartiklarna (Ghosh et al., 2000).

7.2 Diffusion – en transportmekanism av stor betydelse för sorptionen

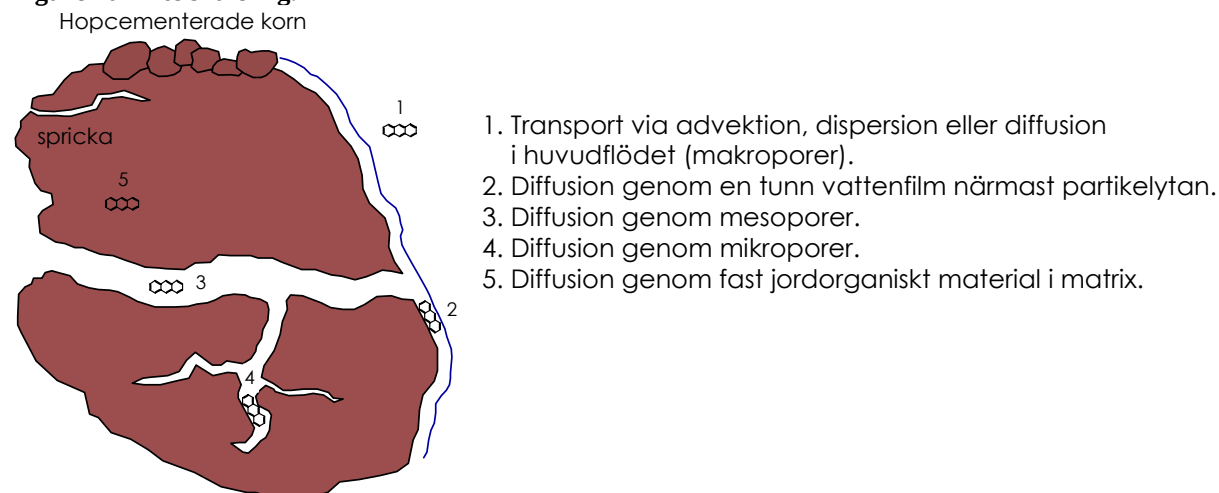
Ofta är en naturligt förekommande partikel inte i egentlig mening ett enskilt korn utan en liten aggregatbildning, där flera mindre korn cementerats ihop (Pignatello & Xing, 1996). Vanligt är att t ex järnoxider, karbonater och kiseldioxid fungerar som hopcementande material (McCarthy & Zachara, 1989). Inom och mellan kornen finns ett fint nätverk av porer (Pignatello & Xing, 1996).

I huvudflödet, där vattnet strömmar fram genom makroporer, kan olika transportmekanismer vara verksamma. Diffusionens bidrag till helheten blir då försumbart. Däremot kan diffusion

¹⁶ K_{ow} = fördelningskoefficienten oktanol/vatten. Se även avsnitt 8.3.

göra det möjligt för ämnen att ta sig fram på vägar där andra transportmekanismer inte kan verka. Ämnen kan diffundera genom den tunna vattenfilm, endast några få nanometer tjock, som finns närmast partikelytorna i marken. Diffusionsprocesser kan också få ämnen att röra sig in i porösa delar av partiklar genom såväl mesoporer som mikroporer och även rakt genom matrixmaterialet. Diffusion genom fast jordorganiskt material i matrix är en viktig process (Pignatello & Xing, 1996). Forskning har kunnat visa att det inne i jordorganiskt material finns små utrymmen, porer i mikroskalan, som endast kan nås via diffusion genom det fasta materialet (Xing & Pignatello, 1997). Figur 7 visar dessa olika transportmekanismer.

Figur 7. Schematisk illustration som visar olika transportmekanismer i ett jordpartikelaggregat. Figuren är inte skalenlig.



Anpassad efter Enell (2006) och Pignatello & Xing (1996).

7.3 Hastighet som förändras över tid

I såväl grundvattensystem som ytvattensystem är sorption och desorption av avgörande betydelse för vad som händer med opolära och svagt polära föreningar (Huang et al., 2003). När PAH och andra hydrofoba organiska föreningar binds till eller frisläpps från jordar och sediment sker dessa processer med olika hastigheter över tid. Ofta är den inledande sorptionen en snabb och reversibel process, som pågår under en tid av i storleksordningen minuter till dagar. Därefter följer en långsam sorptionsfas, som kan pågå under veckor, månader eller år. På motsvarande sätt har desorption av PAH från gammal förorenad jord också ett initialt skede med kort varaktighet då frisläppandet går snabbt. Detta initialskede följs sedan av en mycket långsammare desorptionsprocess (Enell, 2006).

Ett utbyte mellan yttre ytor på jordaggregat och huvudflödet av mark-, grund- eller sedimentvatten kan gå snabbt. Redan sorberade molekylers fortsatta migration via diffusion inom det organiska materialet kan däremot vara en extremt långsam process. Denna långsamma diffusion är ofta den faktor som begränsar sorptionens och desorptionens hastighet som helhet (Huang et al., 2003).

7.4 Sorptionsmekanismer relaterade till olika sorptionsdomäner

Det naturliga organiska materialet utgörs av en variationsrik samling olika material som kan skilja sig mycket åt med avseende på struktur och sammansättning. Material med en mer kondenserad, rigid struktur betecknas vanligen som "hårt" medan material med en mer

expanderad, flexibel struktur sägs vara ”mjukt”.¹⁷ Typiska exempel på hårt naturligt organiskt material är kol och grafit och på mjukt är humusämnen (Enell, 2006).

Organiskt material med antropogent ursprung kan indelas på samma sätt. Exempel på hårt antropogent material är förbränningsrester som t ex sot och aska och exempel på mjukt är NAPLs¹⁸ (Enell, 2006).

Hydrofoba organiska föreningar kan bindas till olika typer av sorptionsdomäner i jordar och sediment. Följande sorptionsmekanismer har föreslagits:

A) Absorption in i mjukt jordorganiskt material (t ex humusämnen) eller in i NAPLs (t ex oljor, tjäror, lösningsmedel). Snabbare process (<minuter).

B) Absorption in i hårt jordorganiskt material (t ex kol, grafit) eller in i förbränningsrester (t ex sot, aska, trä- eller benkol). Långsam process (>dagar).

C) Adsorption till organiska ytor som väts med vatten (t ex sot). Snabbare process (<minuter).

D) Adsorption till exponerade mineralitor som väts med vatten (t ex kvartsitor). Snabbare process (<minuter).

E) Diffusion in i och adsorption till hålrum i mikroskalan och till mikroporösa mineral (t ex zeoliter). Långsam process (>dagar) (Enell, 2006, och referenser däri; Luthy et al., 1997).

8. Parametrars definition och användbarhet och begreppet fri fas

Sorptionens styrka uttrycks ofta med användande av ett konstant värde, en fördelningskoefficient (Naturvårdsverket, 1995). Flera olika fördelningskoefficienter används som visar hur en given kemikalie fördelar sig mellan två olika faser i marken sedan jämvikt hunnit ställa in sig (Fetter, 1999).

Vattenlöslighet och flyktighet är parametrar som allmänt sett är av stor betydelse vid bland annat bedömningar av förväntade spridningsförlopp i mark. Även möjligheten att ämnen under vissa förhållanden kan uppträda i en fri fas och olika organiska kemikaliers förmåga att lösa sig i varandra kan ha stor inverkan på såväl spridningen som de halter som återfinns i olika faser i marken (Naturvårdsverket, 1995).

I det följande avsnittet berörs såväl olika parametrars definition som deras användbarhet. De jämviktsfördelningskoefficienter som medtagits är de som oftast används för organiska ämnen. Grundläggande förhållanden som berör ämnens transport i fri fas tas upp.

8.1 Flyktighet

Ofta används Henrys lag som ett mått på ämnens flyktighet. Denna lag kan uttryckas på olika sätt (Fetter, 1999). Med en dimensionslös definition kan den skrivas $H' = C_{sg}/C_{sl}$ där H' betecknar Henrys lags konstant och C_{sg} och C_{sl} betecknar ämnets koncentration i gasfas respektive vätskefas (Harrison red., 2001). Ett högt värde på H' innebär att ämnet har en stark benägenhet att från fast eller flytande fas övergå till gasfas. Värdet gäller vid en given temperatur, sedan jämvikt uppnåtts (Fetter, 1999).

¹⁷ Denna indelning i en ”hård” och en ”mjuk” fas grundas på en konceptuell modell som utvecklades i början av 1990-talet för att kunna förstå och kvantifiera opolära organiska föreningars sorption till naturligt organiskt material. Se vidare avsnitt 10.1.4 och 10.1.5.

¹⁸ NAPLs = Nonaqueous phase liquids. Se vidare avsnitt 8.6.

8.2 Vattenlöslighet

Vattenlöslighetsdata gäller för en gas vid ett givet ångtryck och för en vätska vid en given temperatur. En högre vattenlöslighet är generellt sett kopplad till en större mobilitet ute i miljön (Fetter, 1999).

Vatten som rör sig genom marken påverkas av sin omgivning. Det tar på sin väg upp och lämnar ifrån sig joner av olika slag och kolloider filtreras bort eller tillförs. Den kemiska sammansättningen varierar med tid och plats (Grip & Rodhe, 1985). Markens vatten, marklösningen, skiljer sig därmed en hel del från destillerat vatten, som används i laboratorier vid bestämning av ämnens vattenlöslighet. Den verkliga vattenlösligheten för ett ämne på en given plats kan därför skilja sig en del från de referensvärden som anges i litteraturen (Fetter, 1999).

8.3 Fördelning mellan opolär och polär fas - K_{ow}

Då ett ämne skakas med en blandning av oktanol och vatten kommer det att fördela sig mellan opolär och polär fas i enlighet med sin inneboende grad av hydrofobicitet. Jämviktstillståndets fördelning mellan faserna uttrycks av fördelningskoefficienten $K_{ow} = C_{oktanol}/C_{vatten}$, som visar förhållandet mellan ämnets koncentration i oktanolfas respektive vattenfas. Ett högt värde svarar mot en låg polaritet hos det aktuella ämnet. Data gäller vid en given temperatur (Walker, 2006).

Oktanol har som lösningsmedel egenskaper som liknar humusämnens och andra naturligt förekommande organiska kolloiders egenskaper.¹⁹ Den hydrofoba karaktären hos n-oktanolmolekylens långa kolkedja, som gör denna alkohol till ett så effektivt lösningsmedel för PAH-föreningar, fungerar likartat de sorptionsegenskaper som finns hos hydrofoba delar av naturligt organiskt material. Parametern K_{ow} ger därför möjlighet att förutsäga hur hydrofoba organiska ämnen kan förväntas fördela sig mellan fast organiskt material och vatten. Ämnen med högt K_{ow} -värde har stark benägenhet att binda till organiskt material, medan ett lågt värde indikerar att ämnet företrädesvis kommer att stanna kvar i löst form i vattenlösningen (vanLoon & Duffy, 2007). Vanligen används parametern i logaritmerad form (Harrison red., 2001).

8.4 Fördelning mellan vatten och fast material av olika slag - K_d , K_{oc} , K_{om}

Fördelningskoefficienten K_d ²⁰ visar hur en kemisk förening fördelar sig mellan fast material och vatten. Parametern definieras som $K_d = C_{fast}/C_{vatten}$, där C betecknar koncentrationen i respektive fas²¹ (vanLoon & Duffy, 2007). K_d används för såväl oorganiska som organiska ämnen (Naturvårdsverket, 1995).

Beroende på egenskaperna hos den mark i vilken ett givet ämne sprids kan dess K_d -värde variera inom vida gränser. För organiska ämnen hör denna variation framför allt samman med jordens innehåll av organiskt material. Därför används ofta en alternativ fördelningskoefficient, K_{oc} .²² Denna visar hur kemikalien fördelar sig mellan jordens innehåll

¹⁹ Föreningen har som lösningsmedel både hydrofoba och hydrofila egenskaper, dvs är amfifil. Detta svarar mot hydrofoba respektive hydrofila delar av det organiska materialet, som kan interagera med opolära respektive polära ämnen i sin omgivning (vanLoon & Duffy, 2007).

²⁰ index d = distribution

²¹ $K_d = (\text{mg kemikalie som sorberas/kg jord})/(\text{mg kemikalie/l lösning})$. Enhet: l/kg (Brady & Weil, 2008).

²² index oc = organic carbon

av organiskt kol och vattenlösningen. Definitionen är $K_{oc} = C_{\text{organiskt kol}}/C_{\text{vatten}}$ ²³ (Brady & Weil, 2008).

Ett högt värde på K_d eller K_{oc} visar att ämnet binds starkt till fast material. Risken för utlakning och vidaretransport till grundvattnet är då mindre. Samtidigt innebär detta att ämnet kan förväntas bli liggande kvar längre i jorden (Brady & Weil, 2008).

K_{om} ²⁴ är en fördelningskoefficient som utgår från hela jordens innehåll av organiskt material, utan att skilja ut andelen organiskt kol (Fetter, 1999). Parametern är giltig under sorptionsförhållanden där det fasta materialets sorption av lösta ämnen helt styrs av jordens eller sedimentets innehåll av organiskt material. Interaktionen från oorganiskt material är följaktligen så liten att den saknar betydelse. Utifrån denna situation definieras fördelningskoefficienten $K_{om} = C_{\text{organiskt material}}/C_{\text{vatten}}$ (vanLoon & Duffy, 2007).

8.5 Användbarhet och generella trender

K_d -värdet är en utpräglat platsspecifik parameter. Värdet kan variera stort för ett och samma kemiska ämne, beroende på vilken enskild jord eller vilket sediment ämnet fördelar sig i. Därför är det inte meningsfullt att sammanställa tabeller med K_d -värden; möjligheterna att ge platsspecifika värden någon giltighet utanför exakt de platsförhållanden där de framtagits är ytterst begränsade. K_{om} -värden har däremot visat sig gå att generalisera i en helt annan utsträckning. Värdet är relativt konstant för en given kemikalies fördelning i många olika slags jordar och sediment. Variationen ryms inom ett intervall på ca 0,3 log K_{om} -enheter, vilket innebär att referensvärden i litteraturen kan vara tillämpbara på många andra situationer än den de ursprungligen rapporterats för (vanLoon & Duffy, 2007).

Parametern K_{ow} kan användas för att bedöma olika ämnens rörlighet ute i miljön; ju högre K_{ow} -värde desto lägre mobilitet. K_{ow} är endast ämnesspecifik och inte platsspecifik. Ändå varierar i litteraturen såväl K_{ow} -värdet för ett och samma ämne som den inbördes storleksordningen mellan K_{ow} -värden för olika organiska kemikalier. I litteraturen finns god tillgång på referensvärden för denna parameter. Variationen i rapporterade värden innebär dock att det finns en osäkerhet vid tolkningar av K_{ow} -värdets inverkan på ämnestransport (Fetter, 1999).

Ekvationer har utvecklats med vilkas hjälp K_{oc} -värden kan uppskattas utifrån K_{ow} -värden respektive från vattenlöslighetsdata. Osäkerheten vid sådana uppskattningar är dock betydande; verkligheten kan avvika mycket från beräkningar (Fetter, 1999).

Generellt gäller att för en given föroreningsklass ökar såväl K_{oc} som K_{ow} med ökande molekylvikt, medan vattenlösligheten minskar²⁵ (Harrison red., 2001). Av tabell 1 framgår t ex att den högmolekylära föreningen benso[a]pyren har i storleksordningen 10.000 gånger lägre vattenlöslighet och 1000 gånger högre K_{ow} än den allra lättaste föreningen, naftalen.

8.6 Fri fas och NAPLs

Lösligheten hos en organisk kemikalie i fri fas bestäms av fasens sammansättning. Om ett antal olika organiska ämnen löser sig i varandra påverkas lösligheten hos fasen som helhet.

²³ $K_{oc} = (\text{mg kemikalie som sorberas/kg organiskt kol})/(\text{mg kemikalie/l lösning}) = K_d/(\text{g organiskt kol/g jord})$. Enhet: l/kg (Brady & Weil, 2008).

²⁴ index om = organic matter

²⁵ För vattenlösligheten givet att pH är neutralt och temperaturen konstant (Harrison red., 2001).

Denna kan avvika kraftigt från den löslighet som de enskilda ämnena har var för sig och därmed från de referensvärden som återfinns i litteraturen (Naturvårdsverket, 1995).

Den samtidiga närvaron av flera olika organiska ämnen i markens porvatten kan vara en orsak till att svårslösliga kolväten, såsom PAH, i naturliga vatten ibland kan finnas i halter som är högre än de enskilda föreningarnas löslighetsvärden medger. Andra orsaker kan vara närvaro av kolloider eller att det skett en sorption till humusmaterial i den lösta fasen (Naturvårdsverket, 1995).

Nonaqueous phase liquids (NAPLs) är vätskor som inte är blandbara med vatten. De indelas i light nonaqueous phase liquids (LNAPLs), som har en densitet lägre än vattens och dense nonaqueous phase liquids (DNAPLs), med en densitet högre än vattens. NAPLs kan ha en partiell vattenlöslighet. När så är fallet finns förutom den separata, icke blandade fasen även en löst fas. Vanliga exempel på LNAPLs är bensin och diesel och på DNAPLs stenkoltjära och kreosot (Fetter, 1999).

Efter ett spill av en NAPL kan det även efter lång tid i jorden finnas kvar en fri fas, från vilken olika komponenter kan lösas ut. Från spill av stenkoltjära och andra NAPL som innehåller PAH kan på detta sätt olika PAH-föreningar fortsätta lakas ut under lång tid (Enell, 2006).

NAPLs som hamnar i en jord eller ett sediment kan fastna på eller bli instängda i olika slags sorbentmaterial. Där kan denna organiska fas fungera som sorptionsdomän för andra hydrofoba föroreningar som finns i jord- eller sedimentvattnet (Enell, 2006).

I den omättade zonen kan ett flöde av en NAPL fördelas mellan tre faser: luften, vattnet och en fri fas. I mättad zon kan det förekomma ett två-fasflöde, fördelat mellan vattenfasen och en DNAPL i fri fas (Fetter, 1999).

9. Organiska material av stor betydelse för sorption av PAH

Vanligtvis innehåller såväl jordar som sediment en blandning av många olika slags organiska material, med humusämnen som den dominerande beståndsdelen (Huang et al., 2003). Enligt en definition hos Brady & Weil (2008) är humus icke levande material där ingen vävnad kan identifieras. Humus innefattar dels humusämnen och dels ”icke-humusämnen” (”nonhumic substances”). De senare kan utgöra ca 20-30% av markhumusen och är, i jämförelse med humusämnena, mindre komplexa föreningar som lättare bryts ner (Brady & Weil, 2008).

Denna åtskillnad mellan begreppen humus och humusämnen, där humusämnen utgör den absoluta merparten av men ändå inte hela markens humus innehåll, görs inte i de övriga källorna i referensmaterialet. Där används som regel humus och humusämnen som synonyma begrepp. Eftersom det inte är möjligt att skilja ut dessa båda termer i materialet som helhet används i detta arbete begreppen humus och humusämnen synonymt, vilket är i enlighet med den begreppsanvändning som förekommer i flertalet källor.

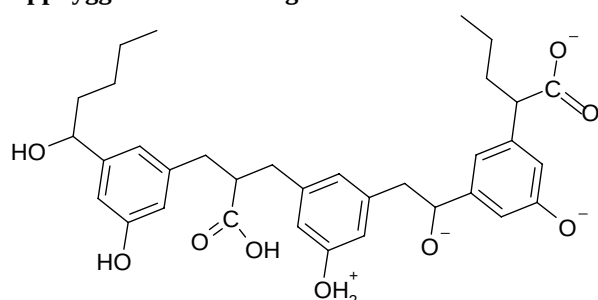
Biopolymerer, såsom polysackarider, lipider, proteiner och lignin, är vanligen av mindre betydelse för sorptionen av hydrofoba organiska föreningar. Däremot är svart kol och kerogen mycket viktiga i detta sammanhang (Huang et al., 2003). Svart kol är en extremt effektiv sorbent av bland annat PAH-föreningar (Koelmans et al., 2006). Globalt sett kan andelen partikulärt svart kol och kerogen variera från några få upp till så mycket som 80% av det totala innehållet av organiskt kol (TOC) (Huang et al., 2003).

I detta avsnitt presenteras humusämnen, svart kol och kerogen, som är de organiska material som är av störst betydelse för sorption av PAH.

9.1 Humusämnen

Humusämnen är stabila organiska föreningar som bildas genom markorganismers nedbrytningsaktivitet (Eriksson et al., 2005). Vanligen utgörs omkring 60-80 % av det jordorganiska materialet (SOM)²⁶ av humusämnen. Dessa mycket stora molekyler kan ha varierande uppbyggnad och sammansättning, men kännetecknas allmänt av aromatiska, ringliknande strukturer och kolvätekedjor innehållande en stor kvantitet kemiskt aktiva funktionella grupper. Molekylernas komplexitet gör dem svårnedbrytbara. Humusmaterial har vanligen mycket stor negativ nettoladdning (Brady & Weil, 2008). Se figur 8.

Figur 8. Schematisk illustration av en del av en humusmolekyl. Uppbyggnaden är kraftigt förenklad.



Figuren visar de viktigaste funktionella grupper (hydroxyl-, fenol- och karboxylgrupper) som svarar för merparten av humuskolloidens laddning. I figurens högersida de deprotonerade formerna, där förlusten av en vätejon skapat negativt laddningsöverskott. I mitten en protonerad fenolgrupp, som lokalt åstadkommit en plats med positiv nettoladdning.

Anpassad efter Brady & Weil (2008).

Humusens stora ytarea och de många hydrofila grupperna gör att humus kan binda mycket vatten. Materialet har allmänt sett en hög jonbyteskapacitet, med förmåga att attrahera såväl katjoner som anjoner till olika delar av sin yta, och komplexbinder lätt till lermineral och metalloxider. Samtidigt har humusmolekylerna många hydrofoba områden, vilket gör dem till effektiva sorbenter av ett brett spektrum av olika hydrofoba organiska föreningar (Brady & Weil, 2008).

Humus är den kolloidala fraktionen av det jordorganiska materialet och är ofta bland de minsta av markkolloiderna. Baserat på olika humusmaterials löslighet eller olöslighet i bas och syra brukar humusämnen indelas i tre stora fraktioner: fulvosyror, humussyror och huminer (Brady & Weil, 2008). Tabell 5 visar några kännetecknande egenskaper hos de olika materialfraktionerna. De angivna molekulstorleksintervallen inrymmer en osäkerhetsfaktor av stor vikt. Enligt Schaumann (2006) är molekulmassan i hög grad beroende av vilken metod som används vid bestämningen.²⁷

²⁶ SOM = soil organic matter, kan även beteckna soil/sediment organic matter

²⁷ Ett exempel på skiljaktiga resultat beroende på vald bestämningsmetod: Humussyror 30.000 – 50.000 Da och fulvosyror 10.000 Da vid bestämning gjord med ultracentrifugering. Några få 1000-tals Da för lösta humussyror och fulvosyror från bestämning gjord med SEC (size-exclusion chromatography) (Schaumann, 2006). Enheten Dalton (Da): 1Da = 1atomic mass unit (a.m.u.) = 1/12 av massan av en atom av kol-12 = 1,66033*10⁻²⁷kg (Daintith red., 2004).

Tabell 5. Några kännetecknande egenskaper för de olika humusfraktionerna.

	Molekylvikt (M_w) ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Halveringstid (år)	Löslighet	Färg
Fulvosyror	ca 2000-50.000	10-50	Löslig i både bas och syra	Gul till röd
Humussyror	ca 10.000-300.000	100-tals	Löslig i bas, olöslig i syra	Mörkbrun till svart
Huminer	Odefinierad, men högst M_w av alla humusfraktionerna	Mycket lång, kan vara ≥ 100 -tals	Olöslig i både bas och syra	Mörk

Vid bestämningen har NaOH använts som bas. Syrans pH=1,0.

Källa: Brady & Weil (2008).

Vid en jämförelse mellan de tre humusfraktionerna är fulvosyran den som innehåller minst andel kol och störst andel syre. Den högre andelen syre bidrar till fulvosyrans relativt höga vattenlöslighet. Den är löslig i vatten vid alla pH-värden (vanLoon & Duffy, 2007). Allt slags humusmaterial i marken är mer eller mindre svårnedbrytbart, men fulvosyran är den som relativt sett är minst motståndskraftig mot mikrobiella attacker. Även fulvosyror är dock mer resistenta mot nedbrytning än de flesta slags färskas växtrester (Brady & Weil, 2008).

Humussyran är olöslig i kraftigt sur lösning men blir vid högre pH löslig. Allmänt sett hamnar humussyrornas egenskaper någonstans mellan fulvosyrornas och huminernas, bland annat med avseende på vattenlösligheten och resistensen mot nedbrytning (Brady & Weil, 2008).

Humussyramolekylerna är amfifila, vilket innebär att de har både hydrofoba och hydrofila delar. Inom de enskilda molekylerna finns åtskilda områden med olika polaritet. Det finns forskning som tyder på att humussyror består av relativt små molekyler, som i lösning och på mineralytor slår sig samman i aggregat av olika form och storlek och med varierande ytegenskaper, vilket ger dem en mycket stor flexibilitet. De hydrofila delarna vänds ut mot det omgivande vattnet, alternativt mot en mineralyta, medan de hydrofoba delarna göms inuti aggregaten. Dessa inre, hydrofoba områden kan sorbera hydrofoba organiska kemikalier. Hållrum i den inre strukturen kan stänga inne molekyler av hydrofoba organiska ämnen och därigenom understödja sorptionen (Schaumann, 2006).

Huminer är höggradigt kondenserat material, ofta komplexbundet med lermineral (Brady & Weil, 2008). Vattenlöslighet saknas helt och av de tre humusfraktionerna är det huminerna som är mest motståndskraftiga mot nedbrytning. De innehåller störst andel kol och minst andel syre (vanLoon & Duffy, 2007).

Huminfraktionens höga molekylvikt och att detta humusmaterial så ofta komplexbinder till mineralmaterial anses vara orsaken till materialets svårslöslighet (Schaumann, 2006). På grund av att huminer inte kan extraheras varken med hjälp av syra eller bas vet man mindre om denna fraktion av humusämnen. Det är möjligt att huminfraktionen kan inbegripa ett brett spektrum av olika organiska material, såsom humussyraliknande material, olika slags biopolymerer och även svart kol och kerogen. Huminer ses inom den organiska geokemin som en föregångare till kerogen och benämns då protokerogen (Huang et al., 2003).

9.2 Kerogen och svart kol (black carbon)

9.2.1 Kerogen – ett organiskt material i sedimentärt berg

Kerogen är det viktigaste av de organiska material som är naturligt förekommande i sedimentärt berg (Huang et al., 2003). Det är ett fast, bituminöst ämne som bildas från organiskt material, bland annat plankton, som ackumuleras i finkorniga sediment under syrefattiga förhållanden (Lapidus et al., 2003). Såväl hav som sjöar kan vara bildningsmiljöer (Prothero & Schwab, 2004). Efterhand som sedimentet begravs på allt större djup kommer organiska kolföreningar att, under inverkan av tryck och temperatur, omvandlas till kerogen. Av sedimentet som helhet bildas sedimentärt berg (Lapidus et al., 2003).

De bergarter som bildas under dessa förhållanden innehåller en betydande andel organiskt material i form av framför allt kerogen. I oljeskiffrar utgör kerogen i storleksordningen 75% av det organiska materialet (Prothero & Schwab, 2004). Under vissa tryck- och temperaturförhållanden omvandlas kerogen vidare till petroleum. Destillation av kerogen ger olja (Lapidus et al., 2003).

Sedimentära bergarter som exponeras vid jordytan utsätts för såväl kemiska som fysiska vittringsprocesser (Prothero & Schwab, 2004). Eftersom kerogen har en relativt god förmåga att motstå vittringens olika nedbrytande krafter hamnar kerogenpartiklar i ytliga jordlager och sediment. I samband med gruvbrytning, transporter och förbränning sprids kerogenhaltigt kol till omgivningen (Huang et al., 2003).

9.2.2 Svart kol – av petrogen eller pyrogen ursprung

Svart kol kan vara av antingen petrogen eller pyrogen ursprung. Petrogen svart kol bildas genom vittring av bergarters grafitiska kol medan det pyrogena bildas genom ofullständig förbränning av vegetation eller fossila bränslen (Koelmans et al., 2006). Materialet har hög specifik yta, ²⁸ stor mikroporositet och är hydrofob till sin natur (Huang et al., 2003). Detta organiska material sorberar PAH och andra plana föreningar särskilt starkt (Oen et al. 2006).

Det svarta kolet kan ha helt olika kemiska och fysiska egenskaper beroende på vad det har för ursprung. Skillnader i källmaterial och förbränningsförhållanden spelar en avgörande roll, liksom också hur pass nybildat det är. Svart kol som nyligen bildats genom förbränning av ett flytande bränsle kan vara mycket aromatiskt. Det är denna typ av svart kol som ofta kallas sot. Då källan i stället är ofullständig förbränning av fasta material (kol, biomassa) kan en del av modern materialets textur och morfologi finnas kvar, i förkolnad form (Huang et al., 2003).

Svart kol är allmänt förekommande ute i miljön (Oen et al. 2006). Från förbränningskällor kan PAH emitteras komplexbundna till svart kol. Särskilt PAH med högre molekylvikter antas på detta sätt kunna samtransporteras med svart kol genom atmosfären och avsättas gemensamt. Ju kortare avståndet är till förbränningskällan desto mer omfattande är detta slags deposition (Nam et al., 2008).

Det finns ett antal metoder för kvantifiering av svart kol men ingen av dessa är standardiserad (Oen et al., 2006). Svart kols heterogenitet och olika metoders varierande förmåga att skilja ut svart kol från andra fraktioner samt avsaknaden av en gemensam standard bidrar till att det finns en osäkerhet inbyggd i de mätvärden som anges i litteraturen (Huang et al., 2003; Oen et al., 2006). Detta gäller inte minst jämförelser mellan olika undersökningars resultat. Om

²⁸ För specifik yta används ofta enheten m²/g (vanLoon & Duffy, 2007). Se vidare under avsnitt 12.1.4.

innehållet av svart kol i ett och samma prov bestäms med användande av olika metoder kan resultatet variera oerhört mycket beroende på vilken metod som använts (Huang et al., 2003).

9.2.3 Materialegenskapernas föränderlighet

Både kerogen och svart kol är partikulära organiska material med rigida tredimensionella strukturer. I samband med transport, sedimentation och inlagring i en jord eller ett sediment kan såväl kerogen som svart kol genomgå olika förändringsprocesser. Både ytegenskaperna och den kemiska sammansättningen kan ändras, så att äldre material kan skilja sig mycket från ovittrat kerogen och färskt svart kol (Huang et al., 2003).

10. Sorptionsmodeller - linjär och icke-linjär sorption

För sorption av hydrofoba organiska föreningar är skillnaden mellan linjär och icke-linjär sorption av grundläggande betydelse. Denna skillnad illustreras här först genom en beskrivning av tre modeller som varit i bruk under lång tid och vilkas användningsområden innefattar sorptionsstudier av många olika slags ämnen.

Under 1990-talet introducerades användningen av mer sammansatta sorptionsmodeller, som har konstruerats för att ge en mer realistisk beskrivning av specifikt hydrofoba organiska ämnens sorptionsbeteende. Här berörs även en av dessa sammansatta modeller, i engelskt språkbruk benämnd ”the dual-mode model”, som genom att kombinera två enklare modeller möjliggör en mer komplex verklighetsbeskrivning. The dual-mode model används för att beskriva sorption som samtidigt sker genom två olika slags mekanismer. I detta arbete används den förkortade beteckningen DM-modellen. För en fördjupad och mer detaljrik genomgång hänvisas till referenslitteraturen.

Olika sorptionsförhållanden kräver modeller av olika slag. Inom ramen för detta arbete beskrivs endast modeller som förutsätter att jämviktstillstånd kan uppkomma. Följaktligen berörs inte de kinetiska sorptionsmodellerna, som krävs för att beskriva sorptionsprocesser där sorption sker i så långsam takt i förhållande till vattnets flödes hastighet att jämvikt aldrig uppnås.

10.1 Sorptionsmodeller för jämviktstillstånd

När ett ämnes sorption till det fasta materialet går tillräckligt snabbt i förhållande till flödes hastigheten hos det mark-, grund- eller sedimentvatten som transporterar ämnet i löst form kommer ett jämviktstillstånd att inställa sig mellan ämnets koncentration i fast och löst fas. Under dessa förutsättningar kan sorptionsprocessen beskrivas med en jämvikts-sorptionsisoterm (Fetter, 1999). Detta är ett matematiskt uttryck som beskriver förhållandet mellan den sorberade koncentrationen och koncentrationen i lösning. Förhållandet gäller vid en bestämd temperatur, därav namnet sorptionsisoterm (Appelo & Postma, 1993).

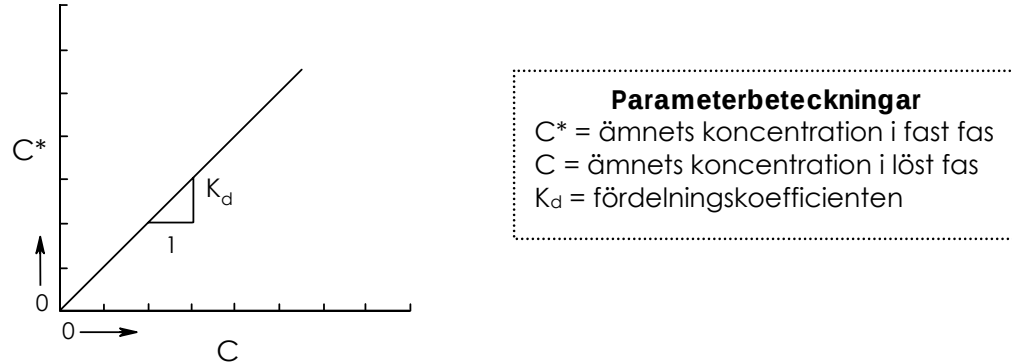
Den tid som krävs för att sorptionsjämvikt skall hinna ställa in sig kan vara mycket olika lång. De faktorer som styr tidsåtgången är vilken typ av organiskt material som dominerar i jorden/sedimentet, vilket ämne som skall sorberas och detta ämnes koncentration i vattenfasen (Huang et al., 2003).

Tre ofta använda modeller är dels en linjär och dels två icke-linjära modeller, Freundlich och Langmuir (Fetter, 1999). I det följande presenteras dessa modeller och de tillhörande sorptionsisotermerna.

10.1.1 Den linjära fördelningsmodellen

Om den mängd som sorberas till fast material är direkt proportionell mot den mängd som kvarstår i lösning kan detta förhållande beskrivas med ekvationen $C^* = K_d C$ (Fetter, 1999). Se figur 9.

Figur 9. Linjär modell.



Figur anpassad efter Fetter (1999).

Denna modell beskriver samma linjära samband som i uttrycket för fördelningskoefficienten K_d . Den linjära modellen saknar en övre gräns för den mängd ämne som kan sorberas till fast material (Fetter, 1999). Modellen baseras på antagandet att det organiska materialet i jordar och sediment utgör en amorf gel- eller vätskeliknande fas, vilken har obegränsat utrymme för sorption. Oavsett hur mycket ett givet ämnets koncentration ökar i den lösta fasen påverkar detta inte det fasta materialets sorptionskapacitet; antalet tillgängliga sorptionsplatser är alltid oändligt stort. I realiteten är dock en jords eller ett sediments sorptionskapacitet begränsad (Huang et al., 2003).

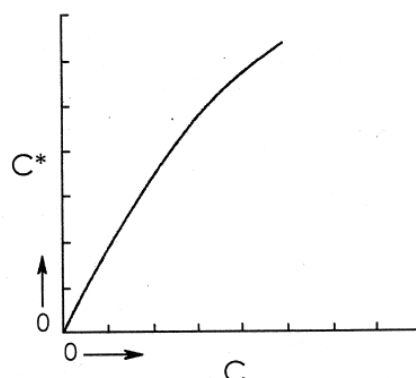
Under lång tid användes den linjära modellen för hydrofoba organiska föreningar. Under 1990-talet blev dock till slut mängden rapporterade data som var omöjliga att förena med denna enkla fördelningsmodell så stor att det var nödvändigt att tänka om. Två alternativa modeller som visat sig bättre kunna beskriva sorptionsbeteendet hos föroreningar av detta slag är Freundlich-modellen och DM-modellen (Huang et al., 2003).

10.1.2 Freundlich-modellen

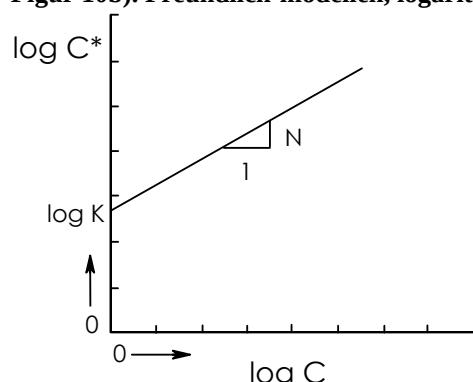
Freundlich är den modell som oftast används när sorptionsjämvikter för hydrofoba organiska ämnens sorption till jordar och sediment skall kvantifieras (Huang et al., 2003). Freundlichs sorptionsisoterm definieras av det icke-linjära förhållandet $C^* = KC^N$. Både K och N är konstanter som är specifika för denna isotermtyp. Logaritmering av ekvationen ger $\log C^* = \log K + N \log C$, vilket ger en linjär funktion där grafen har lutningen N och interceptet $\log K$ (Fetter, 1999). Se figurerna 10a) respektive 10b).

Figur 10a). Freundlich-modellen.

Parameterbeteckningar Freundlich
C^* = ämnets koncentration i fast fas
C = ämnets koncentration i löst fas
K = Freundlich-modellens kapacitetsfaktor
N = isotermens linjäritetsparameter, som är en indikator för platsenergiheterogenitet



Figur 10b). Freundlich-modellen, logaritmerad funktion.



**Figurerna 10a) och 10b) anpassade efter Fetter (1999).
Parameterdefinitioner från Fetter (1999) och Huang et al. (2003).**

I denna modell har inte alla sorptionsplatser samma förmåga att binda till sig föroreningsmolekyler från den omgivande lösningen. Ju större mängd förorening som adsorberas till en yta desto mindre blir ytans kapacitet att fortsätta sorbera fler föroreningsmolekyler. Sorptionen till en given yta antas dock inte avstanna sedan ytan har täckts av ett lager sorberade molekyler; fler molekyler kan fortsätta att sorberas i lager på lager (vanLoon & Duffy, 2007).

N-värdet bestämmer graden av icke-linjäritet (Appelo & Postma, 1993). Vanligen är detta värde mindre än 1 (vanLoon & Duffy, 2007). Freundlich-isotermerna med $N < 1$ fungerar i de flesta situationer väl för hydrofoba organiska föreningars sorption till naturligt organiskt material (Schaumann, 2006).

Modellen är särskilt lämplig när det organiska ämnet förekommer i mycket låga halter i den lösta fasen. Under sådana förhållanden kan ekvationen ibland förenklas, genom att N-värdet sätts approximativt lika med 1. Detta innebär att alla sorptionsplatser som har förmågan att binda till sig föroreningsmolekyler antas vara likvärdiga. Approximationen $N \approx 1$ innebär också att en föroreningsmolekyl som adsorberas till en viss sorptionsplats på en yta inte alls påverkar fortsatt sorption till samma plats; ytans kapacitet att sorbera fler molekyler varken förstärks eller hämmas (vanLoon & Duffy, 2007). Med linjäritetsparametern N approximerad till värdet 1 beskriver Freundlich-ekvationen samma typsituation, och är identiskt samma uttryck, som den linjära modellens ekvation (Fetter, 1999).

Freundlich-modellen sätter inte någon övre gräns för sorptionens storlek. Avsaknaden av en övre gräns hos såväl Freundlich-isotermen som den linjära sorptionsisotermen innebär att det

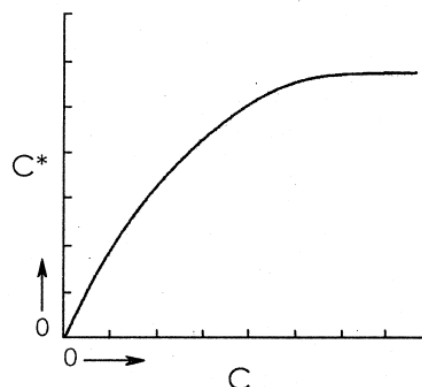
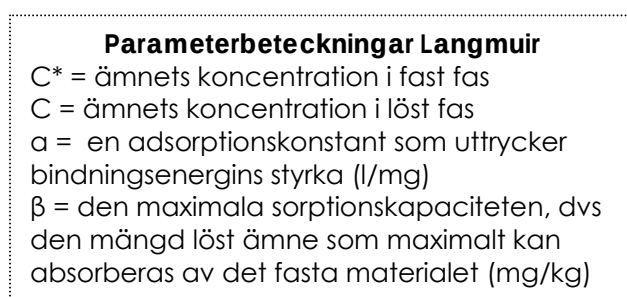
är särskilt viktigt att inte extrapolera bortom de yttre gränserna för experimentella data då någon av dessa modeller används (Fetter, 1999).

10.1.3 Langmuir-modellen

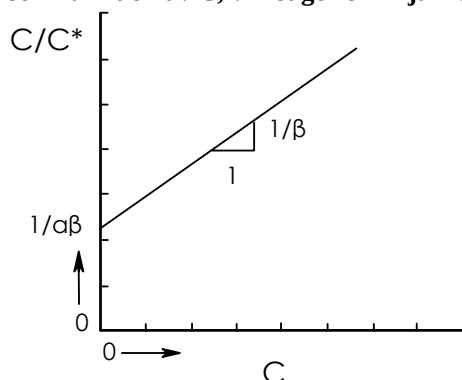
Såväl humusämnen som kerogen och svart kol hålls samman av olika slags tvärbindingar i definierade tredimensionella konfigurationer. Detta ger en viss rigiditet åt hela den grundmassa av organiskt material som finns i jorden. Efterhand som koncentrationen av en given hydrofob organisk förening ökar i vattenfasen minskar det organiska materialets flexibilitet att sorbera fler av denna förenings molekyler. Langmuir-modellen är den enklaste av de modeller som beskriver detta slags kapacitetsbegränsade sorptionsjämvikt (Huang et al., 2003).

Langmuir-isotermen definieras som $C^* = (\alpha\beta C)/(1+\alpha C)$. Med ekvationen omskriven till $C/C^* = 1/\alpha\beta + C/\beta$. Detta ger en linjär funktion där grafen har lutningen $1/\beta$ och interceptet $1/\alpha\beta$ (Fetter, 1999). Se figurerna 11a) respektive 11b).

Figur 11a). Langmuir-modellen.



Figur 11b). Langmuir-modellen, med C/C^* som funktion av C , vilket ger en linjär funktion.



Figurerna 11a) och 11b) anpassade efter Fetter (1999).

Parameterdefinitioner från Fetter (1999) och Huang et al. (2003).

Sorbentmaterialets yta antas ha ett begränsat antal sorptionsplatser som alla är likvärdiga. Varje plats kan binda högst en molekyl, vilket innebär att ytan som mest kan täckas med ett enkellager adsorberade molekyler. Då koncentrationen i fast fas plottas mot koncentrationen i löst fas kommer kurvan att nå ett läge där den planar ut. När detta maximala sorptionsvärde uppnåtts avstannar sorptionen, eftersom alla sorptionsplatser då är fyllda (vanLoon & Duffy, 2007).

Langmuirmodellens grundekvation hanterar endast sorption till ett sorbentmaterial där ytenergin är densamma på alla sorptionsplatser. Ekvationen är därför inte tillämplig på hydrofoba organiska ämnens sorption till jordar eller sediment, där heterogena ytenergier måste kunna hanteras (Huang et al., 2003). Modellen kan dock byggas ut med flera delkomponenter, som kan hantera sorptionsförhållanden där det finns två olika typer av sorptionsplatser med olika stark bindningsenergi (Fetter, 1999). Både Langmuirmodellen och den linjära modellen är också användbara som delkomponenter inom mer komplexa modeller, vilket visas nedan.

10.1.4 "The dual-mode model" (DM-modellen)

"The dual-mode model" (DM-modellen) är en av flera mer omfattande modeller som utvecklats för att kunna förstå olika fenomen som berör opolära organiska föroreningars sorption till naturligt organiskt material (Schaumann, 2006). Modellen definieras som $C^*_T = C^*_L + C^*_{IL} = K_d C + (\alpha \beta C)/(1 + \alpha C)$, där T = totalhalten, L = linjärt bidrag, IL = icke-linjärt bidrag (Huang et al., 2003). Jämför ekvationerna för den linjära modellen och Langmuir-modellen, som är identiska med det linjära respektive icke-linjära bidraget i denna modell. Förutom indexbokstäverna T , L och IL används här samma parameterbeteckningar som i figurerna 9 och 11 a, b.

DM-modellen användes ursprungligen för att beskriva sorption till glasartade organiska polymerer.²⁹ Modellens grundtankar utgår därför från polymerteori (Xing & Pignatello, 1997).

Beroende på hur en viss polymers inre struktur ser ut karaktäriseras den som antingen "glasartad" eller "gummiartad".³⁰ I det glasartade tillståndet hålls de olika polymersegmenten samman av starkare krafter. Materialet är mer kondenserat och kohesivt. Isotermen är icke-linjär (Xing & Pignatello, 1997).

Kännetecknande för det gummiartade tillståndet är att de sammanhållande krafterna är mycket svagare. Polymerkedjorna har en hög grad av flexibilitet (Schaumann, 2006). Isotermen är linjär (Xing & Pignatello, 1997).

Tillståndet kan förändras. Även den mängd hålrum som finns inuti strukturen är föränderlig. Ett glasartat polymermaterial kan övergå till ett gummiartat tillstånd om det upphettas över en viss temperatur, glasövergångstemperaturen (T_g), som är en materialspecifik egenskap. När materialet närmar sig denna temperaturgräns sker samtidigt en gradvis eliminering av hål. Övergången mellan tillstånden åtföljs av en ändring av isotermen, från icke-linjär till linjär (Xing & Pignatello, 1997).

Sambanden kan illustreras med plastmaterialet PVC som exempel. Detta är ett rent polymermaterial, som har en skarp fasövergång vid ca 85°C. Vid 23°C är PVC glasartad och isotermen icke-linjär (N-värdet är 0,879). Vid 90°C, dvs över glasövergångstemperaturen, har

²⁹ Polymerer är makromolekylära ämnen som är uppbyggda av långa kedjor där en, två eller flera små molekyllära enheter, monomerer, upprepas. Kedjorna kan antingen vara fristående eller bindas samman av tvärbindingar. Vid en polymerisationsreaktion kopplas små monomerer samman till stora polymerer.

Förutom syntetiska polymerer, exempelvis ett stort antal olika plastmaterial, finns också en mängd naturligt förekommande polymerer. Hit räknas bland annat cellulosa och stärkelse i växter, glykogen i djur, proteiner, aminosyror och även bergartsbildande mineral som silikater (Daintith red., 2004).

³⁰ De engelska begreppen är "glassy" respektive "rubbery".

materialet övergått till en gummiartad struktur och isotermen blivit linjär (N-värdet är 0,997) (Xing & Pignatello, 1997).

Vid mitten av 1990-talet lyfte Xing & Pignatello fram DM-modellen som en möjlighet att förklara olika sorptionsfenomen som observerats för hydrofoba organiska föreningars sorption till jordorganiskt material. PVC och andra rena polymermaterial består av repetitiva enheter och är därför homogena till sin inre struktur. Den utpräglade heterogeniteten hos jordorganiskt material gör att det som sorbentmaterial beter sig på ett i en del avseenden annorlunda sätt jämfört med polymerer. Det finns dock överensstämmelser mellan dessa båda materialslag som gör analogin med polymerteori tillämplig och användbar (Xing & Pignatello, 1997).

Den mest grundläggande likheten är att jordorganiskt material, liksom polymermaterial, är makromolekylärt och att även humusämnen inrymmer områden som är strukturellt olika. Det går att skilja ut kondenserade respektive expanderade områden, vilket redan tidigare hade beskrivits i litteraturen. Polymerer kännetecknas också av att små molekyler kan tränga in i dem; polymermaterial kan penetreras, vilket överensstämmer med jordorganiskt materials förmåga att inte endast adsorbera ämnen på sin yta utan att även absorbera dem (Xing & Pignatello, 1997).

När DM-modellen tillämpas på jordorganiskt material indelas sorbentmaterialet i glasartade och gummiartade sorptionsdomäner som motsvarar polymerteorins båda tillstånd och antas svara för olika sorptionsegenskaper. Till de glasartade domänerna kopplas bland annat långsam desorption, sorptions-desorptions-hysteresis³¹ och icke-linjär sorption. De gummiartade sorptionsdomänerna står bland annat för ökade diffusionshastigheter och linjär sorption (Schaumann, 2006).

Den linjära modellens ekvation blir inom DM-modellen en term som beskriver ett linjärt inslag i sorptionsprocessen, huvudsakligen knutet till sorption i gummiartade domäner. På motsvarande sätt blir Langmuir-ekvationen en term som beskriver det slags icke-linjär sorption där det finns en begränsad tillgång på sorptionsplatser, vilket svarar mot sorption i glasartade domäner (Schaumann, 2006).

DM-modellen har testats med avseende på sorption till och desorption från ett brett spektrum av olika slags jordar och sediment. Modellen har visat sig fungera väl för kvantifiering av sorptionsjämvikter för hydrofoba organiska ämnen med en rad olika egenskaper, bland dem PAH-föreningar (Huang et al., 2003).

10.1.5 Indelning i en mjuk och en hård fas

DM-modellen är idag en av flera liknande modeller (Schaumann, 2006). Teoribildning av likartat slag hade även framkommit innan Xing & Pignatello presenterade denna modell (Huang et al., 2003).

Vid 1990-talets början uppställdes en hypotes att det jordorganiska materialet kan indelas i två olika faser, som uppvisar såväl kemiska som fysiska olikheter. En fas består av ”mjukt” kol, den andra av ”hårt” kol. Den mjuka fasen har en mer gel-liknande struktur och utgörs i huvudsak av humusämnen. Hydrofoba organiska ämnens sorption till denna fas kan närma sig en nästan linjär fördelningsprocess. Den hårda fasen består av kolmaterial som har en mer eller mindre kondenserad struktur, såsom svart kol och kerogen. Hydrofoba organiska

³¹ Begreppet hysteresis beskrivs närmare i avsnitt 11.7.

föreningars sorption till denna fas är mycket mer varierad. Den sker genom en kombination av olika typer av adsorption och absorption (Huang et al., 2003).

Beroende på hur jordens/sedimentets innehåll av organiskt material fördelar sig mellan dessa båda faser kan sorptionen som helhet vara mer eller mindre icke-linjär. Ren adsorption är i hög grad icke-linjär. Efter hand som nya forskningsrön tillkommit har denna konceptuella modell sedan vidareutvecklats och fördjupats (Huang et al., 2003). Indelningen i en mjuk och en hård fas är fortfarande aktuell och används allmänt (Enell, 2006).

11. Sorption – mer om begrepp och mekanismer

Det finns olika slags interaktionsmöjligheter mellan organiskt material i jordar och sediment och sorberande ämnen. Interaktion kan också ske mellan olika sorberande ämnen som uppträder på samma plats. Detta avsnitt beskriver några av de fenomen som kan inverka.

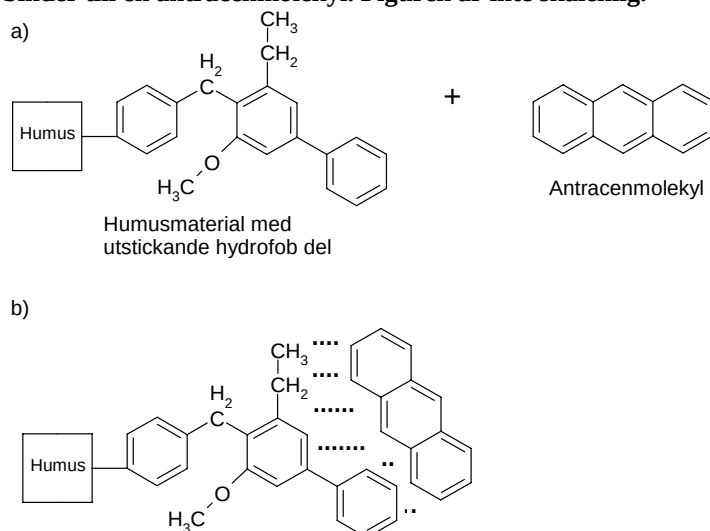
11.1 Hydrofob interaktion

I marken finns ytor med olika grad av polaritet. Ytor som är opolära, eller som åtminstone har en polaritet som är lägre än vattenmolekylernas, kommer att attrahera opolära molekyler starkare än vattnet kan göra. PAH och andra föreningar med hög hydrofobicitet har därför en benägenhet att adsorberas på sådana ytor (Fetter, 1999). Att opolära molekyler föredrar en opolär omgivning är grunden för hydrofoba organiska ämnens interaktion med hydrofoba delar av humusmolekyler (vanLoon & Duffy, 2007).

Hydrofob interaktion är en huvudsakligen termodynamiskt betingad process (Larsson, 2008). När en jämförelsevis liten föroreningsmolekyl binds till det makromolekylära humusmaterialet sker en nettoförlust av energi, eftersom den lilla molekylen överflyttning från vattenfasen till humusämnet innebär att den ordnade strukturen hos vattnet (som är polärt) inte längre störs av en enstaka liten opolär molekyl (vanLoon & Duffy, 2007). Ett exempel på denna hydrofoba interaktion illustreras i figur 12, där PAH-föreningen antracen binds till humusmaterial.

Figur 12.

Schematisk illustration av en humusmolekyl med utstickande opolär del som genom hydrofob interaktion binder till en antracenmolekyl. Figuren är inte skalenlig.



Fritt anpassad efter vanLoon & Duffy (2007).

11.2 Kompetitiv sorption

Jordorganiskt material innehåller, liksom andra porösa material, en begränsad mängd hålrum. Hålen är även begränsade till sin storlek och kan ha olika steriska och elektroniska särdrag, vilket ger sorptionen en grad av specificitet. Specifika ämnen föredrar hål med vissa specifika egenskaper (Xing & Pignatello, 1997).

Studier har visat att det mellan par av lösta ämnen sker en kompetitiv sorption. Detta innebär att olika ämnen i någon utsträckning ”tävlar” om att sorberas till samma sorptionsplatser. Graden av denna tävlan, denna kompetition, är beroende av hur stor delmängd av det porutrymme som är aktuell för ett visst ämne som överlappar med den delmängd som samtidigt favoriseras av något annat ämne (Xing & Pignatello, 1997).

Molekyler som har en likartad struktur, och som därmed har likartade egenskaper, uppvisar en starkare tendens att tävla med varandra om samma sorptionsplatser på eller i ett sorbentmaterial jämfört med ämnen som har mer åtskiljande egenskaper. Medtävlare vid en viss hydrofob organisk förenings sorption kan vara både andra hydrofoba organiska föreningar med likartad molekyelstruktur, organiska lösningsmedel som har likartade egenskaper och/eller naturligt förekommande organiska syror (Xing & Pignatello, 1997).

Kompetitiv sorption kan vara en viktig företeelse att beakta på platser där det förekommer en blandning av olika slags avfall, en situation som är typisk i förorenade områden (Xing & Pignatello, 1997).

11.3 Konditioneringseffekten

Sorption av en given förening kan öka ett jordorganiskt materials kapacitet att vid en senare tidpunkt sorbera någon annan men närbesläktad förening. Det kan bli en konditioneringseffekt, som innebär att sorbentmaterialets förmåga att sorbera en viss förening ökar efter att materialet tidigare har befunnit sig i jämviktstillstånd med en stor mängd av någon annan förening av likartat slag, vilken sedan avlägsnats (Schaumann, 2006).

Medan sorbentmaterialet är i kontakt med den först påträffade föreningen genomgår det en anpassning, där befintliga hålrum i porstrukturen utvidgas. Eventuellt tillskapas även helt nya hål. I en studie har visats att för två organiska jordar var detta nya tillstånd med förhöjd sorptionsförmåga hos sorbentmaterialet bestående under minst tre månader efter konditioneringen (Schaumann, 2006).

11.4 Porstorlekens betydelse för diffusionen

Sorberade molekylers diffusion genom jord och sediment går olika lätt beroende på vilka porstorlekar som finns tillgängliga. Vid inträngandet genom olika poröppningar måste molekylerna övervinna en viss resistens. Små porer, som är bara aningen större än de diffunderande molekylerna, ger ett betydligt högre motstånd än porer som är flera gånger större (Huang et al., 2003).

Förutom denna diffusion genom redan existerande porutrymmen av bibehållen storlek finns också andra möjligheter. Efterhand som koncentrationen av det sorberande ämnet ökar kan de sorberade molekylerna förstora små, redan existerande porer eller tränga in i icke porösa delar av det organiska materialet och genom att tänja ut detta skapa helt nya porutrymmen (Huang et al., 2003).

11.5 Hydrofoba porytor sänker desorptionshastigheten

Låg biotillgänglighet förutsätter en utomordentligt långsam desorption. I en forskningsstudie som undersökt desorption av fenantren befanns poryornas hydrofobicitet vara av mycket stor betydelse för desorptionshastigheten. I studien användes ett modellsystem med pordiametrar inom storleksintervallet 2,5-15nm (Alexander, 2000).

Resultaten visade att där poryorna inte var hydrofoba skedde en snabb desorption av fenantren. PAH-föreningen metaboliserades också snabbt av mikroorganismer. Däremot sänktes hastigheten för båda processerna mycket påtagligt där poryorna var hydrofoba. Där gick desorptionen långsamt och den biologiska nedbrytningen var oerhört mycket mindre (Alexander, 2000).

11.6 Sorptionens koncentrationsberoende

Vid icke-linjär sorption finns ett koncentrationsberoende som innebär att sorptionen är mest effektiv när den förorening som skall sorberas förekommer i endast låg halt i lösningen. Om halten i lösning ökar kommer sorptionseffektiviteten att minska (Naturvårdsverket, 1995). Detta kan illustreras med ett sorptionsexperiment som redovisas hos Huang et al. (2003), som visar K_{oc} -värdets beroende av det sorberande ämnets koncentration i vattenfasen. I denna studie användes ett sjösediment från Crane Lake, Illinois, USA.³² Ämnet som genomgår sorption är PAH-föreningen fenantren.

Fenantren-koncentrationen i vattenfasen varierades och K_{oc} -värdet för fenantrens sorption till sedimentet uppmättes för ett antal olika koncentrationer. Resultaten visade att K_{oc} -värdet minskade med ökande fenantren-koncentration i vattnet. Vid exempelvis fenantrenkoncentrationen 3,6 µg/l var $K_{oc} = 56$ l/g. En ökning av fenantrenkoncentrationen till 650 µg/l svarade mot en minskning till $K_{oc} = 14$ l/g. Sedimentets sorptionskapacitet, mätt som sorptionen till sedimentets innehåll av organiskt kol, minskade följaktligen till en fjärdedel vid jämförelse mellan dessa båda koncentrationsnivåer (Huang et al., 2003).

11.7 Hysteresis

Sorptions-desorptionshysteresis innebär att för ett givet system med en bestämd jämviktskoncentration i vattenfasen har desorptionsisotermen en högre sorptionskapacitet än sorptionsisotermen. Det värde på fördelningskoefficienten K_d som uppmäts för desorptionen är följaktligen större än det K_d -värde som uppmäts för sorptionen, trots att det sorberande ämnets koncentration i vattenfasen är densamma vid både sorption och desorption. Ett system utgörs i detta sammanhang av en sorbent (t ex kerogen, svart kol eller humussyra) och något hydrofobt organiskt ämne (t ex fenantren eller naftalen) som sorberas till denna sorbent (Huang et al., 2003).

Att sorberade molekyler av hydrofoba organiska ämnen blir instängda i framför allt den organiska delen av jorden tros vara den huvudsakliga mekanismen bakom denna hysteresis. Under vissa förutsättningar kan instängning också ske i mineraldelen. I jordar där det totala innehållet av organiskt kol (TOC) är mycket lågt och det finns en hög andel mineral med stor

³² Provmaterialet hade TOC 2,38 % och kornstorleksfördelningen 17 % sand, 14 % silt, 69% ler. Viktprocent för samtliga procentsatser (Huang et al., 2003).

inre ytarea (t ex montmorillonit och andra lermineral av liknande typ³³) kan hydrofoba organiska ämnen bli inneslutna i meso- och mikroporer inuti oorganiska delar av jordaggregat (Huang et al., 2003).

Att ämnen på detta sätt kan ha lättare att bindas till ett fast sorbentmaterial än att sedan frisläppas och återgå till vattenfasen är av praktisk betydelse. Desorptionens högre K_d -värde svarar mot en sänkt kemisk aktivitet hos det sorberade ämnet (Huang et al., 2003).

11.8 Åldrande

En organisk förening som blir kvar i jorden åldras. Åldrandet innebär att ju längre tid föreningen varit i kontakt med jorden desto mindre tillgänglig blir den för nedbrytning och extraktion (Lundstedt, 2003).

De allra minsta mikroporerna, som mäts i nanometer, är så små att även de allra minsta bakterierna och nedbrytningsfrämjande enzymerna stängs ute. Därigenom kan adsorberade organiska molekyler bli kvar under långa tider inneslutna i porstrukturen utan att brytas ned. Tidsperspektivet kan röra sig om århundraden (Brady & Weil, 2008). Fysisk inneslutning i mikroporer är en av de mekanismer som kan leda till att föroreningar blir liggande kvar och åldras i jorden. Främst är dock åldrandet ett resultat av att föroreningsmolekyler långsamt diffunderar in i det jordorganiska materialet (Lundstedt, 2003).

En stark eller till och med irreversibel sorption till jordmaterialet begränsar PAH-föreningarnas rörlighet, vilket i sin tur ger en minskad biotillgänglighet. Därför är biologisk nedbrytning av PAH i jord vanligtvis en mycket långsam process (Smith et al., 1999). En minskad biotillgänglighet ger i sin tur en minskad toxicitet (Lundstedt, 2003).

11.9 Att teoretiskt beskriva sorptionsprocessens mångsidighet

Det är rimligt att anta att föroreningar som inlagrats i en jord är sorberade till ett flertal olika sorptionsdomäner. Detta bidrar till att komplicera tolkningen av makroskopiska data. Sorbentmaterialet i matrix kan också ha förändrats på olika sätt genom åldrandeprocesser. I naturliga system är det därför troligt att fler än en process är delaktig i sorptionen (Enell, 2006).

Från en stor mängd sorptionsstudier vet man idag att sorptionsisotermerna för hydrofoba organiska föreningars sorption till jordar och sediment är icke-linjära. Graden av icke-linjäritet påverkas både av vilket ämne som genomgår sorption och vilken typ av organiskt material som dominerar i jorden eller sedimentet (Huang et al., 2003).

Då sorptionen för två PAH-föreningar med olika hydrofobicitet, fenantren och naftalen, testades visade resultatet att föreningen med den högsta hydrofobiciteten uppvisade störst icke-linjäritet (Huang et al., 2003).

Det organiska sorbentmaterialets fysiska struktur har en avgörande betydelse för sorptionsprocessen. Ju mer kondenserat ett humusmaterial är desto starkare är såväl icke-

³³ Montmorillonit tillhör smektiterna, en klass leror som är ökända för sin förmåga att svälla i kontakt med vatten. Detta slags lermineral har, till följd av sin mycket stora inre ytarea och sin kemiska sammansättning, förmågan att absorbera stora mängder vattenmolekyler, vilket får hela mineralstrukturen att expandera. Stora nederbörds mängder på sådana jordar kan leda till landskred (Prothero & Schwab, 2004).

linjäriteten som de kompetitiva effekterna. I en studie där en höghumifierad torvjord³⁴ användes som försöksjord visas dessa samband genom att både icke-linjäritet och kompetition är minst för humussyran och störst för huminfraktionen, som är den mest kondenserade av humusfraktionerna (Xing & Pignatello, 1997). Det finns också studier som visat att huminfraktionen har en signifikant större förmåga att sorbera hydrofoba organiska föreningar jämfört med andra jordorganiska fraktioner (Pan et al., 2007).

Även förhållandet mellan mängderna av syre och kol i ett organiskt material kan ha stor inverkan på materialets sorptionskapacitet. Ju mindre syre som finns relativt andelen kol, dvs ju lägre värde på atomförhållandet O/C, desto mer hydrofobt är det organiska materialet och desto starkare drivkraft finns för sorption av hydrofoba organiska föreningar (högre värde på $\log K_{oc}$). Detta hör ihop med att hydrofob interaktion är en så viktig drivkraft i sorptionsprocessen. En studie som jämfört uppbyggnaden av humussyra, svart kol och kerogen visar att både svart kol och kerogen har relativt låga värden på kvoten O/C och lågt innehåll av funktionella grupper som innehåller syre, i jämförelse med humussyrorna (Huang et al., 2003).

Kerogen har i allmänhet en relativt rigid, kondenserad struktur. Både sorption till och desorption från kerogenmaterial är mycket långsamma processer, som kännetecknas av hysteresis. Svart kol är mycket mer varierad till sin uppbyggnad än kerogen, men båda materialslagen har i ett flertal olika studier visat ett icke-linjärt sorptionsbeteende (Huang et al., 2003; Koelmans et al., 2006).

Idag finns en stor mängd forskningsresultat som visar att hydrofoba organiska föreningars sorption till jordar och sediment kännetecknas av isoterm icke-linjäritet, kompetitiv sorption, varierande sorptionskapacitet, sorptions-desorptionshysteresis och att såväl sorptionen som desorptionen kan vara mycket långsamma processer (Huang et al., 2003). Samtliga dessa fenomen hör samman med olika typer av kondenserade organiska och jordorganiska material och de är omöjliga att förena med den linjära fördelningsmodellen (Huang et al., 2003). Däremot fungerar både DM-modellen och Freundlich-modellen väl för att beskriva detta slags sorption (Xing & Pignatello, 1997; Schaumann, 2006). Dessa båda tillämpliga modeller kan ge information av lite olika slag. Freundlich-isotermens N-värde används ofta som en enkelt tillgänglig parameter som beskriver graden av icke-linjäritet. DM-modellen är särskilt användbar för att få information om hur sorptionsdomäner med olika karaktäristika bidrar till den totala sorptionen (Schaumann, 2006).

12. Kolloider och kolloidrelaterad föroreningstransport

PAH och andra starkt hydrofoba organiska föroreningar binds i stort sett uteslutande till hydrofobt sorbentmaterial. Naturen tillhandahåller dock ett brett spektrum av olika slags kolloidmaterial som förekommer blandade med varandra och på olika sätt växelverkar med varandra, såväl kemiskt som fysikaliskt. Både kolloidmaterial som är huvudsakligen hydrofobt till sin natur och kolloider som helt eller delvis påverkas av elektrostatiska interaktioner utgör delar av en gemensam helhet, ett gemensamt system. Detta avsnitt tar upp mekanismer och förhållanden som på olika sätt bidrar till att göra kolloidtransport och över huvud taget kolloidrelaterade företeelser till ett så mångfasetterat område.

³⁴ Den jord som här använts benämnes Florida Pahokee peat soil och är ett referensmaterial från International Humic Substance Society, Department of Chemistry, Colorado School of Mines, Golden, CO, USA (Xing & Pignatello, 1997).

12.1 Kolloider – material och egenskaper

12.1.1 Kolloidmaterial av många slag

Många olika slags material förekommer som kolloider ute i den naturliga miljön. Vittring av bergarter och mineral ger upphov till oorganiska fragment av kolloidstorlek (McCarthy & McKay, 2004). Ett antal olika typer av mineralkolloider kan bildas antingen som vittringsprodukter eller som utfällningar - oxider, hydroxider, karbonater, silikater, fosfater, sulfider (McCarthy & Zachara, 1989). Exempel på organiskt kolloidmaterial är makromolekylära delar av naturligt organiskt material, såsom humusämnen, biokolloider, som innefattar virus, bakterier och protozoer³⁵, samt mikroemulsioner³⁶ av NAPLs (McCarthy & McKay, 2004).

De enskilda kolloidpartiklarna kan vara sammansatta av fler än ett material. Humusämnen kan t ex bilda ytbeläggningar på lermineral eller på järn- och aluminiumoxider. Det oorganiska materialets kemiska egenskaper förändras då och detta sammansatta material kommer sedan att reagera ungefär som ett oblandat humusmaterial (vanLoon & Duffy, 2007).

Förutom en av naturen själv genererad kolloidbildning kan även kolloider både direkt tillföras marken och på olika sätt mobiliseras genom mänskliga aktiviteter, ofta kopplat till avfallshantering (t ex deponier, septiska tankar) eller konstgjord grundvattenbildning (Sen & Khilar, 2006).

12.1.2 Växelverkan och stabilitet

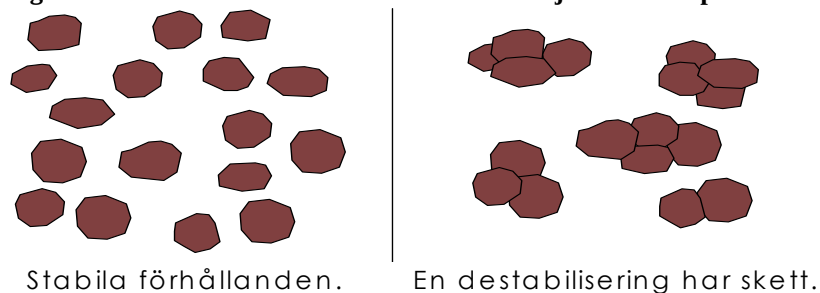
Kolloiderna är de allra minsta fragmenten av materia, storleksmässigt steget innan något övergår i löst form. När så små partiklar befinner sig i en vattenlösning kan de inte sedimentera alls eller endast så långsamt att det inte får någon praktisk betydelse. Partiklarnas inneboende rörelseenergi, som orsakar Brownsk molekylrörelse, tar över helt och konkurrerar ut gravitationskraften. Den Brownska rörelsen leder också till att kolloiderna i porvattnet kolliderar med varandra (Pashley & Karaman, 2007).

Om nettokraften mellan kolloidpartiklarna är repellerande kommer kolloiderna att stanna kvar i marklösningen som enskilda partiklar; dispersionen är stabil. Om däremot attraherande krafter överväger sker en destabilisering; kollisioner kan leda till aggregatbildning och aggregaten kan sedan sedimentera. Den överallt förekommande van der Waals-kraften är t ex alltid attraherande (Pashley & Karaman, 2007). I vilken utsträckning som kolloidpartiklar i marklösningen kolliderar med varandra beror av partiklarnas storlek och storleksfördelning samt partikelkoncentrationen (McCarthy & Zachara, 1989). Figur 13 illustrerar skillnaden mellan stabila och destabiliserade förhållanden.

³⁵ Protozoer är en variationsrik grupp mikroorganismer, encelliga eller acellulära. Här inryms bland annat många slags patogener. Organiskt material som genomgår en nedbrytningsprocess kan, liksom mer allmänt jord, härbärgera olika slags terresta protozoer (Prescott et al., 1996).

³⁶ En emulsion är en kolloid som är sammansatt av två flytande ämnen, vanligen någon olja och vatten, där det ena ämnet är dispergerat i det andra (A dictionary of science, 2003). Blandningen stabiliseras av ett eller flera ytaktiva ämnen, vilket motverkar en uppdelning i separata faser. Mikroemulsionsdroppar är av storleksordningen 0,01 - 0,1 µm. De har en mycket stor ytareal mot sin omgivning och är mycket stabila (Pashley & Karaman, 2007).

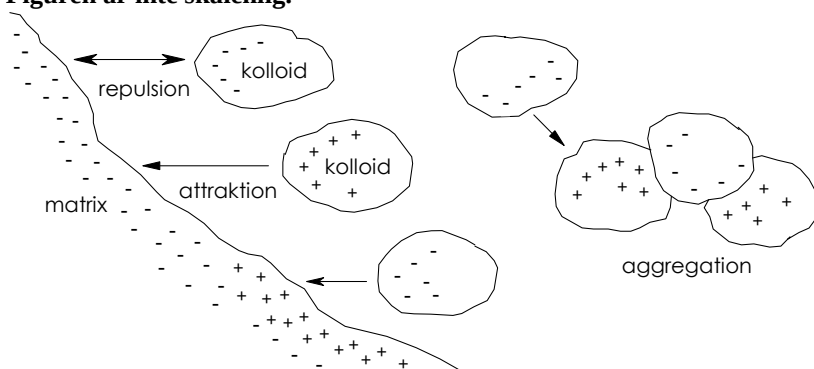
Figur 13. Schematisk illustration av en från början stabil dispersion som sedan destabiliserats.



© Paula Nilsson

Suspenderade partiklar med laddade ytor kan attraheras såväl till andra suspenderade partiklar som till laddade ytor i matrix. Eftersom matrix oftast har en negativ nettoladdning förväntas negativt laddade kolloider generellt sett vara mer mobila än positivt laddade. En matrixyta kan dock ha mindre domäner med positiv nettoladdning, till vilka negativt laddade kolloider kan sorberas (McCarthy & Zachara, 1989). Dessa olika exempel på elektrostatisk interaktion illustreras i figur 14.

Figur 14. Stiliserad illustration av elektrostatisk interaktion matrix/kolloid respektive kolloid/kolloid. Figuren är inte skalenlig.



© Paula Nilsson

Förutom olika slags elektrostatiskt betingade interaktioner sker också växelverkan av andra slag. Hydrofobt kolloidmaterial kan bilda aggregat som en följd av hydrofob interaktion (Larsson, 2008). Grunden för detta slags interaktion, eller enligt Larsson (2008) snarare frånvaro av interaktion, har beskrivits ovan i avsnitt 11.1.

Beläggningar av naturligt organiskt material ger vanligen en förstärkt stabilitet åt oorganiska kolloider (Villholth, 1999). Kolloider som till åtminstone någon del har en positiv ytladdning kan både mobiliseras och få ökad stabilitet genom att humusämnen adsorberas till kolloidytan (McCarthy & Zachara, 1989). Hos Villholth (1999) nämns ett exempel på en typsituation när detta sker. I ett grundvatten med pH 6,7 har järnoxidkolloider positiv nettoladdning. När dessa mineralytor får beläggningar av organiskt material, som är negativt laddat, neutraliseras en del av ytladdningen, vilket ökar stabiliteten (Villholth, 1999).

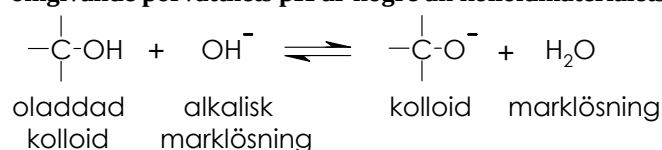
12.1.3 Konstant eller variabel ytladdning

Ytladdningen hos naturliga kolloidmaterial kan antingen vara av i stort sett konstant storlek oberoende av sin omgivning eller variabel och därmed starkt beroende av pH hos det omgivande porvattnet. För alla slags material med variabel ytladdning finns ett jämviktsläge, ett pH vid vilket nettoladdningen blir noll. Jämviktsläget, som kan betecknas pH_0 , är en för

varje materialslag unik egenskap. För t ex humusämnen ligger pH_0 inom intervallet 4-5 och för bakterier 2-3 (vanLoon & Duffy, 2007).

När det omgivande porvattnets pH är lägre än pH_0 får kolloiden positiv nettoladdning på ytan, genom upptag av vätejoner (H^+). Vid pH över jämviktsläget sker det motsatta, en deprotonering av ytan som ger upphov till negativ ytladdning. Ju lägre pH_0 -värdet för ett visst material är desto vanligare är det följaktligen att ytladdningen är negativ (vanLoon & Duffy, 2007). Deprotonering av kolloidmaterial med variabel ytladdning visas i förenklad form i figur 15.

Figur 15. Illustration av deprotonering av kolloidytor med variabel laddning, vilket sker där det omgivande porvattnets pH är högre än kolloidmateriallets pH_0 -värde.



Anpassad efter Brady & Weil (2008).

Lermineral är exempel på kolloider med en oberoende, konstant ytladdning, som är övervägande negativ. Metalloxider, t ex järn- och aluminiumoxider, har variabel laddning. Också humusämnen har områden med variabel laddning. Med undantag för vissa extremt sura jordmånstyper är humusens nettoladdning alltid negativ. I jordar med pH-värden från neutralt till alkaliskt är den extremt hög. Såväl lösta ämnen som andra kolloidpartiklar som finns i närheten kan attraheras till eller stötas bort av humuskolloidernas ytladdning (Brady & Weil, 2008).

12.1.4 Specifik ytarea

Ju mindre partikelstorleken är hos en given massa jord desto större är jordpartiklarnas ytarea, som kan exponeras för ytfenomen såsom bland annat adsorption, utfällning och mikrobiell kolonisation (Brady & Weil, 2008). Kolloider kännetecknas allmänt av sin mycket stora specifika ytarea, vanligen uttryckt i enheten m^2/g (vanLoon & Duffy, 2007).

Uppmätta värden för några vanligt förekommande kolloidmaterial är 5-20 m^2/g för lermineralet kaolinit, 700-800 m^2/g för lermineralet montmorillonit, som är ett svällande lermineral, och för fulvo- och humussyror från 700 upp till 10.000 m^2/g (vanLoon & Duffy, 2007).

Den stora specifika ytan ger kolloider en hög sorptionskapacitet. De flesta slags kolloidmaterial kan därför fungera som effektiva sorbenter av föroreningar som har låg vattenlöslighet och stark affinitet att bindas till fast fas (Ryan & Elimelech, 1996).

12.2 Kolloider och föroreningar i samverkan

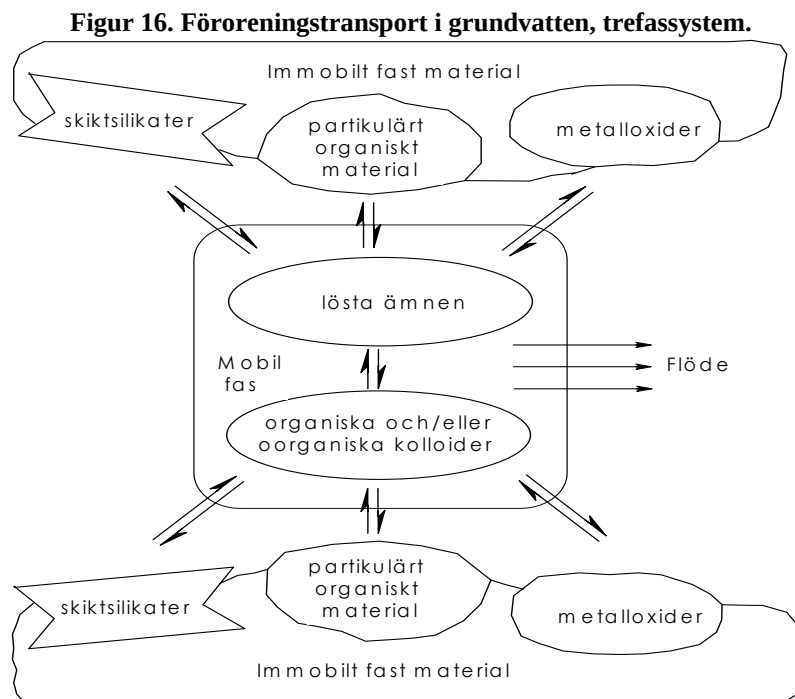
12.2.1 Föroreningstransport - ett trefas-system

Under de två senaste decennierna har kolloidunderlättad föroreningstransport ägnats ett allt större intresse inom forskningen internationellt. Tidigare sågs miljön under mark som ett tvåfas-system, med en immobil och endast en mobil fas; en stationär fast fas bestående av fastsittande partikulärt material och en flytande vattenfas som transporterade ämnen i löst form. Starkt hydrofoba föroreningar förväntades primärt binda till den stationära partikelfasen

och därigenom avlägsnas från vattenfasen, medförande en kraftigt minskad risk för vidare spridning av föroreningen (de Jonge et al, 2004).

Med tiden rapporterades dock allt fler observationer som inte kunde förklaras utifrån en tvåfas-modell (de Jonge et al, 2004). Ett exempel, bland många, är att grundvattnet nedströms kreosotförorenad mark på flera platser i Danmark visat sig innehålla PAH-koncentrationer som överstiger de aktuella PAH-föreningarnas vattenlöslighet. Därtill har beräkningar gjorda utifrån transportmodeller som baserats på antagandet om ett tvåfas-system givit resultat som inte stämt med de verkliga transporttiderna i fält (Villholth, 1999).

Idag tillämpas allmänt ett trefas-system vid modellering av föroreningstransport i jordar och sediment. Förutom vattenfasen, som transporterar lösta ämnen, finns två faser bestående av fast material: dels en immobil fast fas, bestående av jordens fasta matrix, och dels en mobil fast fas, bestående av partiklar av kolloidstorlek som är dispergerade i vattnet (Sen & Khilar, 2006). Denna idag aktuella modell illustreras i figur 16.



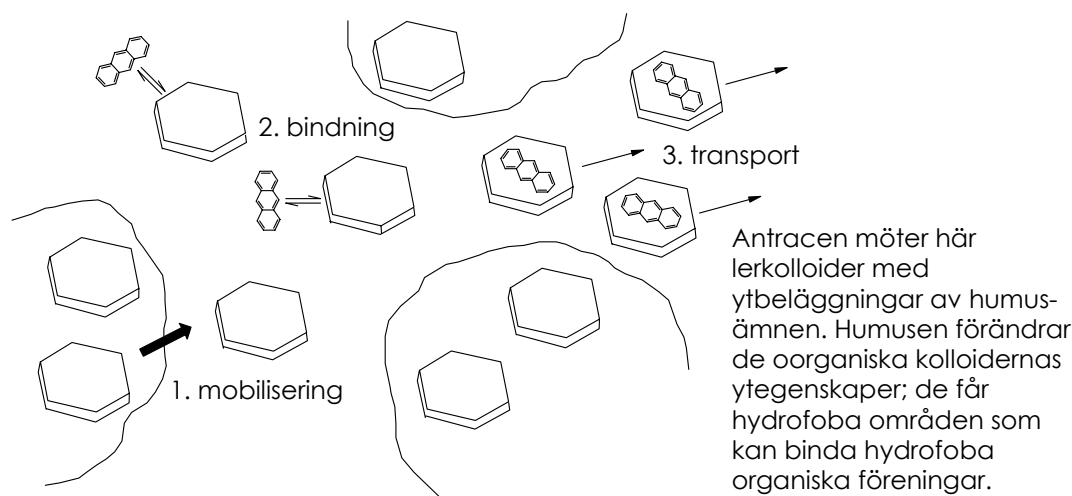
Anpassad efter McCarthy & Zachara (1989).

12.2.2 Grundläggande förutsättningar för kolloidrelaterad föroreningstransport

För att kolloider skall kunna underlätta transporten av olika föroreningar krävs att:

- kolloider i tillräckligt stor mängd mobiliseras
- det skapas en stark bindning mellan kolloider och förorening
- kolloider transporteras (Ryan & Elimelech, 1996). Se figur 17, där dessa förutsättningar illustreras med PAH-föreningen antracen som den transporterade föroreningen.

Figur 17. Schematisk illustration av de tre villkor som måste uppfyllas för att kolloidunderlättad föroreningstransport skall kunna ske: kolloidmobilisering, bindning mellan kolloider och förorening och transport av kolloid-föroreningskomplexen. Figuren är inte skalenlig.



Fritt anpassad efter Ryan & Elimelech (1996) och vanLoon & Duffy (2007).

Kolloiders ytegenskaper kan förändras genom att föroreningar av olika slag sorberas till kolloidytan, vilket påverkar ytans fortsatta sorptionsförmåga (McCarthy & Zachara, 1989). Ytaktiva ämnen (tensider) och oljor adsorberas lätt på mineralytor. De tidigare hydrofila mineralytorna blir då hydrofoba och kan dra till sig hydrofobt material (Pashley & Karaman, 2007). En förorenings förmåga att binda till olika slags kolloidmaterial kan också i närvaro av andra föroreningar påverkas av kompetitiv sorption (McCarthy & Zachara, 1989).

Det avgörande för transportprocessen är det aktivt ledande porsystemets geometri och porstorlekar och kolloidernas storlek och stabilitet (de Jonge et al, 2004). En destabilisering, där dispergerade kolloider slås samman till lite större enheter, måste inte alltid innebära att kolloidtransporten avbryts. Om de bildade kolloidaggregaten är tillräckligt små i förhållande till porstorlekarna i marken kan kolloiderna fortsätta sin färd även efter destabiliseringen (McCarthy & Zachara, 1989).

Såväl mobilisering som transport av kolloidalt material påverkas av jordlagrens porstruktur, eftersom denna är av helt grundläggande betydelse för vilka flödesvägar vattnet väljer att ta. Preferentiellt flöde kan ha stor inverkan på föroreningsspridningen. I de preferentiella flödesvägarnas omedelbara närhet ökar transporthastigheten för de föroreningar som komplexbundits till kolloider, oavsett om förorening-kolloidkomplexen tillförs från någon föroreningskälla ovan mark eller mobiliseras på plats inne i marken. Samtidigt innebär förekomsten av preferentiellt flöde en minskad mobilisering och utlakning av kolloider i de delar av marken som befinner sig på lite avstånd från de preferentiella transportvägarna (de Jonge et al, 2004).

Betydande skillnader mellan kemiska och fysiska förhållanden i omättad och mättad zon innebär att de mekanismer som styr transporten av föroreningar kan skilja sig åt en hel del mellan dessa markzoner. Också de huvudsakliga transportvägarna kan vara olika (Sen & Khilar, 2006).

12.2.3 Kolloiders mobilisering och transport i omättad zon

Kolloidtransport i den omättade zonen är en mycket komplex företeelse. Tre viktiga faktorer som varierar både i rum och över tid är vattenhalten, förekomsten av tunna vattenfilmer på fast material, såsom kornytor, och kapillärvattenzonens utbredning. Vattenrörelsen i omättad zon påverkas i stor utsträckning av tillfälliga eller periodvisa infiltrationstillfällen. Ett antal studier har visat att denna vatteninfiltration bidrar till ökad kolloidtransport (McCarthy & McKay, 2004).

Kolloider interagerar på olika sätt med gränssytor. Som tidigare nämnts finns i marken gränssytor mellan fast material och vatten i både mättad och omättad zon. Dessutom finns i den omättade zonen gränssytor mot luft: luft/vatten, luft/jord och luft/jord/vatten, fasgränser som kan vara mer eller mindre tillfälliga till sin karaktär (Keller & Auset, 2007).

Keller och Auset, som särskilt studerat biokolloidtransport, har visat att alla dessa gränssytor fungerar som insamlare av biokolloider och därmed utgör barriärer mot biokolloidtransport. Då jorden torkar upp ökar gränssytorna snabbt i antal och utbredning, vilket markant ökar sorptionen av biokolloider. När sedan en torr period plötsligt avbryts av regn, snösmältning eller liknande kan återvätningen av marken gynna en mycket snabb biokolloidmobilisering (Keller & Auset, 2007). Denna mekanism gäller också mer generellt, för även andra kolloidslag. Kolloider som tidigare har avsatts på en plats kan mobiliseras genom att infiltrationsvatten på sin väg ner genom marken sveper bort till exempel gränssytor luft-vatten och därigenom frisläpper kolloider som varit adsorberade till dessa gränssytor (McCarthy & McKay, 2004).

Episodisk vatteninfiltration kan, särskilt i jordar med stor andel makroporer, ge stora ändringar av grundvattenytans läge eller orsaka att det temporärt bildas isolerat grundvatten, där en begränsad del av den omättade zonen blir vattenmättad men fortfarande underlagras av icke vattenmättat jordmaterial. Variationer i såväl flödeshastigheter som skjuvspänning ger kolloidmobilisering. Detta slags variation kan vara avsevärt mycket större i omättad zon än i mättad, vilket medför en förstärkt mobilisering av kolloider i omättad mark (McCarthy & McKay, 2004). Kolloider som mobiliseras i makroporer i omättad zon kan sedan följa med infiltrerande vatten nedåt i markprofilen och nå den mättade zonen (Ryan & Elimelech, 1996).

Det finns över huvud taget en starkt utpräglad heterogenitet i omättad mark. Det fasta materialets sammansättning kan variera stort i såväl horisontell som vertikal riktning. Detta, i kombination med den föränderliga vattenhalten, medför att de kemiska förhållandena varierar med tid och plats. Infiltrerande vatten, såsom regnvatten, ger en utspädning och avdunstning ger en koncentration av det vatten som redan finns i marken, med åtföljande förändringar av framför allt jonkoncentrationen (Sen & Khilar, 2006).

12.2.4 Kolloiders mobilisering i mättad zon

Kolloider kan tillföras grundvattnet via en mängd olika mekanismer. Såväl organiskt som oorganiskt kolloidmaterial kan transporteras vertikalt genom markens omättade del och nå ner till grundvattnet (McCarthy & Zachara, 1989). I själva grundvattenzonen orsakas kolloidmobilisering vanligen av att det sker en förändring, en störning, av antingen de fysiska förhållandena eller vattenkemin (Ryan & Elimelech, 1996).

En fysikalisk störning kan orsakas av de krafter som skapas genom vattnets rörelse. Hydrodynamiska krafter kan verka i flera olika riktningar; kraft riktad längs med ytan får kolloidpartikeln att glida, vridkraft sätter partikeln i rullning, lyftkraft får partikeln att släppa

från underlaget. Genom kraftens inverkan frisläpps kolloider som varit adsorberade till matrixtytor. Ju högre flödes hastighet och ju större partiklar desto starkare kraftverkan. Vid högre hastigheter kan även bryggor av ansamlad finmaterial som täppt igen delar av porstrukturen dras isär och de fina partiklarna åter dispergeras i marklösningen (Sen & Khilar, 2006). Ett snabbt vattenflöde genom sprickor eller andra makroporer i markstrukturen, snabb vatteninfiltration i samband med regn eller att pumpningshastigheten i en akvifär höjs i samband med provtagning är situationer där kolloidmobilisering av detta slag är vanlig (Ryan & Elimelech, 1996). Kolloidmobilisering orsakad av hydrodynamiska krafter är framför allt vanligt i mark som har en relativt hög porositet och permeabilitet, t ex löst lagrade jordarter (Sen & Khilar, 2006).

Trots att också den mättade zonen är en heterogen miljö, som innehåller en blandning av olika kolloidslag, är ändå variationsrikedomen och föränderligheten i tid och rum generellt sett betydligt lägre än i markens omättade del. Det fasta materialet är mer likartat i både horisontell och vertikal riktning och inverkan från utspädning vid regn och från evapotranspiration är försumbar, vilket innebär att de kemiska förhållandena är mer stabila. Flera andra faktorer kan dock påverka vattenkemin och därigenom orsaka en kolloidmobilisering (Sen & Khilar, 2006).

En ökning av pH-värdet, minskad jonstyrka, ökade koncentrationer av löst organiskt material och av ytaktiva ämnen och ändrad nettoladdning hos mineraltytor till följd av adsorption av olika joner och makromolekyler är vanliga kemiska förändringar som ger kolloidmobilisering (Ryan & Elimelech, 1996).

Förändrad vattenkemi leder framför allt till att olika slags elektrostatiske krafter som verkar mellan mineraltytor kan få omkastad polaritet eller att laddning ibland helt neutraliseras. Där repulsionen ökar mellan kolloidtytor och de matrixtytor till vilka kolloiderna är adsorberade kommer kolloider att frisläppas till marklösningen. Detta kan bland annat ske vid konstgjord grundvattenbildning, där en akvifär tillförs extra vatten som en aktiv åtgärd för att öka mängden utvinningsbart grundvatten. Vattenpåfyllnaden minskar jonstyrkan hos det naturligt bildade grundvattnet. Utspädningen ökar repulsionen mellan ytorna, vilket ger kolloidmobilisering (Ryan & Elimelech, 1996).

I många situationer kan kolloider bildas genom utfällning. I samband med åtgärder som berör framför allt avfallshantering, upp-pumpning av grundvatten och konstgjord grundvattenbildning kan vattenkemin förändras mycket kraftigt. Ett exempel, som kan bli aktuellt bland annat vid artificiell vattenpåfyllnad, är när syrerikt vatten infiltrerar en akvifär som är i avsaknad av syre, en anoxisk miljö. Tvåvärda järnjoner, Fe(II), som finns i löst form i vattnet kan då snabbt fällas ut som trevärt järn, Fe(III), i form av järnhydroxid-kolloider (Sen & Khilar, 2006).

Det är mycket vanligt att föroreningspolymer på sin väg genom marken orsakar en kolloidmobilisering. När så sker genereras följaktligen kolloider mitt inne bland de förorenande ämnena. Föroreningspolymer innehåller ofta föreningar, t ex organiska syror, organiska makromolekyler, tvättaktiva ämnen och olika reduktionsmedel, som kan ge ytladdningar omkastad polaritet eller har förmågan att lösa upp mineral som cementerar ihop kolloider med större, fastsittande partiklar (Ryan & Elimelech, 1996).

I mötet mellan en föroreningsplym och det tidigare opåverkade grundvattnet är det dessutom vanligt att det uppkommer geokemiska gradienter, eftersom det förorenade vattnet i plymen

ofta skiljer sig åt både i fråga om pH, DOC-halt³⁷ och sammansättningen av oorganiska joner. Ett resultat av vattenkemiförändringen kan bli att partikulärt material fälls ut. Kolloider av t ex kalcit, järnsulfid, järnfosfat och olika slags metalloxider och metallhydroxider kan bildas på detta sätt (McCarthy & Zachara, 1989).

Genom olika processer, såsom hydrolys och mikrobiell aktivitet, kan kolloider lösas ut från större partiklar i matrix. Humusämnen kan på detta sätt lösas ut från partikulärt material bestående av kerogen, bitumen eller lignin. Kolloider kan också frisläppas till grundvattnet genom att tidigare stabila aggregat faller sönder (McCarthy & Zachara, 1989).

12.2.5 Kolloiders transport i mättad zon - förstärkt transport genom ”size exclusion effect”

En kolloids storlek spelar stor roll för dess transport genom marken. När en kolloid på sin väg möter en porhals som är lika stor som eller mindre än kolloidens egen diameter finns två möjliga utfall. Antingen fastnar kolloiden och adsorberas till porväggen eller också hindras den att ta sig vidare just den vägen men fortsätter istället genom någon annan poröppning där den ryms (Keller & Auset, 2007).

I ett mättat poröst medium som utsätts för en tryckgradient utvecklas ett stabilt flödesfält med tydliga strömningslinjer som definierar de vägar som är tillgängliga för advektiv transport. Strömningens hastighet är högre genom porhalsars centrum och lägre utmed porväggarna, närmast gränsytan mellan vatten och fast material. Om tryckgradienten ändras påverkar detta transporthastigheten men har nästan ingen effekt alls på strömningslinjerna. Även vid en kraftig ökning eller minskning av gradienten förblir färdvägarna genom mediet i stort sett oförändrade (Keller & Auset, 2007).

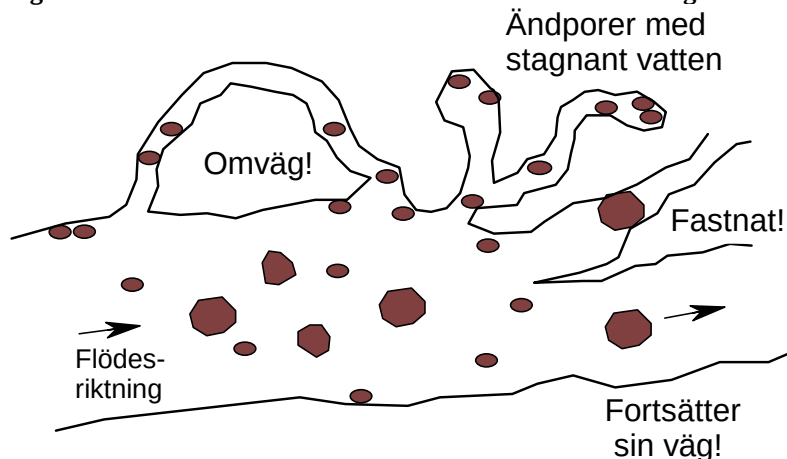
Resultat från beräkningar och mikromodellexperiment visar att större kolloider³⁸ endast följer de centralaste strömningslinjerna genom porernas mitt, medan spridningen är mycket större för de mindre kolloiderna. Små kolloider kan följa även de långsammare strömningslinjer som går närmast intill porväggarna, vilket innebär en större sannolikhet att kollidera med och avsättas på porytan. Mindre kolloider har också tillgång till ett större antal olika färdvägar. De tenderar därför att ta fler omvägar än större som färdas samma linjära avstånd. Dessutom råkar mindre kolloider lättare in i områden med stagnant vatten, eftersom de kan färdas även genom trånga porhalsar. Från sådana trånga porkanaler är de större kolloiderna utestängda (Keller & Auset, 2007).

Allt detta bidrar sammantaget till att större kolloider genom sin storlek kan utestängas från många vägar genom porsystemet och förhindras att nå vissa regioner, ett fenomen som i engelskt språkbruk kallas ”size exclusion effect”. Detta resulterar i olika lång transporttid för kolloider av olika storlek som rör sig genom samma porösa medium och det är alltid de större kolloiderna som färdas snabbast. I porskalan kan detta innebära att kolloider förflyttas med en hastighet som är 1,5-3 gånger högre än porvattnets genomsnittshastighet (Keller & Auset, 2007). Denna effekt gäller även stora molekyler och joner. Fenomenet uppkommer i finkorniga jordar (Fetter, 1999). Se figur 18.

³⁷ DOC = dissolved organic carbon

³⁸ I de beräkningar och experiment som här hänvisas till definieras stora kolloider som 7µm och små som 2µm.

Figur 18. Stiliserad illustration av "size exclusion effect". Figuren är inte skalenlig.



©Paula Nilsson

För specifikt biokolloider finns ännu en exkluderingsmöjlighet. Biokolloiderna kan ha ytladdningar, t ex vissa ytproteiners funktionella grupper, som resulterar i repulsion mellan kolloidytta och porvägg, där porväggarna utgörs av kornytor med samma laddning som kolloidens. Därigenom utesluts dessa biokolloider från vissa porregioner (Keller & Auset, 2007). För bakterier tillkommer dessutom att de ofta är större än abiotiska kolloider och därför i många fall lättare kan filtreras bort ur marklösningen på fysikalisk väg (McCarthy & Zachara, 1989).

12.2.6 Hämmad föroreningstransport till följd av kolloidmobilisering

Som ovan beskrivits är effekten av en kolloidmobilisering ofta en förstärkt föroreningstransport. Det finns dock jordar där det motsatta kan inträffa; en förorenings spridning kan bromsas upp till följd av tillförsel eller frisläppande av kolloidala partiklar. Det som då händer är att kolloiderna avsätts inne i porutrymmen och pluggar igen porkanaler i så stor omfattning att den hydrauliska konduktiviteten sänks (Sen & Khilar, 2006).

En stor andel fint porutrymme med trånga porhalsar och få förgreningar från varje porbänk gynnar en igensättning, liksom också låg flödes hastighet hos det grundvatten som rör sig genom porstrukturen. En konstant tryckgradient förutsätts, såsom i ett grundvattenflöde. Om flödes hastigheten senare höjs kan igentäppta porkanaler åter öppnas upp, genom att bryggbildningar och liknande ansamlingar av fina partiklar dras isär och de enskilda kolloiderna frisläpps och åter blir mobila (Sen & Khilar, 2006).

12.2.7 Minskad mobilitet till följd av ökad jonstyrka och mättnad med tvåvärda joner

Det är från ett antal studier väl känt att ökad jonstyrka medför ökad avsättning av kolloidmaterial med ytladdning, som en följd av att repulsiva krafter mellan kolloidytter och fastsittande korns ytor försvagas när jonstyrkan ökar hos det omgivande vattnet (McCarthy & McKay, 2004).

I en marklösning som mätts med kalciumjoner (Ca^{2+}) och andra tvåvärda joner motverkas kolloidernas mobilitet, genom att dessa joner bidrar till koagulation av enskilda skikt-silikatkristaller och därigenom gynnar bildandet av stabila lermineralaggregat (McCarthy & Zachara, 1989).

12.3 Experimentella metoder - värdefulla verktyg men med begränsningar

Den kunskap som idag finns om kolloidtransport baseras i stor utsträckning på studier av modellkolloider, t ex mikrosfärer av latex, och artificiellt konstruerade modellsystem (McCarthy & McKay, 2004). Kolumnexperiment har länge använts. På senare år har man även i allt större utsträckning börjat använda sig av mikromodeller, som ger helt andra möjligheter att studera kolloiders beteende i porskalan. En mikromodell är en modell av ett poröst medium etsad i något genomskinligt material, såsom glas, kiselplattor eller polymersubstrat. Typisk porstorlek kan ligga inom intervallet 10-100µm, med porhalsar 3-20µm (Keller & Auset, 2007).

Den rumsliga heterogenitet och den mångfald av olika slags kolloidmaterial som finns ute i den naturliga miljön kan dock inte realistiskt återskapas på konstgjord väg. Modellkolloiders former och ytegenskaper kan inte utan vidare antas vara representativa för de naturligt uppträdande kolloidmaterialen (McCarthy & McKay, 2004). Komplexiteten i naturlig marks porsystem innebär att det alltid finns egenskaper som är svåra att karaktärisera och som därför inte på något adekvat sätt kan infogas i tillgängliga beräkningsmodeller för kolloidtransport (Ryan & Elimelech, 1996).

12.4 Komplikationer relaterade till provtagning

I samband med provtagning av mobila kolloider i fält finns ett stort antal möjliga felkällor att hantera, för att säkerställa att suspenderade kolloidala partiklar kommer med men immobila partiklar utesluts (McCarthy & Zachara, 1989).

Vid borrhning finfördelas partikulärt material, vilket kan innebära en nybildning av kolloider, samtidigt som det sker en omfördelning mellan olika djupnivåer. Om pumpning sker med för hög hastighet finns risken att annars immobilt partikulärt material kan pressas in i brunnen eller att ömtåliga kolloidaggregat slås sönder. Dessutom tillförs främmande material, såsom borrhax. Genom borrhålet kan också grundvatten komma i kontakt med luft. En ändring av mängden tillgängligt syre och koldioxid, av temperatur, pH eller redoxpotential kan förändra de naturliga kolloidernas egenskaper, liksom även ljus, när grundvatten tas upp ovan mark. Provtagningsförfarandet är därför av avgörande betydelse (McCarthy & Zachara, 1989).

13. Laktest – ett viktigt verktyg vid riskbedömning av förorenad mark

Ett laktest kan ge underlag för bedömning av utlakningspotentialen hos ett avfallsmaterial eller ett förorenat markområde (Bjuggren et al., 1999). Vid arbete med riskbedömning av förorenad mark ger laktest information om hur stor risken är att olika föroreningar som finns i jorden mobiliseras och kan spridas vidare med vattenfasen (Fortkamp et al., 2002).

För att man skall kunna göra en tillfredsställande riskanalys av ett förorenat markområde är det nödvändigt att information av flera olika slag ställs samman. Att endast se till jordens totalhalt av aktuella förorenande ämnen är helt otillräckligt, eftersom detta inte säger något om risk för mobilisering, upptag i biologiska organismer och toxicitet, faktorer som är avgörande för föroreningars potential att påverka miljön. Genom att kombinera resultat från laktest med data från biologiska tester, kemiska analyser och hydrogeologisk information kan man få fram en säker bedömning av ett förorenat markområde (Fortkamp et al., 2002).

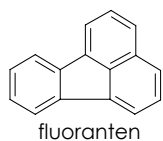
I situationer där jorden på en plats är att betrakta som toxisk är det särskilt viktigt att uppmärksamma grundvattentäckers skyddsbehov. Laktest kan då användas för att bedöma i vilken omfattning föroreningen kan spridas till grundvattnet (Fortkamp et al., 2002).

13.1 Lakning av PAH

Hydrofoba organiska föroreningar binder till organiskt kol i såväl kolloidal som löst fas (DOC). Både kolloider och DOC kan därmed vara av stor betydelse för mobilisering av dessa föroreningar. I ett metodutvecklingsprojekt undersöktes hur pH inverkar på lakning av PAH. I denna undersökning tog man särskilt hänsyn till DOC. Resultaten visar att med ökat pH ökar såväl DOC-halten som utlakningen av PAH (Fortkamp et al., 2002).

Genom närvaro av kolloider, tensider eller lågmolekylära stärkelseföreningar kan såväl utlakning som mobilisering öka. I en studie undersöktes hur den utlakade mängden av bland annat PAH påverkades av lakvätskans sammansättning. Det visade sig att när man som lakvätska använde vatten från ett skogsdike som innehöll naturliga tensider ökade utlakningen med en faktor 7 jämfört med när lakvätskan utgjordes av destillerat vatten. Detta understryker behovet av att göra en platsspecifik bedömning av den faktiska lakningspotentialen (Fortkamp et al., 2002). Om endast lakteter med destillerat vatten eller endast teoretiska K_d -värden används finns risk att den verkliga lakningsbenägenheten underskattas eller, i fallet med teoretiskt K_d , även kan överskattas (Fortkamp et al., 2002; Enell et al., 2008; Naturvårdsverket, 2008a). För att det skall vara möjligt att göra en realistisk bedömning rekommenderas att platsspecifika K_d -värden tas fram (Fortkamp et al., 2002).

13.1.1 Lerhalt och filtrering – faktorer som ger betydande påverkan



Inom ramen för ett utvecklingsarbete, som gjorts i avsikt att öka kunskapen om lämpliga metoder för lakning av organiska ämnen, har IVL Svenska Miljöinstitutet AB studerat utlakningsegenskaper för ett antal ämnen som bedömts vara relevanta i samband med marksanering. Som representant för PAH-föreningarna, som betecknas som en av de viktigaste organiska föroreningstyperna, valdes fluoranten (Bjuggren et al., 1999).

Tre olika försöksjordar användes, betecknade jord 1, 2 och 3. De båda första jordarna valdes ut med stöd av riktlinjer från OECD.³⁹ Dessa OECD-riktlinjer rekommenderar användande av tre olika jordar med givna egenskaper. Eftersom den tredje av de föreslagna OECD-jordarna inte ansågs ha så hög relevans för nordiska förhållanden valdes som jord 3 i dessa lakförsök i stället en jord som ansågs bättre lämpad att representera förorenade områden i Norden. Av tabell 6 framgår jordegenskaper för de använda försöksjordarna (Bjuggren et al., 1999).

Tabell 6. Egenskaper hos de försöksjordar som använts i lakförsöken.

Enhet	Lerinhåll (vikt%)	Organiskt kol (vikt%)	pH-min	pH-max	CaCO ₃
Jord 1	2,3	1,8	4,5	5,5	-
Jord 2	23	0,8	5,6	6,5	0
Jord 3	2,1	0,2	7,8	7,8	<0,5%

Källa: Bjuggren et al. (1999).

³⁹ "OECD Guidelines for testing of chemicals", metoden "Adsorption/desorption" nr 106, accepterad 1981-05-12. Detta är en metod för att bestämma en kemikalies förmåga att adsorberas till respektive desorberas från jord (Bjuggren et al., 1999, med referenser däri).

Försöksutförandet innebar i korthet att samtliga jordar spikades med utbytesstandard. Som lakvätska användes avjoniserat vatten med tillsats av natriumazid, för att förhindra biologisk aktivitet. Provbehållarna var av rostfritt stål med teflonlock, överhuvud omrörning med omrörning ca 18 varv/minut, följt av centrifugering. Test gjordes också med filtrering, 0,45µm filter (Bjuggren et al., 1999).

Analysresultaten visade att filtreringen i mycket hög grad påverkade utlakningen av fluoranten. Efter 96 timmars laktid var fluorantehalten i lakvattnet för jord 2 0,20mg/l i det ofiltrerade provet, men endast 0,00255mg/l i det filtrerade provet (Bjuggren et al., 1999).

Halterna av fluoranten och övriga neutrala föreningar var genomgående avsevärt lägre i de filtrerade proverna jämfört med de ofiltrerade. Det är antagligt att som en följd av de neutrala föreningarnas låga vattenlöslighet har finmaterial förorenat med dessa föreningar adsorberats till filtreringsutrustningen. Sådant fint partikulärt material kan i en förorenad jord vara mobilt och kan då transportera föroreningar (Bjuggren et al., 1999).

Analysresultaten visade också ett jordartsrelaterat samband. I försöken som helhet utmärkte sig jord 2 för att ge upphov till högre utlakade halter av ämnen med låg vattenlöslighet, däribland fluoranten. Jord 2 hade framför allt en avsevärt högre lerhalt än de båda andra jordarna (Bjuggren et al., 1999). Se tabell 6 för respektive jords lerhalt.

Denna undersökning var begränsad och ytterligare försök som innefattar fler data på jord- och ämnesegenskaper behövs för att en säkrare utvärdering skall kunna göras. I detta sammanhang kan det ändå vara värt att nämna de båda ovan beskrivna resultaten att hög lerhalt kan bidra till ökad utlakning och att man bör undvika filtrering av prov på vattenfas och i stället använda sig av centrifugering (Bjuggren et al., 1999).

Lakning av organiska ämnen kompliceras generellt av risken för adsorption till försöksutrustningen, som är en vanligt förekommande felkälla i detta sammanhang (Fortkamp et al., 2002). Att PAH är hydrofoba ämnen innebär att det vid lakförsök alltid sker någon förlust genom adsorption till försöksutrustningens väggar. Det finns undersökningsresultat som tyder på att den procentuella förlusten av PAH till glasväggar kan öka med ökad hydrofobicitet hos respektive PAH och att rostfritt stål därför kan vara att föredra framför glas (Naturvårdsverket, 2008a).

13.1.2 ER-H-metoden, skaktest och ett dilemma med centrifugering

En ny lakmetod som visat goda resultat är perkolationstest med återcirkulation, även kallad ER-H-metoden. När lakvatten rör sig genom jorden ute i naturlig mark kommer partiklar att på naturlig väg filtreras bort från vattnet. I perkolationstestet återskapas dessa förutsättningar i liten skala, genom att lakvattnet återcirkuleras genom provmaterialet. Mobila partiklar kommer härigenom att självfiltreras på likartat sätt som i fält (Naturvårdsverket, 2008a). Metoden beskrivs mer utförligt bland annat i Enell et al. (2009) och Naturvårdsverket (2008b).

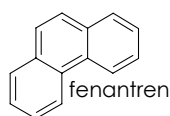
Inom ramen för ett av Naturvårdsverket initierat projekt⁴⁰ har ER-H-metoden jämförts med ett enstegs skaktest. Vid utvärderingen av resultaten framkom att de båda metodernas repeterbarhet var likvärdig och att båda metoderna hade en repeterbarhet som var tillräckligt

⁴⁰ Projektets namn är "Föroreningsspridning – tillämpning och utvärdering av metoder" och det har genomförts inom ramen för det av Naturvårdsverket initierade kunskapsprogrammet "Hållbar sanering".

god för att de skall vara användbara vid lakteter på PAH-förorenade jordar (Naturvårdsverket, 2008a).

Utvärderingen av testresultaten visade också att det finns en risk att skaktester ger alltför höga värden på lakvattnets halt av PAH-föreningar med högre molekyelvikt och att jordens lakbarhet därigenom överskattas. En viktig förklaring till detta är sannolikt att det är svårt att genom centrifugering skilja lakvätskan från det fasta jordmaterialet. Lakvattnet från studiens skaktest innehöll efter avslutad centrifugering en stor mängd partiklar, vilket innebar att analysresultatet av vattenfasens (eluatets) PAH-halt inbegrep både partikelbundna och verkligt lösta PAH. Enligt den bedömning som gjordes gav test med ER-H-metoden bättre uppskattningar av den verkliga lakbarheten i fält (Naturvårdsverket, 2008a).

13.1.3 Effekter av minskad jonstyrka, pH-höjning och närvaro av kolloider



I en litteratursammanställning av Sen & Khilar (2006) beskrivs en forskningsstudie där man undersökt hur jonstyrka, pH och närvaro av kolloider kan inverka på utlakningen av fenantren i en sandjord.

I en första experimentserie undersöktes effekten av minskad jonstyrka vid basiskt pH. Under sorptionsfasen användes som lakvätska en saltlösning (0,1 M NaCl) innehållande ^{14}C -märkt fenantren.⁴¹ Denna tillsattes kolumner packade med naturlig sand så att fenantren sorberades till sanden (Sen & Khilar, 2006, och referenser däri).

När ny lakvätska utan fenantren sedan tillsattes, och saltlösningens jonstyrka minskades (från 0,1 via 0,01 till 0,001 M NaCl), ledde detta till en kolloidmobilisering, som i sin tur fick tidigare adsorberad fenantren att frisläppas från sanden. Minskningen av jonstyrkan medförde en signifikant ökning av lakvattnets totalkoncentration av fenantren. Totalkoncentrationen inbegriper både fenantren i kolloidassocierad och i löst form. I detta experiment hölls konstant pH 9 (Sen & Khilar, 2006, och referenser däri).

I en andra uppsättning experiment testades hur utlakning av fenantren påverkades av dels en pH-höjning, från nära neutralt till basiskt, och dels av tillsats av latexkolloider vid konstant pH. Samma sand och samma saltlösning som i de första experimenten användes. 100 mg latexkolloider per liter lakvätska tillsattes (Sen & Khilar, 2006, och referenser däri).

Först testades en pH-höjning från 7,5 till 9,8. Detta gav en signifikant ökad fenantrenhalt i lakvattnet. Sedan hölls pH 9,8 konstant och en jämförelse gjordes mellan totalkoncentrationen fenantren i lakvattnet med och utan tillsats av kolloider. En signifikant ökning av fenantrenhalten observerades i lakvattnet från de sandkolumner där kolloider hade tillsatts. Där inga kolloider hade tillförts var fenantrenhalten i lakvattnet så låg som 5% av den med lakvätskan tillförda halten (Sen & Khilar, 2006, och referenser däri).

Sammantaget visar resultaten av dessa olika experiment att såväl närvaro av kolloider som en minskning av jonstyrkan eller en höjning av pH kan öka utlakningen av denna PAH-förening (Sen & Khilar, 2006, och referenser däri).

⁴¹ Lakvätskans fenantrenkoncentration var 1 mg/l ($5,6 \cdot 10^{-6}$ M).

14. PAH i jord och sediment – ett samspel mellan många olika faktorer

I detta avsnitt, som avslutar litteraturgenomgången, belyses genom något mer detaljerade beskrivningar av resultat från ett mindre antal forskningsstudier ett spektrum av olika sorbentmaterialegenskaper och omgivningsfaktorer som kan påverka förutsättningarna för inlagring och/eller frisättning och mobilitet av PAH i jord och sediment.

14.1 PAH-sorption till svart kol

Ett stort antal forskningsstudier har visat att PAH-föreningars sorption generellt sett är mycket starkare till svart kol än till det organiska kolet som helhet (TOC). Även där andelen svart kol utgör mindre än 10% av TOC kan över 90% av alla PAH-föreningar vara sorberade till det svarta kolet (Oen et al. 2006).

Variationen i observerade log K-värden för PAH-sorption till svart kol är dock stor. Skillnader i mätmetoder är en viktig faktor, men också flera andra förhållanden kan inverka. Hur PAH binds till svart kol, vilka PAH-föreningar som är aktuella och vad dessa PAH har för respektive koncentrationer i vattenfasen samt vilken typ av svart kol som finns på en given plats är alltsammans faktorer som påverkar sorptionen (Koelmans et al., 2006).

I litteraturen föreslås två olika mekanismer för persistenta organiska föroreningars (POPs)⁴², däribland PAH-föreningars, bindning till partikulärt svart kol. Mekanismerna tros vara verksamma under delvis olika förhållanden och kompletterar varandra. En möjlighet är att det sker en adsorption till ytterytor och porytor. Detta är en reversibel process som sker sedan svart kol redan har bildats. En annan möjlighet är att PAH-molekyler i samband med bildandet av svart kol blir instängda i avskärmade porer eller innesluts mellan större skikt av aromatiska strukturer (Koelmans et al., 2006).

14.1.1 Vikten av att analysera svart kol som en separat fraktion av det organiska materialet

Oen et al. (2006) har undersökt hur totalt organiskt kol (TOC), svart kol och PAH fördelat sig mellan olika partikelstorleksfraktioner i sedimenten från fyra norska hamnar – Oslo, Drammen, Bergen och Tromsø. Platserna har delvis olika sedimentationsförhållanden och det finns även skillnader med avseende på närbelägna utsläppskällor. Trots detta uppvisade proverna från alla platserna en mycket likartad bild av de olika PAH-föreningarnas fördelning inom såväl de enskilda kornstorleksfraktionerna som inom samlingsproverna, där samtliga fraktioner ingick (Oen et al., 2006).

Slutsatsen i denna studie är att PAH-sorptionen i de undersökta sedimenten i huvudsak styrdes av interaktioner med svart kol. Betydelsen av att analysera svart kol som en separat fraktion understryks. Detta för att kunna göra en noggrannare och mer korrekt beskrivning av PAH-fördelningen än vad som är möjligt om man endast ser till hur PAH fördelar sig mellan vattenfasen och det organiska kolet som helhet. Det svarta kolets stora inverkan på sorptionen kan förväntas resultera i att koncentrationerna av lösta PAH-föreningar blir signifikant lägre i närvaro av svart kol. Också biotillgängligheten blir då mindre. Detta är av stor betydelse vid arbete med att förbättra riskanalyser av PAH-förorenade sediment (Oen et al., 2006).

⁴² POP = Persistent organic pollutants

14.2 PAH-sorption till kolloider i grundvatten påverkat av kreosotförorening

Villholth (1999) har i en studie undersökt naturligt förekommande mobila kolloider i anoxiskt grundvatten nedströms två kreosotförorenade markområden. Vattens respektive kolloidkoncentrationer och egenskaper hos såväl grundvatten som kolloider bestämdes, samt hur 24 olika PAH-föreningar fördelade sig mellan löst fas och kolloidal fas. Det kolloidala materialet indelades i två storleksfraktioner. Den grova kolloidfraktionen definierades som >100 nm och den fina fraktionen som 10-100 nm. Kolloiderna utgjordes av en blandning av lermineral, järnoxider, järnsulfider, kvartspartiklar och organiskt kol. Den lösta fasen av organiskt kol (DOC) definierades som organiskt kol <10 nm (Villholth, 1999).

Undersökningsresultaten visade att sorptionen var relaterad till kolloidernas innehåll av organiskt material, deras storlek och de olika PAH-föreningarnas respektive hydrofobicitet (Villholth, 1999).

Andelen organiskt kol var på den ena undersökningslokalen 10%, på den andra lokalen 18% av grundvattenkolloidernas totala massa. Endast för det grundvatten som hade den högre andelen organiskt kol i kolloidfasen fanns en statistiskt signifikant fördelning av PAH till den kolloidala fasen (Villholth, 1999).

För båda områdena rapporteras en högre andel organiskt kol i den fina kolloidfraktionen. Trots detta hade PAH, i det grundvatten för vilken en signifikant fördelning till kolloidfas observerats, uteslutande fördelat sig till den grova fraktionen. Detta tyder enligt Villholth på att det finns en undre gräns för vilken storlek på kolloid som PAH-föreningar kan sorberas till. Sorptionen till den grova kolloidfraktionen var av ungefär samma storlek som i litteraturen tidigare rapporterade värden ($\log K_{oc}$) för sorption till stationärt organiskt material i jordar, akvifärer och sediment. Den fina fraktionens bristande sorptionskapacitet kan ha påverkats av såväl storleken i sig som av att en större andel hydrofila komponenter kan antas finnas i så fint material (Villholth, 1999).

Endast de mest högmolekylära föreningarna fanns i mätbara mängder sorberade till kolloidalt material. Ju högre hydrofobicitet hos en specifik PAH-förening desto större mängd återfanns fördelad till kolloidal fas. För föreningar med $\log K_{ow} < 5,7$ sågs ingen sorption alls till kolloidfasen. Det befanns dock sannolikt att det var den experimentella metodens känslighet som inte räckte till för att se även den sista biten av den fallande skala av sorberade mängder som de något mindre hydrofoba föreningarna annars skulle bidragit med. I denna studie sågs inte någon statistiskt signifikant fördelning av PAH till DOC (Villholth, 1999).

Eftersom förmågan att sorbera PAH är direkt relaterad till det sorberande materialets hydrofobicitet har det organiska materialets sammansättning stor betydelse. Naturligt organiskt material kan i såväl kolloidal som löst form innehålla en stor mängd hydrofila grupper som gör materialet relativt inaktivt som PAH-sorbent. Sorptionsförmågan kan skilja mycket mellan icke fraktionerat naturligt organiskt material (löst och kolloidal fas) och isolerade organiska fraktioner med hög humushalt och hög aromaticitet. Villholth rekommenderar därför att innehållet av organiskt material karaktäriseras med avseende på graden av hydrofobicitet hos olika storleksfraktioner av det naturliga kolloidala materialet (Villholth, 1999).

Resultaten från denna studie tyder på att förmågan hos kolloidala och lösta organiska faser att binda till sig PAH avtar med minskande partikelstorlek i den sorberande fasen. Enligt

Villholth överensstämmer detta såväl med observationer som gjorts i andra studier som med tidigare kunskap om att PAH-föreningar i högre grad sorberas till organiskt material som är bundet till mineralkolloider än till löst organiskt material (Villholth, 1999).

14.3 Föroreningsmobilitet – en studie av jordorganiskt materials fördelning mellan löst och fast fas

Naturligt organiskt material har generellt sett stor kapacitet att sorbera olika föroreningar. Förhållandet mellan den mängd organiskt material som befinner sig i fast respektive löst fas, uttryckt som K_d -värde,⁴³ har därför stor inverkan på olika föroreningsars mobilitet ute i miljön. En följd av att en större andel organiskt material övergår i löst form är att det befintliga antalet adsorptionsplatser på fast organiskt material i jorden minskar. Att kunna förutsäga det organiska materialets fördelning mellan fast och löst fas i jorden är ofta nyckeln till en förståelse av vad som händer med föroreningar i markmiljön (You et al., 1999).

You et al. (1999) har undersökt hur förhållandet vatten/jord samt pH påverkar fördelningen av jordorganiskt material mellan fast jordmaterial och vatten i 15 jordar från New Jersey, USA. Löst fas definierades här som $<0,45\mu\text{m}$ och partikulär, fast fas som $\geq 0,45\mu\text{m}$. Inom samma studie undersöktes också om och hur valet av filterstorlek kan påverka analysresultat av koncentrationen löst organiskt kol (DOC) för en given jord (You et al., 1999).

I denna studie såg man inte specifikt på PAH, men här finns resultat som är relevanta för föroreningsspridning över huvud taget, även för PAH.

14.3.1 Betydelsen av förhållandet mellan vatten och fast material

I denna studie undersöktes sex olika förhållanden vatten/jord för var och en av tre olika jordar⁴⁴. Samtliga jordar hade en blandad kornstorlekssammansättning, men en hade en relativt sett högre andel ler, en hade en högre andel sand och en hade en högre andel grus. pH från 4 till 8 studerades (You et al., 1999).

Resultaten i denna studie visade att förhållandet vatten/jord hade mycket stor inverkan på det organiska materialets fördelning i jorden. När förhållandet vatten/jord minskades resulterade detta i minskat K_d -värde för alla jordar och alla pH-värden. Vid batch-tester i laboratorier används vanligen mycket högre värden på kvoten vatten/jord än de förhållanden som är naturligt förekommande ute i marken. Detta för att en högre andel vatten underlättar det experimentella arbetet. En viktig slutsats från denna studie är att dessa analyser därmed ofta ger K_d -värden som är för höga (You et al., 1999).

14.3.2 Hur pH inverkar på andelen humus som övergår i löst form och även påverkar sammansättningen av DOC

Det jordorganiska materialets fördelning mellan löst och fast fas som en funktion av pH undersöktes för pH-värden mellan 4 och 8 (You et al., 1999).

Resultaten visade att pH-värdet hade stor inverkan. Höjt pH medförde att en avsevärt större andel av det jordorganiska materialet övergick i löst form. Två möjliga förklaringar ges. Med ökande pH ökade den negativa nettoladdningen på ytorna av såväl oorganiskt fast material

⁴³ Markfördelningskoefficienten K_d definieras här med avseende på halten organiskt kol; $K_d = C_{\text{fast}}/C_{\text{vatten}}$, där C_{fast} = koncentrationen av organiskt kol i jordens fasta fas (mg/kg) och C_{vatten} = koncentrationen av organiskt kol i jordens vattenfas (marklösningssfasen) (mg/l).

⁴⁴ De förhållanden vatten/jord som undersöktes var 50:1, 25:1, 10:1, 5:1, 2:1 och 0,8:1.

som på organiskt material. Den repulsion mellan likaladdade ytor som blev följden kunde få organiskt material att desorberas från olika fasta ytor i jorden. Därtill gjordes i denna undersökning observationen att en höjning av pH medförde att dispersionen av jordpartiklar ökade. Därmed kom en större mängd kolloidalt organiskt material att följa med över i den lösta fasen vid filtreringen (You et al., 1999).

Analysresultaten visade också att effekten av en pH-ökning skiljde sig åt för organiskt material med olika molekyllstorlek. Vid lågt pH (<pH 5) var DOC-halten låg, med en liten ökning vid ca pH 4. Vid låga pH-värden utgjordes så mycket som 90-100% av det lösta organiska materialet av fulvosyra. Under pH 4 saknades humussyra helt. Efterhand som pH höjdes övergick alltmer organiskt material i löst form. Koncentrationen av både fulvosyra och humussyra ökade, men humussyrans ökning var snabbare. Vid pH strax över 7 blev humussyran den dominerande komponenten. När pH höjdes gick följaktligen högmolekylärt material snabbare i lösning än lågmolekylärt (You et al., 1999).

14.3.3 Filterstorlekens betydelse för den uppmätta halten DOC

Vid analysen användes membranfilter av storlekarna 0,45µm, 0,22µm och 0,10µm. De undersökta pH-värdena sträckte sig från 4 till 8, liksom i studiens övriga delar. I filtrat från en och samma jord bestämdes dels den totala DOC-koncentrationen och dels de respektive halterna av fulvosyra och humussyra var för sig (You et al., 1999).

Resultatet visade att fulvosyrans koncentration var densamma för en given jord oavsett vilket filter som använts. Humussyrans koncentration för en given jord minskade däremot kraftigt ju mindre filterstorlek som använts (You et al., 1999).

Vid låga pH-värden (<5) påverkades inte DOC-koncentrationen av filterstorleken. Inom detta intervall dominerades sammansättningen hos DOC helt av fulvosyror med låg molekyllvikt (800-2000 Da). Vid högre pH, där humussyror i ökande grad ingick som en viktig delkomponent av DOC, minskade däremot DOC-koncentrationen kraftigt för filter med mindre porstorlek. Exempelvis minskade i denna studie den uppmätta DOC-halten med 35% vid användande av ett 0,22µm filter jämfört med ett 0,45µm (You et al., 1999).

Slutsatsen är att om ett filter används som har för liten porstorlek i förhållande till molekyllstorleken hos en betydande andel av det organiska material som vid ett givet pH befinner sig i löst fas så kommer den totala koncentrationen av löst organiskt kol (DOC) att kraftigt underskattas. Valet av filterstorlek i en laboratorieundersökning av detta slag kan därmed ha stor inverkan på hur mobiliteten hos olika föroreningar sedan bedöms (You et al., 1999).

14.4 Skilda sorptionsegenskaper för jordorganiskt material som har samma sammansättning men olika fysisk form

I en studie av Pan et al. (2007) undersöktes hur organiskt material med olika fysisk form sorberar fenantren. Här användes 1) humussyror i form av fast material, 2) humussyror i löst form, som lösts ut ur det fasta humussyramaterialet och 3) i studien tillverkade organo-mineralkomplex. Till komplexbildningen användes jordpartiklar, vilka först behandlats med väteperoxid (H₂O₂) för att avlägsna allt organiskt material som ursprungligen funnits där. Sedan tillfördes löst humussyra (samma humussyramaterial som under punkt 2) som fick bilda ytbeläggning på jordpartiklarna vid pH 4, 7 och 10 (Pan et al., 2007).

Resultaten från denna studie visade att det organiska materialets fysiska form var av stor betydelse för dess sorptionsegenskaper. Såväl sorptionskapaciteten som avgörandet av vilken kemisk strukturell egenskap hos humussyran som hade störst inverkan på sorptionen var beroende av humussyrans fysiska form. De lösta humussyrorna uppvisade signifikant högre värde på sorptionskoefficienten, K_{oc} , jämfört med humussyrorna i fast form. För den lösta fraktionen var K_{oc} -värdet relaterat till polariteten, så att lägre polaritet svarade mot en effektivare sorption. Det fasta humussyramaterialets värde var i stället relaterat till innehållet av alifatiskt kol; en större mängd alifatiskt kol i strukturen svarade mot ett högre K_{oc} -värde. Pan et al. (2007) nämner också att det finns andra vetenskapliga studier som rapporterat att aromaticiteten varit den egenskap hos sorbentmaterialet som haft störst inverkan på hydrofoba organiska föreningars sorption till jordorganiskt material (Pan et al., 2007).

14.5 Faktorer som påverkar bakgrundshalterna av PAH

Nam et al. (2008) har studerat hur dels atmosfärisk tillförsel av PAH och dels markens innehåll av organiskt material påverkar sammansättningen av total-PAH och halter och rumslig fördelning av PAH i jordar som har endast bakgrundshalter av PAH. 53 olika jordar från skogsmark respektive gräsbevuxen mark i Norge och Storbritannien användes. Proverna togs i det allra ytligaste markskiktet (0-5 cm) (Nam et al., 2008).

Både de norska och de brittiska jordarna var generellt sett rika på jordorganiskt material eller totalt organiskt kol (TOC). De brittiska jordarna hade dock ett relativt sett lägre TOC-innehåll. Samtidigt uppvisade de brittiska jordarna i denna studie generellt sett mycket högre PAH-koncentrationer än de norska⁴⁵. Även sammansättningen av total-PAH skiljde sig markant åt mellan de båda länderna. I brittiska jordar utgjordes ca 90% av högmolekylära PAH, med 4 eller fler ringar i strukturen och högre K_{ow} -värden. Motsvarande siffra var i de norska jordarna endast 50% (Nam et al., 2008).

De höga brittiska PAH-halterna är sannolikt en avspeglning av den större närheten till PAH-källor över tid. Industrialiseringen och den höga befolkningstätheten är viktiga faktorer. I Storbritannien baserades den industriella utvecklingen under de första ca 150 åren, fram till 1900-talets mitt, helt på kolförbränning. Även hushållen har för sin energiförsörjning använt kol och ved under århundraden. Närheten till förbränningskällor förklarar också den höga andelen tyngre PAH-föreningar. PAH bildas och emitteras i stor utsträckning vid ofullständig förbränning av fossila bränslen och bibränslen. 4-, 5- och 6-ringade PAH uppträder i atmosfären huvudsakligen bundna till partiklar och transporteras därför inte lika långt från källan som de lättare föreningarna, som huvudsakligen uppträder i gasfas (Nam et al., 2008).

Norge har låg befolkningstäthet och vidsträckta områden med naturmark. De norska jordarna är framför allt påverkade av långväga atmosfärisk transport (LRAT⁴⁶), snarare än någon lokal påverkan. De högsta PAH-halterna återfanns i landets sydvästra del. Här är de höga koncentrationerna primärt ett resultat av långväga atmosfärisk transport från Storbritannien och Centraleuropa. En omfattande våtdeposition i denna del av landet gör att föroreningarna ackumuleras i jordar i denna landsända. Att andelen lågmolekylära PAH var så mycket större i norska jordar förklaras av den fraktionering som sker under den långväga transporten genom atmosfären. De lättare föreningarnas benägenhet att anta gasform underlättar transport över långa avstånd (Nam et al., 2008).

⁴⁵ Koncentrationsintervall för brittiska jordar: 42 – 11.200 µg/kg torrsvikt (geometriskt medelvärde 640 µg/kg). Koncentrationsintervall för norska jordar: 8,6 – 1050 µg/kg torrsvikt (geometriskt medelvärde 150 µg/kg).

⁴⁶ LRAT = long-range atmospheric transport

I brittiska jordar observerades för de tyngre PAH-föreningarna ingen korrelation alls med TOC och för 3-ringade PAH endast en svag korrelation. Däremot rapporteras positiva korrelationer mellan högmolekylära PAH och svart kol i brittiska skogsjordar. Samvariationen mellan PAH och svart kol gällde dock inte gräsmarksjordarna. Skillnaden mellan skogs- och gräsmarksjordar förklaras med att det både deponeras större mängder PAH i skogsmark (skogens krontak är en mycket effektivare depositionsytta än gräsmarkens planare yta) och att omsättningen av kol där är lägre (låg omsättning av markens kol antas leda till en långsammare nedbrytning av PAH) (Nam et al., 2008).

I norska jordar observerades statistiskt säkerställda korrelationer mellan PAH och TOC för jordar med höga TOC-halter. Däremot observerades ingen korrelation alls mellan PAH och svart kol. Här ges två möjliga förklaringar till denna avsaknad av korrelation:

- a) Uppdelningen mellan gas- och partikelfas i atmosfären innebär att en stor andel svart kol-PAH-komplex som emitteras i exempelvis Storbritannien kommer att avsättas långt innan de når norskt fastland.
- b) En hög andel totalt organiskt kol i förhållande till svart kol i norska jordar kan göra att PAH i huvudsak fördelar sig till annat organiskt material i jorden än det svarta kolet (Nam et al., 2008).

De observationer som gjordes i denna studie tyder på att avståndet till utsläppskällor och sannolikheten för en förstärkt deposition inom vissa områden, där depositionsförhållandena allmänt sett är särskilt gynnsamma, är de faktorer som har allra störst inverkan på bakgrundshalterna av PAH i europeiska jordar. Markanvändningen är också en viktig faktor. Bakgrundsbelastningen avspeglar primärt en kumulativ atmosfärisk deposition (Nam et al., 2008).

Jordens innehåll av organiskt material är också av betydelse, men inverkar på lite olika sätt beroende på avståndet till utsläppskällan (luftemissioner). Som ovan nämnts visade data från denna studie en statistiskt säkerställd korrelation mellan PAH av pyrogent ursprung och svart kol i jordar belägna nära förbränningskällor. De observerade resultaten ger stöd för hypotesen att PAH ofta emitteras från förbränningskällor komplexbundna till svart kol. I jordar på långt avstånd från källan befanns i stället hög halt totalt organiskt kol vara av betydelse, vilket stöder hypotesen att jordens innehåll av TOC är en viktig faktor när det gäller markens förmåga att inlagra och hålla kvar PAH (Nam et al., 2008).

15. Diskussion

15.1 Från modell till verklighet

Både kolloidrelaterade företeelser och andra fenomen som hör samman med PAH och andra hydrofoba organiska föreningars sorption, desorption och över huvud taget beteenden i mark och sediment är aktuella forskningsområden där stora forskningsinsatser pågår världen över. Nya resultat publiceras hela tiden. Forskningsfältet synes vara nästan hur stort som helst.

I markmiljön pågår ständigt ett komplicerat samspel mellan en mängd olika faktorer. Med en hela tiden ökad förståelse för systemets olika delar var för sig, och vilka möjliga interaktioner mellan dem som kan förväntas, utvecklas kunskapen efter hand. Under många år antogs den linjära sorptionsmodellen fungera tillfredsställande för att kvantifiera och mekanistiskt beskriva hydrofoba organiska föreningars sorption. Sedan en stor mängd data från ett antal

olika forskningscentra runt om i världen visat att modellen inte var fullständigt tillfredsställande blev det nödvändigt att tänka om och ompröva den konceptuella modell som ditintills varit allmänt accepterad.

Den linjära modellen har fått ge plats för andra modellkonstruktioner, som bättre stämmer med rapporterade observationer. Idag rekommenderas i litteraturen Freundlich-modellen och de modeller som är av samma typ som DM-modellen. På motsvarande sätt har insikten om den kolloidala fasens betydelse gjort att transportmodeller för föroreningsspridning konstruerats om. Övergången från ett två-fas- till ett tre-fassystem har resulterat i beräkningsresultat som visar en mycket bättre överensstämmelse med den verklighet som observerats i fältundersökningar.

Modeller utgår med nödvändighet alltid från en förenklad bild av verkligheten. De är viktiga verktyg i arbetet, men det är nödvändigt att ha klart för sig vilka antaganden och begränsningar som förutsätts inom den använda modellen. Detta för att undvika att beslutsunderlag baseras på data som tagits fram inom ramen för en modell som i en given föroreningssituation inte tillfredsställande kan användas som verklighetsmodell. En fördjupad förståelse av hur olika typer av föroreningar fastläggs respektive frisätts och sprids vidare genom mark och vatten i vår omgivning kan bland annat bidra till att utveckla förbättrade verktyg för riskanalyser.

15.2 Från makro- till mikroskala

Mycket av det som beskrivs i denna litteraturstudie kan sammanfattas i två ord: mångfald och komplexitet. Ju längre man rör sig från en mer övergripande till en allt mer detaljerad nivå av olika företeelser desto mer komplex blir verkligheten att beskriva men samtidigt också desto mer begriplig. För att det skall vara möjligt att förstå vad som driver olika mekanismer och rätt kunna tolka det som syns i makroskalan behöver skeenden som försiggår i mikroskalan bli synliga. Den avancerade tekniska analysutrustning som idag finns att tillgå kan göra en del fenomen möjliga att iakttä inte endast indirekt utan också rent konkret.

I avsnitt 7.1 nämns en forskningsstudie där man fått fram direkta observationer i mikroskalan av PAH-molekyler som sorberats till oorganiska sedimentpartiklar. Tack vare en kombination av mass-spektrometriska och spektroskopiska tekniker blev det möjligt att se att föroreningmolekylerna inte hade bundit till ren mineralyta utan till områden som hade ytbeläggning av organiskt kol. I detta fall gav en kombination av analystekniker direkta observationer som bekräftar både hur viktigt organiskt kol är som sorbentmaterial för PAH-föreningar och betydelsen av organiska beläggningar på oorganiskt material.

Ofta är dock de tillgängliga observationerna mindre direkta. Referenslitteraturen vittnar om att det kan vara en lång process att nå fram till en överensstämmelse mellan experimentella resultat från kontrollerade system i laboratoriemiljö och den verklighet som observeras i fältstudier.

15.3 Jordorganiskt material – ett variationsrikt sorbentmaterial

Det jordorganiska materialet inrymmer både en stor variationsrikedom och en föränderlighet. Såväl fysisk uppbyggnad som kemisk sammansättning kan se mycket olika ut. Det finns också en förändringspotential, som bland annat innebär möjligheten att växla mellan fast och löst fas och att avgång eller upptag av vätejoner (H^+) kan ge ändrade laddningsegenskaper. Med ökad detaljeringsgrad framträder skillnaderna allt tydligare, även inom en och samma materialtyp.

Om man ser till humussyrorna utgör de en mycket heterogen grupp organiska syror. De har gemensamma karaktäristika, men kan samtidigt skilja sig åt i fråga om flera egenskaper som påverkar de enskilda syrornas sorptionsförmåga. Mängden alifatiska respektive aromatiska kolföreningar varierar. Skilda andelar av olika hydrofila funktionella grupper påverkar polariteten. Områden med variabel laddning innebär en känslighet för den omgivande marklösningens pH-värde. Beroende på enskilda syrors innehåll av en större eller mindre andel hydrofoba områden blir de olika effektiva som PAH-sorbenter. En ansamling av en mängd syror med likartad sammansättning ger det naturliga organiska materialet vissa sorptionskaraktäristika.

Konditioneringseffekten är ännu ett bevis på det jordorganiska materialets föränderlighet. Genom att komma i kontakt med ett förorenande ämne kan sorbentmaterialets framtida kapacitet att sorbera ett annat, närbesläktat ämne öka. Därtill kan den samtidiga närvaron av olika förorenande ämnen ge upphov till kompetitiv sorption. Den kompetitiva sorptionen och konditioneringseffekten är bara två exempel på hur en marks sorptionsförmåga kan påverkas genom förekomst av fler än ett förorenande ämne på samma plats, vilket är vad vi normalt har omkring oss.

15.4 Hög lerhalt kan öka utlakningen av PAH

Humus är kolloidalt till sin natur. En humuskolloid kan ha både hydrofoba delar som binder PAH och hydrofila delar som interagerar med såväl det omgivande porvattnet som med elektrisk ytladdning hos omgivande kolloidmaterial av olika slag. En organisk ytbeläggning på oorganiskt material ger det ursprungliga kolloidmaterialet nya ytegenskaper. En ler- eller oxidkolloid kan på detta sätt få humusämnens ytegenskaper. Samtidigt är det oorganiska materialet förutsättningen för bildandet av det sammansatta kolloidmaterial som sedan i sin tur kan binda hydrofoba organiska föreningar.

Oorganiskt material är inte i sig självt någon särskilt effektiv PAH-sorbent. Kombinationen av en riklig tillgång på kolloidala partiklar och den generellt starka benägenheten hos lermineral att interagera med humus och bilda ler-humuskomplex kan ändå innebära att en jords lerhalt har stor betydelse för dess potential att binda PAH till kolloidal fas. Bjuggren et al. (1999) observerade i sin studie en påtagligt högre utlakning av PAH-föreningen fluoranten från den jord som hade hög lerhalt (23 vikt% ler).

Om utlakningen förstärks medför detta en förhöjd risk att den förorening som lakas ut ur jorden transporteras vidare till yt- och grundvatten. Att hög lerhalt kan gynna en högre PAH-mobilitet är ett exempel på jordartens betydelse för dessa föroreningars spridningsmöjligheter.

15.5 Svart kol – ett dominant sorbentmaterial, men inte under alla omständigheter

Det är en återkommande slutsats i flera olika källor att närvaron av svart kol i jordar och sediment bidrar i så hög grad till en sänkt biotillgänglighet, och därmed i förlängningen sänkt toxicitet för inlagrade PAH, att nuvarande modeller som används för riskanalys ger onödigt stora säkerhetsmarginaler och kan behöva revideras. Den starka koppling mellan PAH och svart kol som rapporteras från ett antal studier (se t ex Oen et al., 2006; Huang et al., 2003; Koelmans et al., 2006) är dock inte giltig under alla slags förhållanden.

Beroende på det organiska sorbentmaterialets sammansättning och ett antal omgivningsfaktorer, bland annat markanvändningen, kan en jords PAH-sorption domineras av

antingen det totala innehållet av organiskt kol (TOC) eller en enskild organisk fraktion, främst då svart kol och/eller kerogen. Forskningen har i stor utsträckning fokuserat på miljöer med höga föroreningshalter, som är mer direkt påverkade av antropogena verksamheter. Nam et al. (2008), som i stället studerat bakgrundshalter av PAH, visar i sin studie att korrelation mellan PAH och svart kol helt kan saknas i jordar med högt TOC-innehåll som är belägna på stort avstånd från utsläppskällor. Detta trots att innehållet av svart kol är till och med något högre i de norska skogsjordar som inte uppvisar någon korrelation alls mellan PAH och svart kol jämfört med innehållet i de brittiska skogsjordar som uppvisar en sådan korrelation.⁴⁷ Det är följaktligen inte enbart närvaron eller halten av svart kol som är avgörande.

I de brittiska skogsjordar som uppvisar en tydlig korrelation mellan PAH (högmolekylära PAH) och svart kol är sannolikheten hög att PAH-föreningarna redan vid depositionstillfället var komplexbundna till svart kol. Sorptionen hade i sådana fall skett redan innan vare sig dessa PAH eller detta svarta kol hamnade i jorden.

Att bilden av svart kol som en dominerande PAH-sorbent inte är helt enhetlig behöver inte stå i något motsatsförhållande till de många forskningsrön som visat på det svarta kolets stora betydelse som sorbentmaterial. Det visar snarare att verkligheten inbegriper en mångsidighet där det alltid finns nya insikter att hämta. Det skulle också kunna tänkas vara av intresse att utveckla metoder för att kunna göra platsspecifika bedömningar av vilka faktorer som kan förväntas ha störst inverkan på PAH-föreningars sorption under olika förhållanden.

15.6 pH-värdets betydelse för PAH-föreningars mobilitet

You et al. (1999) visar i sin studie att pH har stor inverkan på vilken fysisk form det jordorganiska materialet befinner sig i. Observationerna från denna studie är att vid pH-höjningar (pH 4→8) går en allt större andel av de humusämnen som finns i jorden i lösning. Samtidigt ökar dispersionen av jordpartiklar. Båda dessa fenomen innebär att mängden organiskt kol som är mobilt i jorden ökar. Humussyrornas löslighet ökar snabbare än fulvosyrornas, vilket innebär att den lösta fasen av organiskt kol, DOC, med ökande pH kommer att bestå av en allt större andel humussyra. Vid pH något över 7 blir humussyra den dominerande DOC-komponenten.

Hos You et al. (1999) nämns varken PAH eller någon annan specifik föroreningskategori. Där används endast det allomfattande begreppet föroreningar. I kombination med uppgifter som finns i de följande källorna går det dock att se att resultaten hos You et al. (1999) är mycket relevanta i samband med PAH-förorening.

Pan et al. (2007) har i sin studie bland annat undersökt hur sorptionskapaciteten skiljer mellan humussyra i fast och löst fas vid sorption av fenantren. Deras resultat visar en signifikant högre sorptionsförmåga för de lösta humussyrorna.

De experimentella resultat gällande fenantren som beskrivs hos Sen & Khilar (2006) visar bland annat att pH och kolloidtransport är viktiga faktorer som påverkar utlakningen ur jordmaterial, i detta fall sand. En pH-höjning från nära neutralt till basiskt (pH 7,5→9,8) leder till en kolloidmobilisering som frisätter tidigare adsorberad fenantren. Också tillsats av latexkolloider vid konstant basiskt pH (9,8) ger samma effekt. Totalhalten fenantren i lakvattnet ökar.

⁴⁷ I norsk skogsjord: 1,5mg svart kol/g jord och 350mg TOC/g jord. I brittisk skogsjord: 1,3 mg svart kol/g jord och 250mg TOC/g jord (Nam et al., 2008).

Fenantren kan följaktligen sorberas både till lösta humussyror i DOC och till kolloider. I båda fallen ökar PAH-föreningens rörlighet i jorden. Fenantren är en lågmolekylär, 3-ringad PAH-förening med $\log K_{ow} = 4,57$. I studien av Villholth (1999) försvinner denna förening under detektionsgränsen när de kolloidbundna PAH-halterna bestäms. Enligt Villholths resultat har enbart högmolekylära PAH bundit till kolloidal fas och uteslutande till den fraktion hon definierar som grov ($>0,10\mu\text{m}$).

De källor som ger uppgifter om humusmolekyler storlek använder sig av Dalton eller g/mol (se Schaumann, 2006; Brady & Weil, 2008) medan kolloidstorleken mer generellt, hos bland andra Villholth, anges i nm eller μm . Eftersom det inte går att jämföra massenhet med längdenhet behövs någon uppgift som anger inom ungefär vilket diameterstorleksintervall gränsen går mellan fulvosyra och humussyra. Testet med olika filterstorlek hos You et al. (1999) ger en vägledning. Lika mycket fulvosyra passerar igenom alla filter (filterstorlekar 0,10, 0,22 och 0,45 μm), men en stor andel humussyra som passerar igenom 0,45 μm -filtret fastnar i det filter som har en maskvidd på 0,22 μm .

Utifrån dessa undersökningsresultat förefaller det som ett möjligt antagande, eller åtminstone en möjlig hypotes, att humussyra, som enligt det nämnda filtreringstestet har en molekylstorlek som ofta överstiger 0,22 μm , kan vara en mycket viktigare sorbent för högmolekylära PAH än fulvosyra, som i huvudsak har molekylstorlekar $<0,10\mu\text{m}$. Dessutom visar Pan et al. (2007) att också en lågmolekylär PAH som fenantren kan bindas till humussyra.

Om resultaten från You et al. (1999) är giltiga i en naturlig markmiljö innebär de att pH genom sin stora inverkan på humusämnenas fördelning mellan löst och fast fas kan förväntas ha stor inverkan även på PAH-föreningars mobilitet. I en jord där pH temporärt höjs mot nära neutralt eller basiska värden kommer humusens ökade mobilitet och ökningen av den mängd högmolekylärt humusmaterial, humussyra, som går i lösning att samtidigt kunna ge en ökad mobilitet hos eventuell PAH-förorening i jorden. Där värdet är beständigt högt kan detta tillstånd av förhöjd löslighet och mobilitet antas vara en varaktig egenskap hos marken.

I vilken utsträckning PAH som finns inlagrad i jorden är känslig för detta slags löslighetsförändringar hos det jordorganiska materialet måste också antas vara beroende av hur länge föroreningen funnits på platsen. PAH-molekyler som genom åldrande hunnit bli hårt bundna till jordmatrisen bör ha lägre känslighet för förändringar av detta slag.

15.7 En tänkbar koppling mellan kolloidtransport och hälsoaspekter

Enligt resultaten hos Villholth (1999) ser sambandet mellan de enskilda PAH-föreningarnas hydrofobicitet och deras respektive förmåga att sorberas till kolloidalt material ut så att ju mer hydrofob en förening är desto större mängd av den binds till kolloider. Brytpunkten i hennes studie var $\log K_{ow} 5,7$. Föreningar med lägre värden än så hittades inte i kolloidal fas. Även om den experimentella metodens begränsningar kan ha spelat roll för att brytpunkten hamnade just vid detta värde är det helt klart att andelen kolloidbunden PAH var störst för föreningen med högst hydrofobicitet (benso[b,j,k]fluoranten, $\log K_{ow} = 6,51$) och minskade i en fallande skala med minskat $\log K_{ow}$ -värde.

PAH-föreningars hydrofobicitet ökar med ökande molekylstorlek. Som framgår av tabell 1 är alla PAH-föreningar med $\log K_{ow} 5,7$ och däröver direkta cancerogener. Om det är så att detta samband mellan grad av hydrofobicitet och benägenhet att binda till kolloidal fas skulle kunna

antas gälla generellt kan detta möjligen innebära att cancerogena PAH lättare sprids vidare med kolloidtransport jämfört med mer lågmolekylära PAH, en tänkbar koppling mellan kolloidtransport och hälsoaspekter som kan vara värd att fundera över.

15.8 Ett par aspekter av kolloidstorleken samt inverkan av hydrofob effekt mellan PAH och försöksutrustning

Flera av de referenser som använts i denna litteraturstudie anger 1nm–10µm som definition av det kolloidala storleksintervallet. Det vanligt förekommande alternativet är att den övre gränsen i stället sätts till 1µm, men inte mindre än så. I laboratorieanalyser sätts ofta gränsen mellan fast och löst fas vid 0,45µm (se t ex Bjuggren et al., 1999; You et al., 1999). Denna definition är inte den enda möjliga, Villholth definierar t ex löst fas (DOC) som material <0,01µm, men 0,45µm är vanligt förekommande vid markundersökningar i bland annat Sverige.

Ett av Villholths resultat är att PAH enbart binds till större kolloider, med större i detta fall definierat som >0,10µm. Vid en filtrering där 0,45µm-filtrer används kommer kolloider i storleksintervallet från 0,10 till 0,45µm att passera igenom, medan alla kolloider som är större än filtrets maskvidd fastnar och bli osynliga i en PAH-analys av den filtrerade vattenfasen. Detta innebär att en ganska stor kolloidfraktion (0,45-10µm) fastnar i filtret. Hela den kolloidfraktion som fastnar tillhör den grova fraktion som bland andra Villholth har visat är bra på att binda PAH och som följaktligen kan bidra till att öka risken för vidarespridning av denna föroreningskategori och även andra hydrofoba organiska föroreningar.

Därtill kommer komplikationen med den andel kolloidbunden och även löst PAH som kan avgå ur vattenfasen genom sorption till försöksutrustningen till följd av PAH-föreningarnas hydrofobicitet. Det är nödvändigt att eftersträva så inerta material som möjligt i all utrustning som används för PAH-analys. Vid vattenanalys av PAH undviks idag generellt filtrering, vilket är i överensstämmelse med bland annat de riktlinjer om försöksutförande som ges hos Bjuggren et al. (1999).

En sak som också kan nämnas i detta sammanhang är att med kolloidfraktionens övre gräns satt till 10µm inbegrips såväl hela lerfraktionen som den allra finkornigaste silten (mjälan). Med fraktionsindelning enligt Atterbergs respektive SGF:s korngruppsskala är kornstorleksintervallen 2-6µm för finmjälan (=finsilten) och 6-20µm för grovmjälan (=mellansilten), vilket innebär att gränsen för kolloidal fraktion hamnar inne i grovmjälafractionen.

Med denna definition av kolloidstorleken har följaktligen det grovkornigaste kolloidmaterialet en förmåga till sedimentation som saknas hos allt finkornigare kolloidmaterial. Gränsen mellan kohesionsmaterial och friktionsmaterial går dock först vid 60µm (korngränsen mellan silt och sand). Alla kolloidstorlekar omfattas därför av kohesionsmaterialens självhophäftande egenskaper. Det är sedimentationsförmågan och, för de större kolloider som är stora nog att trots allt ha sedimentationsförmåga, sedimentationshastigheten som påverkas av storleken.

15.9 Relationen mellan L/S-förhållande och K_d -värde

You et al. (1999) har observerat att när L/S-förhållandet⁴⁸ minskar resulterar detta i sänkt K_d -värde. Detta gäller alla försöksjordarna och alla undersökta pH-värden (pH 4-8). De

⁴⁸ L/S-förhållandet = förhållandet mellan vätska (L) och fast fas (S). L=liquid, S=solid. Se t ex Fortkamp et al. (2002). You et al. (1999) väljer att i sin artikel i stället skriva ut hela orden (vatten/jord).

konstaterar att i batch-tester används vanligen ett högre L/S-förhållande än markens eget, vilket innebär att det uppstår en diskrepans mellan laborationsförhållanden och fältförhållanden som kan innebära en risk att en förorenings verkliga mobilitet i fält underskattas.

Att K_d blir mindre innebär att värdet på vattenfasens koncentration har ökat, relativt koncentrationen i fast fas. Eftersom K_d i denna undersökning är definierat med avseende på koncentrationen organiskt kol är det den relativa halten organiskt kol i marklösningen som ökat. Följaktligen innebär ett för högt K_d -värde från en laboratorieanalys av detta slag att man riskerar att underskatta hur stor andel organiskt kol som är rörlig i jorden ute i fält.

Hos Villholth (1999) finns inte något stöd för att PAH skulle kunna sorberas till DOC, men i flera andra artiklar beskrivs att detta sker, se t ex Pan et al. (2007) och Fortkamp et al. (2002). I båda de sistnämnda referenserna anges att hydrofoba organiska föreningar binder till organiskt kol i såväl kolloidal som löst fas. Pan et al. (2007) beskriver särskilt resultat med avseende på PAH. Det kan därmed finnas skäl att vara observant på risken att större mängd PAH kan tänkas vara rörlig ute i naturlig mark jämfört med vad som kan förväntas utifrån ett lab-bestämt K_d -värde, under förutsättning att man i det laborativa arbetet använt sig av ett värde på L/S-kvoten som är högre än jordens aktuella vattenhalt.

Om de experimentella resultaten hos You et al. (1999) är direkt tillämpliga i naturlig mark innebär de att jordens förmåga att sorbera föroreningar är starkt knuten till markvattenhalten. Vattenhalten i omättad zon är dessutom hela tiden föränderlig genom vädrets och årstidernas växlingar, varför inte något experimentellt bestämt värde som påverkas av L/S-förhållandet kan vara giltigt annat än under begränsade tidsperioder.

Användandet av parametrar som K_d , K_{oc} och även K_{om} som bedömningsgrund vid en föroreningsspridning kompliceras av förekomsten av kolloidtransport, eftersom fast organiskt material eller organiskt kol i kolloidal form antingen kan vara stationärt fastsittande i matrix eller alternativt kan vara suspenderat i vattenfasen och vara rörligt med mark- och grundvattenflödet genom jorden. Vid laborativt arbete måste man sätta en gräns mellan fast och löst fas någonstans, men även om gränsen bestäms till $0,01\mu\text{m}$, $0,45\mu\text{m}$ eller något annat värde kommer det alltid att finnas kolloidalt material som är både mindre och större än så och som kan binda föroreningar och öka deras mobilitet. Dessutom finns komplikationen med att det i samband med centrifugering är svårt att över huvud taget skilja löst och fast fas åt, se t ex Naturvårdsverket (2008a) och (2008b).

15.10 Sanering – ett val med komplikationer

Villholth (1999) visar att kolloiders storlek och grad av hydrofobicitet är avgörande för deras förmåga att sorbera PAH. Hennes rekommendation är att organiskt material karaktäriseras, så att andelen hydrofobt material för olika storleksfraktioner av naturligt kolloidalt material bestäms. En sådan karaktärisering kan tänkas vara användbar som del i underlag vid en bedömning av risken för kolloidbunden PAH-transport på en given plats, i kombination med geologisk och hydrogeologisk information. Organiskt material med låg hydrofobicitet har låg affinitet för PAH. Följaktligen bör risken för kolloidunderlättad PAH-transport vara mindre i ett grundvatten dominerat av organiska kolloider med låg hydrofobicitet och även där andelen oorganiskt kolloidmaterial är stor.

Beroende på hur jordlagerföljd och grundvattenrörelse ser ut på en given plats kan det ibland vara motiverat att ta med i beräkningen möjligheten att kolloidbunden föroreningstransport

kan hindras eller hämmas genom rent fysisk påverkan. Om en plötslig kolloidmobilisering leder till att så stor mängd porkanaler blir igensatta att den hydrauliska konduktiviteten sänks märkbart, vilket kan inträffa i tillräckligt finkorniga jordar, spelar det inte någon större roll i vilken grad kolloiderna är hydrofila eller hydrofoba. Å andra sidan kan en sådan igensättning av porsystemet vara reversibel och då kan den sänkta transporthastigheten vara ett endast tillfälligt tillstånd, som inte är av betydelse sett över lite längre tid.

I ett antal referenser poängteras hur viktigt fenomenet åldrande är (se t ex Alexander, 2000; Enell, 2006; Lundstedt, 2003). PAH fastläggs allt hårdare till jord och sediment ju längre tid föroreningen finns kvar där. Detta innebär att det i många situationer kan vara bättre att låta PAH-förorenad jord ligga kvar orörd på en plats än att vidta en saneringsåtgärd. Lämnas jorden orörd kan PAH-molekylerna fortsätta att bindas allt hårdare till matrix, diffundera allt djupare in i jordmaterialet, och biotillgängligheten och därmed toxiciteten minskar allteftersom åren går. Alternativet att gräva upp och schakta bort jorden innebär att föroreningen frisätts. I och med att den får tillbaka sin rörlighet blir den åter biotillgänglig och de toxiska effekterna aktiveras.

Som bland andra Lundstedt (2003) visat finns det också komplikationer med olika typer av PAH-sanering som bygger på en mer aktiv nedbrytning. Att PAH kan ombildas till oxy-PAH, som i många fall kan vara både lätttrörligare i miljön och ha en högre toxicitet än de ursprungliga PAH-föreningarna, är mycket angelägen kunskap.

När ekonomiska resurser läggs på åtgärder som syftar till att begränsa föroreningsspridning från ett visst område är det viktigt att resurserna läggs där de gör god nytta. För att undvika att vidta saneringsåtgärder som kan få oönskade effekter och skapar nya problem behöver miljöpåverkan av flera slag vägas in. Jordmassor som flyttas till en deponi kan ge upphov till nya problem på deponeringsplatsen. Schaktning och transport av förorenad jord ger också miljöpåverkan från arbets- och transportfordon.

15.11 Några tankar inför framtiden

Att PAH-föreningar bildas och sprids vid förbränning av bland annat fossila bränslen innebär att det under industrisamhällets framväxt skett en omfattande antropogen spridning, såväl nationellt som globalt. Samma västvindar som bär med sig PAH från brittiska luftemissioner till Norges västsida sveper också in över den svenska västkusten. Föroreningstransport är ett globalt fenomen, om än med bidrag även från lokala och regionala faktorer.

Som Nam et al. (2008) nämner bildas PAH även vid ofullständig förbränning av biobränslen. Ämnena är idag allmänt förekommande i miljön, med vägtrafik och småskalig vedeldning som de största utsläppskällorna inom landet. Även om ett byte från fossila bränslen till biobränslen kan ha fördelar utifrån andra aspekter kvarstår problemet med fortsatt tillförsel av PAH till miljön.

När transportkedjorna i samhället förändrats på senare år och allt större kvantiteter överförts från järnväg till landsvägstransport innebär den ökade trafikmängden på vägarna inte bara transport av de avsedda produkterna utan också en samtidig ökning av PAH-spridning i miljön och även spridning av andra föroreningstyper. Regn sköljer med sig vägföroreningar i dagvatten, som i många fall går vidare till recipient utan något mellanliggande reningssteg.

Om en ändring av klimatet i framtiden skulle ge större nederbördsmängder i landet kommer ändrade grundvattennivåer och hastiga förändringar av markens vattenhalt i omättad zon att

påverka även föroreningars spridningsbenägenhet. Oftare återkommande förändringar av vatteninnehållet i omättad mark skulle bland annat innebära en större rörlighet för kolloidalt material, där varje återvätning av tidigare upptorkad jord kan förväntas ge en ökad mobilisering och transport av kolloider.

Implementeringen i svensk lagstiftning av EU:s vattendirektiv ställer helt nya krav på långsiktigt tänkande kring vattenförsörjningsfrågor. Att undvika föroreningsspridning till grundvatten- och ytvattentäkter är centralt för hela samhället, för att trygga den framtida vattenförsörjningen. Det intensifierade arbete med inrättande av vattenskyddsområden som nu pågår runt om i landet innebär att skyddsnivån sett till landet som helhet hela tiden förbättras, även om det är ett omfattande arbete som kommer att ta tid att fullfölja.

De sexton prioriterade PAH-föreningar som regelmässigt undersöks är endast sexton föreningar av de åtminstone över fem hundra PAH-föreningar som idag är kända. Dessa sexton har valts ut i avsikt att vara representativa för föroreningsspridningen som helhet. Det är dock värt att ha i åtanke att bland alla de PAH-föreningar vilkas förekomst och spridning normalt inte undersöks finns lika aktivt cancerogena och mutagena föreningar som bland de prioriterade ämnena.

När man vid en markundersökning analyserar jordprovers PAH-halt och bedömer om denna är över eller under fastställda riktvärden är det endast förekomsten av de prioriterade föreningarna som undersöks. Närvaron av övriga PAH studeras inte, eftersom det helt enkelt inte är praktiskt möjligt att regelmässigt analysera en så stor mängd olika föreningar. Även icke undersökta föreningar finns dock närvarande i jordar, sediment, vatten, luft.

I denna litteraturstudie behandlas endast vad som händer i mark och sediment med icke substituerade, icke metaboliserade PAH. I en reell föroreningssituation ute i miljön, och i biologiska varelser inklusive oss själva, har man dock alltid att göra med även de metaboliter och andra till PAH närbesläktade kemiska föreningar som bildas från de ursprungliga PAH-föreningarna. Såväl i den fysiska miljön som i biologiska varelser, inklusive oss, finns dessutom hela tiden en mängd kemikalier av olika slag närvarande samtidigt. Denna kemikalieblandning är i huvudsak okänd, också för forskare och andra med specialistkompetens inom området.

Det sker hela tiden interaktioner mellan olika ämnen, i de flesta fall med för oss helt okända följder. Att sådan interaktion förekommer är väl känt, men kunskapen om specifikt mellan vilka ämnen och på vilka vägar är mycket liten. Behovet av forskning är oöverblickbart stort.

Det finns anledning att ha stor respekt för att den kunskap vi idag har är ytterst begränsad. Även om man bland de många tusentals kemikalier som finns i omlopp i vår närmiljö bara ser till endast PAH-föreningarna så är det en påfallande liten andel av det totala antalet ämnen som vi med dagens kunskap vet något om, både med avseende på förekomsten i miljön och de exakta verkningsmekanismerna. Detta är skäl nog till att miljöbalkens försiktighetsprincip är av så grundläggande betydelse också i detta sammanhang.

16. Tack

Handledare för detta examensarbete har varit Mark D. Johnson, PhD Geology, Institutionen för geovetenskaper, Göteborgs universitet. Yvonne Andersson-Sköld, Statens Geotekniska Institut (SGI), Göteborg hjälpte till att initiera hela arbetet och både hon och Anja Enell, SGI, Malmö har läst det slutliga utkastet och bidragit med konstruktiva synpunkter på texten. Kerstin Wiklander, universitetslektor matematisk statistik, Chalmers tekniska högskola och Göteborgs universitet, har besvarat frågor rörande hennes ämnesområde. Stort tack riktas till er alla!

Ett varmt känt tack också till min syster, Ylva Nilsson, miljöplanerare på Tekniska kontoret, Täby kommun, som alltid villigt engagerat sig i frågeställningar av alla de slag, vilket bidragit till många givande diskussioner. Din aldrig sviktande tillit till min förmåga har varit ett ovärderligt stöd under hela arbetets gång.

Referenslista

A dictionary of science, 4. ed. (2003). Oxford: Oxford University Press.

Alexander, M. (2000). Critical review. Aging, bioavailability and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science and Technology*, Vol. 34:20, pp. 4259-4265.

Andersson-Sköld, Y., Göransson, G., Enell, A. & Larsson, L. (2007). *Kreosotimpregnerade sliprars inverkan på spridning av kreosot i mark: litteraturstudie*. Linköping: Statens Geotekniska Institut. Varia 581.

Andersson-Sköld, Y., Toomväli, C., Larsson, L., Nilsson, P., Hemström, K. & Enell, A. (2008). *Kreosotimpregnerade sliprars inverkan på spridning av kreosot i mark: ytutlakning av PAH från kreosotimpregnerade sliprar*. Linköping: Statens Geotekniska Institut. Varia 587.

Appelo, C. A. J. & Postma, D. (1993). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Rotterdam: Balkema.

Avén, S., Stål, T. & Wedel, P. O. (red.) (1984). *Handboken Bygg. G, Geoteknik*. Stockholm: LiberFörlag.

Banverket. (Senast uppdaterad/granskad 2008-04-09). *Träsliprar*. (Elektronisk). Tillgänglig: <<http://www.banverket.se/sv/Amnen/Pressrum/Fragor-och-svar/Trasliprar.aspx>> (2009-08-18).

Bergknut, M. (2006). *Characterization of PAH-contaminated soils focusing on availability, chemical composition and biological effects*. Umeå: Umeå University, Department of Chemistry, Environmental Chemistry, Doctoral thesis, 2006.

Birgersson, B., Sterner, O. & Zimerson, E. (1999). *Kemiska hälsorisker: toxikologi i kemiskt perspektiv*. 2. uppl. Malmö: Liber Ekonomi.

Bjuggren, C., Fortkamp, U. & Remberger, M. (1999). *Laktest för organiska ämnen i jord: utveckling av testmetod*. Stockholm: IVL Svenska Miljöinstitutet AB. Rapport B1339.

Brady, N. C. & Weil, R. R. (2008). *The nature and properties of soils*. Rev. 14 ed. Upper Saddle River, N.J.: Pearson Prentice Hall.

Daintith, J. (red.) (2004). *A dictionary of chemistry*. 5. ed. Oxford: Oxford University Press.

de Jonge, L.W., Kjaergaard, C. & Moldrup, P. (2004). Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils: an introduction. *Vadose Zone Journal*, Vol. 3, pp. 321-325.

Enell, A. (2006). *Leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons using a column method*. Lund: Lund University, Department of Chemical Engineering, Doctoral thesis, 2006.

Enell, A., Hemström, K., Nilsson, P. & Andersson-Sköld, Y. (2008). *Kreosotimpregnerade sliprars inverkan på spridning av kreosot i mark: fastläggnings- och desorptionstest av PAH*. Linköping: Statens Geotekniska Institut. Varia 588.

Enell, A., Hemström, K., Narbrink, E., Larsson, L. & Bendz, D. (2009). *Laktest för ickeflyktiga organiska föroreningar: utvärdering och rekommendationer*. Linköping: Statens Geotekniska Institut. Varia 595. (Elektronisk). Tillgänglig: <http://www.swedgeo.se/upload/Publikationer/Varia/pdf/SGI-V595.pdf>

Ericsson, B., Königsson, L.-K., Larsson, L.-E. & Gembert, B. (1996). *Kvartärgeologi: kompendium för grundkurs i geovetenskap*. 6. rev. uppl. Uppsala: Uppsala universitet.

Eriksson, J., Nilsson, I. & Simonsson, M. (2005). *Wiklanders marklära*. Lund: Studentlitteratur.

Fetter, C. W. (1999). *Contaminant hydrogeology*. 2. ed. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall.

Fetter, C. W. (2001). *Applied hydrogeology*. 4. ed. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall.

Fortkamp, U., Tjus, K. & Bergman, G. (2002). *Platsspecifik bedömning av förorenad mark: utveckling av laktest som del av ett bedömningskoncept*. Stockholm: IVL Svenska Miljöinstitutet AB. Rapport B1485.

Ghosh, U., Gillette, J. S., Luthy, R. G. & Zare, R. N. (2000). Microscale location, characterization and association of polycyclic aromatic hydrocarbons on harbour sediment particles. *Environmental Science and Technology*, Vol. 34:9, pp. 1729-1736.

Grip, H. & Rodhe, A. (1985). *Vattnets väg från regn till bäck*, Stockholm: Forskningsrådets förlagstjänst.

Harrison, R. M. (red.) (2001). *Pollution: causes, effects and control*. 4. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry.

Howard, P. H. (red.) (1991). *Handbook of environmental degradation rates*. Chelsea, Michigan: Lewis Publishers.

Huang, W., Peng, P., Yu, Z. & Fu, J. (2003). Review: effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry*, Vol. 18, pp. 955-972.

Institutet för miljömedicin, Karolinska institutet (2009). (Senast uppdaterad 2009-11-24). *PAH (Polycykliska aromatiska kolväten)*. (Elektronisk). Tillgänglig: <http://ki.se/ki/jsp/polopoly.jsp?a=5716&d=11353&l=sv> (2009-12-01).

Karlsson, R. & Hansbo, S. (2000). *Geotekniska laboratorieanvisningar. D. 2, Jordarternas indelning och benämning*. 3. rev. uppl. Stockholm: Statens råd för byggnadsforskning.

Keller, A. A. & Auset, M. (2007). A review of visualization techniques of biocolloid transport processes at the pore scale under saturated and unsaturated conditions. *Advances in Water Resources*, Vol. 30, pp. 1392-1407.

- Kemikalieinspektionen (2003). *HA-oljor i bildäck: förutsättningar för ett nationellt förbud: rapport från ett regeringsuppdrag*. Rapport 3/03. (Elektronisk). Tillgänglig: <http://www.kemi.se/upload/Trycksaker/Pdf/Rapporter/Rapport3_03.pdf>(2009-08-21)
- Kemikalieinspektionen (2007). (Senast uppdaterad 2007-02-12). *Polycykliska aromatiska kolväten (PAH)*. (Elektronisk). Tillgänglig: <<http://www.kemi.se/templates/PRIOframes.aspx?id=4045&gotopage=4101>>(2009-08-18).
- Kemikalieinspektionen (2008). *Sammanfattning av underlag till den andra fördjupade utvärderingen av miljö kvalitetsmålet Giftfri miljö*. PM 2/08. (Elektronisk). Tillgänglig: <http://www.kemi.se/upload/Trycksaker/Pdf/PM/pm_2_08_sammanfattning_FU08_Giftfri_miljo.pdf>(2009-08-22).
- Knutsson, G. & Morfeldt, C.-O. (2002). *Grundvatten: teori & tillämpning*. 3. rev. utg. Stockholm: Svensk Byggtjänst.
- Koelmans, A. A., Jonker, M. T. O., Cornelissen, G., Bucheli, T. D., Van Noort, P. C. M. & Gustafsson, Ö. (2006). Review: black carbon: the reverse of its dark side. *Chemosphere*, Vol. 63, pp. 365-377.
- Lapidus, D. F., MacDonald, J. G., Burton, C. J. & Winstanley, I., (2003). *Collins dictionary of geology*, New ed. Glasgow: Harper Collins.
- Larsson, S. (2008). *Fysikalisk kemi*. 1. uppl. Lund: Studentlitteratur.
- Lundstedt, S. (2003). *Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes*. Umeå: Umeå University, Department of Chemistry, Environmental Chemistry, Doctoral thesis, 2003.
- Luthy, R. G., Aiken, G. R., Brusseu, M. L., Cunningham, S. D., Gschwend, P. M., Pignatello, J. J., Reinhard, M., Traina, S. J., Weber, W. J., Jr, & Westall, J. C. (1997). Critical review: sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science and Technology*, Vol. 31:12, pp. 3341-3347.
- McCarthy, J. F. & McKay, L. D. (2004). Colloid transport in the subsurface: past, present, and future challenges. *Vadose Zone Journal*, Vol. 3, pp. 326-337.
- McCarthy, J. F. & Zachara, J. M. (1989). Subsurface transport of contaminants. *Environmental Science and Technology*, Vol. 23:5, pp. 496-502.
- McMurry, J. (2004). *Organic chemistry*. 6. ed. Belmont, Calif.: Brooks/Cole.
- Nam, J. J., Thomas, G. O., Jaward, F. M., Steinnes, E., Gustafsson, Ö. & Jones, K. C. (2008). PAHs in background soils from Western Europe: influence of atmospheric deposition and soil organic matter. *Chemosphere*, Vol. 70, pp. 1596-1602.
- Naturvårdsverket (1993). *Miljöstörningar och hälsa. Miljön i Sverige: tillstånd och trender (MIST)*. Solna: Naturvårdsverket. Rapport 4139.

- Naturvårdsverket (1995). *Föroreningar i deponier och mark: ämnens spridning och omvandling*. Stockholm: Naturvårdsverket. Rapport 4473.
- Naturvårdsverket (1997). *Bakgrundshalter i mark: halter av vissa metaller och organiska ämnen i jord i tätort och på landsbygd: efterbehandling och sanering*. Stockholm: Naturvårdsverket. Rapport 4640.
- Naturvårdsverket (1999). *Vägledning för efterbehandling vid träskyddsanläggningar*. Stockholm: Naturvårdsverket. Rapport 4963.
- Naturvårdsverket (2002). *Aktionsplan för återföring av fosfor ur avlopp: huvudrapport till Bra slam och fosfor i kretslopp*. Stockholm: Naturvårdsverket. Rapport 5214.
- Naturvårdsverket (2008a). *Föroreningsspridning: tillämpning och utvärdering av metoder: huvudrapport*. Stockholm: Naturvårdsverket. Rapport 5834. (Elektronisk). Tillgänglig: <<http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/978-91-620-5834-0.pdf>>
- Naturvårdsverket (2008b). *Föroreningsspridning: tillämpning och utvärdering av metoder: delrapport 2: lakning av förorenad jord: resultat och utvärdering av metoder*. Stockholm: Naturvårdsverket. Rapport 5863. (Elektronisk). Tillgänglig: <<http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/978-91-620-5863-0.pdf>>
- Naturvårdsverket (2009a). *Riktvärden för förorenad mark: modellbeskrivning och vägledning*. Stockholm: Naturvårdsverket. Rapport 5976. (Elektronisk). Tillgänglig: <<http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/978-91-620-5976-7.pdf>>(2009-12-21).
- Naturvårdsverket (2009b). (Senast uppdaterad 2009-06-10). *Tabell över generella riktvärden för förorenad mark*. (Elektronisk). Tillgänglig: <<http://www.naturvardsverket.se/sv/Verksamheter-med-miljopaverkan/Efterbehandling-av-fororenade-omraden/Riskbedomning/Nya-generella-riktvarden-for-fororenad-mark/Tabell-over-generella-riktvarden-for-fororenad-mark/>>(2009-12-21).
- Oen, A. M. P., Cornelissen, G. & Breedveld, G. D. (2006). Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian harbour sediments. *Environmental Pollution*, Vol. 141, pp. 370-380.
- Pan, B., Xing, B., Tao, S., Liu, W., Lin, X., Xiao, Y., Dai, H., Zhang, X., Zhang, Y. & Yuan, H. (2007). Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption. *Chemosphere*, Vol. 68:7, pp. 1262-1269.
- Pashley, R. M. & Karaman, M. E. (2007). *Applied colloid and surface chemistry*. Chichester: Wiley.
- Pignatello, J. J. & Xing, B. (1996). Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science and Technology*, Vol. 30:1, pp. 1-11.
- Prescott, L. M., Harley, J. P. & Klein, D. A. (1996). *Microbiology*. 3. ed. Dubuque: Wm. C. Brown.

- Prothero, D. R. & Schwab, F. (2004). *Sedimentary geology: an introduction to sedimentary rocks and stratigraphy*. 2. ed. New York: W. H. Freeman.
- Ross, S. (1989). *Soil processes: a systematic approach*. London: Routledge.
- Ryan, J. N. & Elimelech, M. (1996). Review: colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 107, pp. 1-56.
- Schaumann, G. E. (2006). Review article: soil organic matter beyond molecular structure: Part 1: macromolecular and supramolecular characteristics. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, vol. 169:2, pp. 145-156.
- Seman, P.-O. & Svedberg, R. (1990). *Sanering av kreosotkontaminerad mark: en kunskapssammanställning*, Stockholm: Svenska Träskyddsinstitutet. Meddelanden nr 162.
- Sen, T. K. & Khilar, K. C. (2006). Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. *Advances in Colloid and Interface Science* Vol. 119, pp. 71-96.
- Smith, M. J., Lethbridge, G. & Burns, R. G. (1999). Fate of phenanthrene, pyrene and benzo[a]pyrene during biodegradation of crude oil added to two soils. *FEMS Microbiology Letters*, Vol. 173, pp. 445-452.
- Soil Science Society of America (2009). (Senast uppdaterad/granskad 2009-08-31). *Table 2. Pore size classification. (After Brewer, R. 1964. Fabric and mineral analysis of soils, John Wiley & Sons).* (Elektronisk). Tillgänglig: <<https://www.soils.org/files/publications/soils-glossary/table-2.pdf>>(2009-10-01).
- van Loon, G. W. & Duffy, S. J. (2007). *Environmental chemistry – a global perspective*. 2. ed. Oxford: Oxford University Press
- Villholth, K. G. (1999). Colloid characterization and colloid phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in two creosote-contaminated aquifers in Denmark. *Environmental Science and Technology*, Vol. 33:5, pp. 691-699.
- Walker, C. H., Hopkin, S. P., Sibly, R. M. & Peakall, D. B. (2006). *Principles of ecotoxicology*. 3. ed. Boca Raton: CRC, Taylor & Francis.
- Xing, B. & Pignatello, J. J. (1997). Dual-Mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environmental Science and Technology*, Vol. 31:3, pp. 792-799.
- You, S.-J., Yin, Y. & Allen, H. E. (1999). Partitioning of organic matter in soils: effects of pH and water/soil ratio. *The Science of the Total Environment*, Vol. 227, pp. 155-160.
- Zar, J. H. (1999). *Biostatistical analysis*. 4. ed. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall.
- Zumdahl, S. S. (2005). *Chemical principles*. 5. ed. Boston, Mass.: Houghton Mifflin Co.