

# Tallbark för saneringsändamål

En studie över tallbarks sorptionskapacitet  
för tungmetaller och polyaromatiska kolväten



*Karin Täljemark  
Karin Öberg*

---

Institutionen för Kemiteknik  
Lunds Tekniska Högskola  
Lunds Universitet



TALLBARK FÖR SANERINGSÄNDAMÅL  
EN STUDIE ÖVER TALLBARKS SORPTIONSKAPACITET FÖR TUNGMETALLER OCH  
POLYAROMATISKA KOLVÄTEN

PINE BARK FOR REMEDIATION PURPOSE  
A STUDY OF THE SORPTION CAPACITY OF PINE BARK FOR HEAVY METALS AND  
POLYAROMATIC HYDROCARBONS

Examensarbete för Civilingenjörsexamen 180 p, Lunds Tekniska Högskola, Lunds Universitet  
Kemiteknik, Karin Täljemark  
Ekosystemteknik, Karin Öberg

Thesis work for Master of Science 240 ECTS, Lund Institute of Technology, Lund University  
Chemical Engineering, Karin Täljemark  
Environmental Engineering, Karin Öberg

Handledare/Supervisors:

Professor Per Warfvinge  
Institutionen för Kemiteknik  
Kemicentrum  
Box 124  
221 00 Lund  
[Per.Warfvinge@chemeng.lth.se](mailto:Per.Warfvinge@chemeng.lth.se)

Anja Enell  
Institutionen för Kemiteknik  
Kemicentrum  
Box 124  
221 00 Lund  
[Anja.Enell@chemeng.lth.se](mailto:Anja.Enell@chemeng.lth.se)

Helen Hansson  
Carl Bro Energikonsult  
Carl Gustafs väg 4  
205 09 Malmö  
[helen.hansson@sycon.se](mailto:helen.hansson@sycon.se)

Utfört av/Written by:

Karin Täljemark  
Getingevägen 58 A  
222 41 Lund  
[karin.taljemark@home.se](mailto:karin.taljemark@home.se)

Karin Öberg  
Celsiusgatan 5  
212 14 Malmö  
[karinviola@everyday.com](mailto:karinviola@everyday.com)



## SAMMANFATTNING

Tallbark har visat sig vara en effektiv sorbent för både tungmetaller och kolväten [1, 2]. Eftersom tallbark kan erhållas som restprodukt från sågverk är det ett billigt och miljövänligt alternativ jämfört med många andra sorbenter. I den här studien undersöktes tallbarks sorption av tre tungmetaller och sex PAHer. Tallbarken som användes härstammar från *Pinus sylvestris*.

I metallstudien användes satsreaktorer där sorptionen av både enkla och binära lösningar av  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  och  $\text{Zn}^{2+}$  undersöktes. Resultaten från metallstudien jämfördes med Langmuirs, Freundlichs och Sips adsorptionsmodeller [3].

PAH-studien av naftalen, acenaften, fluoren, fenantren, fluoranten och pyren utfördes som både satsreaktor- och tubreaktorförsök. Resultaten från tubreaktorförsöken presenteras i form av genombrottskurvor.

Vid låga initiala metallkoncentrationer sorberades upp till 98 % av metallerna av barken. Vid en jämförelse av barkens affinitet för de tre olika metallerna kunde affinitetsordningen bestämmas till  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ .

Barkens sorptionskapacitet för PAHer ökade med ökande molekylvikt och hydrofobicitet av PAH-molekylen, från att inte ta upp något av naftalen och acenaften till ett 75 % upptag av pyren. Satsreaktorförsöket gav ett sämre upptag än tubreaktorförsöket.



## ABSTRACT

Pine bark has been shown to be an effective sorbent of both heavy metals and hydrocarbons [1, 2]. Since pine bark can be obtained as a byproduct from sawmills, it is very cost effective and has low environmental impact compared to many other sorbents. In this study the sorption of three heavy metals and six PAHs by pine bark was examined. The pine bark used in the experiments originates from *Pinus sylvestris*.

The metal study was set up as a batch experiment where both single and binary component adsorption of the metals  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  were investigated. Equilibrium data from the metal experiment was compared with the Langmuir, Freundlich and Sips adsorption isotherm models [3].

The PAH study of naphthalene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, fluoranthene and pyrene was carried out as both continuous flow and batch experiments. The results from these tube reactor experiments are presented in this report as breakthrough curves.

At low initial metal concentration as much as 98 % of the metals could be removed by the bark. When the three metals were compared the affinity order of the bark was determined to be  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ . The Sips adsorption isotherm model had the best fitting of the metals tested.

The sorption capacity of the bark increased with increasing molecular weight and hydrophobicity of the PAH molecule, from zero uptake of naphthalene and acenaphthene to a 75 % uptake of pyrene. The batch experiment however showed an altogether lower sorption compared to the continuous flow experiment.



## **FÖRORD**

Examensarbetet utfördes på Institutionen för Kemiteknik vid Lunds Tekniska Högskola i samarbete med Carl Bro Energikonsult på uppdrag av Sydkraft Värme Syd AB, som också stått för finansieringen. Examinator var Per Warfvinge, professor vid Institutionen för Kemiteknik, LTH.

Vi vill tacka våra båda handledare Anja Enell och Helen Hansson samt vår examinator och huvudhandledare Per Warfvinge för råd och stöd. Ett stort tack också till Ecobarks referensgrupp, biogeokemigruppen på Institutionen för Kemiteknik samt Fredrik Reichenberg för givande diskussioner, Britt-Marie Pott och Torbjörn Håkansson för introduktion av atomabsorptionsspektrofotometern, Tommy Olsson, Maj-Lis Gerneresson samt Birgitta Svensson för hjälp med analyser.

Lund, februari 2003

Karin Täljemark och Karin Öberg





# INNEHÅLLSFÖRTECKNING

<b>1</b>	<b>INLEDNING</b> .....	<b>11</b>
1.1	BAKGRUND .....	11
1.2	SYFTE.....	12
1.3	AVGRÄNSNINGAR.....	12
1.4	DISPOSITION .....	13
<b>2</b>	<b>LITTERATURSTUDIE</b> .....	<b>14</b>
2.1	TALL OCH TALLBARK.....	14
2.2	TEORIER KRING ADSORPTION OCH JONBYTESMEKANISMER.....	15
2.3	TUNGMETALLER .....	21
2.4	TIDIGARE FORSKNING KRING TALLBARKS METALLSORPTION .....	24
2.5	POLYAROMATISKA KOLVÄTEN .....	26
2.6	TIDIGARE FORSKNING KRING PETROLEUMPRODUKTER OCH BARK... ..	28
<b>DEL 1: BARKEN</b> .....		<b>29</b>
<b>3</b>	<b>KARAKTERISERING AV BARKEN</b> .....	<b>29</b>
3.1	BARKENS URSPRUNG .....	29
3.2	KATJONBYTESKAPACITETEN, CEC .....	29
3.3	TOTALT ORGANISKT KOL (TOC), KEMISK SYREFÖRBRUKNING (COD) OCH HALT ORGANISKT KOL .....	29
3.4	PORSTORLEK OCH YTAREA .....	30
3.5	KORNSTORLEKSFÖRDELNING.....	30
3.6	DISKUSSION KRING KARAKTERISERINGEN.....	31
<b>DEL 2: TUNGMETALLER</b> .....		<b>33</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAL TUNGMETALLSTUDIE</b> .....	<b>33</b>
4.1	SORBENTMATERIAL .....	33
4.2	KEMIKALIER .....	33
4.3	ÖVRIGA MATERIEL .....	33
<b>5</b>	<b>METODBESKRIVNING TUNGMETALLSTUDIE</b> .....	<b>34</b>
5.1	UTFÖRANDE AV LABFÖRSÖK .....	34
5.2	ANALYSMETODER .....	35
<b>6</b>	<b>RESULTAT TUNGMETALLSTUDIE</b> .....	<b>36</b>
6.1	KOPPARUPPTAG.....	36
6.2	ZINKUPPTAG .....	37
6.3	BLYUPPTAG .....	39
6.4	ADSORPTIONSISOTERMER.....	40
6.5	AFFINITETSORDNING OCH SELEKTIVITET .....	43
6.6	JONBYTESSTUDIE.....	45
<b>7</b>	<b>DISKUSSION TUNGMETALLSTUDIE</b> .....	<b>46</b>
7.1	JÄMFÖRELSE MELLAN LABFÖRSÖK OCH VERKLIGHET .....	46

7.2	METODUTVÄRDERING .....	46
7.3	DISKUSSION KRING RESULTATEN .....	47
7.4	JÄMFÖRELSE MED ANDRA SORBENTER .....	48
<b>8</b>	<b>SLUTSATSER OCH REKOMMENDATIONER TUNGMETALLSTUDIE.....</b>	<b>50</b>
<b>9</b>	<b>FÖRSLAG PÅ FORTSATTA STUDIER MED TUNGMETALLER .....</b>	<b>51</b>
<b>DEL 3:</b>	<b><i>POLYAROMATISKA KOLVÄTEN</i> .....</b>	<b>53</b>
<b>10</b>	<b>MATERIAL PAH-STUDIE .....</b>	<b>53</b>
10.1	PAH-LÖSNING .....	53
10.2	SORBENTMATERIAL .....	54
10.3	SPE-KOLONNER.....	54
10.4	INTERNSTANDARD .....	54
<b>11</b>	<b>METODBESKRIVNING PAH-STUDIE.....</b>	<b>55</b>
11.1	TUBREAKTOR METOD 1 .....	55
11.2	TUBREAKTOR METOD 2.....	55
11.3	SATSREAKTOR METOD .....	56
11.4	FASTFASEXTRAKTION, SPE .....	56
11.5	GC-ANALYS .....	57
<b>12</b>	<b>RESULTAT PAH-STUDIE.....</b>	<b>58</b>
12.1	TUBREAKTOR .....	58
12.2	SATSREAKTOR .....	62
12.3	JÄMFÖRELSE MELLAN TUBREAKTOR OCH SATSREAKTOR.....	62
<b>13</b>	<b>DISKUSSION PAH-STUDIE.....</b>	<b>64</b>
13.1	JÄMFÖRELSE LABFÖRSÖK OCH VERKLIGHET .....	64
13.2	FÖRSÖKSUPPSTÄLLNING OCH METODER .....	64
13.3	DISKUSSION KRING RESULTATEN.....	65
<b>14</b>	<b>SLUTSATSER OCH REKOMMENDATIONER PAH-STUDIE.....</b>	<b>67</b>
<b>15</b>	<b>FÖRSLAG PÅ FORTSATTA STUDIER MED PETROLEUMPRODUKTER .</b>	<b>68</b>
	<b>REFERENSER.....</b>	<b>69</b>
	<b>BILAGOR</b>	

# 1 INLEDNING

## 1.1 BAKGRUND

Förorenad mark och vatten utgör ett hot mot vår miljö och kan bidra till negativa konsekvenser i ekosystemen. Människan har ökat halterna av metaller som är i omlopp i miljön. Genom utsläpp till luft, som spridits över stora områden, och utsläpp till mark och vatten har halterna av en del metaller ökat markant i sjöar och vattendrag. Förhöjda metallhalter är allvarligt eftersom många metaller kan ge biologiska störningar redan vid låga halter. Försurning medverkar till att metaller blir lätttrörliga varvid effekterna blir än värre. Ett annat miljöproblem är spridningen av organiska miljögifter så som t ex PAH'er och PCB. Utsläpp av dessa ämnen i den akvatiska miljön hotar de känsliga ekosystemen då ämnena ofta är både långlivade och bioackumulerbara.

Strävan efter att få ner föroreningshalterna i naturen till godtagbara nivåer har resulterat i många olika saneringstekniker. Tekniker som använts för att rena vatten från tungmetaller är bland annat omvänd osmos, elektrodialys och elektrolys. Numera används adsorption och jonbyte som alternativ eller komplement till dessa tekniker. Även vid rening av vatten förorenat med organiska miljögifter används olika typer av sorbentmaterial såsom torv och aktivt kol. De konventionella produkterna inom adsorption och jonbyte har varit relativt dyra varför forskning har inriktats på att hitta material som är både effektiva och billiga. Tallbark har visat sig vara ett bra alternativ med sina många funktionella grupper. Sverige är ett land med en hög andel tallskog och är därför ett lämpligt land för vidare utveckling av denna produkt.

Sydkraft Värme Syd AB gav oss i uppgift att studera produkten Ecobark och dess sorptionsförmåga av tungmetaller och petroleumprodukter. Tallbarken som produkten tillverkas av erhålls som restprodukt vid sågverk. I Sydkrafts biobränslefabrik i Värnamo tas tallbarken till vara för att kunna användas som saneringsmedel. Barken torkas, krossas, males och siktas vilket resulterar i slutprodukten Ecobark, vilken även marknadsförs under namnet Sanbark. Efter användning kan barken antingen förbrännas, där energin tas till vara i form av fjärrvärme, eller komposteras så att näringen kan återgå till naturen och resultera i nya tallar och sluta kretsloppet. Ecobarks livscykel kan ses i figur 1.1 nedan.



Figur 1.1 Ecobarks livscykel[4]

Att tallbarkspulver är en bra oljesorbent har varit känt sedan 1960-talet och användningsområdet har sedan dess kontinuerligt breddats. Barken har exempelvis visat sig vara en mycket bra sorbent även för tungmetaller. Idag används tallbarken bland annat som aktiv substans i filter för dagvattenbrunnar, luktfilter vid reningsverk och sorbent vid oljesanering till land och till havs.

## 1.2 SYFTE

Syftet med tungmetallstudien har varit att bestämma barkpulvrets sorptionskapacitet av tungmetaller i varierande koncentrationer och anpassa adsorptionsisotermer till resultaten. Studien om petroleumprodukter har inriktats på polyaromatiska kolväten, PAH-er, och syftet har varit att bestämma olika PAH-ers genombrott i ett kontinuerligt flödessystem med en kolonn packad med tallbark. Vidare har examensarbetet syftat till att kartlägga tallbarkspulvret med avseende på bl a ytegenskaper och kornstorlek samt ge förslag på vidare studier inom området.

## 1.3 AVGRÄNSNINGAR

Tungmetallstudien har avgränsats till att behandla tallbarks upptag av tvåvärda koppar-, bly- och zinkjoner då dessa tungmetaller är vanligt förekommande och utgör ett stort miljöproblem. Försöken med tungmetaller har utförts i rumstemperatur som satsreaktorförsök i labbskala. Metallkoncentrationerna har varierats mellan 10 och 500 mg/l. I samtliga försök har en barkkoncentration på 10 g/l använts och det initiala pH-värdet har justerats till 5.

PAH-studien har avgränsats till att behandla de sex PAH-erna naftalen, acenaften, fluoren, fenantren, fluoranten och pyren då de finns med på listan över ”priority pollutants” från The U.S. Environmental Protection Agency. De initiala koncentrationerna har för samtliga PAH-er

legat kring 40 µg/l vatten. Kolonnförsöken har utförts i rumstemperatur i labbskala och flödet har hållits konstant på 3.6 ml/min. I jämförande syfte har även en mindre satsreaktorstudie med samma initialkoncentrationer utförts.

#### **1.4 DISPOSITION**

Rapporten börjar med en litteraturstudie som berör tallbarkens uppbyggnad och funktion samt teorier kring adsorption och jonbytesmekanismen. Dessutom tar den upp miljöproblematiken kring tungmetaller och PAHer samt tidigare publicerade forskningsresultat inom området tallbark och sorption.

Härefter följer den praktiska biten av rapporten vilken är uppdelad i tre delar. Den första delen beskriver den bark som använts som sorbent i labförsöken. Här finns de metoder redovisade som använts vid karakteriseringen liksom de resultat den gett samt en avslutande diskussion.

Del två handlar om sorptionsförsök med tungmetaller och bark i bänkskala. Här beskrivs vilka material och metoder som har använts i försöken och under vilka betingelser de har utförts. Därefter redovisas resultaten av labförsöken med efterföljande diskussion kring dessa. Sist ges förslag på fortsatta studier inom området.

I den tredje och sista delen beskrivs labförsöken med bark och PAHer. Denna del är uppbyggd efter samma modell som del två.

Samtliga analysresultat från tungmetallsstudien respektive PAH-studien finns redovisade i tabellform i bilagor sist i rapporten.

## 2 LITTERATURSTUDIE

### 2.1 TALL OCH TALLBARK

#### 2.1.1 Tallen, vårt näst vanligaste träd

Tallen (*Pinus sylvestris*) invandrade till Sverige från sydost för ca 12 000 år sedan och är nu näst granen vårt vanligaste skogsträd. Tallen finns i så gott som hela landet och kan bli över 30 meter hög och upp till 550 år gammal [5]. Tallens rötter är djupgående och den trivs på nästan all slags mark.

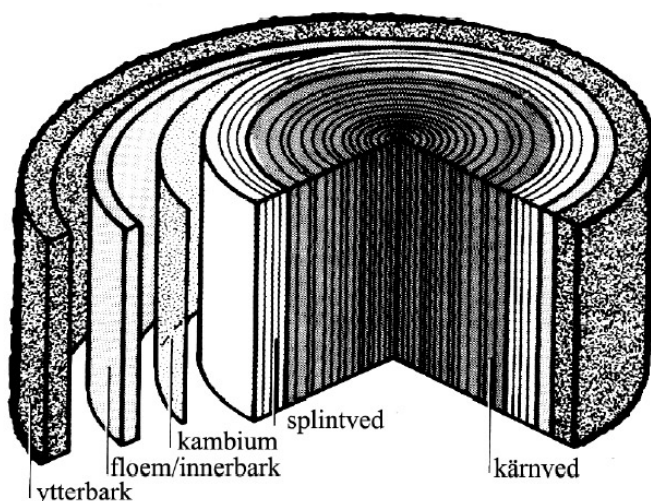
Genom hela trädstammen löper mörgen. Den består av döda celler i de äldre delarna av stammen men har en levande funktion i unga träd och i de yttersta grenarna, där den står för tillväxten. Mörgen omges sedan av veden, den största delen av stammen. Utanför veden finns kambiet, stammens tillväxtzon. Kambiet är i sin tur omgivet av innerbarken och ytterbarken. All tillväxt sker genom celledelning i kambiet där xylem produceras radiellt inåt och floem produceras ut mot barken. Xylemet fungerar som ett rörsystem som transporterar vatten och joner från rötter till krona medan floemet transporterar socker från de fotosyntetiserande cellerna i kronan ned till rötterna. Näringen tar sig även in i stammen genom mörgrålar, kanaler som löper radiellt i trädets tvärriktning [6].

Veden består av ca 40 % cellulosa, 28 % lignin och 20 % hemicellulosa [7]. Den består dessutom av hartser, fetter, äggviteämnen, garvämnen och olika mineraliska beståndsdelar. Cellerna i veden är ihåliga och långsträckta, ca 5 mm långa [6]. Vätska transporteras mellan cellerna med hjälp av porer i cellväggarna. Porer bildas ofta på samma ställe i närliggande celler vilket ger upphov till porpar. Olika typer av porer uppstår beroende på vilka celler som ska sammanbindas, som enkla och halvenkla porpar och ringporer [6]. Cellerna binds samman med hjälp av ligninet, som fungerar som ett bindemedel. Cellväggarna är uppbyggda av olika fibrer, bl a cellulosa-fibrer, som är orienterade i olika riktningar i förhållande till varandra. Celler nybildas enbart under växtsäsongen. Vårved kallas den ved som produceras under vår och försommar. Den är ljusare än sommarveden och kännetecknas av hög vattenledningsförmåga. Eftersom vårveden bildas när näringstillförseln är som störst växer cellerna snabbt men får tunna väggar och därmed en låg densitet på ca 400 kg/m<sup>3</sup>. Sommarveden, som produceras från sommaren fram till det att tillväxten avtar, är mycket hårdare p g a sin långsamma tillväxt och har en densitet på ca 900 kg/m<sup>3</sup> [6].

#### 2.1.2 Barkens uppbyggnad

Barken utgör 10-15 % av trädets totala massa [8]. Barken består av ett aktivt inre lager, floem, och en relativt inert ytterbark. Ytterbarken har till uppgift att skydda trädet mot insekter, djur och eld samt att förhindra vattenförluster. Nederst på stammen, där det är som störst behov av skydd, är ytterbarken därför uppbyggd av tjocka plattor medan den övergår i rödbruna tunna flagor högre upp.

Floemet består av bl a av parenkymceller och silceller. Parenkymcellerna lagrar näringsämnen medan silcellerna står för vätske- och näringstransport. Eftersom lager på lager av floem bildas varje år pressas det yttersta lagret till en kollaps. Silcellerna och andra liknande strukturer töjs, flagnar eller spricker sönder och blir del av den yttre inerta barken. Stammens uppbyggnad illustreras i figur 2.1 nedan.



*Figur 2.1 Stammens uppbyggnad [9]*

### 2.1.3 Barkens kemiska egenskaper

Barken innehåller höga koncentrationer av lösliga ämnen såsom pektin, fenoliska ämnen och suberin. Det finns även en högre andel mineraler i bark än i ved. Barken kan delas upp i följande beståndsdelar: fibrer, korkceller och finfraktionerat material. Fibrerna består av cellulosa, hemicellulosa och lignin medan det finfraktionerade materialet utgörs av högkoncentrerade polyfenoler.

De extraktiva ämnena, vilka utgör 20-40 % av barkens torrsvikt, kan delas upp i en lipofil och en hydrofil del. Den lipofila delen utgörs av fetter, vax, terpenier och dess derivat, högre alifatiska alkoholer och kåda [8]. Den hydrofila delen utgörs av kondenserade tanniner (fenolsyror), enkla polyfenoler och dess glykosider, mono- och disackarider samt suberin.

### 2.1.4 Barkens fysikaliska egenskaper

Tallbarks hydrofobicitet beror på både kemiska och fysikaliska faktorer. De flesta barkpartiklar är täckta med lipofila organiska ämnen samtidigt som barkens grova yta skapar en ytspänning som fysiskt repellerar vatten [10]. Studier visar på att ung tallbark är mer hydrofob än gammal tallbark. Tallbarks inre porvolym uppskattas till ca 43 % av barkpartikeln totala volym [11]. Poröppningar så stora som 5-60 nm har hittats på ytan hos floemet och man har även funnit kanaler som binder samman dessa öppningar med porer inne i barkpartikeln. Med Scanning Electron Microscopy, SEM, har iakttagits att tallbarks inre struktur består av håligheter med en diameter upp till 78  $\mu\text{m}$  [11].

## 2.2 TEORIER KRING ADSORPTION OCH JONBYTESMEKANISMER

### 2.2.1 Adsorption på fasta ytor

När man talar om adsorption så benämns det fasta material som har förmåga att koncentrera signifikanta mängder av andra substanser till sin yta för adsorbent medan de substanser som fastnar på ytan kallas för adsorbat. Barken fungerar alltså som adsorbent medan metalljonerna/kolvätena fungerar som adsorbat. Eftersom barken är ett poröst material kan



adsorptionen ske både på kornets ytteryta och på porväggarna. Porerna kan delas in i tre olika grupper beroende på storlek; makroporer med en diameter över 50 nm, mesoporer med en diameter mellan 2 och 50 nm samt mikroporer med en diameter under 2 nm.

Adsorptionskapaciteten presenteras ofta i form av en isoterm, vilken ger sorbentens kapacitet i ett jämviktssystem. Genombrottskurvor är ett annat sätt att presentera adsorptionsdata. En genombrottskurva beskriver adsorptionskinetiken i ett kontinuerligt flödessystem, som t ex när förorenat vatten rinner genom sorbentbädd.

Adsorption kan indelas i två huvudtyper, fysikalisk och kemisk adsorption, vilka beskrivs i kapitel 2.2.2 och 2.2.3 nedan.

### 2.2.2 Fysikalisk adsorption

Den fysikaliska adsorptionen kallas även fysisorption och beror på elektrostatiske krafter och van der Waals krafter. Ett exempel på fysikalisk adsorption är när gas kondenserar på en fast yta. I detta fall är fysisorptionen helt ospecifik och är endast beroende av adsorbatets egenskaper, ej av adsorbentens.

Fysikalisk adsorption kan utnyttjas för att bestämma en del av adsorbentens fysikaliska egenskaper såsom porstorleksfördelning, yta, total porvolym och till viss del även porernas utseende. Hydrofob adsorption och jonbyte är exempel på fysikalisk adsorption.

#### *Hydrofob adsorption*

Adsorption av organiska ämnen styrs av den hydrofoba interaktionen mellan det adsorberade ämnet och partikelytan. Den hydrofoba adsorptionen är därför proportionell mot ämnets hydrofobicitet och partikelytans hydrofobicitet. Adsorbentens hydrofobicitet är i sin tur proportionell mot halten organiskt kol i sorbenten. Oktanol/vattenfördelningskoefficienten  $K_{ow}$  beskriver hur ett ämne fördelas mellan en vattenfas (polär) och en n-oktanolfas (opolär).

$K_{ow}$  beräknas enligt: 
$$K_{ow} = \frac{c_o}{c_w}$$

där  $c_o$  är ämnets koncentration i oktanolfasen och  $c_w$  är koncentrationen i vattenfasen. På samma sätt kan fördelningskoefficienten för vatten och organiskt kol,  $K_{oc}$ , tecknas vilken är direkt beroende av värdet på  $K_{ow}$ .  $K_{oc}$ -värdet kan sedan användas för att beräkna fördelningskoefficienten  $K_d$  vilken beskriver fördelningen mellan lösning och adsorbentmaterial [12]:

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc}$$

där  $K_{oc}$  är fördelningskoefficienten mellan vatten och sorbentens organiska kol och  $f_{oc}$  är andelen organiskt kol i sorbenten. Således kan en sorbents sorptionsförmåga av ett visst hydrofobt ämne uppskattas utifrån halten organiskt kol i sorbenten.

#### *Jonbyte*

Barken är negativt laddad i vattenlösningar och på grund av detta uppstår ett elektriskt fält vid ytan. Katjonerna attraheras elektrostatiske till det elektriska fältet varpå den elektriska potentialen minskar med ökande avstånd från barkytan. Den negativa laddningen har då neutraliserats.

Vid jonbyte attraheras jonen enbart elektrostatiskt av en partikelyta med motsatt laddning. Därmed adsorberas jonen ganska långt från ytan vilket gör att den lätt kan bytas ut av konkurrerande joner.

Den zon där adsorptionen sker brukar vara några nanometer bred och kallas det diffusa dubbelskiktet. Det diffusa dubbelskiktet består av ett inre Sternskikt där den elektriska potentialen faller linjärt, och ett yttre diffust skikt där potentialen avtar logaritmiskt [12]. Vid jonbyte binds de flesta joner in i det yttre skiktet och påverkar därför inte ytans nettoladdning. Men en liten del av jonerna binds in i Sternskiktet, vilket då tillförs jonernas laddning. Andra joner som är mer reaktiva, såsom bly, kan bindas in ännu längre vid partikelytan. Det är då inte enbart elektrostatisk attraktion.

### **2.2.3 Kemisk adsorption**

Kemisk adsorption eller ”kemisorption” sker långsammare än fysisorption och är mycket specifik (selektiv). Kemisorption uppkommer vid balansering av en laddningsobalans på en adsorbents yta. Denna obalans uppstår eftersom materialets yttersta atomer saknar angränsande atomer på ena sidan och därmed kommer att ha fria valenser riktade utåt [13]. Molekyler kan då bindas kemiskt till adsorbentens yta. Vanligtvis krävs en relativt hög aktiveringsenergi och kemisorptionens hastighet är därmed oftast starkt temperaturberoende. Då ett monolager uppstått, d v s då hela den tillgängliga ytan är täckt av ett molekyl- eller atomlager adsorbat, ändras ytans karaktär. Ingen ytterligare kemisorption kan ske eftersom det inte finns några aktiva säten kvar att fästa på.

Kemisorptionen kan vara en reversibel process men behöver inte vara det. Desorptionen kan istället ske i form av ett nytt ämne om kemisk reaktion skett på ytan. Kemisk adsorption kan användas för att bestämma antalet aktiva centra och ytkinetik hos en adsorbent. Ytkomplexbildning är ett exempel på kemisk adsorption.

#### ***Ytkomplexbildning***

Katjoner bildar gärna komplex med syret i hydroxylgrupper eller karboxylgrupper vilket gör att metalljoner attraheras till ytor med dessa grupper. Komplexbildningen underlättas om den totala ytan har motsatt laddning till jonens. Ytkomplexbildning gör att jonen adsorberas närmare ytan än om enbart elektrostatisk bindning var delaktig. Den komplexbundna jonen kan fortfarande bytas ut mot andra joner, men då enbart mot joner som också bildar ytkomplex. Koppar, bly och kvicksilver är exempel på metaller som bildar starka ytkomplex framförallt med hydroxyl-, karboxyl- och fenolgrupper. Kadmium, nickel och zink är exempel på medelstarkt adsorberande katjoner, medan kalcium och magnesium enbart bildar svaga ytkomplex. Kalium och natrium binds nästan uteslutande genom elektrostatiskt jonbyte.

### **2.2.4 Adsorptionens beroende av olika parametrar**

Den elektrostatiska attraktionen mellan ytan och jonerna är olika stor vid olika pH eftersom koncentrationen av vätejoner påverkar ytans laddning. Det gör pH till den viktigaste parametern vid adsorption. Detta fungerar även reversibelt, d v s adsorptionen av joner kan även påverka pH-värdet. När t ex en tvåvärd metalljon adsorberas till en partikelyta skulle det normalt leda till en ökning av partikelns laddning med två enheter. Det är dock inte termodynamiskt fördelaktigt att öka laddningen så mycket vilket gör att partikeln släpper ifrån sig vätejoner för att kompensera och pH sänks [12]. Adsorptionen av metaller till organiskt material ökar med ökat pH till en viss gräns, varefter den sedan minskar igen. Minskningen

vid högt pH beror på att lösligheten för humusämnen ökar med ökat pH varvid de tar med sig metallerna ut i lösning igen.

Den hydrofoba adsorptionen är inte lika känslig för förändringar i pH och jämviktskoncentration vilket gör att det är vanligare med ett pH-oberoende  $K_d$ -värde än vid annan adsorption.

### 2.2.5 Adsorptionsisotermer

En adsorptionsisoterm är ett uttryck för sambandet mellan mängden adsorberad substans och koncentrationen av adsorbatet i lösningen vid jämvikt. Det finns olika modeller för adsorptionsisotermer som kan användas vid olika tillfällen.

#### **Langmuir**

En av de vanligaste isotermerna är Langmuirisotermen, vilken grundar sig på följande antaganden:

- 1) Hela ytan har samma affinitet för adsorption
- 2) Ingen interaktion förekommer mellan redan adsorberade molekyler
- 3) All adsorption sker via samma mekanism och alla adsorberade komplex har samma struktur
- 4) Adsorptionen sker endast upp till maximalt ett monolager

Langmuirisotermen kan beskrivas matematiskt på följande sätt [3]:

$$q = \frac{q^0 \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C}$$

- där  $q$  = Adsorberade joner (mmol/g)  
 $C$  = Jämviktskoncentration i vattenfasen (mM)  
 $q^0$  = Maximalt upptag, Langmuirkonstant (mmol/g)  
 $b$  = Langmuirkonstant

Langmuirkonstanten  $b$  är kvoten mellan adsorptionshastigheten  $k_a$  och desorptionshastigheten  $k_d$  och bestäms empiriskt. Ju högre värde på  $b$ , desto bättre adsorption.

#### **Freundlich**

Freundlichisotermen grundar sig också på antagandet att adsorptionen endast sker i ett monolager. Skillnaden mot Langmuir är att sorbentens yta antas ha en heterogen valensfördelning och därmed inte har samma affinitet för sorbatet överallt.

Sambandet kan beskrivas matematiskt genom följande ekvation [3]:

$$q = K \cdot C^{1/n}$$

- där  $q$  = Adsorberade joner (mmol/g)  
 $C$  = Jämviktskoncentration i vattenfasen (mM)  
 $K$  = Freundlichkonstant relaterad till sorptionskapaciteten (mmol/g)  
 $n$  = Freundlichkonstant

### **Sips**

Sips modell är en kombination av Langmuir- och Freundlichmodellerna och kan beskrivas på följande sätt [3]:

$$q = \frac{q^0 \cdot (b \cdot C)^{1/n}}{1 + (b \cdot C)^{1/n}}$$

där  $q$  = Upptaget av joner (mmol/g)  
 $C$  = Jämviktskoncentration i vattenfasen (mM)  
 $q^0$  = Maximalt upptag (mmol/g)  
 $b$  = Sipskonstant relaterad till adsorptionsenergin  
 $n$  = Sipskonstant relaterad till sorptionsintensiteten

De tre modellerna ovan är idealiserade och relativt enkla i sin utformning. De fungerar troligtvis bra till att på ett enkelt matematiskt sätt åskådliggöra barkens sorption av tungmetaller men de kan inte användas för att teoretiskt beskriva hur sorptionen fungerar.

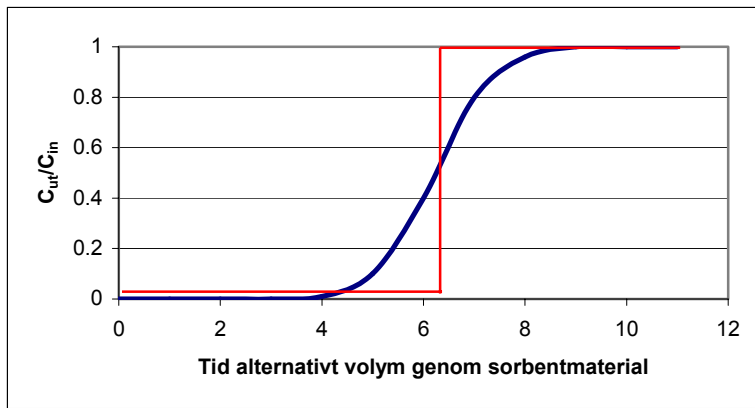
### **Ytkomplexmodeller**

För anpassning till mer komplexa system har ytkomplexmodeller tagits fram, vilka förutom de kemiska interaktionerna även tar hänsyn till de elektrostatiske krafterna. Eftersom energin som är inblandad i de elektrostatiske interaktionerna inte går att mäta måste den istället beräknas utifrån en rad termodynamiska samband.

WHAM är ett exempel på en ytkomplexmodell som ofta används för adsorption av metaller till humusämnen [12]. Dess styrka ligger i hanteringen av de heterogena ytgrupperna på humusämnena. Barken är som sorbent ännu mer komplex än humusämnena då den består av flera olika typer av adsorberande ytor. Dock bör ytkomplexmodeller vara framtiden när det gäller att på ett bra sätt beskriva barkens sorption av exempelvis tungmetaller.

### **2.2.6 Genombrottskurvor**

En genombrottskurva beskriver adsorptionskinetiken i ett kontinuerligt flödessystem. Idealt sett bör en kolonn packad med sorbentmaterial ha en så smal mätnadszon som möjligt som gradvis stiger upp i kolonnen. Om sorbentmaterialet i denna zon mätas fullständigt utan att något av föroreningen slipper förbi fås ett så kallat pluggflöde. Normalt sett går detta inte att uppnå utan genombrottskurvan får ett S-format utseende vilket kan ses i figur 2.2.



**Figur 2.2** Genombrottskurvor – den röda kurvan representerar ett idealt pluggflöde och den blå kurvan är ett exempel på hur en reell genombrottskurva kan se ut

Genombrottskurvans lutning avgör till vilken grad sorbentens kapacitet kan utnyttjas. Även om det tar lång tid innan utgående föroreningskoncentration är lika hög som ingångskoncentrationen så hjälper inte det om kolonnen hela tiden läcker mindre mängder av ämnet i fråga. Om kurvans utseende påminner om det ideala pluggflödet kan sorbentens kapacitet utnyttjas fullt ut, d v s tills hela kolonnen är mättad.

Det verkliga utseendet på genombrottskurvan beror på en rad olika faktorer. Ju högre flödes hastighet genom kolonnen desto tidigare kommer genombrottet och desto mer liknar kurvan det ideala pluggflödet. Höjden på sorbentmaterialet i kolonnen är också en mycket viktig faktor; ju högre kolonn desto senare genombrott. Är sorbentmaterialet för grovkornigt blir genombrottskurvan flack och sorbentmaterialet måste bytas ut tidigare då det släpper igenom för mycket. Små partiklar ger däremot en kurva som mer liknar det ideala pluggflödet men även neråt finns en gräns för vad som är möjligt p g a tryckfallet.

## 2.3 TUNGMETALLER

### 2.3.1 Metallföroreningar i dagvatten

Dagvatten är ofta mycket mer förorenat av tungmetaller än vad avloppsvatten är. Dagvattnets sammansättning varierar med nederbördsmängd, nederbördens föroreningshalt och vilken typ av avrinningsyta som avses. Dagvatten från motortrafikerade ytor är ofta starkt förorenat och har höga halter av bly och koppar. Bebyggda områden med bostadshus ger dagvatten med höga kopparhalter från kopparkoppar och i industriområden är företrädesvis zinkhalterna höga. I tabell 2.1 återfinns schablonvärden för medelhalterna av bly, zink och koppar i dagvatten [14].

Tabell 2.1 Schablonvärden för medelhalter av bly, zink och koppar i dagvatten

	Bly (µg/l)	Zink (µg/l)	Koppar (µg/l)
<b>Industri</b>	30-100	225-450	35-150
<b>Trafik</b>	50-120	125-300	25-80
<b>Bostäder &gt;50 p/ha</b>	30-120	125-450	25-180
<b>Bostäder &lt;50 p/ha</b>	30-70	75-225	25-80
<b>Trafikerad gata</b>	100-200		50-100
<b>Parkeringsyta</b>	30-150		50-100

Utsläppen ovan kan jämföras med Naturvårdsverkets kriterier vid tillståndsbedömning, vilka kan ses i tabell 2.2.

Tabell 2.2 Naturvårdsverkets kriterier vid tillståndsbedömning av metaller i vatten [15]

Klass	Benämning	Bly (µg/l)	Zink (µg/l)	Koppar (µg/l)	Biologiska effekter
1	Mycket låga halter	<0.2	<5	<0.5	Inga eller mycket små risker
2	Låga halter	0.2-1	5-20	0.5-3	Små risker
3	Måttligt höga halter	1-3	20-60	3-9	Effekter kan förekomma. Störst risk i mjuka, närings- och humusfattiga vatten samt i vatten med lågt pH. Påverkan på reproduktionen.
4	Höga halter	3-15	60-300	9-45	Ökande risker
5	Mycket höga halter	>15	>300	>45	Metallhalterna påverkar överlevnaden hos vattenlevande organismer redan vid kort exponering.

Det är vanligt att metaller bildar komplex med vissa anjoner t ex hydroxidjoner och organiska syror. Komplexen deltar inte i adsorptions- eller utfällningsreaktioner. En ökad komplexbildning ökar då även skenbart lösligheten för metallen. Vissa metaller binds så starkt till organiska ämnen såsom humusämnen att de i löst form nästan enbart befinner sig i organiska komplex. De är då ofta mindre toxiska än som fria katjoner [12]. Metallers transportastighet bestäms till största del av deras benägenhet att adsorberas till jord och sediment.

### 2.3.2 Bly

Bly förekommer naturligt i jordskorpan med en genomsnittlig koncentration på 14 mg/kg [16]. I haven är däremot den naturliga blyhalten lägre, mellan 0.02 och 0.35 µg/kg [17]. Den naturliga blyhalten i luften uppskattas till  $5 \cdot 10^{-4}$  µg/kg [17]. Numera används bly främst i batterier, ammunition och som legeringsämne men fram till 1984 användes det även som tillsats i bensin. Den höga användningen av bly har starkt ökat dess förekomst i naturen.

Vid lågt pH och låg alkalinitet förekommer bly i akvatisk miljö främst som  $Pb^{2+}$  medan det vid alkalina förhållanden kan bilda lösliga organiska- och hydroxikomplex. Bly binds mycket starkt till sulfhydrylgrupper i humus, karboxylgrupper, oxider och lermineral [16]. Det leder till att bly stannar kvar i markens ytskikt under lång tid och transporteras endast långsamt därifrån. Därför finns det fortfarande mycket höga nivåer kvar i marken även om blymängden i nederbörden har minskat.

Bly har visat sig ha en hämmande effekt på nedbrytningen av växtrester, och därmed även frigörelsen av näring ur dessa rester. Det är framförallt den vattenlösliga delen av bly som påverkar nedbrytningen [18]. Bly ger även skador på djur och människor där det binds till proteiner och andra funktionella grupper. Upptag av bly genom andning utgör den största risken för människan eftersom bly kan ta sig in i blodet och penetrera blodhjärnbarriären [18].

### 2.3.3 Koppars

Koppars är allmänt förekommande i jordskorpan med en nivå på 50 mg/kg [16] och i svenska sjöar med en nivå på 0.3 µg/l [15]. De globala naturliga flödena av koppars till atmosfären varje år uppskattas till 28 kton vilket är i samma storleksordning som de mänskliga utsläppen till atmosfären. Världshaven tillförs ca 1200 kton koppars naturligt vart år samt ca 310 kton genom mänskliga aktiviteter [19]. Av det totala kopparsflödet till mark dominerar de mänskliga källorna stort. Koppars används ofta i ledningar och kablar p g a dess låga elektriska resistivitet.

Koppars biotillgänglighet och toxicitet i akvatisk miljö bestäms bl a av vattnets hårdhet, alkalinitet, pH, humusinhåll och förekomst av andra metaller. Ökad alkalinitet och pH sänker toxiciteten liksom natrium och organiskt material. Tensider däremot kan höja toxiciteten [20]. Som jon kan koppars vara antingen mono- eller divalent laddad. I oxiderande miljö är  $Cu^+$  instabil och bildar  $Cu^{2+}$ . I syrerik miljö fälls kopparshydroxid och karbonater ut. Det har visat sig att toxiciteten beror till stor del på aktiviteten av hydroxikomplexen medan karbonatkomplexen tycks vara förhållandevis ofgiftiga. I sötvatten kan upp till 99 % av den lösta koppars bindas till organiska komplex [16]. Koppars förmåga att sorberas på järn-, mangan- och aluminiumoxider gör den svårörlig i akvatisk miljö.

Markförorening av koppars leder till en minskad biologisk aktivitet och markorganismer som svamp och olika smådjur kan slås ut. Koppars har därmed en hämmande effekt på nedbrytningen. I vattenmiljö räknas koppars som en av de potentiellt giftigaste metallerna, jämförbar med kadmium och kvicksilver [20]. Koppars ger en ökad permeabilitet hos cellmembranen med ökat jonläckage (t ex  $K^+$ ) och ökat kopparsupptag som följd.

### 2.3.4 Zink

Zink är en mycket vanlig metall i jordskorpan med en genomsnittlig nivå på 70 mg/kg [16]. I svenska sjöar har zink en naturligt förekommande koncentration på 1 µg/l [15]. Som fri

metalljon har zink två positiva laddningar,  $Zn^{2+}$ . På grund av sin låga elektropotential används zink i stor utsträckning som korrosionsskydd för stålprodukter men även i legeringar, batterier och gummi. De svenska zinkutsläppen till vatten och luft har minskat betydligt sedan början på 1980-talet. Utsläppen till luft har minskat från 1200 till 100 ton/år och utsläppen till vatten har minskat från 1700 till 350 ton/år [21]. Den största delen av zinkutsläppen till vatten kommer från gamla gruvupplag, i många fall även från gruvor där det aldrig har brutits någon zink.

Zink är en av de lätttrörligaste metallerna i naturen. Det beror på att zink inte bildar komplex med organiskt material i samma utsträckning som andra tungmetaller, utan förekommer till mer än 90 % som aktiv fri katjon i marklösningen [22]. Den följer därför lätt med vattenströmmarna ner genom marken. Halten zink i mark avtar med andra ord mycket snabbare än till exempel bly och koppar när nu utsläppen har minskat kraftigt. I sötvattenmiljö anses zinks adsorptionsbenägenhet följa en viss ordning: oxider/hydroxider > suspenderat organiskt material > alger > leror [22]. Andelen organiskt bunden zink är högre i salt- än i sötvatten.

Zinks förekomstform och därmed dess toxicitet i akvatisk miljö är beroende av faktorer som vattnets salthalt, pH, alkalinitet och hårdhet samt av zinkhalten. Toxiciteten minskar med ökad hårdhet, ökad syrehalt, ökad mängd organiskt material, ökad fosfor- och natriumhalt samt ökad salthalt. Det är endast den lösta zinken som är biotillgänglig och kan tas upp av organismer.

Zink är dock en nödvändig metall och ett av våra viktigaste spårämnen. Zink skyddar organismer mot skadliga upptag av andra icke essentiella metaller som till exempel kadmium och bly.



## 2.4 TIDIGARE FORSKNING KRING TALLBARKS METALLSORPTION

### 2.4.1 Inverkande parametrar på sorptionskapaciteten

Teles de Vasconcelos och González Beca började 1992 att titta på tallbarks sorptionsförmåga av  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  och  $Cr^{3+}$  [1]. Tallbarken, från arten *Pinus pinaster*, försattes först under vakuum för att få ut luften ur porerna. Syftet med detta var att få så bra vätning av barken som möjligt. Barken skakades sedan med olika metallösningar i 16 timmar tills en jämvikt ställt in sig. Vasconcelos och Beca kom fram till att metalladsorptionen ökar med minskad partikelstorlek enbart p g a den ökade ytarean per viktenhet bark och inte p g a en ojämn kemisk sammansättning av de olika kornstorlekarna. Vidare fann de att partikelstorlekens betydelse minskade vid högt initialt pH-värde liksom vid höga metalljonskoncentrationer.

Vid lågt initialt pH-värde (3.0) ökade pH:t under försöken med både kadmium och krom p g a  $H^+$ -upptag av barken. Vätejoner är med andra ord en stark konkurrent till metaller, framförallt när metalljonerna är få i förhållande till antalet vätejoner. Vid ett initialt pH på 5.0 sjönk däremot pH-värdet under samtliga sorptionsförsök. Både mättnadskapaciteten och adsorptionsintensiteten ökade med ett högre initialt pH men för att förhindra utfällning användes maximalt pH 5 i försöken.

Vasconcelos och Beca visade även med sina försök att adsorptionskapaciteten för barken kan jämföras med den för aktivt kol vid upptag av blyjoner [23].

### 2.4.2 Försök med aktiverad bark

Eftersom karboxylgrupperna ansågs stå för den största delen av barkens sorptionsförmåga fortsatte Vasconcelos m fl 1997 med försök att aktivera barken med svavelsyra, fosforsyra, salpetersyra och ättiksyra för att öka barkens andel av karboxylgrupper [24]. Behandling med ättiksyra gav enbart en låg ökning av upptagningsförmågan. Aktivering med fosforsyra gav en stor förbättring, ca 180 %, av adsorptionskapaciteten men förstörde samtidigt barkens struktur samt färgade lösningen vit. Svavelsyra förbättrade kapaciteten med ca 400 % men förstörde också barkens struktur medan salpetersyra ökade upptaget med ca 350 % men barken läckte då stora mängder extraktiva ämnen.

Samma år undersöktes även barken i kolonnförsök för att kunna fastställa flödets och blykoncentrationens inverkan på genombrottskurvan [25]. Flödena varierades mellan 12 och 59 ml/min och både naturlig bark och bark aktiverad med ammoniak användes. Genombrottet kom snabbare vid ökat flöde och ökad blykoncentration. Generellt var det högre adsorption i början av processen då även den största pH-minskningen ägde rum. Flödet visade sig ha ganska liten inverkan på upptaget av bly. Den totala mängden bly som tagits upp per viktenhet bark var densamma för de testade flödena. Mättnadskoncentrationen låg på 33 mg  $Pb^{2+}$ /g torr bark. Den aktiverade barken tog upp ca tre gånger så mycket som den naturliga barken men läckte ämnen som färgade lösningen.

### 2.4.3 Förhållanden för en bra sorption

Al-Ashesh m fl har gjort försök med kanadensisk tallbark och analyserat dess sorptionsförmåga av kadmium och andra tungmetaller [26]. De visade då att hårdhetsgraden på det vatten som renades påverkade metallupptaget. En hög koncentration av såväl hårda

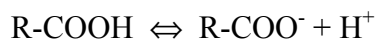
(Mg<sup>2+</sup> och Ca<sup>2+</sup>) som mjuka (Na<sup>+</sup> och K<sup>+</sup>) joner minskade sorptionen av kadmium. Dock var minskningen störst i hårt vatten d v s vid höga halter av Mg<sup>2+</sup> och Ca<sup>2+</sup>.

Forskargruppen studerade även andra parametrars inverkan på metallsorptionen. Ett ökat initialt pH-värde från 4.0 till 5.5 gav ett ökat metallupptag. Liknande försök gjordes även 1999 då det framkom att upptaget av kopparjoner stagnerade vid initiala pH-värden över 5.6 [27]. pH-värdet sjönk med tiden i bark/kopparlösningen eftersom barken släpper vätejoner. Det visade sig vara en fördel att hålla pH-värdet på en konstant nivå eftersom barkens förmåga att ta upp metaller minskar med minskat pH. Minskad partikelstorlek på barken gav ett ökat kadmiumupptag beroende på större yta per viktenhet bark [26].

#### 2.4.4 Varför tar barken upp tungmetaller?

Genom olika tester har Al-Asheh visat att de metallbindande egenskaperna hos barken finns hos karboxyl- hydroxyl-, fosfat- och aminogrupper [26]. Dessa funktionella grupper är i sin tur delar av proteiner, kolhydrater och fenoliska ämnen.

Det är de negativa laddningarna som uppstår när exempelvis fenol- och karboxylgrupper dissocierar som attraherar metalljoner. Karboxylgruppernas dissociation kan beskrivas med följande formel:



där R står för den organiska makromolekylen, barken, och COOH är en odissocierad karboxylgrupp. Karboxylgrupperna dissocierar vid ganska låga pH-värden (3-5), så ju högre pH desto större negativ laddning får barkpartikeln. Dissociationsgraden ökar med ökad jonstyrka vilket beror på att det bildas ett skikt av motsatt laddade joner i närheten av de laddade partiklarna. Fenolgrupperna RArOH, där Ar symboliserar en bensenring, dissocierar först vid pH > 7.

Att karboxylgrupperna verkligen har del i sorptionen av koppar visade Al-Asheh genom att inhibera dessa med esterifiering av barken varvid kopparupptaget minskade med 16.4 % [26]. Blockering av aminogrupper genom metylering minskade Cu<sup>2+</sup> adsorptionen med 5.3 %. Av ämnesgrupperna i barken visade sig lipiderna och pigmenten ha högst kapacitet att binda koppar (9.6 mg/g) [28]. Barken består dock huvudsakligen av kolhydrater och lignin varför dessa ämnen stod för högsta totala sorptionen.

I satsreaktorförsök visades att vid sorption av Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> och Ni<sup>2+</sup> släppte barken ifrån sig ökande mängder av Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> och H<sup>+</sup> med ökad metalljonskoncentration [29]. Detta indikerar att jonbyte är en mekanism av betydelse vid barkens upptag av metalljoner. Jonbytesteorin bekräftades ytterligare vid undersökning i elektronmikroskop då det visade sig att Ca<sup>2+</sup> på cellväggarna byttes ut mot andra metalljoner. En mindre mängd sorberade metalljoner återfanns inne i cytoplasman medan det inte fanns några spår av metaller i vakuolerna.

Al-Asheh m fl har även utfört en ESR-analys (Electron Spin Resonance) vilken indikerade att mängden fria radikaler i barken kraftigt reducerades vid kopparupptag [29]. Detta menar forskarna kan bero på att metalljonsorptionen öppnar upp den cellulära matrisen och gör det möjligt för barkens egna fria radikaler att slå sig ihop med varandra. En annan möjlig förklaring är att kopparjonernas fria elektron paras med barkens fria radikaler.

### 2.4.5 Selektivitet för olika metalljoner

Al-Asheh konstaterade att barkens affinitetsordning mellan de testade metallerna är  $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  [29]. En möjlig orsak till detta är att  $\text{Cu}^{2+}$  har en oparad elektron och är paramagnetisk. Därmed attraheras denna jon till sorbenten medan  $\text{Cd}^{2+}$  och  $\text{Ni}^{2+}$ , som saknar oparade elektroner, repelleras något.

## 2.5 POLYAROMATISKA KOLVÄTEN

### 2.5.1 Uppbyggnad och egenskaper

Polyaromatiska kolväten, PAHer, är uppbyggda av två eller flera fusionerade bensenringar i olika formationer. Som regel är alkylerade och vinklade PAHer mer ostabila än deras osubstituerade och raka derivat [30]. PAHer är kända för sin låga vattenlöslighet, höga termiska stabilitet och mycket höga affinitet för organiskt material. Dessa egenskaper ökar med ökad molekylvikt i PAH-gruppen.

En del PAHer såsom naftalen är akut toxiska. Större PAHer är inte lika akut toxiska men kan däremot vara starkt cancerframkallande. En del PAHer har enbart en svag carcinogen effekt medan andra, såsom 7,12-dimetyl-benso(a)antracen och benso(a)pyren, tillhör de mest carcinogena ämnena i världen [31]. Då PAH-molekyler, liksom andra relativt stora och lipofila molekyler, kommer in i kroppen påbörjas en nedbrytningsprocess för att göra ämnet mer vattenlösligt och därmed möjligt att avlägsna med urinen. Under metaboliseringen som sker i flera steg bildas bland annat dioler och epoxider. Om den bildade epoxiden är relativt stabil, vilket är fallet vid nedbrytning av benso(a)pyren, kan den lätt binda in till DNA vilket kan leda till cancer [31, 32].

### 2.5.2 Ursprung

I och med industrialismens utveckling har utsläpp av PAHer till naturen blivit ett allt större miljöproblem. PAHer bildas framförallt vid ofullständig förbränning av organiskt material och genom bildning av råolja. PAHer har hamnat i naturen till följd av industriella aktiviteter såsom framställande av tjära och kreosot, förbränning av fossila bränslen och spill av råolja, men även skogsbränder är en stor källa.

Antalet alkylgrupper på de bildade PAHerna är omvänt proportionellt mot temperaturen vid vilken bildningen sker. Eftersom temperaturen vid industriell förbränning är avsevärt mycket högre än då PAHer bildas på naturlig väg blir alltså den antropogena andelen PAHer mer stabil (få alkylgrupper) och stannar därför kvar längre i naturen [30]. På grund av den låga vattenlösligheten och låga tillgängligheten för mikrobiell nedbrytning stannar PAHerna oftast kvar nära källan. Vid utsläpp av PAHer till luft fastnar molekylerna på aerosoler och kan på så sätt transporteras långa sträckor.

### 2.5.3 Mikrobiell nedbrytning

Jordens mikroorganismer kan ofta bryta ned olika föroreningar till mindre farliga produkter. Tyvärr är PAHer både svårtillgängliga för mikroorganismerna på grund av den hårda sorptionen till markpartiklar och dessutom svåra att bryta ned. Detta är anledningen till varför höga PAH-koncentrationer härstammande från tidiga industrier fortfarande kan hittas i jorden.

För att ett ämne ska kunna brytas ned av mikroorganismer bör ämnet vara löst i vatten så det kan tas in i cellen. Eftersom PAHers löslighet i vatten minskar med ökad molekylvikt, minskar även nedbrytningsmöjligheten med ökad molekylvikt [30]. Dessutom har den största andelen PAHer antropogent ursprung vilket gör att de naturligt förekommande organismerna inte alltid har varit i kontakt med föroreningen under tillräckligt lång tid för att hinna anpassa sig och muteras.

En mycket viktig faktor för nedbrytningshastigheten är koncentrationen av elektronacceptorn. Det märks framförallt när syre används som elektronacceptor eftersom syre har en mycket låg löslighet i vatten och en mycket långsam diffusion i jord [30]. Biotillgängligheten av PAHer i jord är även beroende av hur gammal föroreningen är eftersom bindningsstyrkan och djupet som PAHerna sitter på i jordpartikeln ökar med tiden [30]. I en åldrad förorening är oftast enbart de mest svårnedbrytbara PAHerna kvar och syret kan ha tagit slut. Eftersom den aeroba nedbrytningen är den absolut viktigaste mekanismen vid nedbrytningen av PAHer, är nedbrytningen i detta fall marginell trots att mikrofaunan har hunnit anpassa sig vid en åldrad förorening.

#### 2.5.4 Nedbrytning med UV-ljus

Även om mikrobiell nedbrytning utgör den största nedbrytningsprocessen av PAHer i miljön så är fotokemiska reaktioner också ansvariga för reduktionen av PAHer från vatten och luft. Generellt gäller att de stora, mest aromatiska PAHerna bryts ner snabbast [33, 34].

#### 2.5.5 Gränsvärden och riktlinjer

Livsmedelsverkets gränsvärde för PAHer i dricksvatten är 0.10 µg/l [35]. Detta värde ska tillämpas på summan av ämnena benso(b)fluoranten, benso(k)fluoranten, benso(g,h,i)perylene och inden(1,2,3-cd)pyren. För ytvatten finns inga riktvärden dokumenterade i Sverige, men de gällande riktlinjerna för Kanada presenteras i tabell 2.3 nedan.

*Tabell 2.3 Riktlinjer för PAHer i ytvatten i Kanada [36]*

PAH	Riktlinje (µg/l)
Naftalen	1
Acenaften	6
Fluoren	12
Fenantren	0.3
Fluoranten	4
Pyren	*

För avloppsslam som ska användas på åkermark finns det ett svenskt riktvärde för PAHer på 3 mg/kg TS som ej bör överskridas [37].

## 2.6 TIDIGARE FORSKNING KRING PETROLEUMPRODUKTER OCH BARK

### 2.6.1 Tallbark som sorbent av hydrofoba ämnen

Pesticider är starkt hydrofoba ämnen som adsorberar till organiskt material. Brás har forskat på hur tallbark från *Pinus pinaster* tar upp klorerade pesticider [38]. I sorptionsstudien användes torkad bark i storleken 125-300  $\mu\text{m}$ . En liten kolonn (8.75 x 17.1 mm) packades med 500 mg bark, som dessförinnan sköljts med destillerat vatten. En pesticidlösning bestående av åtta olika pesticider, var och en med koncentrationen 2-5  $\mu\text{g/l}$ , pumpades därefter igenom kolonnen med en hastighet av 5 ml/min.

Endosulfan (ENS), dieldrin (DIE) och endrin (END) var de tre pesticider i försöken med lägst  $K_{oc}$ -värden; 12 400, 12 000, respektive 10 000. Dessa ämnen var de enda för vilka genombrottspunkten nåddes, vilket skedde då ca 12 liter pesticidlösning per gram bark gått igenom kolonnen. Försöket avbröts när en total volym av 30 liter, vilket motsvarar 60 liter per gram bark, hade pumpats igenom barkkolonnen. Övriga pesticider hade då ännu inte brutit igenom vilket innebär att barken fortfarande inte var mättad med dessa ämnen.

### 2.6.2 Möjlig förbehandling av barken

Då bark används som sorbent i avloppsvatten är det viktigt att utgående vatten inte har för höga halter av organiskt material. Vatten med hög COD-halt förbrukar mycket syre och är därför inte bra ur miljösynpunkt då det kan leda till syrebrist i recipienten.

Haussard m fl har studerat bark från *Pinus pinaster* och dess upptagningsförmåga av petroleumkolväten i avloppsvatten [2]. För att minska förekomsten av lösliga organiska ämnen såsom tanniner och terpenier, vilka bidrar till hög COD-halt, förbehandlades barken. Två olika typer av förbehandling undersöktes, biologisk och kemisk. Den biologiska förbehandlingen gjordes genom att först skölja barken med destillerat vatten. Sedan tilläts mikroorganismer att delvis bryta ner barken under en månads tid (Kilbrosprocessen) varpå torkning och malning följde. Den kemiska metoden innefattade en behandling av barken med saltsyra, varefter barken sköljdes och torkades. Sorptionskapaciteten för dieselolja visade sig vara lika stor oavsett användning av obehandlad eller på något sätt förbehandlad bark. I ett avloppsvatten med 14.4 g dieselolja per liter låg upptagningsförmågan i rumstemperatur kring 97 % vid en barkkoncentration på 20 g/l och kontakttiden 12 timmar [2]. Andra försök visade att största delen av oljan sorberades inom loppet av några minuter och att förhållandet mellan bark och olja bör ligga kring 1 för hög effektivitet [2].

### 2.6.3 Vättningsindex och ytspänning

Vättningsindex för en sorbent definieras som den högsta ytspänningen på en vätska vilken kan väta en sorbent, d v s fylla porerna så att den sjunker. Värdet bestäms genom att blanda till olika koncentrationer av vatten och isopropanol och därefter se i vilka blandningar sorbenten flyter respektive sjunker. Tidigare försök har visat att vättningsindex för tallbark ligger omkring 30-35 mN/m.

Barken tar upp vätskor som har lägre ytspänning än vättningsindexet. Vanligt vatten har en ytspänning på ca 72 mN/m och tas därför inte upp av barken. Dieselmotorolja har enligt litteraturen en ytspänning på ca 31 mN/m och kan således sorberas [2].

## **DEL 1: BARKEN**

### **3 KARAKTERISERING AV BARKEN**

#### **3.1 BARKENS URSPRUNG**

Barken som användes i försöken är en restprodukt från sågverk i närheten av Värnamo. I Sydkrafts bränslefabrik i Värnamo krossas först barken av en grovkvamn. Den går sedan in i en rökgastork som håller en ingångstemperatur på ca 450 °C. Utgående temperatur varierar beroende på önskad fukthalt. Barken som användes i dessa försök har ett börvärde på ca 120 °C då den önskade fukthalten är 4 %. Efter rökgastorken går barken vidare till en sikt där allt över 5 mm sällas bort. I en andra sikt tas partiklar mindre än 0.8 mm bort då de dammar för mycket. Den bark som var för grovkornig för att komma igenom den första sikten går vidare till en kvamn som mal barken för att sedan skicka tillbaka den till sikt nummer ett [39].

#### **3.2 KATJONBYTESKAPACITETEN, CEC**

CEC är den totala summan av utbytbara katjoner på barkens yta. Ju större CEC-värde desto fler katjoner kan adsorberas. CEC för den här barken har bestämts med BaCl<sub>2</sub>. Ba<sup>2+</sup> kan förtränga alla utbytbara katjoner vilket leder till att Ba<sup>2+</sup> sätter sig på barkytan medan alla utbytbara Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>+</sup> och K<sup>+</sup> m fl går i lösning.

Jonkoncentrationen anges i µekv/g vilket beräknas enligt: µekv/g = z·µmol/g, där z är jonens laddning. CEC-mätningen utfördes på Växtekologiska avdelningen vid Lunds Universitet varvid den totala katjonbyteskapaciteten uppmättes till 115.9 µekv/g. En sammanställning av barkens utbytbara katjoner visas i tabell 3.1 nedan.

*Tabell 3.1 Barkens utbytbara katjoner*

<b>Ämne</b>	<b>µekv/g bark</b>
Al	4.5
B	0.6
Ca	59.4
Fe	0.2
K	21.4
Mg	23.4
Mn	3.9
Na	2.3
H	2.7

#### **3.3 TOTALT ORGANISKT KOL (TOC), KEMISK SYREFÖRBRUKNING (COD) OCH HALT ORGANISKT KOL**

TOC, d v s totalhalten organiskt kol i en lösning, mättes efter att 2 g bark hade skakats i 200 ml destillerat vatten under 20 h utan pH-justering. Provet analyserades med jonkromatografi på Växtekologiska avdelningen vid Lund Universitet varvid TOC uppmättes till 176.6 mg/l.

COD är ett mått på mängden syre som går åt vid oxidation av allt organiskt material till koldioxid och vatten. För att undersöka COD skakades även här 2 g bark i 200 ml destillerat vatten under 20 h. Vattnet filtrerades sedan med 0.45 µm cellulosafilter (M-SAR) varpå COD-halten bestämdes spektrofotometriskt (Dr Lange) till 435 mg/l.

Halten organiskt kol uppmättes även den på Växtekologiska avdelningen vid Lund Universitet och bestämdes till 50 viktprocent.

*Tabell 3.2 Sammanställning av en del av barkens kemiska egenskaper*

	Mätvärde
TOC (mg/l)	176.6
COD (mg/l)	435
f <sub>oc</sub>	0.50

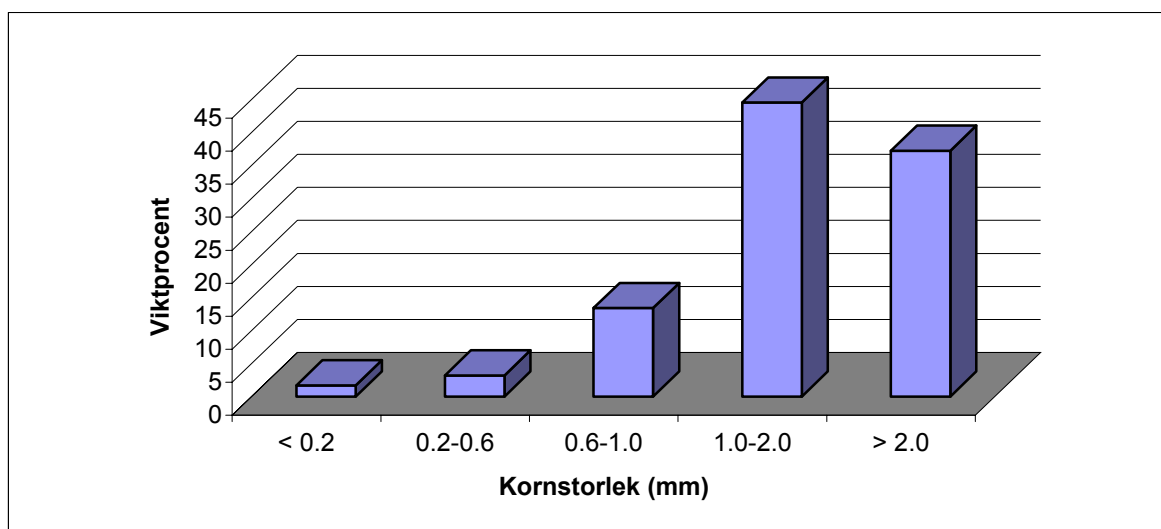
### 3.4 PORSTORLEK OCH YTAREA

Barken karakteriserades i fråga om porer och specifika yta med hjälp av BET-analys (efter upphovsmännen Brunauer, Emmet och Teller). Det instrument som användes var ASAP 2400 och finns på Institutionen för Kemiteknik på LTH.

Vid BET-analys av barken uppmättes en BET yta på 0.28 m<sup>2</sup>/g bark, och mikroporarean uppmättes till 0.19 m<sup>2</sup>/g. Den totala porvolymen uppmättes till 0.74 mm<sup>3</sup>/g vid ett relativt tryck på 0.9951.

### 3.5 KORNSTORLEKSFÖRDELNING

Barken torrsiktades med hjälp av siktar i storlekarna 200, 600, 1000 och 2000 µm (Retsch Analysensieb). Resultatet av siktningen visas i figur 3.1 nedan.



*Figur 3.1 Barkens kornstorleksfördelning*

### 3.6 DISKUSSION KRING KARAKTERISERINGEN

Vid karakteriseringen upptäcktes att Ecobarken skiljde sig något från specifikationen. Fukthalten uppmättes till 7 % istället för det specificerade värdet på 4 %, vilket kan bero på att barken tagit upp fukt från luften under lagringen. När det gäller flytförmågan har tidigare mätningar på SP, Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut, visat att 98 % av den bark som läggs på en vattenyta fortfarande flyter efter 24 timmar [40]. Under ett 20 timmars skakförsök sjönk en stor del, ca 75 %, av barken till botten. Att flytförmågan visade sig vara sämre än angivet kan till stor del bero på olikheterna i försöksutförandet. Under skakförsök släppte barken även ifrån sig ämnen som färgade vattnet brunt, något som till en viss del kan undvikas genom föregående sköljning av barken.

Av praktiska skäl satsades endast 0.46 m<sup>2</sup> bark för BET-analys. Det bör satsas ca 20 m<sup>2</sup> för att minimera den procentuella felmarginalen vid bestämning av ytarean. Kvävgasen som används i BET-analysen kan även fastna på provhållaren vilket ger ett större fel, desto mindre andel area som tillhör provet. BET-analysen visar på en relativt hög andel porer i mikroporregionen (< 20 Å). Det finns dock porer i hela skalan, även med diametrar över 2000 Å. Det är inte säkert att de porer som är tillgängliga för kvävgasen i BET-analysen, även är tillgängliga för stora organiska molekyler. För att kunna uppskatta sorptionen av sådana ämnen är det viktigt att även ta hänsyn till sorbentens porstorlek och porvolym.

Kvaliteten på barken beror på många olika faktorer. Trädets ålder påverkar hydrofobiciteten på barken, ung tallbark är mer hydrofob än gammal. Årstiden då trädet fälldes påverkar den initiala fukthalten i barken vilket påverkar nedbrytningen av mikroorganismer medan barken väntar på att behandlas. Det medför att tiden då barken lagras på hög också är en viktig faktor som påverkar hur långt nedbrytningen hinner framskrida. Barken har olika struktur beroende på om den har suttit upptill eller nedtill på trädet och dessutom inverkar förstås även hur stor andel ytter- och innerbark respektive flis som sammansättningen består av.

TOC beskriver hur stor den organiska föroreningsmängden är och COD är ett mått på hur mycket syre det krävs vid nedbrytning av föroreningen. Ett högt organiskt innehåll i vattnet innebär en ökning av antalet mikroorganismer, vilka bidrar till att syrehalten sjunker. Syretillståndet i vattnet är av vital betydelse för mikrobiella och kemiska processer i ekosystemet.

Naturvårdsverket delar in vattnet i sjöar och vattendrag i fem olika kvalitetsklasser. De vattendrag där inga kända negativa effekter föreligger på miljö och hälsa tillhör klass 1, medan klass 5 beskriver ett tillstånd som innebär tydliga negativa effekter på miljö och/eller hälsa [15]. Då Ecobarken skakats i 20 timmar med en barkkoncentration på 10 g/l uppmättes TOC till 176.6 mg/l. Detta värde är mer än 10 gånger högre än gränsen för kvalitetsklass 5, vilken är >15 mg/l. COD-halten för kvalitetsklass 5 är angiven till värden över 20.1 mg/l, medan COD-halten för bark/vattenblandningen uppmättes till 435 mg/l, ca 20 gånger högre. Vid användning av bark i saneringssyfte tillkommer dock ofta nytt färskt vatten kontinuerligt vilket medför att så höga barkkoncentrationer och därmed också TOC och COD-värden blir ovanliga.





## **DEL 2: TUNGMETALLER**

Tungmetallstudien har avgränsats till att behandla tallbarks upptag av tvåvärda koppar-, bly- och zinkjoner då dessa tungmetaller är vanligt förekommande och utgör ett hot mot vår miljö. Försöken med tungmetaller har utförts i rumstemperatur som satsreaktorförsök i labbskala. Metallkoncentrationerna har varierats mellan 10 och 500 mg/l. Alla blandningar har haft samma barkkoncentration, 10 g/l. Samtliga metallösningar har haft ett initialt pH-värde på 5.

### **4 MATERIAL TUNGMETALLSTUDIE**

#### **4.1 SORBENTMATERIAL**

I samtliga försök i denna studie användes tallbarkspulver av alla storleksfraktioner (0-5 mm), utan någon form av förbehandling. För en närmare beskrivning av tallbarkspulvrets egenskaper och karakteristika hänvisas till kapitel 3.

#### **4.2 KEMIKALIER**

För tillverkning av koppar-, zink- och blylösningar användes  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  respektive  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Metallsalterna blandades med destillerat vatten till metalljonskoncentrationerna 10, 30, 50, 100, 300 och 500 mg/l. Med hjälp av tillsatser av utspädda lösningar av  $\text{HNO}_3$  och  $\text{NaOH}$  justerades lösningarnas pH till 5.

Tvättlösningen som användes för att syratvätta allt glas bereddes av en del koncentrerad  $\text{HNO}_3$  (65 %) och nio delar destillerat vatten.

För konservering av proverna användes 65 %  $\text{HNO}_3$ .

Samtliga kemikalier hade pro analysi kvalitet.

#### **4.3 ÖVRIGA MATERIEL**

E-kolvorna som användes vid försöken var av märket Schott Duran, cellulosafilterna av märket M-SAR och polypropylenrören där proverna förvarades av märket Greiner. Skakbordet var av märket IKA Labortechnik, modell KS 501 digital. För pH-mätning användes PHM290 från Radiometer Copenhagen.

## 5 METODBESKRIVNING TUNGMETALLSTUDIE

### 5.1 UTFÖRANDE AV LABFÖRSÖK

#### 5.1.1 Satsreaktorförsök med enkla metallösningar

Satsreaktorförsöken förbereddes genom att bereda koppar-, bly- respektive zinklösningar i koncentrationerna 10, 30, 50, 100, 300 och 500 mg/l. Därefter blandades 2 gram bark med 200 ml metallösning i bafflade, syratvättade 250 ml E-kolvar. Förhållandet mellan bark och vätskemängd var således konstant i samtliga försök vilket bör beaktas vid betraktandet av resultaten. I figur 5.1 ses en av dessa satsreaktorer.



*Figur 5.1 Satsreaktor med bark och blylösning*



*Figur 5.2 Pågående satsreaktorförsök med bly*

E-kolvarna skakades på skakbord i 180 varv/min under 20 timmar för att säkerställa att jämvikt uppnåddes. För varje metallkoncentration gjordes tre replikat. Dessutom skakades en E-kolv för varje studerad koncentration utan bark för att kunna utesluta metallförluster till glasväggarna på E-kolvarna. Temperaturen i lösningarna höll rumstemperatur, ca 22 °C. I figur 5.2 ses skakbordet under ett pågående försök.

Efter skakförsöken filtrerades metallösningen genom 0.45 µm cellulosafilter för att avskilja barken, varpå pH för provet bestämdes. Filtreringen kan ses i figur 5.3 nedan. Proven konserverades därefter genom tillsats av HNO<sub>3</sub> till en slutkoncentration på 2%. Konserveringen av proven syftade till att förhindra förluster som härrör från mikrobiell aktivitet. Proven förvarades i kylskåp i polypropylenrör fram till analys.



*Figur 5.3 Filtrering av prov efter avslutat skakförsök*

### 5.1.2 Binära och tertiära försök

Eftersom tallbark i andra studier har visat sig ha varierande affinitet för olika joner gjordes även ett försök att fastställa hur barkens sorptionsförmåga påverkades av lösningar innehållande två respektive tre olika metalljoner.

För detta ändamål tillreddes metallösningar av  $\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$  samt  $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$  med startkoncentrationer på 100 mg/l vardera av de ingående jonerna. De binära och tertiära försöken utfördes därefter på samma sätt som de enkla metallförsöken.

### 5.1.3 Jonbytesstudie

För att kartlägga hur de joner som utgör den största andelen av barkens jonbyteskapacitet verkligen medverkar under jonbytet mättes koncentrationen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$  och  $\text{Mg}^{2+}$  efter skakförsök med olika blykoncentrationer. I ett av skakförsöken användes enbart destillerat vatten och bark för att mäta hur mycket av dessa joner som inte inbegriper jonbytet med  $\text{Pb}^{2+}$ . I de två andra försöken användes blykoncentrationer på 35 respektive 350 mg/l.

## 5.2 ANALYSMETODER

### 5.2.1 Atomabsorptionsspektrofotometri

En del av proverna analyserades till en början på sitt metallinnehåll med hjälp av en atomabsorptionsspektrofotometer, AAS, på avdelningen för Bioteknik, LTH. Maskinen var ny vid avdelningen och optimering för alla ämnen krävdes. Koppar var det första ämnet som analyserades. Efter ett flertal försök med delvis opålitliga värden och stora variationer fanns det inte längre någon möjlighet att hinna analysera alla prover med AAS. Proverna, bortsett från de allra första proverna från kopparförsöken, lämnades därför till ICP-analys.

### 5.2.2 Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)

Proven analyserades på sitt innehåll av koppar-, bly- och zinkjoner på Växtekologiska avdelningen vid Lunds Universitet, hos Tommy Olsson, med ICP-AES, vilket står för Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry.

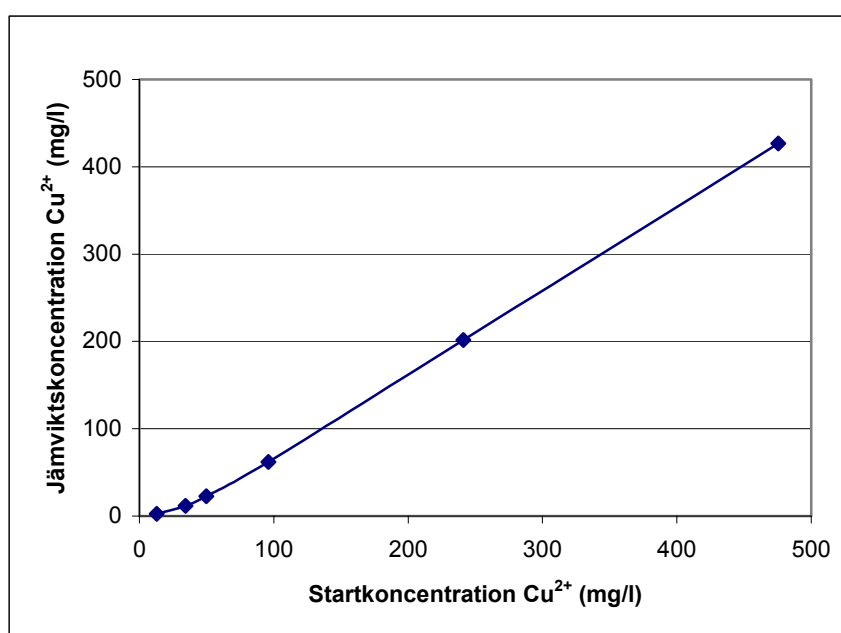
## 6 RESULTAT TUNGMETALLSTUDIE

Nedan redovisade resultat är medelvärden av triplikaten. För att se samtliga resultat i tabellform hänvisas till bilagorna längst bak i rapporten.

### 6.1 KOPPARUPPTAG

Samtliga resultat från kopparförsöken återfinns i tabellform i bilaga 1-3.

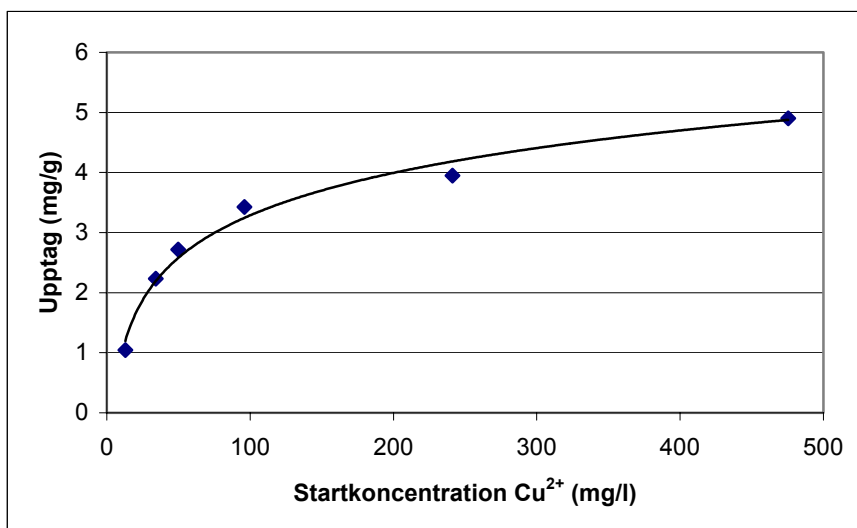
För koppar verkar sambandet mellan startkoncentration och jämviktskoncentration vara linjärt vid startkoncentrationer över 50 mg/l. Kopparjonkoncentrationen i vattnet vid jämvikt som en funktion av startkoncentrationen kan ses i figur 6.1.



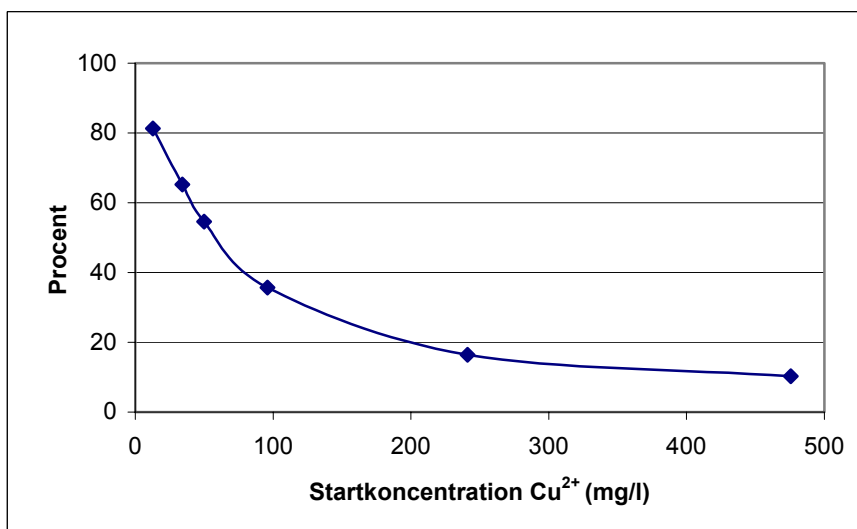
Figur 6.1 Jämviktskoncentration i lösningen som en funktion av startkoncentrationen

Vid den lägsta testade startkoncentrationen på 12.85 mg/l Cu<sup>2+</sup> tog barken upp 81.3 % av lösningens kopparjoner. Upptaget per gram bark var då 1.04 mg Cu<sup>2+</sup> vilket motsvarar 0.0164 mmol/g.

Maxupptaget av kopparjoner blev 4.90 mg/g (vilket motsvarar 0.0772 mmol/g) vid jämviktskoncentrationen 426.5 mg/l men det procentuella upptaget var då nere i 10.3 %. Upptaget av kopparjoner per gram bark återfinns i figur 6.2. Det procentuella upptaget, d v s sorberad mängd i förhållande till ursprungsmängden, som en funktion av startkoncentrationen kan ses i figur 6.3.



Figur 6.2 Upptag av kopparjoner per gram bark

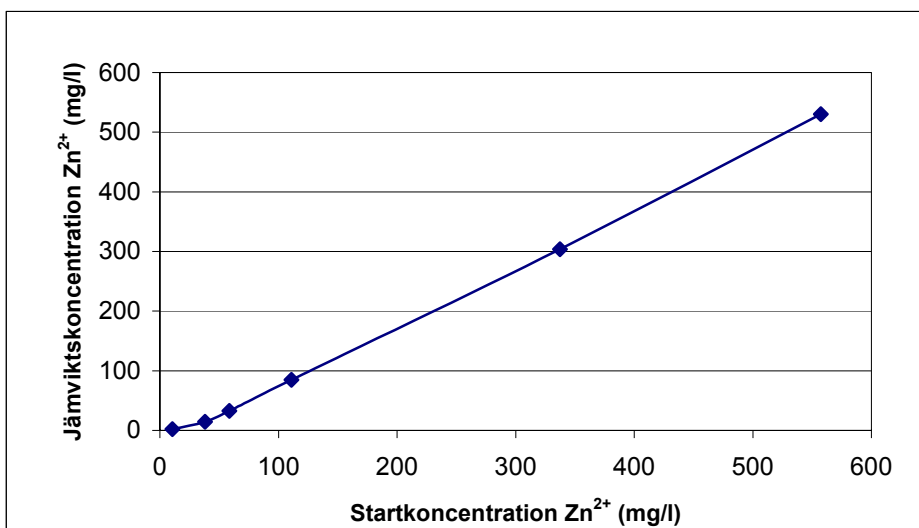


Figur 6.3 Procentuellt upptag av kopparjoner

## 6.2 ZINKUPPTAG

Samtliga resultat från zinkförsöken återfinns i tabellform i bilaga 4-6.

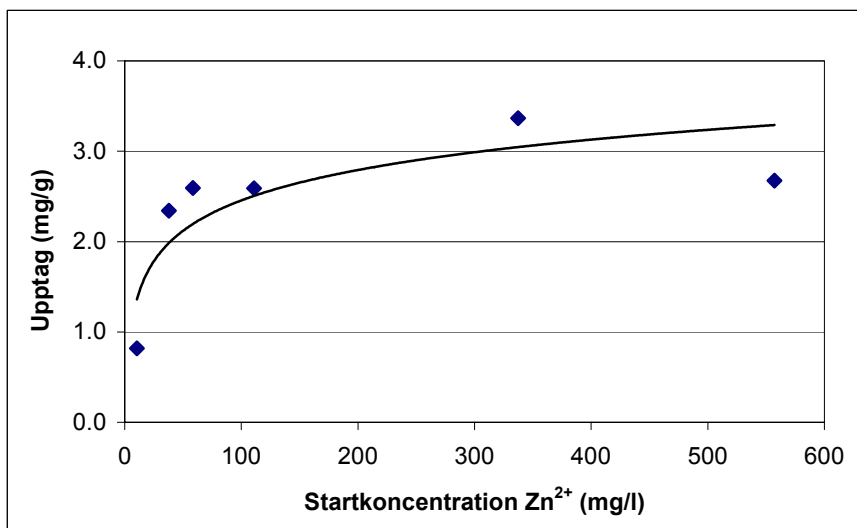
Triplikaten vid startkoncentrationen 337 mg/l visade stor varians varför det presenterade värdet vid denna koncentration är något osäkert. Zinkjonskoncentrationen i vattnet vid jämvikt som en funktion av startkoncentrationen kan ses i figur 6.4. Sambandet är till synes näst intill linjärt åtminstone vid höga koncentrationer.



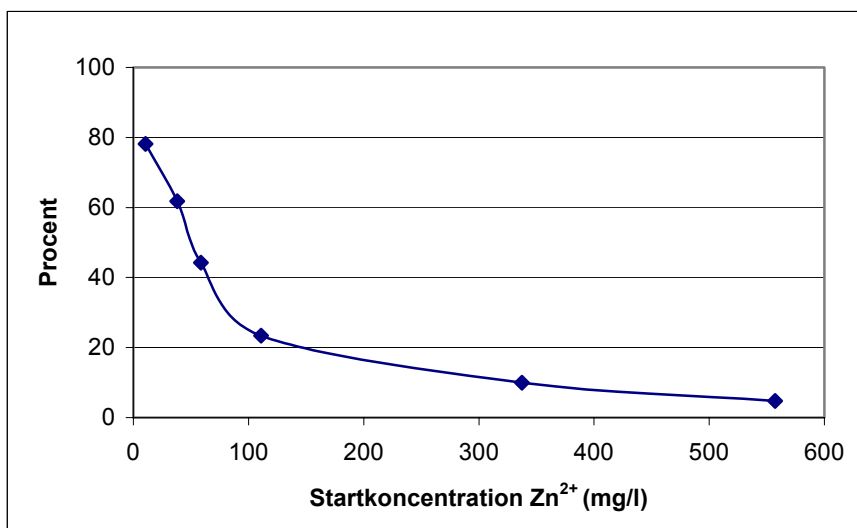
*Figur 6.4* Jämviktskoncentration i lösningen som en funktion av startkoncentrationen

Vid en startkoncentration på 10.49 mg/l Zn<sup>2+</sup> togs 78.2 % av zinket upp av barken. Upptaget var då 0.82 mg Zn<sup>2+</sup> per gram bark (0.0125 mmol/g).

Maxupptaget blev 3.36 mg/g vilket motsvarar 0.0514 mmol/g (vid jämviktskoncentrationen 337 mg/l) men då var det procentuella upptaget nere i 10.0 %. Upptaget av zinkjoner per gram bark återfinns i figur 6.5 medan det procentuella upptaget som funktion av startkoncentrationen kan ses i figur 6.6.



*Figur 6.5* Upptag av zinkjoner per gram bark

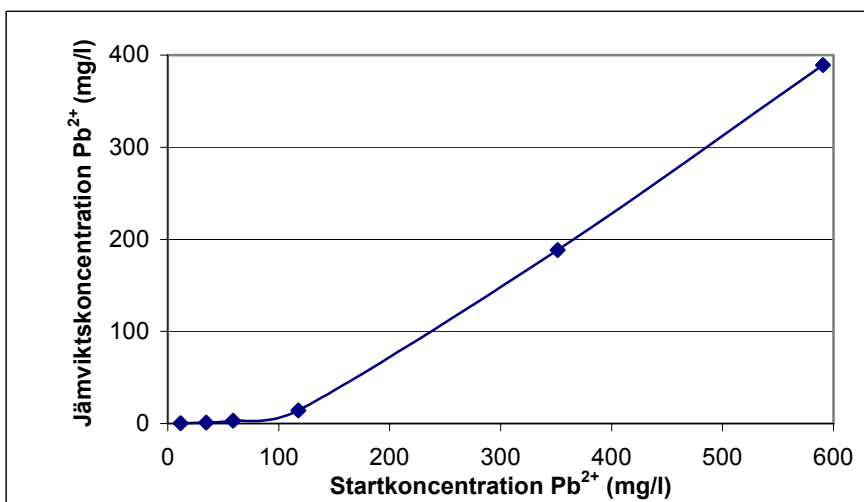


Figur 6.5 Procentuellt upptag av zinkjoner

### 6.3 BLYUPPTAG

Samtliga resultat från blyförsöken återfinns i tabellform i bilaga 7-9.

Sambandet mellan startkoncentration och jämviktskoncentration är, liksom för övriga studerade metaller, näst intill linjärt vid startkoncentrationer över 100 mg Pb<sup>2+</sup>/l vilket kan ses i figur 6.7.

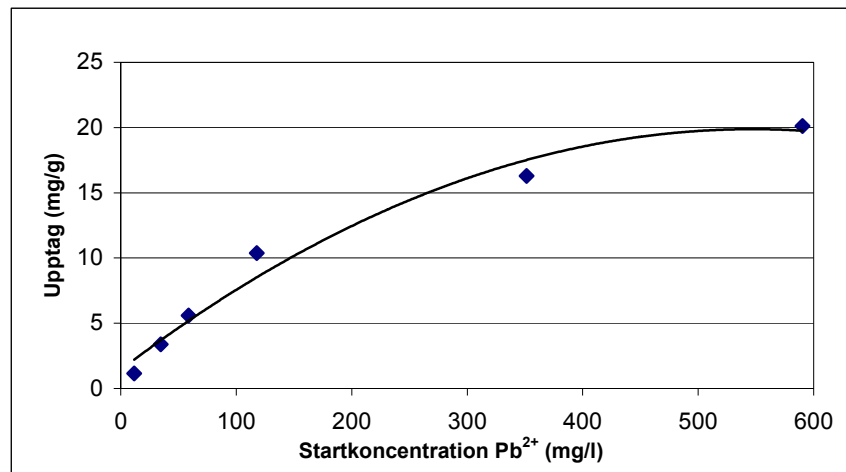


Figur 6.7 Jämviktskoncentration i lösningen som en funktion av startkoncentrationen

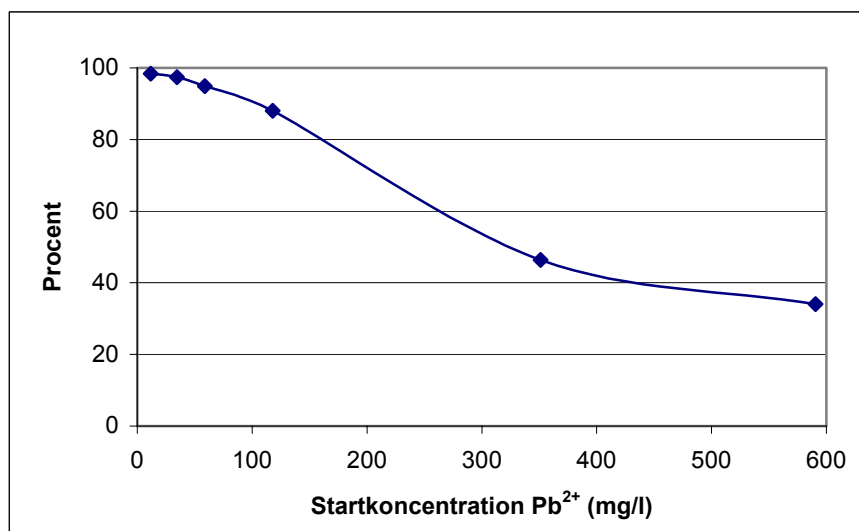
Vid en startkoncentration på 11.64 mg/l Pb<sup>2+</sup> togs 98.4 % av blyjonerna upp av barken. Upptaget var då 1.15 mg Pb<sup>2+</sup> per gram bark (0.0055 mmol/g).

Maxupptaget under försöken uppmättes till 20.11 mg/g vilket motsvarar 0.0971 mmol/g (vid jämviktskoncentrationen 389.3 mg/l) men då var det procentuella upptaget nere i 34.1 %. Upptaget av blyjoner per gram bark återfinns i figur 6.8 medan det procentuella upptaget som funktion av startkoncentrationen kan studeras i figur 6.9.





Figur 6.8 Upptag av blyjoner per gram bark

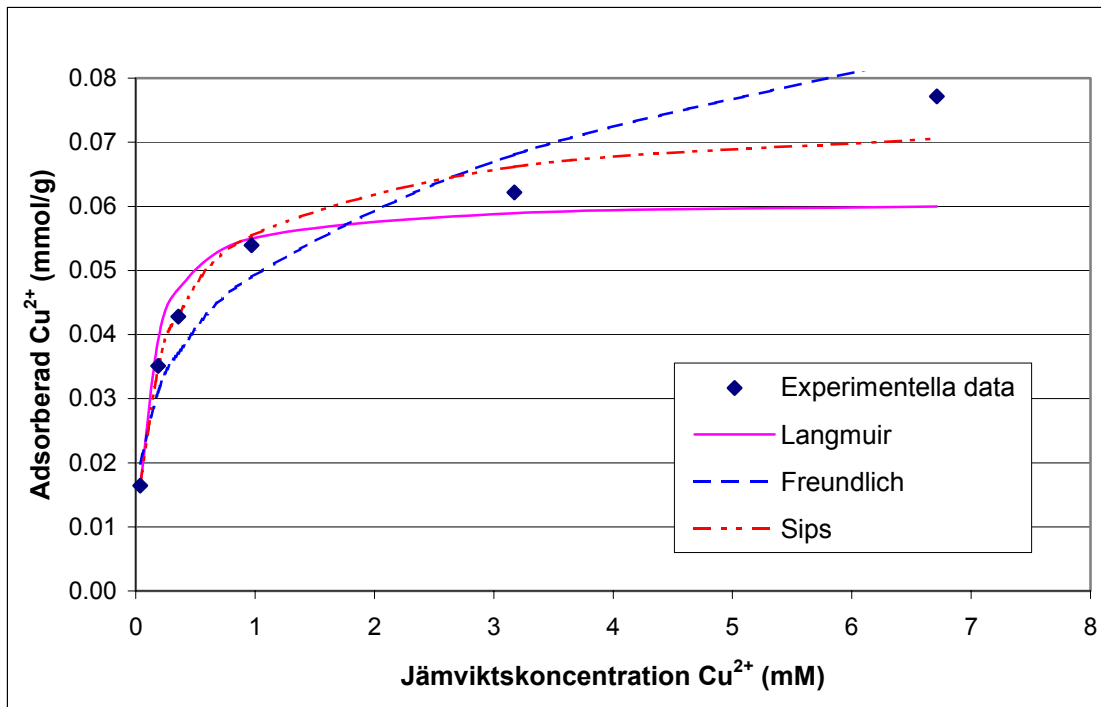


Figur 6.9 Procentuellt upptag av blyjoner

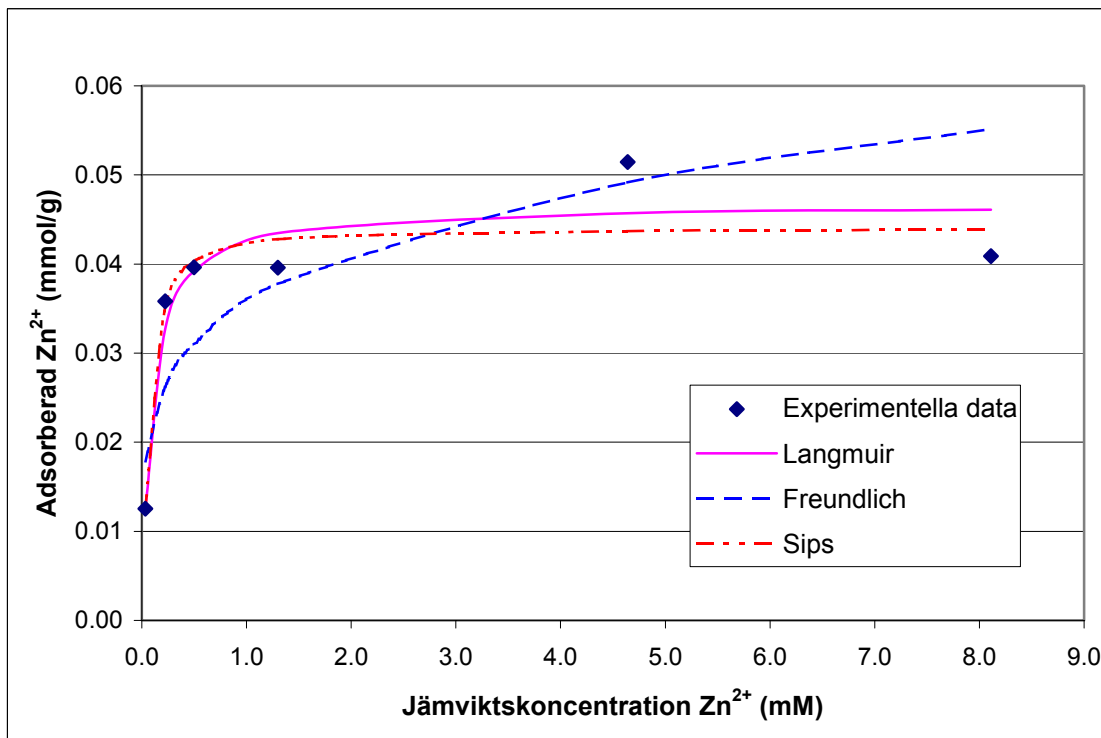
## 6.4 ADSORPTIONSISOTERMER

Normalt sett används ofta linjäriserade varianter av adsorptionsisotermerna för anpassning till experimentella data. Emellertid är olinjär regression att föredra framför linjär regression. Langmuirisotermen kan exempelvis linjäriseras på minst tre olika sätt vilket ger upphov till tre något olika resultat. Anledningen till detta är att mätvärdena får olika viktning och därmed blir också felfördelningen sned. För att anpassa Langmuirs, Freundlichs och Sips adsorptionsisotermers-modeller till experimentella data användes därför programmet CurveExpert 1.3. Programmet använder Levenberg-Marquardts metod (LM) för olinjär regression.

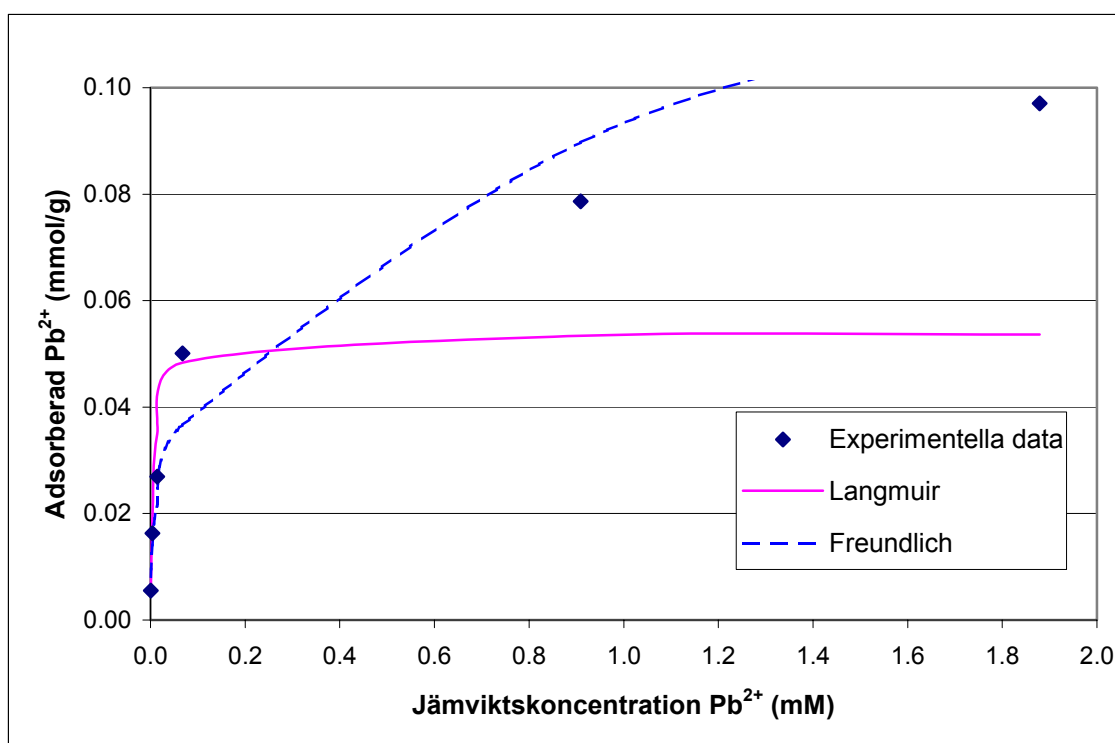
Resultatet av anpassningen av de olika modellerna till data för upptaget av koppar, zink och bly kan ses i figur 6.10 a-c.



Figur 6.10 a Adsorptionsisoterm för koppar



Figur 6.10 b Adsorptionsisoterm för zink



Figur 6.10 c Adsorptionsisoterm för bly

I tabell 6.1 finns en översikt över beräknade isotermkonstanter samt korrelationskoefficienter för de olika modellanpassningarna. Av okänd anledning klarade CurveExperts regressionsalgoritm inte av att göra en anpassning till Sips modell av blyförsöken varför dessa värden saknas. Sips var annars den isotermmodell som bäst gick att anpassa till försöksdatan men dessvärre fungerade den sämre vid höga jämviktskoncentrationer. Kurvan planade ut för tidigt för samtliga metaller vilket ger lägre adsorptionsmaximum  $q^0$  än de uppmätta.

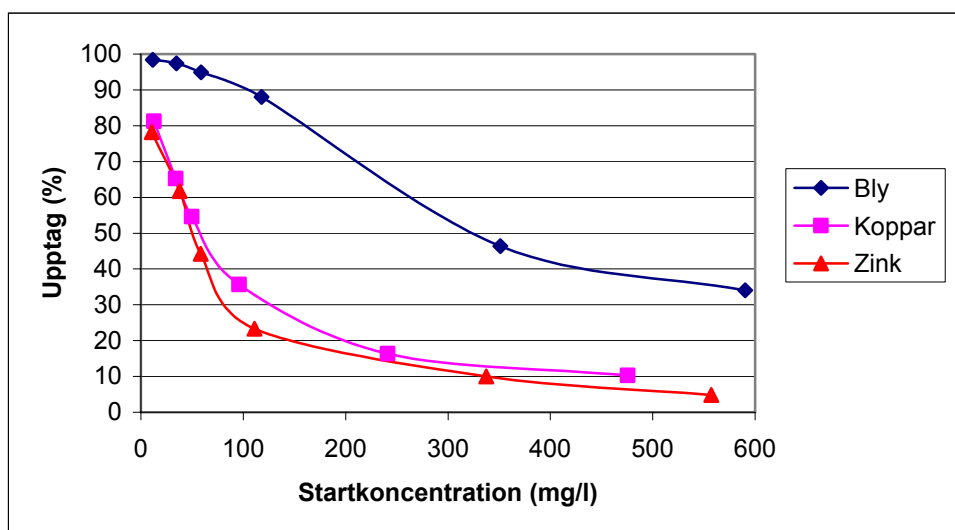
Tabell 6.1 Isotermkonstanter samt korrelationskoefficienter för Langmuir-, Freundlich- och Sipsmodellerna

	Langmuir			Freundlich			Sips			
	$q^0$	$b$	$R^2$	$K$	$n$	$R^2$	$q^0$	$b$	$N$	$R^2$
<b>Koppar</b>	0.072	4.66	0.936	0.049	3.60	0.960	0.096	1.43	1.99	0.979
<b>Zink</b>	0.046	12.56	0.905	0.036	4.82	0.652	0.045	12.96	0.87	0.908
<b>Bly</b>	0.085	24.11	0.961	0.083	3.79	0.976	NA	NA	NA	NA

## 6.5 AFFINITETSORDNING OCH SELEKTIVITET

### 6.5.1 Jämförelser av enkla metalljonlösningar

I figur 6.11 finns det procentuella upptaget för de olika metalljonerna vid varierande startkoncentration samlade i ett och samma diagram. Det är mycket tydligt att bly är den metall som barken tar upp bäst av de tre tungmetaller som testats. Upptaget av koppar är något högre än upptaget av zink.



Figur 6.11 Jämförelse av resultat från skakförsök med monolösningar av bly, koppar och zink

Vid jämförelse av det molära upptaget av koppar, bly respektive zink ses att vid en likvärdig startkoncentration i mol/l fås affinitetsordningen  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ , se tabell 6.2 nedan. Trots att detta ger samma resultat som ovan är detta sätt att tolka data mer korrekt eftersom adsorptionskapaciteten mäts i antalet laddningar och inte vikt.

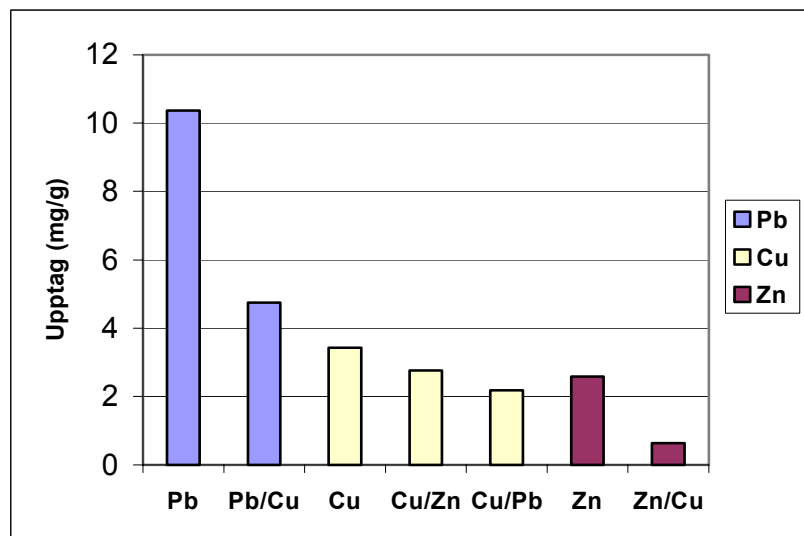
Tabell 6.2 Jämförelse av koppar-, zink- och blyupptag vid likvärdig startkoncentration

	Startkoncentration (mmol/l)	Jämviktskoncentration (mmol/l)	Upptag (mmol/g bark)
$\text{Pb}^{2+}$	0.568	0.068	0.050
$\text{Cu}^{2+}$	0.538	0.187	0.035
$\text{Zn}^{2+}$	0.530	0.222	0.031

### 6.5.2 Binära och tertiära försök

Resultatet från de binära försöken återfinns i tabellform i bilaga 10.

Upptaget i mg/g bark av respektive jon från de binära lösningarna jämförs i figur 6.12 med upptaget från monolösningar. Blyulfat fälldes ut vid tillblandning av  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  och  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  varför inga uppmätta värden visas från den lösningen. Lösligheten för blyulfat är 0.0425 g/l vid 25 °C medan den tillsatta mängden blynitrat och zinksulfat kunde ge upphov till en blyulfatkoncentration på 0.13 g/l.



Figur 6.12 En jämförelse mellan upptag i enkla och binära system

Upptaget av koppar minskade med 19 % i konkurrens med zink och 36 % i konkurrens med bly. Blyupptaget minskade med 54 % då koppar fanns i samma lösning. Störst skillnad var det för zink då zinkupptaget blev 76 % lägre då koppar och zink konkurrerade med varandra gentemot då samma mängd zink fanns i lösningen utan konkurrens från koppar.

Eftersom blyulfat även fälldes ut under det tertiära försöket kunde inte heller detta försök användas och därmed redovisas inga resultat.

Från de binära försöken beräknades det binära selektivitetsindexet  $K_{ij}$  för kombinationerna Pb/Cu och Zn/Cu varvid följande formel användes [41]:

$$K_{ij} = \frac{y_i \cdot x_j}{y_j \cdot x_i}$$

I ekvationen ovan representerar  $y$  molbråket av jonen  $i$  respektive  $j$  adsorberade till barken medan  $x$  representerar molbråket i lösningen vid jämvikt. I de fall då  $K_{ij}$  blir större än 1 föredras jon  $i$  framför jon  $j$  medan det motsatta gäller då  $K_{ij}$  är mindre än 1. Resultaten från selektivitetsjämförelsen åskådliggörs i tabell 6.3.

Tabell 6.3 Binära selektivitetsindex  $K_{ij}$  vid startkoncentrationen 100 ppm av vardera jon

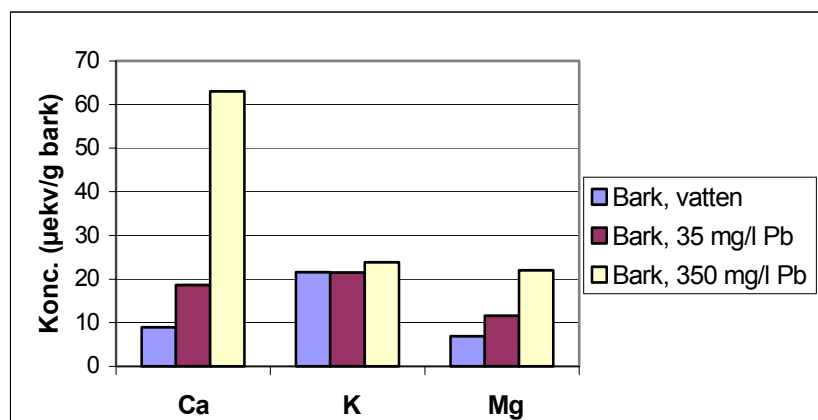
System	Jämviktskonc. (mmol/l)	Sorptionskapacitet (mmol/g)	$x$	$y$	$K_{ij}$
(i) $\text{Cu}^{2+}$	1.015	0.043	0.43	0.82	5.94
(j) $\text{Zn}^{2+}$	1.345	0.010	0.57	0.18	
(i) $\text{Cu}^{2+}$	1.112	0.034	0.83	0.60	0.30
(j) $\text{Pb}^{2+}$	0.226	0.023	0.17	0.40	
(i) $\text{Pb}^{2+}$	-	-	-	-	>1
(j) $\text{Zn}^{2+}$	-	-	-	-	

De beräknade selektivitetsindexen visar tydligt att i binära blandningar föredras koppar framför zink och bly framför koppar. För kombinationen Pb/Zn saknas mätresultat men  $K_{ij}$  för denna kombination ligger med all säkerhet över 1, d v s affiniteten är högre för bly än för zink.

## 6.6 JONBYTESSTUDIE

Resultatet från jonbytesstudien återfinns i tabellform i bilaga 11.

I figur 6.13 nedan visas mängden uppmätta joner i mikroekvivalenter per gram torr bark.



*Figur 6.12* Medverkan av kalcium-, kalium- och magnesiumjoner i jonbytesmekanismen

Vid den högsta blykoncentrationen uppmättes 54.1  $\mu\text{ekv Ca}^{2+}/\text{g}$  mer än vad som fanns i det destillerade vattnet efter skakförsöket.  $\text{Mg}^{2+}$  och  $\text{K}^{+}$  deltog inte i samma utsträckning i jonbytet, där uppmättes en ökning på enbart 15.1 respektive 2.4  $\mu\text{ekv/g}$ . Detta bör dock ses i förhållande till den uppmätta jonbyteskapaciteten hos bark för dessa joner. Anledningen till att  $\text{H}^{+}$  inte finns med i diagrammet är att det är svårt att avgöra hur mycket av de avgivna vätejonerna som deltagit i jonbytet och hur mycket som hamnat i lösningen p g a ytkomplexbildning.

## 7 DISKUSSION TUNGMETALLSTUDIE

### 7.1 JÄMFÖRELSE MELLAN LABFÖRSÖK OCH VERKLIGHET

Ute i naturen kan det vara svårt att förutsäga hur stor adsorptionen kommer att bli beroende på en mer komplex miljö. I försöken har rent destillerat vatten använts men i verkligheten finns många föroreningar i vattnet som kan påverka resultatet, t ex organiskt material och sulfat som kan komplexbinda till metalljoner och därmed hindra barkens sorption. Destillerat vatten är dessutom mycket mjukt vilket inte alltid behöver var fallet i naturligt vatten. Hårda joner såsom kalcium och magnesium har visat sig störa adsorptionen då de konkurrerar med metalljonerna om de aktiva sätena på barken. I vatten med mycket  $\text{Al}^{3+}$  och  $\text{Fe}^{3+}$  minskar barkens metallbindande kapacitet av andra metalljoner eftersom de trevärda jonerna bildar stabila komplex med barkens funktionella grupper. En del av dessa komplex är så stabila att de kan motstå dissociation över ett pH-intervall från 3-10.

Samtliga metalllösningar justerades initialt till pH 5. Till en följd av bland annat jonbyte sjönk dock pH-värdet kraftigt under adsorptionen för samtliga metaller. Ett bättre upptag hade varit möjligt om pH-värdet hade hållits konstant under hela försöket, då litteraturstudien visat att adsorptionen minskar med minskat pH-värde. Olika metaller har dessutom olika pH-optimum där de tas upp som bäst varför de uppmätta värdena ej skall ses som definitiva. Anledningen till att inte ett högre initialt pH-värde valdes var för att förhindra utfällning av metallhydroxider. I naturen kan ett relativt konstant pH-värde förutsättas om vattnet där saneringen utförs är tillräckligt stort och har en god omrörning.

Barkmängden har hela tiden varit konstant trots varierande metallkoncentrationer. Detta innebär att ett högre procentuellt upptag troligtvis hade kunnat uppmätas även vid de höga koncentrationerna om barkandelen hade varit högre. Det låga upptaget per gram bark vid låga metalljonskoncentrationer kan således vara en indikation på att det funnits ett överskott av bark. I verkligheten krävs en dimensionering av barkmängden i förhållande till utsläppets storlek.

Dagvatten från industri och tätbebyggda områden innehåller mellan 0.1 och 0.5 mg/l zink, så vid dagvattenrening förväntas upptaget bli ännu bättre. I dagvatten från trafikerade områden är blyhalten ca 0.1-0.2 mg/l varför bark här skulle kunna fungera utmärkt som adsorbentmaterial.

### 7.2 METODUTVÄRDERING

#### 7.2.1 Försöksuppställningen

Under tidigare studier på tallbark och metallsorption har liknande försöksuppställningar använts av flera andra forskare med gott resultat. Att kontinuerligt utföra kontrollprov där metallkoncentrationen mäts efter skakning i en E-kolv utan bark, säkerställer att eventuella förluster till glasväggarna tas med i beräkningarna.

#### 7.2.2 Analysmetoder

Uppslutningsmetoden där proverna tillsattes  $\text{HNO}_3$  till en 2 % lösning är inte tillräckligt stark för att förstöra alla metallkomplex. Det kan därför finnas enstaka komplex kvar i lösningen där metallen inte har kunnat mätas med ICP-AES.

Vid låga metallkoncentrationer är pH-mätningen något osäker p g a få joner i lösningen. Dessutom trängs det egentligen ut mer vätejoner från barken vid de högre pH-värdena än vad som syns vid pH-mätning p g a vattnets buffrande förmåga. Bikarbonat i vattnet tar upp en del av vätejonerna och omvandlas till vatten och koldioxid. Det är därför svårt att dra slutsatser om hur stor mängd vätejoner som har deltagit i jonbytet vid de låga startkoncentrationerna.

ICP-analysen hade en felmarginal på 1 % på triplikaten vid samma körning.

## 7.3 DISKUSSION KRING RESULTATEN

### 7.3.1 Barkens upptag av koppar, bly och zink

Tallbarkens goda förmåga att adsorbera tungmetaller beror till stor del på dess proteiner, kolhydrater och fenoliska ämnen som har gott om dissocierbare karboxyl-, sulfat-, hydroxyl-, fosfat- och aminogrupper där metalljonerna kan binda in. Karboxylgrupperna dissocierar vid ganska låga pH-värden (3-7) medan fenolgrupperna dissocierar först vid pH-värden över 7. Under de pH-betingelser som förekom i labförsöken (3.5-5) bör därmed karboxylgrupperna ha stått för en större del av adsorptionen än fenolgrupperna.

### 7.3.2 Jonbytesstudien

Vid jämförelse mellan jonbyteskapaciteten hos barken och den mängd  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$  och  $\text{Mg}^{2+}$  som uppmättes efter skakförsök med 350 mg  $\text{Pb}^{2+}$ /l kan man se att barkens kapacitet av utbytbara  $\text{Ca}^{2+}$ -joner nästan utnyttjas maximalt under jonbytet. Barken har en kapacitet på 59.4  $\mu\text{ekv/g}$  utbytbara kalciumjoner varav den släppte 54.1  $\mu\text{ekv/g}$  vid adsorptionen av bly. Det betyder att 91 % av barkens utbytbara kalciumjoner användes i jonbytet. Magnesium och kalium deltog inte i lika hög utsträckning; av den möjliga kapaciteten på 23.4 respektive 21.4  $\mu\text{ekv/g}$  användes 15.1 respektive 2.4  $\mu\text{ekv/g}$ . Detta motsvarar en procenthalt på 65 % av  $\text{Mg}^{2+}$  och enbart 11.2 % av  $\text{K}^{+}$ .

En anmärkningsvärd iakttagelse är att mängden vätejoner i lösningen efter skakförsöken ökar tiofaldigt mer än vad som enligt CEC är möjligt. Vid startkoncentration på 35 mg  $\text{Pb}^{2+}$ /l ökade vätejonskoncentrationen i lösningen med 4  $\mu\text{ekv/g}$  bark och när startkoncentrationen var 350 mg  $\text{Pb}^{2+}$ /l ökade den med 28  $\mu\text{ekv/g}$ . Enligt CEC-mätningen har barken enbart 2.73  $\mu\text{ekv H}^{+}$ /g som är utbytbara. De övriga avgivna vätejonerna är förmodligen ett resultat av ytkomplexbildning.

Totalt sett släppte barken 74  $\mu\text{ekv/g}$  av de enligt CEC-mätningen utbytbara katjonerna  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  och  $\text{H}^{+}$  medan den vid startkoncentrationen 350 mg/l tog upp 158  $\mu\text{ekv}$  bly per gram bark. Detta skulle indikera att ca 52 % av upptaget är en följd av jonbyte alternativt jonbyte i kombination med ytkomplexbildning. Resterande del av upptaget utgjordes förmodligen av ren ytkomplexbildning. Vid startkoncentrationen 35 mg/l avgav barken 17  $\mu\text{ekv/g}$  medan upptaget av bly låg på 33  $\mu\text{ekv/g}$ , vilket skulle indikera att upptaget till 47 % berodde på jonbyte.

I detta sammanhang bör dock påpekas att CEC-mätningen är gjord utan pH-justering d v s med endast bark och destillerat vatten med tillsats av bariumklorid. Därmed kan mängden utbytbara katjoner i försöken skilja sig något från de i CEC-mätningen uppmätta värdena eftersom katjonbyteskapaciteten är beroende av pH-värdet.



### 7.3.3 Affinitets- och selektivitetsordning

Vid en jämförelse av de enkla systemen mellan likvärdiga molära startkoncentrationer för de tre metallerna kan följande affinitetsordning skönjas:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ . Al-Asheh m fl fick följande affinitetsordning vid sorptionsförsök med metaller och tallbark [26]:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ , vilket stämmer överens med resultaten i den här studien. Affinitetsordningen stämmer även överens med teorin att ju högre elektronegativiteten är desto större blir attraktionskraften.

Som Al-Asheh tidigare visat kan närvaron av en metalljon både öka och minska affiniteten av en annan metalljon [26, 29]. I den här studien visar de binära försöken på ett starkt inflytande från kopparjoner då de befinner sig i lösningar med andra metalljoner. Försöket ställdes upp så att de båda metalljonerna hade en lika hög initial viktkoncentration, 100 mg/l, istället för lika hög laddningskoncentration. Det gör att det blir svårt att direkt dra några slutsatser om selektiviteten då barkens upptagningsförmåga bestäms av antalet laddningar och ej av vikten. I dessa försök var dock alla metaller tvåvärda varför man kan räkna i molar lika gärna som i evivalenter. Både koppar och zink hade en initial molkoncentration på ca 1.45 mM medan koncentrationen av bly enbart var 0.45 mM. Genom att använda binära selektivitetsindex kunde dock detta problem undkommas och selektivitetsordningen bestämmas. Beräkningen av selektivitetsindex för de olika jonkombinationerna ger samma resultat som analysen av monolösningarna, d v s selektivitetsordningen  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ .

### 7.3.4 Adsorptionsisotermer

Adsorptionen varierar kraftigt med bl a pH och koncentration av konkurrerande joner vilket gjorde att linjär adsorption uteslöts på ett tidigt stadium. Beroende på omständigheter kan fördelningskoefficienten  $K_d$  för ett ämne variera med flera tiopotenser. Resonemanget visade sig stämma mycket bra, åtminstone vid metallkoncentrationer över ca 0.5 mmol/l.

Det är viktigt att poängtera att adsorptionsisotermerna flyttar på sig då temperaturen eller pH-värdet förändras och att en isoterm endast är giltigt inom ett snävt temperatur- och pH-intervall. Eftersom pH-värdet sjunkit under försöken så är utseendet på de erhållna isotermerna något osäkert då försök med ett konstant pH-värde på 5 och temperaturen 22 °C antagligen hade gett ett något annorlunda resultat.

De uppmätta resultaten hade förmodligen stämt bättre överens med en ytkomplexmodell såsom WHAM, vilken tar hänsyn både till fysikalisk och kemisk adsorption.

## 7.4 JÄMFÖRELSE MED ANDRA SORBENTER

### 7.4.1 Torv

Torv består till huvuddelen av hemicellulosa, cellulosa, lignin och humusämnen. Torv har visat sig vara en utmärkt adsorbent av olja och metaller och har en porvolym på 95 % av den totala volymen [42]. Upptaget av metalljoner sker bland annat genom komplexbindning och jonbyte.

Den specifika ytan för torv är ca 200 m<sup>2</sup>/g vilket innebär att den är 600 gånger större än den yta som uppmättes för tallbarken under karakteriseringen. Sorptionskapaciteten varierar beroende på torvslag och testmetod men som exempel kan nämnas ett värde på 16.1 (±1.4) mg Cu<sup>2+</sup> per gram torv vid pH 5 [43]. Metallkoncentrationen var vid detta försök 6.4 mg

$\text{Cu}^{2+}$ /l och torvkoncentrationen 5 g/l. Dock utfördes detta försök genom att gång på gång utsätta torven för ny metallösning tills mättnadskapaciteten nåtts och resultatet är därför inte riktigt jämförbart med barkstudiens maxupptag på 4.90 mg/g.

En nackdel med torv som sorbentmaterial är att torven inte kan ses som förnybar.

#### 7.4.2 Aktivt kol

Aktivt kol är huvudsakligen hydrofobt. Den specifika ytan för granulerat aktivt kol är omkring 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  och porvolymen är ca 30-60 % [44]. Försök med aktivt kol baserat på kokosnötskal gav ett maximalt upptag av  $\text{Cu}^{2+}$  på 6.99 mg/g vid pH 5 och en startkoncentration på 10 mg/l [44].

Vid en startkoncentration på ca 10 mg  $\text{Cu}^{2+}$ /g sorbent tar aktivt kol upp mer än sex gånger så mycket som tallbarken. Men med en specifik yta på ca 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  för aktivt kol jämfört med 0.3  $\text{m}^2/\text{g}$  för tallbark är skillnaden inte så stor ändå. Alla sorbenters benägenhet att adsorbera avtar med mängden redan adsorberade joner p g a att de lediga platserna blir färre och färre. Barkens lediga platser avtar snabbare eftersom utrymmet är mer begränsat.

Då barken jämförs med aktivt kol med avseende på sorption av blyjoner fås däremot ett bättre resultat. Studien visade på ett upptag av 0.032 mekv/g vid startkoncentrationen 34.7 mg  $\text{Pb}^{2+}$ . Exakt samma värde har tidigare redovisats för aktivt kol då det initiala pH-värdet och förhållandet mellan bark och blykoncentration var detsamma [23].

## **8 SLUTSATSER OCH REKOMMENDATIONER TUNGMETALLSTUDIE**

Syftet att bestämma tallbarkens sorptionskapacitet för tungmetaller i varierande koncentrationer uppnåddes genom studien. Anpassningen av isotermmodeller till resultaten föll inte lika väl ut då sorptionsmekanismen var mycket komplex. Modeller som tar hänsyn till ytkomplexbildning ger troligtvis en bättre anpassning.

Det pH vid vilket barkreningen sker är troligtvis det som har störst inverkan på sorptionskapaciteten. Olika metaller har olika optimala pH-värden där de tas upp som bäst. Barkens ytegenskaper varierar också kraftigt med pH-värdet. En del humusämnen på barkens yta går ut i lösning redan vid pH 4. I sin lösliga form tar de upp metalljoner från lösningen varvid barkens upptag minskar.

Kornstorleken inverkar också på sorptionskapaciteten. Ju mindre barkpartiklarna är desto större yta per gram bark finns tillgänglig för adsorption. För optimalt resultat krävs en avvägning mellan positiva och negativa effekter (t ex igensättning) som en mindre kornstorlek för med sig.

Vätningssytan bör vara så stor som möjligt för bästa kontakt mellan bark och metalljoner vilket kan åstadkommas med en hög fukthalt eftersom hydrofobiciteten då inte är lika stor.

## 9 FÖRSLAG PÅ FORTSATTA STUDIER MED TUNGMETALLER

- För att beräkna hur olika mängder av bark skulle påverka TOC i t ex en sjö kan en serie av TOC-mätningar göras. Barken skakas under en viss tid med destillerat vatten varpå den skiljs från vattnet, blandas med nytt destillerat vatten och skakas på nytt. Försöket upprepas ett flertal gånger och TOC mäts på proven efter varje skakförsök. Barken släpper förmodligen mindre och mindre för att till slut inte släppa något kol. En kurva ritas upp så att den totala mängden organiskt kol som barken släpper per viktenhet fås ut. Möjligtvis bör NaCl tillsättas till det destillerade vattnet före försöken för att symbolisera salter i naturliga vatten. I salters närvaro släpper förmodligen barken mer än i enbart destillerat vatten.
- Avgasning av barken, före labförsök, för att tömma porerna på luft ger ett bättre resultat eftersom det blir lättare för metalljonerna att komma åt de innersta porerna.
- Testa ytkomplexmodeller som t ex WHAM som beskriver adsorption av metaller till humusämnen.
- Undersök skillnaderna i sorptionskapacitet för sötvatten respektive saltvatten. I saltvatten finns fler joner som kan inverka på jonbytet och ett något lägre metallupptag är därför att vänta.
- Studera påverkan av barkens upptag av metaller med avseende på variabler såsom temperatur, pH och hårdhetsgrad på vattnet.



### **DEL 3: POLYAROMATISKA KOLVÄTEN**

PAH-studien avgränsades till de sex PAHerna naftalen, acenaften, fluoren, fenantren, fluoranten och pyren vilka är med på USEPA:s lista över ”priority pollutants”. En vattenlösning med de sex utvalda PAHerna i startkoncentrationer runt 40 µg/l av vardera ämnet användes i samtliga försök. I tubreaktorförsöken hölls flödet konstant på 3.6 ml/min. Försöken har utförts i rumstemperatur i labbskala och för analys av PAHerna användes fastfasextraktion (SPE) och gaskromatografi (GC-FID).

## **10 MATERIAL PAH-STUDIE**

### **10.1 PAH-LÖSNING**

En PAH-stamlösning tillverkades genom att lösa upp kristaller av naftalen, acenaften, fluoren, fenantren, fluoranten och pyren i 100 ml aceton. Vattenlösningarna som sedan användes i försöken bereddades genom att blanda stamlösningen med destillerat vatten i förhållandet  $5 \cdot 10^{-4}$  till 11 (0.5 ml stamlösning till 11 liter vatten), se tabell 10.1.

*Tabell 10.1 Beredning av PAH-lösningen*

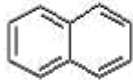
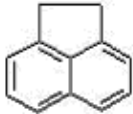
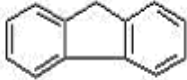
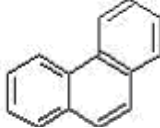
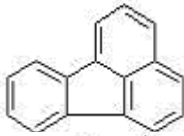
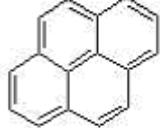
<b>PAH</b>	<b>Uppvägd massa (mg)</b>	<b>Stamlösning (mg/ml)</b>	<b>Vattenlösning* (µg/l)</b>	<b>Löslighet i vatten** (µg/l)</b>
<b>Naftalen</b>	343.0	3.430	155.9	31 000
<b>Acenaften</b>	211.5	2.115	96.1	3 900
<b>Fluoren</b>	315.5	3.155	143.4	1 890
<b>Fenantren</b>	193.2	1.932	87.8	1 150
<b>Fluoranten</b>	219.5	2.195	99.8	260
<b>Pyren</b>	200.5	2.005	91.1	135

\* Teoretiskt värde om allt löst sig i stamlösningen

\*\* Enskilt ämne, utan andra PAHer [30]

Molmassa, strukturformler och värden på fördelningskoefficienter för de PAHer som användes i försöken visas i tabell 10.2 nedan.

Tabell 10.2 Fysikaliska egenskaper för de studerade PAHerna [30]

	Molekylvikt (g/mol)	$K_{ow}$	$K_{oc}$	Struktur
<b>Naftalen</b>	128.2	2 344	1 288	
<b>Acenaften</b>	154.2	10 000	4 467	
<b>Fluoren</b>	166.2	15 136	7 244	
<b>Fenantren</b>	178.2	28 840	14 125	
<b>Fluoranten</b>	202.2	79 433	38 019	
<b>Pyren</b>	202.2	75 858	38 019	

## 10.2 SORBENTMATERIAL

För en närmare beskrivning av barken som sorbentmaterial hänvisas till kapitel 3. Barken som användes i PAH-försöken siktades, varefter fraktionen 1-2 mm användes. Barken sköljdes med destillerat vatten över sikt (1 mm) för att avlägsna de minsta partiklarna som annars hade saktat ner flödet samt gett ifrån sig ämnen som interfererade med PAHerna i GC-analysen.

## 10.3 SPE-KOLONNER

Vid fastfasextraktionen användes ISOLUTE SPE-kolonner (International Sorbent Technology) där en 0.5 g NH<sub>2</sub>-kolonn användes i serie med en 0.5 g ENV+-kolonn. NH<sub>2</sub>-kolonnen tar upp lösta polära ämnen från lösningen så att de inte går vidare till ENV+ där de kan interferera vid PAH-upptaget. Sorbenten i NH<sub>2</sub>-kolonnen är en aminopropylgrupp. ENV+ är mycket opolär och består av en tvärbunden divinylbensens polymer vilken tar upp de hydrofoba ämnena där PAHerna är inkluderade. I försöket med PAH-kontaminerad jord användes även en 0.1 g Silica-kolonn för att få bort de polära ämnena ur provet.

## 10.4 INTERNSTANDARD

Som internstandard vid GC-analysen användes 9-fenylantracen (AccuStandard Inc.) löst i cyklohexan, viktförhållande: 248 µg/g.

## 11 METODBESKRIVNING PAH-STUDIE

### 11.1 TUBREAKTOR METOD 1

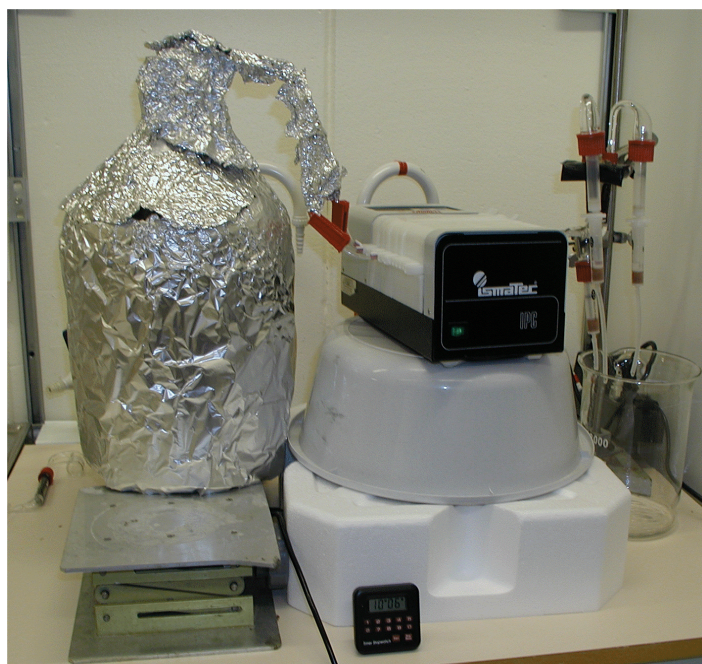
Ett försök gjordes att mäta barkens förmåga att ta upp PAHer från ett reellt lakvatten från en förorenad jord varvid en tidigare utarbetad kolonnmetod användes [45]. Den förorenade jorden kom från Husarviken utanför Stockholm och innehöll höga halter av bl a PAHer.

Jorden i glaskolonnen sedimenterade mycket dåligt, vilket gjorde att filtren sattes igen varje timme. Då ett tillräckligt högt flöde av lakvatten för provtagning ej kunde uppnås tillsattes kaliumklorid för att underlätta sedimentationen. Kalium attraheras till de negativa jordpartiklarna vilket leder till att repulsionen dem emellan minskar och partiklarna kan sedimentera. Då vattnet grumlades trots höga KCl-tillsatser beslöts det att frångå det naturliga systemet med jorden och istället göra ett försök med lösta PAH-kristaller i destillerat vatten.

### 11.2 TUBREAKTOR METOD 2

En stor glasbägare, klädd med aluminiumfolie för att förhindra fotodegradering, fylldes med 11 liter av PAH-lösningen. Bägaren tillslöts med gummipropp och placerades på en magnetorrörare. Efter ett dygns omrörning placerades ett glasrör i bägaren vilket kopplades till en peristaltikpump via tre pumpslangar av Tygon. Alla kopplingar var av glas för att minska förlusten av PAHer.

Två glaskolonner med innerdiametern 10 mm och höjden 65 mm fylldes med 0.85 respektive 0.86 g bark. PAH-lösningen pumpades in i de båda barkkolonnerna med tillhörande NH<sub>2</sub>- och ENV+-kolonner samtidigt som en del pumpades direkt genom SPE-kolonner för referensprov. Flödet var ca 3.6 ml/min och prover togs ut var tredje timme. Försöksuppställningen kan ses i figur 11.1 och en av barkkolonnerna med tillhörande SPE-kolonner i figur 11.2.



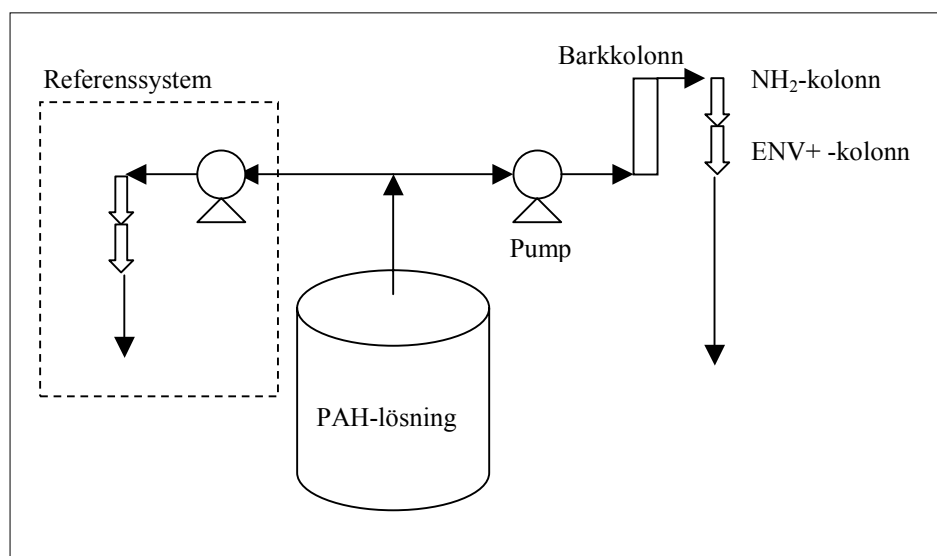
*Figur 11.1 Hela försöksuppställningen*



*Figur 11.2 Barkkolonn med tillhörande SPE-kolonner*



En mer schematisk skiss över försöksuppställningen kan ses i figur 11.3 nedan. Den högra delen av figuren visar den ena av två identiska barkkolonner med tillhörande SPE-kolonner. Till vänster ses referenssystemet med SPE-kolonner utan föregående barkkolonn.



*Figur 11.3 Schematisk skiss över försöksuppställningen vid tubreaktorförsöket*

### 11.3 SATSREAKTOR METOD

Tre 2-liters E-kolvar förbereddes med vardera 1.5 liter destillerat vatten och 68  $\mu\text{l}$  av PAH-stamlösningen. E-kolvarna skakades på skakbord i 20 h för att PAHerna skulle gå i lösning. Till två av dessa E-kolvar tillsattes sedan 0.84 g sköljd bark i fraktionen 1-2 mm. Den tredje E-kolven användes som referens för att mäta PAH-koncentrationerna utan bark. Samtliga E-kolvar skakades i en timme i 126 varv/min för att uppnå jämvikt. Därefter silades barken bort med hjälp av en 200  $\mu\text{m}$  sikt och lösningen pumpades igenom  $\text{NH}_2$ - samt ENV+-kolonner för fastfasextraktion.

### 11.4 FASTFASEXTRAKTION, SPE

I alla försöken gick vattenproven genom extraktionskolonner, SPE-kolonner, där bland annat PAHerna fastnade. I försöken användes SPE-kolonnerna  $\text{NH}_2$  och ENV+ i serie.

#### 11.4.1 Isolute ENV+ och $\text{NH}_2$

Före användning tillsattes ca 50-70  $\mu\text{l}$  internstandard (9-fenylantracenlösning) till ENV+-kolonnen varefter den sattes i dragskåpet i en timme för avdunstning av lösningsmedel.  $\text{NH}_2$ -kolonnen solvatiserades med 1 ml lätt surgjord metanol och ekvibrerades därefter med 1 ml 2 % metanol.

Efter extraktionen tvättades ENV+ med 5 ml 10 % isopropanol i 5 ml/min varpå den torkades genom centrifugering i 1 min i 5700 varv/min.  $\text{NH}_2$  behövde ej tvättas efter användning utan

centrifugerades enbart. Kolonnerna förvarades sedan i kylskåp med en temperatur på 5 °C fram till eluering.

Båda kolonnerna, NH<sub>2</sub> och ENV+, eluerades tillsammans i serie. 3 ml THF:Hexan 50:50 % (v/v) tillsattes till NH<sub>2</sub> där utflödet droppade direkt ner i ENV+. Från ENV+ gick utflödet vidare till en väl rengjord glasburk. Efter 10 minuter trycktes resterande lösningsmedel igenom med hjälp av glasspruta och adapter varefter ytterligare 3 ml THF:Hexan tillsattes ENV+. Provet i glasburken indunstades under kvävgas tills ca 1 ml kvarstod. Provet fördes sedan över med automatpipett till en glasvial varpå det sparades i kylskåp i väntan på GC-analys.

#### **11.4.2 Silicakolonn**

En del av de ämnen barken släppte ifrån sig interfererade med PAHerna i GC-analysen eftersom de har samma retentionstid. Därför användes till en början en Silicakolonn för att få bort polära ämnen ur provet. Silicakolonnen aktiverades först med 1 ml THF:Hexan 50:50 % (v/v). Hela provet i glasvialen tilläts sedan gå igenom Silicakolonnen varefter 200 µl THF:Hexan tillsattes kolonnen och trycktes igenom. Eluatet sparades i en glasvial i kylskåp, för att sedan analyseras med GC.

När barken i den andra försöksomgången (se kapitel 11.2) sköljdes med destillerat vatten före igångsättning släppte den inte längre ifrån sig ämnen som interfererade med PAHerna. Silicakolonnen behövde därför ej användas till de försök vars resultat är presenterade i rapporten.

### **11.5 GC-ANALYS**

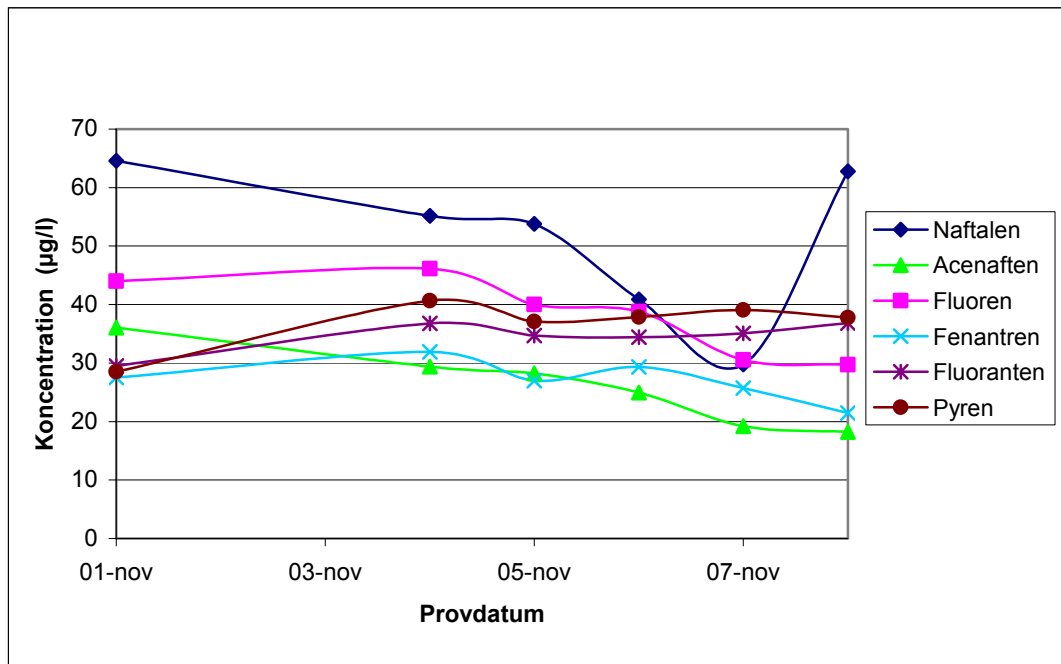
Samtliga prov analyserades med GC-FID (Varian 3400) med kapillärkolonn av typen WCOT CB-Sil 8 CB (25 m x 0.25 mm). Ca 2 µl av provet injicerades splitless vid temperaturen 275 °C. Temperaturprogrammeringen för kolonnen var 80 °C i 2 minuter, därefter en temperaturstegring med 5 °C per min till sluttemperaturen 300 °C, vilken hölls i 9 minuter. Flamjonisationsdetektorn höll en temperatur på 300 °C. Samtliga prov analyserades två gånger och PAH-halterna beräknades utifrån förhållandet till den kända mängden internstandard.

## 12 RESULTAT PAH-STUDIE

### 12.1 TUBREAKTOR

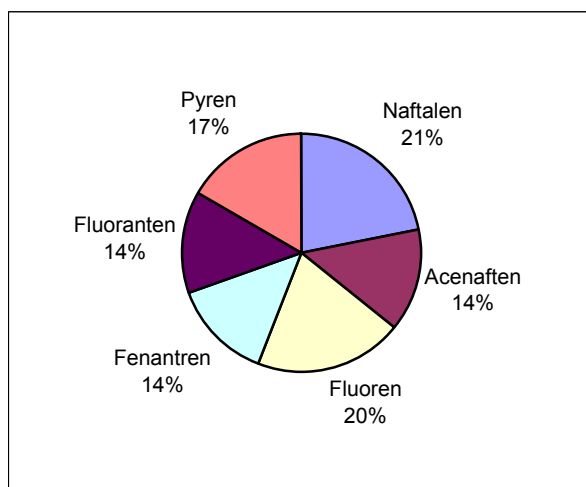
Samtliga resultat från PAH-studiens tubreaktorför finns presenterade i bilagorna 12-18.

Koncentrationen av PAHer i vattenlösningen som pumpades in i barkkolonnerna mättes kontinuerligt med hjälp av referenssystemet. Halten PAHer varierade något från dag till dag men kan för de flesta ämnen sägas vara någorlunda konstant vilket kan ses i figur 12.1 nedan.

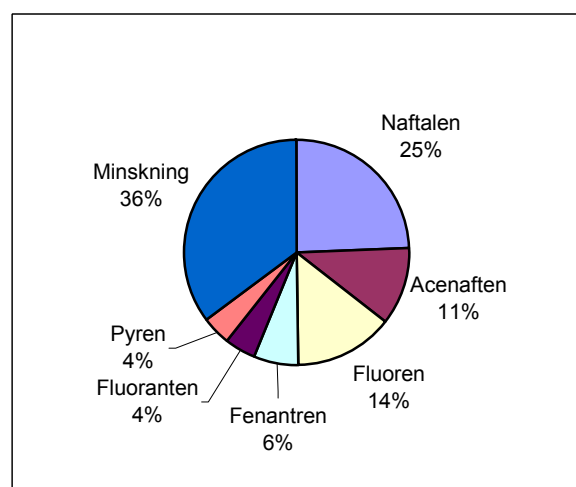


Figur 12.1 Ingående PAH-koncentrationer som funktion av tiden

Sammansättningen av PAHer in till barkkolonnerna och sammansättningen ut var inte densamma vilket kan ses i figur 12.2 a och b (visar medelvärden). De tyngre PAHerna togs upp bäst och utgör därför en mindre del efter barkreningen.



Figur 12.2a Sammansättning av PAHer före rening



Figur 12.2b Sammansättning av PAHer efter rening

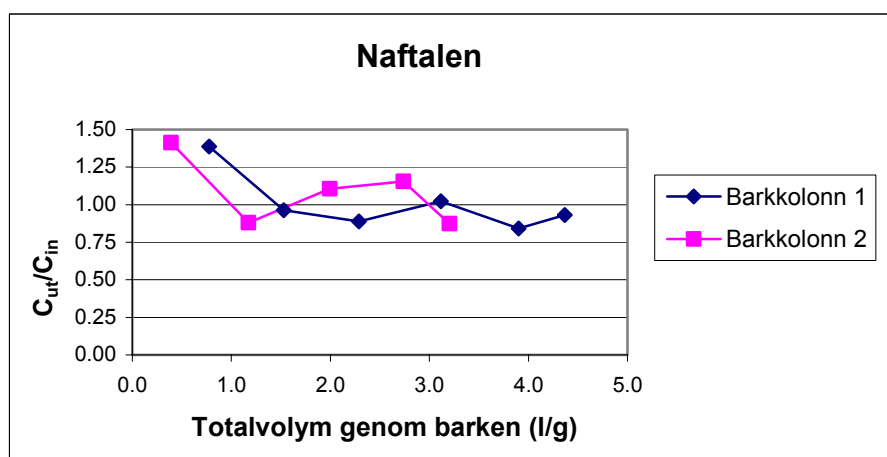
Utgående koncentration från de båda barkkolonnerna varierade inte nämnvärt över tiden varför medelvärden har beräknats för PAH-koncentrationerna före och efter barkreningen. Resultatet finns i tabell 12.1 där även de beräknade och teoretiska  $K_d$ -värdena finns listade. De beräknade  $K_d$ -värdena förutsätter att jämvikt har uppnåtts mellan barkfas och vattenfas.

Tabell 12.1 Sammanfattande resultat från tubreaktorförsöken med bark och PAHer

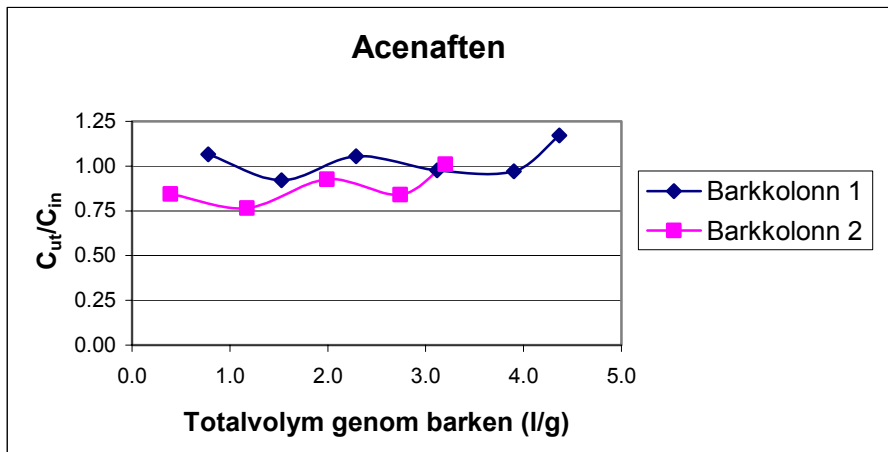
PAH	Uppmätt ingångskoncentration ( $\mu\text{g/l}$ )	Koncentration efter barkrening ( $\mu\text{g/l}$ )	Upptag till barken ( $\mu\text{g/g}$ )	Beräknade $K_d$ -värden	Teoretiska $K_d$ -värden
Naftalen	51.2	52.3	-7.8	-	644
Acenaften	26.0	24.0	4.4	183	2 234
Fluoren	38.2	30.0	28.3	943	3 622
Fenantren	27.2	13.7	50.7	3 701	7 063
Fluoranten	34.5	9.6	94.6	9 854	19 010
Pyren	36.8	8.7	108.4	12 460	19 010
<b>Totalt</b>	213.9	138.3	278.5	-	-

### 12.1.1 Genombrottskurvor

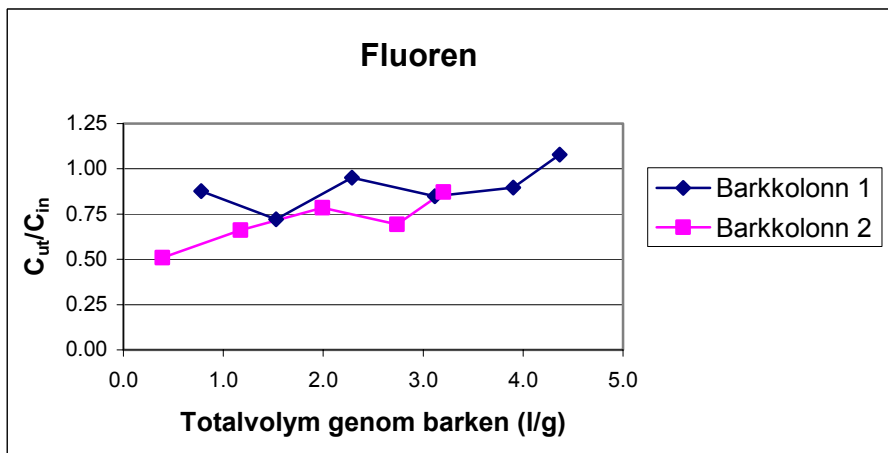
Genombrottskurvor för de olika PAHerna genererades med hjälp av koncentrationerna före och efter barkkolonnerna. De erhållna genombrottskurvorna återges i figur 12.3 a-f. Barkkolonn 1 och 2 är så gott som identiska, enda stora skillnaden är att de startats vid olika tillfällen.



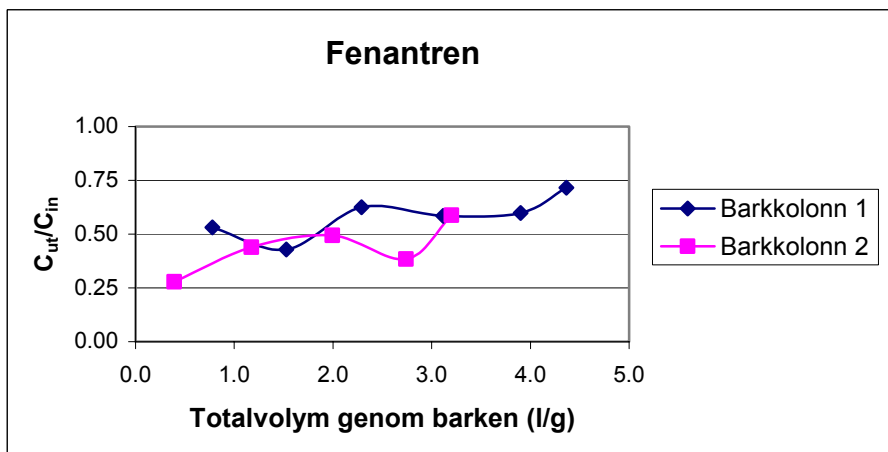
Figur 12.3a Genombrottskurva för naftalen



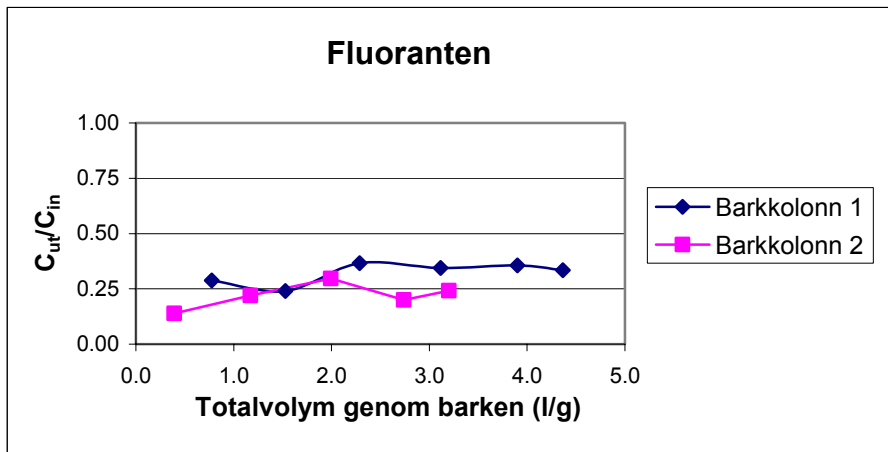
*Figur 12.3b* Genombrottskurva för acenaften



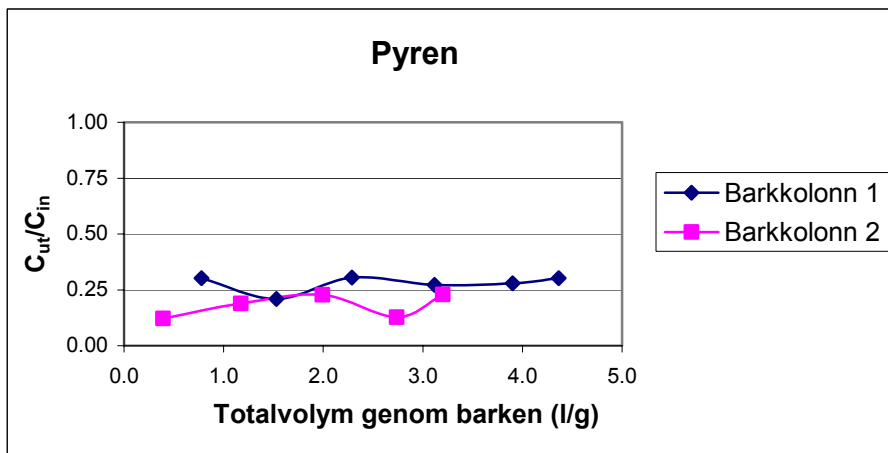
*Figur 12.3c* Genombrottskurva för fluoren



*Figur 12.3d* Genombrottskurva för fenantren



*Figur 12.3e* Genombrottskurva för fluoranten

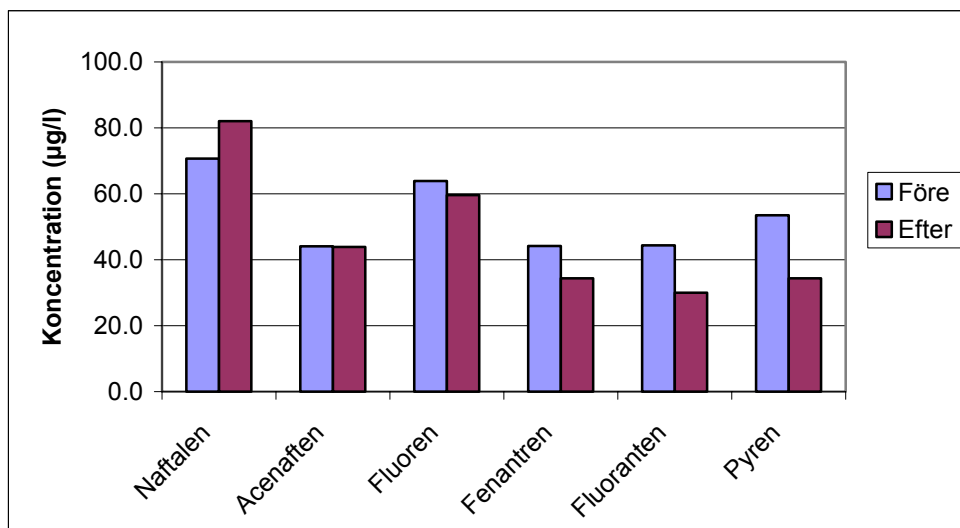


*Figur 12.3f* Genombrottskurva för pyren

## 12.2 SATSREAKTOR

Samtliga resultat för satsreaktorförsöket finns i tabellform i bilaga 19.

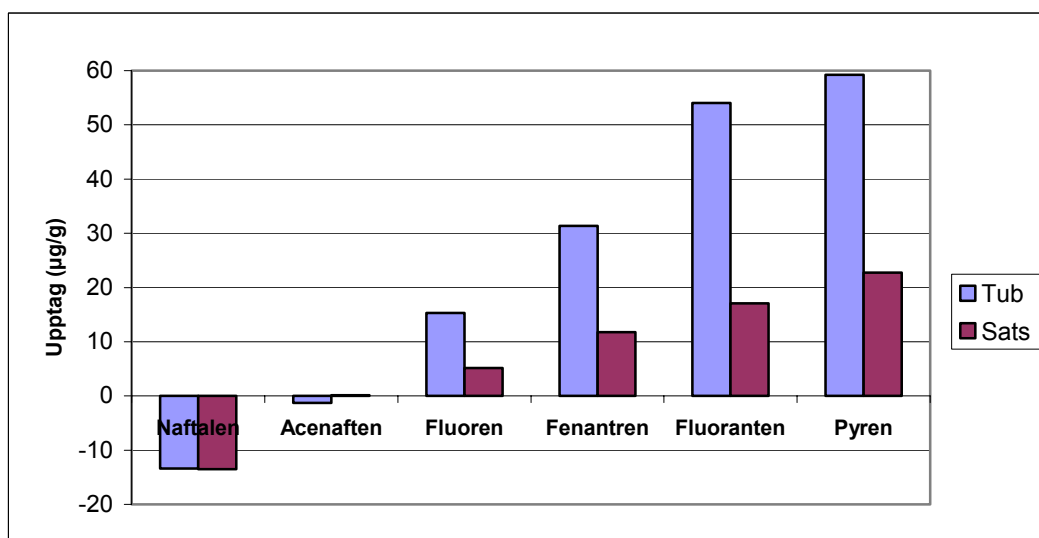
En sammanfattning av resultaten för de satsvisa försöken åskådliggörs i figur 12.4. Det är tydligt att reduktionen av föroreningen är större ju tyngre och mer hydrofob PAHn är. För samtliga testade PAHer gäller dock att en betydlig del av föroreningarna fortfarande finns kvar efter denna typ av satsvis rening och för naftalen ses t o m en koncentrationsökning.



Figur 12.4 PAH-lösningens sammansättning före och efter barkrening vid satsförsök

## 12.3 JÄMFÖRELSE MELLAN TUBREAKTOR OCH SATSREAKTOR

En jämförelse av PAH-upptaget hos barken i kolonnerna respektive E-kolvarna ses i figur 12.5. För både tubreaktor- och satsreaktorförsöken ses en mycket tydlig trend i ökat upptag med ökad hydrofobicitet. Den markanta skillnaden mellan upptagen för de olika försöken diskuteras i kapitel 13.3.



Figur 12.5 Jämförelse av PAH-upptaget vid tub- respektive satsreaktor

I tabell 12.2 finns en jämförelse mellan  $C_s$ -värdena, d v s PAH-upptaget per gram bark, för tub- respektive satsreaktorförsöken. Det teoretiska värdet är beräknat utifrån  $K_{oc}$ -värdena i tabell 10.2.

**Tabell 12.2** Jämförelse mellan uppmätta och teoretiska  $C_s$ -värden för sats- och tubreaktor

	$C_s$ uppmätt tub ( $\mu\text{g/g}$ )	$C_s$ teoretisk tub ( $\mu\text{g/g}$ )	$C_s$ uppmätt sats ( $\mu\text{g/g}$ )	$C_s$ teoretisk sats ( $\mu\text{g/g}$ )
<b>Naftalen</b>	-7.8	33.7	-13.5	52.8
<b>Acenaften</b>	4.4	53.6	0.1	98.1
<b>Fluoren</b>	28.3	108.6	5.2	215.9
<b>Fenantren</b>	50.7	96.8	11.8	242.2
<b>Fluoranten</b>	94.6	182.4	17.6	570.3
<b>Pyren</b>	108.4	165.3	22.8	653.9



## 13 DISKUSSION PAH-STUDIE

### 13.1 JÄMFÖRELSE LABFÖRSÖK OCH VERKLIGHET

Sorption av PAHer till fast organiskt material och sediment bestämmer till stor del den ekotoxiska risken av dessa i akvatiska miljöer. Den lösta koncentrationen PAHer minskar med sorptionen och därmed minskar även PAHernas rörlighet och biotillgänglighet. På grund av PAHernas hydrofoba natur sorberas de till de hydrofoba delarna av sorbenten och sorptionen beskrivs ofta som en funktion av andelen organiskt kol i sorbenten. Andelen organiskt kol i barken uppmättes till 50 %.

I naturlig miljö med hög koncentration av andra hydrofoba utsläpp eller högt DOC kan barkens effektivitet vad gäller sorption av PAHer nämnvärt minskas. PAHerna kan t ex sorberas till de lösta organiska ämnena och föras bort med dem så att de ej längre är tillgängliga för sorption till barken. Barken kan istället ta upp stora mängder av de andra hydrofoba ämnena vilket medför minskad sorption av PAHer p g a färre tillgängliga sorptionsplatser.

Barkkolonnens volym är  $5.1 \text{ cm}^3$ . Barken upptog ca 90 % av den volymen men hade en egen inre porvolym på 40 %. Vattnet, som hade ett genomsnittligt flöde på 3.6 ml/min, kunde därför enbart röra sig på en volym på  $2.3 \text{ cm}^3$ . PAH-lösningen hade alltså en genomsnittlig uppehållstid på ca 0.7 minuter i barkkolonnen. Sorptionen av hydrofoba ämnen är dock mycket snabb när väl kontakt uppstått vilket medför att det hastighetsbestämmande momentet är diffusionen av det hydrofoba ämnet till barkytan. Vid sanering med kontinuerligt flöde genom en barkkolonn finns alltid risken att kanaler bildas där vattnet transporteras snabbare än på andra ställen och där föroreningarna inte hinner diffundera in till barken. Den risken ökar ju högre kvoten är mellan vattnets hastighet i vertikalt led, om kolonnen står upp, och det hydrofoba ämnets hastighet i horisontellt led.

### 13.2 FÖRSÖKSUPPSTÄLLNING OCH METODER

Under försöksuppställningen har stor vikt lagts vid att minimera möjligheten att PAH-lösningen ska komma i kontakt med slangmaterialet. Slangar av polymera material har hög adsorptionsförmåga av PAHer och kapillärslangar av etylvinylacetat (EVA) och polyeten (PE) har t o m föreslagits som ett alternativ till fastfasextraktionstekniker för att koncentrera PAHer i vattenlösning [46]. Referenssystemet kompenserade för förluster till pumpslangarna då dessa var identiska. I försöket användes Tygon pumpslangar eftersom det inte innehåller några tillsatser i form av mjukgörande ämnen som skulle kunna störa systemet.

Koncentrationsminskningen av en del PAHer i glasbägaren under labförsöket kan bero på många olika faktorer. Bland annat bryts PAHer ner genom fotodegradering, och även om glasbägaren var täckt med aluminiumfolie kan ljus ha kommit in. Förlust av PAHer kan även ske genom oxidation, varför utrymmet ovanför vattnet i bägaren egentligen borde ha tömts på luft och fyllts med t ex kvävgas för att minska den faktorn [47]. De PAHer som minskade i störst utsträckning var de mest lättflyktiga ämnena, naftalen, acenaften och fluoren, varför en förlust till luften inte är helt otänkbar. Eftersom bägaren inte gick att få helt lufttät har PAHerna fått kontinuerlig tillgång till ny luft vilket underlättar evaporeringen. Adsorption till innerväggarna i glasbägaren är en annan möjlig förklaring till förlusterna. Dessa förluster

påverkar dock inte resultaten eftersom referenssystemet, där ingångskoncentrationen mättes kontinuerligt, användes.

De tyngre PAHerna ökade i koncentration mellan första och andra provet från glasbägaren. Antingen var de inte helt lösta då det första provet togs eller så fastnade stora mängder av dessa PAHer på pumpslangen, vilken senare blev mättad på PAHer. Koncentrationen av naftalen i glasbägaren ser ut att ha ökat markant vid sista provtagningen. Det värdet är troligtvis felaktigt. Förmodligen har en naftalenkristall eller naftalenansamling följt med upp ur glasbägaren vilket ger ett missvisande högt värde.

Barkkolonnerna hade en diameter på 10 mm, vilket kan ha varit för litet i förhållande till höjden för att kunna försumma eventuella väggeffekter, d v s där flödet går längs väggarna istället för genom barken. Detta fenomen samt eventuell kanalbildning kan ha lett till att en del PAH-molekyler har gått igenom kolonnen utan att komma i kontakt med barken.

Nackdelen med satsreaktoruppställningen var att barken ej var homogent distribuerad i reaktorerna. Barken förhöll sig främst vid botten, ytan och längs med väggarna av E-kolvarna trots den kraftiga omrörningen. Detta minskade chansen för att PAHerna skulle stöta på barken, vilket bör ha varit en av anledningarna till det relativt låga upptaget.

### 13.3 DISKUSSION KRING RESULTATEN

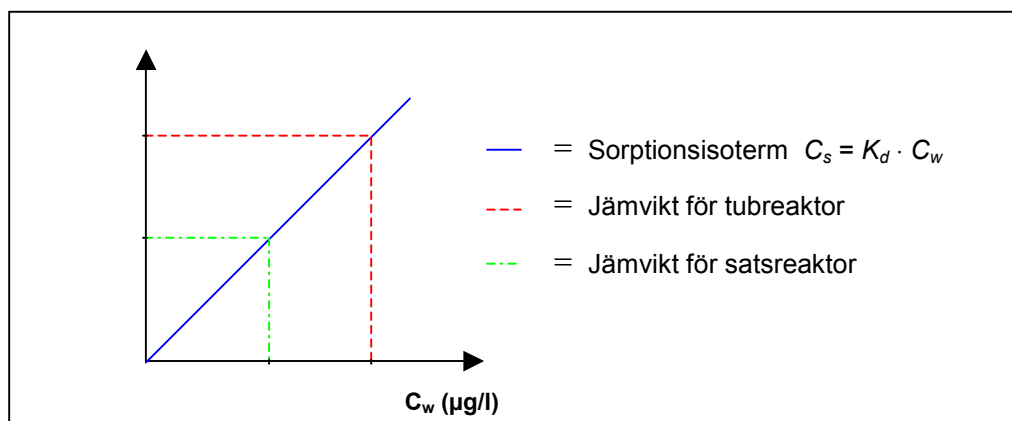
I tubreaktorförsökens två barkkolonner kunde ett samband mellan mängden avgivna lätta PAHer och mängden sorberade tyngre PAHer urskiljas. Den barkkolonn som gav ifrån sig störst andel lätta PAHer tog upp störst andel tyngre PAHer. En möjlig förklaring till det är att de tillgängliga platserna för hydrofoba ämnen hos barken ökar med mängden desorberade ämnen.

I tubreaktor- såväl som i satsreaktorförsöken ses en tydlig sorptionsökning med ökad hydrofobicitet och molekylvikt hos PAHerna. Det stämmer väl överens med Traubes lag som beskriver just det faktum att adsorptionen av organiska ämnen till en hydrofob sorbent från en vattenlösning ökar med molekylvikten i en homolog serie av sorbat [48].

Vid uppställning av tubreaktorförsöken förväntades resultat i form av S-formade genombrottskurvor, se figur 2.2. I teorin ska barkkolonnen mätas med PAHer nerifrån och upp. Först när mättnadszonen nått kolonnens slutände skall genombrottet komma och  $C_{ut}/C_{in}$  stiga i en S-formad kurva till värdet 1. Tiden för genombrottet förväntades även dröja längre för de större mer hydrofoba molekylerna. Genombrottskurvorna visar istället ett relativt konstant upptag med tiden för alla PAHer och varierar därför enbart i förhållandet mellan utgångs- och ingångskoncentration. Möjligtvis hade ett genombrott kunnat urskiljas om försöket hade pågått under en längre tid.

PAH-lösningarna som användes i tub- respektive satsreaktorförsöken bereddes från samma stamlösning och späddes till samma koncentration för att bli jämförbara. Mängden bark i satsförsöken var densamma som i kolonnerna. Den markanta skillnaden i PAH-upptag mellan tubreaktor och satsreaktor, vilken kan ses i figur 12.5, kan ha många olika orsaker. I tubreaktorn har barken haft tillgång till en konstant ”hög” koncentration av PAHer även efter att jämvikt ställt in sig och barken är mättad. I satsreaktorn däremot minskar koncentrationen

hela tiden varpå jämvikten ställer in sig vid en lägre koncentration. Barken blir därför mättad vid ett lägre upptag per viktenhet i satsreaktorn, vilket åskådliggörs i figur 13.2.



**Figur 13.2** Jämvikten ställer in sig vid olika värden för sats- respektive tubreaktorförsök

I både tub- och satsreaktorförsöken ses en koncentrationsökning av naftalen i vattenlösningen efter kontakt med barken. Eftersom analyserna är gjorda med GC-FID kan man dock inte med fullständig säkerhet säga att det verkligen är naftalen som barken släpper ifrån sig; för detta krävs GC-MS-analys.

## 14 SLUTSATSER OCH REKOMMENDATIONER PAH-STUDIE

Syftet att få fram genombrottskurvor för barkens upptag av PAHer uppnåddes inte fullt ut. Istället erhöles kurvor där PAH-upptaget låg på en någorlunda konstant nivå över tiden. Trots detta går det, med utgångspunkt från resultaten och litteraturstudien, att dra en hel del slutsatser.

Barkens sorptionskapacitet ökar med ökad hydrofobicitet hos PAHerna. För de lättaste PAHerna är barken inte ett bra saneringsmedel, men för tyngre molekyler får den Väl Godkänt. Vid sorption av petroleumkolväten är det bra med så låg fukthalt i barken som möjligt då hög hydrofobicitet eftersträvas.

På grund av det relativt momentana upptaget är en flödesoptimering inte av så stor betydelse vid sanering av petroleumprodukter med bark. Dock bör det beaktas att vatten med hög koncentration av humusämnen ger sämre sorption av PAHer till barken. PAHerna tas då upp av de lösta humusämnena och går rakt igenom barklagret.

Satsreaktorförsöket visade en signifikant lägre sorption än tubreaktorförsöket. Satsreaktorerna och tubreaktorn hade samma initiala koncentration, vilken i tubreaktorn förblev densamma under hela försöket. I satsreaktorerna däremot sjönk koncentrationen med sorptionen vilket förklarar det sämre upptaget. För ett lika gott resultat med satsreaktor krävs en högre initial koncentration där jämviktskoncentrationerna blir desamma.

## 15 FÖRSLAG PÅ FORTSATTA STUDIER MED PETROLEUMPRODUKTER

- Grundvatten och ytvatten har varierande jonstyrka som ligger högre än den för destillerat vatten, vilket har använts i ovanstående försök. Vad som inte har undersökts i denna studie men som vore intressant att ta reda på är hur barkens sorptionsförmåga för hydrofoba ämnen påverkas av dess upptag av olika joner.
- Barken tar enligt teorin upp vätskor som har lägre ytspänning än barkens vätningsindex. Mät vätningsindex för barken och bestäm dess teoretiska möjlighet för sorption av olika ämnen genom att ta reda på deras ytspänning. Värme gör att ytspänningen för vätskor minskar. Det vore även intressant att ta reda på om vätningsindex för barken ändras med temperaturen. Om den inte gör det betyder det att barken har olika sorptionsmöjligheter av samma ämne i olika temperaturer.
- Tag fram adsorptionsisotermer för olika PAHer för att undersöka barkens maximala sorptionskapacitet.
- I början är sorptionen av hydrofoba ämnen mycket snabb men därefter tar en långsammare sorption vid. När är barken egentligen mättad och hur lång bör kontakttiden mellan bark och förorening minst vara? Gör en tidsserie för att studera hur barkens upptag varierar med tiden.
- Använd olika fukthalter och storleksfraktioner av barken och jämför upptaget för att optimera barkens sorptionsegenskaper.

## REFERENSER

1. Teles de Vasconcelos, L.A. and C.G. Gonzales Beca, *Pine bark for heavy metals removal in waste water treatment*. European Water Pollution Control, 1992. **2**(5): p. 13-21.
2. Haussard, M., et al., *Removal of hydrocarbons from wastewater using treated bark*. Journal of the Air & Waste Management Association, 2001. **51**(9): p. 1351-1358.
3. Al-Asheh, S., et al., *Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data*. Chemosphere, 2000. **41**(5): p. 659-665.
4. *En presentation av Ecobark - det nya absorberingsmedlet*. 2002, <http://www.ecobark.com>.
5. *Projekt Runeberg/Bilder ur Nordens Flora*. 2002, <http://www.lysator.liu.se/runeberg/nordflor>.
6. *Svenskt Trä*. 2002, <http://www.trainformation.se>.
7. *Skogssverige*. 2002, <http://www.skogssverige.se>.
8. Sjöström, E., *Wood chemistry. Fundamentals and Applications*. 1992.
9. Morén, T. and M. Sehlstedt-P, *Trämateriellära furu och gran*, Avdelningen för träfysik, Luleå Tekniska Universitet.
10. Airhart, D.L., N.J. Ntarella, and F.A. Pokorny, *Structure of Processed Pine Bark*. Journal of the American Society for Horticultural Science, 1978. **103**(3): p. 404-408.
11. Pokorny, F.A. and H.Y. Wetzstein, *Internal Porosity, Water Availability, and Root Penetration of Pine Bark Particles*. Hortscience, 1984. **19**(3): p. 447-449.
12. Gustafsson, J.P., Jacks, G., Simonsson, M., Nilsson, I., *Mark- och vattenkemi, teori*. 2002, <http://www.lwr.kth.se/personal/personer/gustafsson.jon.petter/forkoslu02.pdf>.
13. Danielsson, N.-Å. *Kemisk reaktionsteknik, komplettering*. 1996, Lund: Kemisk Teknologi, LTH.
14. Grauers, M., et al., *Dagvatten- fastläggning av tungmetaller i sediment, in Institutionen för markvetenskap*. 2001, SLU.
15. *Bedömningsgrunder för miljö kvalitet, sjöar och vattendrag. Rapport 4913*. 1999, Naturvårdsverket.
16. Hörnsten, L., *Reaktiva filtermaterial för rening av rökgaskondensat från Kiruna Värmeverk -en studie i labbskala, in Institutionen för Samhällsbyggnadsteknik, Avdelningen för VA-teknik*. 2000, Luleå Tekniska Universitet.
17. Folkesson, L., *Bly, särskilt avgasbly, i den terrestra miljön- upplagring och ekologiska effekter*. Statens naturvårdsverk PM 794. 1976.
18. Warfvinge, P., *Miljö kemi, miljövetenskap i biogeokemiskt perspektiv*. 1997: KFS i Lund AB.
19. Landner, L. and L. Lindeström, *Koppar i samhälle och miljö*. 1998, Stockholm, Fryksta.
20. Balsberg, A., G. Lithner, and G. Tyler, *Koppar i miljön*. 1981, Statens Naturvårdsverk, Forskningssektariatet: Solna.
21. *Zink i miljön*. 2002, <http://www.zincino.se>.
22. Lindeström, L., U. Nordén, and G. Tyler, *Zink i miljön*. 1988, Statens Naturvårdsverk, Forskningssektariatet: Solna.
23. Teles de Vasconcelos, L.A. and C.G. Gonzales Beca, *Adsorption equilibria between pine bark and several ions in aqueous solution, 2.Pb(II)*. European Water Pollution Control, 1994. **4**(1): p. 41-51.

24. Teles de Vasconcelos, L.A. and C.G. Gonzales Beca, *Chemical activation of pine bark to improve its adsorption capacity of heavy metal ions. Part 1: by acid treatment*. European Water Pollution Control, 1997. **7**(1): p. 41-46.
25. Teles de Vasconcelos, L.A. and C.G. Gonzales Beca, *A study of a continuous-flow process for the removal of Pb(II) ions in aqueous solution using fixed-bed columns packed with natural and activated pine bark*. 1997. **7**.
26. Al-Asheh, S. and Z. Duvnjak, *Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark*. Journal of Hazardous Materials, 1997. **56**: p. 35-51.
27. Al-Asheh, S. and Z. Duvnjak, *Sorption of heavy metals from synthetic metal solutions and industrial wastewater using plant materials*. Water Quality Research Journal of Canada, 1999. **34**(3): p. 481-503.
28. Al-Asheh, S., G. Lamarche, and Z. Duvnjak, *Investigation of copper sorption using plant materials*. Water Quality Research Journal of Canada, 1998. **33**(1): p. 167-183.
29. Al-Asheh, S. and Z. Duvnjak, *Binary metal sorption by pine bark: Study of equilibria and mechanisms*. Separation Science and Technology, 1998. **33**(9): p. 1303-1329.
30. Guieysse, B., *Innovative bioreactors for the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons*. 2001, Avdelningen för bioteknik: Lund.
31. Andersson, E., *Colonisation and PAH degradation by wood-rotting fungi in contaminated soil*. 2001, Avdelningen för bioteknik: Lund.
32. Sterner, O., *Chemistry, Health and Environment*. 1999, Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH.
33. Ireland, J.C.e.a., *Heterogenous photocatalytic decomposition of polyaromatic hydrocarbons over titanium dioxide*. Chemosphere, 1995. **30**(5): p. 965-984.
34. Matsuzawa, S., L. Nasser-Ali, and P. Garrigues, *Photolytic behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate matter deposited on the ground*. Environmental Science & Technology, 2001. **35**(15): p. 3139-3143.
35. *Statens livsmedelsverks föreskrifter om dricksvatten, SLVFS 2001:30*. 2001, [http://www.slv.se/upload/dokument/lagstiftning/2000-2005/2001\\_30.pdf](http://www.slv.se/upload/dokument/lagstiftning/2000-2005/2001_30.pdf).
36. *Ambient water quality criteria for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*. 2001, <http://wlapwww.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/pahs.html>.
37. *Utsläpp till vatten och slamproduktion 2000*. 2001, <http://www.scb.se/sm/Mi22SM0101.pdf>.
38. Bras, I.P., L. Santos, and A. Alves, *Organochlorine pesticides removal by pinus bark sorption*. Environmental Science & Technology, 1999. **33**(4): p. 631-634.
39. Nyman, P., Intervju 07.10.02.
40. *Sanbark*. 2002, <http://www.sanbark.se>.
41. Al-Asheh, S. and Z. Duvnjak, *Sorption of heavy metals by canola meal*. Water Air and Soil Pollution, 1999. **114**(3-4): p. 251-276.
42. Brown, P.A., S.A. Gill, and S.J. Allen, *Metal removal from wastewater using peat*. Water Research, 2000. **34**(16): p. 3907-3916.
43. GardeaTorresdey, J.L., L. Tang, and J.M. Salvador, *Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of Sphagnum peat moss and its different humic substances*. Journal of Hazardous Materials, 1996. **48**(1-3): p. 191-206.
44. Chu, K.H. and M.A. Hashim, *Adsorption of copper(II) and EDTA-chelated copper(II) onto granular activated carbons*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2000. **75**(11): p. 1054-1060.
45. Reichenberg, F., *Determination of Polycyclic Aromatic hydrocarbon leaching from contaminated soil by a column method*, in *Kemisk Teknologi*. 2002: Lund.
46. Lien, W.F. and E.F. Barry, *Adsorption of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons on Polymeric Capillary Tubing*. Journal of Environmental Science and Health Part a-

- Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control, 1993. **28**(9): p. 1915-1926.
47. Walters, R.W. and R.G. Luthy, *Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon*. Environmental Science & Technology, 1984. **18**(6): p. 395-403.
48. Stumm, W., *Chemistry of the solid-water interface*. 1992.





## BILAGA 1: Tallbarkens upptag av kopparjoner

Analysdatum: 1-2 oktober 2002  
 Uppehållstid 20 h, temperatur 22 grader och initialt pH 5.0

Provnr.	Typ	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>start</sub> (mg/l)	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>j<sub>mv</sub></sub> (mg/l)	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>j<sub>mv</sub></sub> medel (mg/l)	Upptag %	Medelupptag %	Upptag (mg/g bark)	Medelupptag (mg/g)	2*Diff. [Cu <sup>2+</sup> ] (mM)	Medel
87*	Blank	12.9								
88*	A	12.9	2.6	2.4	80.0	81.3	1.0	1.0	0.32	0.329
89*	B	12.9	2.0		84.1		1.1		0.34	
90*	C	12.9	2.6		79.7		1.0		0.32	
91*	Blank	34.2								
92*	A	34.2	11.7	11.9	65.8	65.2	2.3	2.2	0.71	0.702
93*	B	34.2	10.9		68.2		2.3		0.73	
94*	C	34.2	13.1		61.6		2.1		0.66	
95	Blank	49.8								
96	A	49.8	23.7	22.6	52.5	54.6	2.6	2.7	0.82	0.856
97	B	49.8	22.9		54.0		2.7		0.85	
98	C	49.8	21.3		57.2		2.8		0.90	
99	Blank	96.0								
100	A	96.0	58.4	61.7	39.2	35.7	3.8	3.4	1.18	1.078
101	B	96.0	63.0		34.4		3.3		1.04	
102	C	96.0	63.8		33.5		3.2		1.01	
103	Blank	241.2								
104	A	241.2	206.4	201.7	14.4	16.4	3.5	4.0	1.09	1.244
105	B	241.2	202.9		15.9		3.8		1.20	
106	C	241.2	195.7		18.9		4.6		1.43	
107	Blank	475.5								
108	A	475.5	421.3	426.5	11.4	10.3	5.4	4.9	1.71	1.543
109	B	475.5	415.5		12.6		6.0		1.89	
110	C	475.5	442.7		6.9		3.3		1.03	

\* Analyserat med GFAA

## BILAGA 2: pH-förändring vid upptag av kopparjoner

Analysdatum: 1-2 oktober 2002  
 Uppehållstid 20 h, temperatur 22 grader och initialt pH 5.0

Provnr.	Typ	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>start</sub> (mg/l)	pH <sub>start</sub>	pH <sub>jmv</sub>	pH <sub>jmv</sub> medel	Diff. [H <sup>+</sup> ] (mM)	Diff. [H <sup>+</sup> ] medel (mM)
61	Bark+ vatten	0.0	5.0	4.4		0.03	
62a	Bark+ vatten	0.0	5.0	4.6	4.5	0.01	0.021
62b	Bark+ vatten	0.0	5.0	4.5		0.02	
87*	Blank	12.9	5.0	5.0		0.05	
88*	A	12.9	5.0	4.3	4.3	0.05	0.045
89*	B	12.9	5.0	4.3		0.05	
90*	C	12.9	5.0	4.3		0.05	
91*	Blank	34.2	5.0	5.0		0.10	
92*	A	34.2	5.0	3.9	4.0	0.09	0.096
93*	B	34.2	5.0	4.0		0.09	
94*	C	34.2	5.0	4.0		0.09	
95	Blank	49.8	5.3	5.3		0.21	
96	A	49.8	5.3	3.7	3.7	0.18	0.179
97	B	49.8	5.3	3.7		0.15	
98	C	49.8	5.3	3.8		0.26	
99	Blank	96.0	4.9	4.9		0.26	
100	A	96.0	4.9	3.6	3.6	0.26	0.258
101	B	96.0	4.9	3.6		0.25	
102	C	96.0	4.9	3.6		0.39	
103	Blank	241.2	5.1	5.1		0.35	
104	A	241.2	5.1	3.4	3.4	0.35	0.363
105	B	241.2	5.1	3.4		0.35	
106	C	241.2	5.1	3.5		0.44	
107	Blank	475.5	5.0	5.0		0.42	
108	A	475.5	5.0	3.4	3.4	0.42	0.419
109	B	475.5	5.0	3.4		0.41	
110	C	475.5	5.0	3.4			

\* Analyserat med GFAA

### BILAGA 3: Adsorptionsisotermer för koppar

Langmuirkonstanter	
$q^0$	0.0715
$b$	4.662
$s$	0.0060
$r^2$	0.9362

Freundlichkonstanter	
$K$	0.0494
$n$	3.596
$s$	0.0048
$r^2$	0.9602

Sipskonstanter	
$q^0$	0.0963
$b$	1.432
$n$	1.987
$s$	0.0040
$r^2$	0.9787

(standardavvikelse)  
(determinationskoeff.)

Prov nr.	Type	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>start</sub> (mg/l)	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>j<sub>imv</sub></sub> (mg/l)	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>j<sub>imv</sub></sub> medel (mg/l)	[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>j<sub>imv</sub></sub> medel (mM)	Medelupptag (mmol/g)	Langmuir (mmol/g)	Freundlich (mmol/g)	Sips (mmol/g)
87*	Blank	12.9							
88*	A	12.9	2.6						
89*	B	12.9	2.0	2.4	0.038	0.016	0.011	0.020	0.018
90*	C	12.9	2.6						
91*	Blank	34.2							
92*	A	34.2	11.7						
93*	B	34.2	10.9	11.9	0.187	0.035	0.033	0.031	0.033
94*	C	34.2	13.1						
95	Blank	49.8							
96	A	49.8	23.7						
97	B	49.8	22.9	22.6	0.356	0.043	0.045	0.037	0.040
98	C	49.8	21.3						
99	Blank	96.0							
100	A	96.0	58.4						
101	B	96.0	63.0	61.7	0.971	0.054	0.059	0.049	0.052
102	C	96.0	63.8						
103	Blank	241.2							
104	A	241.2	206.4						
105	B	241.2	202.9	201.7	3.174	0.062	0.067	0.068	0.066
106	C	241.2	195.7						
107	Blank	475.5							
108	A	475.5	421.3						
109	B	475.5	415.5	426.5	6.712	0.077	0.069	0.084	0.073
110	C	475.5	442.7						

#### BILAGA 4: Tallbarkens upptag av zinkjoner

Analysdatum: 1-2 oktober 2002  
 Upphållstid 20 h, temperatur 22 grader och initialt pH 5.0

Provnr.	Typ	[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>start</sub> (mg/l)	[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>j<sub>mv</sub></sub> (mg/l)	[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>j<sub>mv</sub></sub> medel (mg/l)	Upptag %	Medelupptag %	Upptag (mg/g bark)	Medelupptag (mg/g)	2*Diff. [Zn <sup>2+</sup> ] (mM)	Medel
111	Blank	10.5								
112	A	10.5	2.2		79.3	78.2	0.8		0.25	
113	B	10.5	2.5	2.3	76.4		0.8	0.8	0.24	0.251
114	C	10.5	2.2		78.8		0.8		0.25	
130	Blank	37.9								
115	A	37.9	14.4		61.9	61.8	2.4		0.72	
116	B	37.9	14.8	14.5	61.0		2.3	2.3	0.71	0.717
117	C	37.9	14.3		62.3		2.4		0.72	
131	Blank	58.6								
118	A	58.6	32.4		44.6	44.3	2.6		0.80	
119	B	58.6	31.9	32.7	45.6		2.7	2.6	0.82	0.793
120	C	58.6	33.7		42.5		2.5		0.76	
132	Blank	110.8								
121	A	110.8	85.4		22.9	23.4	2.5		0.78	
122	B	110.8	85.3	84.9	23.1		2.6	2.6	0.78	0.792
123	C	110.8	84.1		24.1		2.7		0.82	
133	Blank	337.3								
124	A	337.3	301.4		10.6	10.0	3.6		1.10	
125	B	337.3	340.5*	303.6	-		-	3.4	-	1.029
126	C	337.3	305.9		9.3		3.1		0.96	
134	Blank	557.2								
127	A	557.2	525.6		5.7	4.80	3.2		0.97	
128	B	557.2	536.2	530.5	3.8		2.1	2.7	0.64	0.818
129	C	557.2	529.7		4.9		2.8		0.84	

\* Värdet ej medräknat

## BILAGA 5: pH-förändringar vid upptag av zinkjoner

Provdatum: 23, 29 augusti 2002

Uppehållstid 20 h, temperatur 22 grader och initialt pH 5.0

Provnr.	Typ	[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>start</sub> (mg/l)	pH <sub>start</sub>	pH <sub>jmv</sub>	pH <sub>jmv</sub> medel	Diff. [H <sup>+</sup> ] (mM)	Diff. [H <sup>+</sup> ] medel (mM)
61	Bark+ vatten	0.0	5.0	4.4		0.03	
62a	Bark+ vatten	0.0	5.0	4.6	4.5	0.01	0.021
62b	Bark+ vatten	0.0	5.0	4.5		0.02	
111	Blank	10.5	4.9	4.9			
112	A	10.5	4.9	4.3		0.04	
113	B	10.5	4.9	4.3	4.3	0.04	0.036
114	C	10.5	4.9	4.4		0.03	
130	Blank	37.9	5.0	5.0			
115	A	37.9	5.0	4.0		0.10	
116	B	37.9	5.0	4.0	4.0	0.09	0.098
117	C	37.9	5.0	3.9		0.10	
131	Blank	58.6	5.0	5.0			
118	A	58.6	5.0	3.9		0.11	
119	B	58.6	5.0	3.9	3.9	0.12	0.113
120	C	58.6	5.0	3.9		0.11	
132	Blank	110.8	5.0	5.0			
121	A	110.8	5.0	3.9		0.12	
122	B	110.8	5.0	3.9	3.9	0.12	0.113
123	C	110.8	5.0	3.9		0.11	
133	Blank	337.3	5.0	5.0			
124	A	337.3	5.0	4.0		0.10	
125	B	337.3	5.0	3.9	3.9	0.13	0.121
126	C	337.3	5.0	3.8		0.13	
134	Blank	557.2	5.2	5.2			
127	A	557.2	5.2	3.8		0.15	
128	B	557.2	5.2	3.9	3.9	0.13	0.136
129	C	557.2	5.2	3.9		0.13	

### BILAGA 6: Adsorptionsisotermer för zink

#### Langmuirkonstanter

$q^0$	0.0457
$b$	12.564
$s$	0.004
$r^2$	0.905

#### Freundlichkonstanter

$K$	0.0357
$n$	4.819
$s$	0.009
$r^2$	0.652

#### Sipskonstanter

$q^0$	0.0449
$b$	12.961
$n$	0.869
$s$	0.005
$r^2$	0.908

(standardavvikelse)  
(determinationskoeff.)

Provnr.	Typ	$[Zn^{2+}]_{start}$ (mg/l)	$[Zn^{2+}]_{j_{mv}}$ (mg/l)	$[Zn^{2+}]_{j_{mv}}$ (mg/l)	$[Zn^{2+}]_{j_{mv}}$ medel (mM)	Medelupptag (mmol/g)	Langmuir (mmol/g)	Freundlich (mmol/g)	Sips (mmol/g)
63	Blank	10.5							
64	A	10.5	2.2		0.035	0.013	0.014	0.018	0.013
65	B	10.5	2.5	2.3					
66	C	10.5	2.2						
67	Blank	37.9							
68	A	37.9	14.4		0.222	0.036	0.034	0.026	0.035
69	B	37.9	14.8	14.5					
70	C	37.9	14.3						
71	Blank	58.6							
72	A	58.6	32.4		0.499	0.040	0.039	0.031	0.040
73	B	58.6	31.9	32.7					
74	C	58.6	33.7						
75	Blank	110.8							
76	A	110.8	85.4		1.299	0.040	0.043	0.038	0.043
77	B	110.8	85.3	84.9					
78	C	110.8	84.1						
79	Blank	337.3							
80	A	337.3	301.4		4.642	0.051	0.045	0.049	0.044
81	B	337.3	340.5*	303.6					
82	C	337.3	305.9						
83	Blank	557.2							
84	A	557.2	525.6		8.110	0.041	0.045	0.055	0.045
85	B	557.2	536.2	530.5					
86	C	557.2	529.7						

\* värdet ej medräknat

**BILAGA 7: Tallbarkens upptag av blyjoner**

Analysdatum: 26-27 september 2002

Uppehållstid 20 h, temperatur 22 grader och initialt pH 5.0

Provnr.	Typ	[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>start</sub> (mg/l)	[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>fmv</sub> (mg/l)	[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>fmv</sub> medel (mg/l)	Upptag %	Medelupptag %	Upptag (mg/g bark)	Medelupptag (mg/g)	2*Diff. [Pb <sup>2+</sup> ] (mM)	Medel
63	Blank	11.6								
64	A	11.6	0.2		98.4		1.1		0.11	
65	B	11.6	0.2	0.2	98.4	98.4	1.1	1.1	0.11	0.111
66	C	11.6	0.2		98.5		1.1		0.11	
67	Blank	34.7								
68	A	34.7	0.9		97.5		3.4		0.33	
69	B	34.7	0.8	0.9	97.7	97.4	3.4	3.4	0.33	0.326
70	C	34.7	1.0		97.1		3.4		0.33	
71	Blank	58.9								
72	A	58.9	3.1		94.7		5.6		0.54	
73	B	58.9	3.0	3.0	94.9	94.9	5.6	5.6	0.54	0.539
74	C	58.9	2.8		95.2		5.6		0.54	
75	Blank	117.8								
76	A	117.8	13.7		88.4		10.4		1.01	
77	B	117.8	13.7	14.1	88.4	88.1	10.4	10.4	1.00	1.001
78	C	117.8	14.8		87.4		10.3		0.99	
79	Blank	351.3								
80	A	351.3	189.0		46.2		16.2		1.57	
81	B	351.3	183.0	188.3	47.9	46.4	16.8	16.3	1.62	1.573
82	C	351.3	193.0		45.1		15.8		1.53	
83	Blank	590.4								
84	A	590.4	394.1		33.3		19.6		1.89	
85	B	590.4	388.4	389.3	34.2	34.1	20.2	20.1	1.95	1.941
86	C	590.4	385.4		34.7		20.5		1.98	



### BILAGA 8: pH-förändringar vid upptag av blyjoner

Provdatum: 21-22 augusti 2002

Uppehållstid 20 h, temperatur 22 grader och initialt pH 5.0

Provnr.	Typ	[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>start</sub> (mg/l)	pH <sub>start</sub>	pH <sub>inv</sub>	pH <sub>inv</sub> medel	Diff. [H <sup>+</sup> ] (mM)	Diff. [H <sup>+</sup> ] medel (mM)
61	Bark+ vatten	0.00	5.0	4.4		0.03	
62a	Bark+ vatten	0.00	5.0	4.6	4.5	0.01	0.021
62b	Bark+ vatten	0.00	5.0	4.5		0.02	
63	Blank	11.6	5.1	5.1		0.03	
64	A	11.6	5.1	4.5		0.03	0.028
65	B	11.6	5.1	4.4	4.4	0.03	
66	C	11.6	5.1	4.4		0.03	
67	Blank	34.7	5.0	5.0		0.04	
68	A	34.7	5.0	4.3		0.04	0.040
69	B	34.7	5.0	4.3	4.3	0.04	
70	C	34.7	5.0	4.3		0.04	
71	Blank	58.9	4.9	4.9		0.06	
72	A	58.9	4.9	4.2		0.06	0.056
73	B	58.9	4.9	4.2	4.2	0.06	
74	C	58.9	4.9	4.2		0.05	
75	Blank	117.8	5.0	5.0		0.12	
76	A	117.8	5.0	3.9		0.11	0.117
77	B	117.8	5.0	3.9	3.9	0.12	
78	C	117.8	5.0	3.9		0.12	
79	Blank	351.3	5.0	5.0		0.28	
80	A	351.3	5.0	3.5		0.29	0.282
81	B	351.3	5.0	3.5	3.5	0.28	
82	C	351.3	5.0	3.5		0.28	
83	Blank	590.4	5.0	5.0		0.34	
84	A	590.4	5.0	3.5		0.34	0.333
85	B	590.4	5.0	3.5	3.5	0.34	
86	C	590.4	5.0	3.5		0.32	

### BILAGA 9: Adsorptionsisotermer för bly

#### Langmuirkonstanter

$q^0$	0.0850
$b$	24.114
$s$	0.008
$r^2$	0.961

#### Freundlichkonstanter

$K$	0.0827
$n$	3.793
$s$	0.006
$r^2$	0.976

(standardavvikelse)  
(determinationskoeff.)

Provnr.	Typ	$[Pb^{2+}]_{start}$ (mg/l)	$[Pb^{2+}]_{jmv}$ (mg/l)	$[Pb^{2+}]_{jmv}$ (mg/l)	$[Pb^{2+}]_{jmv}$ (mM)	Medelupptag (mmol/g)	Langmuir (mmol/g)	Freundlich (mmol/g)
63	Blank	11.6						
64	A	11.6	0.2	0.2	0.001	0.006	0.002	0.013
65	B	11.6	0.2	0.2	0.001	0.006	0.002	0.013
66	C	11.6	0.2	0.2	0.001	0.006	0.002	0.013
67	Blank	34.7						
68	A	34.7	0.9	0.9	0.004	0.016	0.008	0.020
69	B	34.7	0.8	0.9	0.004	0.016	0.008	0.020
70	C	34.7	1.0	0.9	0.004	0.016	0.008	0.020
71	Blank	58.9						
72	A	58.9	3.1	3.0	0.014	0.027	0.022	0.027
73	B	58.9	3.0	3.0	0.014	0.027	0.022	0.027
74	C	58.9	2.8	3.0	0.014	0.027	0.022	0.027
75	Blank	117.8						
76	A	117.8	13.7	14.1	0.068	0.050	0.053	0.041
77	B	117.8	13.7	14.1	0.068	0.050	0.053	0.041
78	C	117.8	14.8	14.1	0.068	0.050	0.053	0.041
79	Blank	351.3						
80	A	351.3	189.0	188.3	0.909	0.079	0.081	0.081
81	B	351.3	183.0	188.3	0.909	0.079	0.081	0.081
82	C	351.3	193.0	188.3	0.909	0.079	0.081	0.081
83	Blank	590.4						
84	A	590.4	394.1	389.3	1.879	0.097	0.083	0.098
85	B	590.4	388.4	389.3	1.879	0.097	0.083	0.098
86	C	590.4	385.4	389.3	1.879	0.097	0.083	0.098

## BILAGA 10: Binära metalllösningar

Provdatum: 7-8 okt

Uppehållstid: 20 h, temperatur 22 °C och initialt pH 5.0

Prov nr.	Typ	[Cu <sup>2+</sup> ] (mg/l)	Upptag Cu <sup>2+</sup> (mg/g bark)	Medelupptag Cu <sup>2+</sup> (mg/g bark)	[Pb <sup>2+</sup> ] (mg/l)	Upptag Pb <sup>2+</sup> (mg/g bark)	Medelupptag Pb <sup>2+</sup> (mg/g bark)	[Zn <sup>2+</sup> ] (mg/l)	Upptag Zn <sup>2+</sup> (mg/g bark)	Medelupptag Zn <sup>2+</sup> (mg/g bark)
135	Cu/Zn	92.1						94.3		
136	Cu/Zn	63.9	2.8					87.9	0.6	
137	Cu/Zn	64.4	2.8	2.8				88.1	0.6	0.6
138	Cu/Zn	65.1	2.7					87.9	0.6	
139	Cu/Pb	92.5			94.2					
140	Cu/Pb	70.3	2.2		45.7	4.9				
141	Cu/Pb	70.3	2.2	2.2	45.9	4.8	4.7			
142	Cu/Pb	71.4	2.1		48.8	4.5				

### BILAGA 11: Jonbyte

Prov nr.	Typ	[Ca <sup>2+</sup> ]	[Ca <sup>2+</sup> ]	Medel [Ca <sup>2+</sup> ]	[K <sup>+</sup> ]	[K <sup>+</sup> ]	Medel [K <sup>+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	Medel [Mg <sup>2+</sup> ]
		(mg/l)	(µekv/g bark)	(µekv/g bark)	(mg/l)	(µekv/g bark)	(µekv/g bark)	(mg/l)	(µekv/g bark)	(µekv/g bark)
61	Bark + vatten	1.73	8.62	8.02	20.51	0.74	6.06			
62	Bark + vatten	1.86	9.28	8.84	22.61	0.95	7.84			6.95
68	35 ppm Pb <sup>2+</sup>	3.84	19.14	8.23	21.06	1.40	11.48			
69	35 ppm Pb <sup>2+</sup>	3.63	18.11	8.57	21.93	1.43	11.74			11.64
80	350 ppm Pb <sup>2+</sup>	12.74	63.57	9.00	23.03	2.67	21.98			
81	350 ppm Pb <sup>2+</sup>	12.52	62.47	9.64	24.66	2.69	22.10			22.05

**BILAGA 12: PAH tubreaktor 1/11 2002**

	IS	Naftalen	Acenaften	Fluoren	Fenantren	Fluoranten	Pyren
konstant <i>k</i>	-	2.3644	1.9613	2.0705	1.9918	1.801	1.5209
konstant <i>n</i>	-	1.187	1.2301	1.1565	1.1237	1.1294	1.0103

konstant *k*  
konstant *n*

Provdatum: 1/11 2002

blank2	Volym (liter)	IS	Naftalen	Acenaften	Fluoren	Fenantren	Fluoranten	Pyren
blank2	0.660	29690	191091	78943	102877	59158	57706	46487
		1	6.436	2.659	3.465	1.993	1.944	1.566
		30488	187204	79777	104381	56715	55731	45669
		1	6.140	2.617	3.424	1.860	1.828	1.498
		1	6.288	2.638	3.444	1.926	1.886	1.532
		18.70	42.63	23.79	29.04	18.15	19.48	18.83
		-	64.6	36.0	44.0	27.5	29.5	28.5

blank2 Volym (liter) 0.660

b7	Volym (liter)	IS	Naftalen	Acenaften	Fluoren	Fenantren	Fluoranten	Pyren
b7	0.670	8643	152862	46863	48379	14730	6930	6666
		1	17.686	5.422	5.597	1.704	0.802	0.771
		10417	158898	51275	49575	16229	8306	7493
		1	15.254	4.922	4.759	1.558	0.797	0.719
		1	16.470	5.172	5.178	1.631	0.800	0.745
		11.71	60.06	25.75	25.86	9.80	5.70	5.78
		-	64.6	36.0	44.0	27.5	29.5	28.5
		-	89.6	38.4	38.6	14.6	8.5	8.6
		-	1.388	1.066	0.877	0.532	0.288	0.302
		-	-16.8	-1.6	3.6	8.6	14.1	13.3

b7 Volym (liter) 0.670

Area c1  
APAH/AIS c1  
Area c2  
APAH/AIS c2  
APAH/AIS medel  
MPAH (µg)  
Inkonc. (µg/l)  
Utkonc. (µg/l)  
Ut/In  
Upptag (µg)

### BILAGA 13: PAH tubreaktor 4/11 2002

Provdatum: 4/11 2002

	IS	Naftalen	Acenaften	Fluoren	Fenantren	Fluoranten	Pyren
<b>blank3</b>	<b>Volym (liter)</b>	0.603					
	<b>Area c1</b>	134413	55922	93439	58433	62099	57571
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> c1</b>	6.562	2.730	4.561	2.852	3.031	2.810
	<b>Area c2</b>	156699	59706	108390	66799	71178	59557
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> c2</b>	7.179	2.735	4.966	3.060	3.261	2.728
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> medel</b>	6.870	2.733	4.763	2.956	3.146	2.769
	<b>M<sub>PAH</sub> (µg)</b>	33.26	17.73	27.83	19.24	22.19	24.51
	<b>Konc. (µg/l)</b>	55.2	29.4	46.2	31.9	36.8	40.6
<b>b9</b>	<b>Volym (liter)</b>	0.332					
	<b>Area c1</b>	83521	16093	16793	5376	2318	2693
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> c1</b>	4.440	0.856	0.893	0.286	0.123	0.143
	<b>Area c2</b>	106045	23754	24539	8353	4357	4319
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> c2</b>	4.052	0.908	0.938	0.319	0.166	0.165
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> medel</b>	4.246	0.882	0.915	0.302	0.145	0.154
	<b>M<sub>PAH</sub> (µg)</b>	25.87	8.25	7.80	2.95	1.70	1.64
	<b>Inkconc. (µg/l)</b>	55.2	29.4	46.2	31.9	36.8	40.6
	<b>Utkonc. (µg/l)</b>	77.9	24.8	23.5	8.9	5.1	4.9
	<b>Ut/ln</b>	1.413	0.845	0.509	0.279	0.139	0.121
	<b>Upptag (µg)</b>	-7.6	1.5	7.5	7.6	10.5	11.9
<b>b8</b>	<b>Volym (liter)</b>	0.648					
	<b>Area c1</b>	121638	47367	61093	22830	12218	10580
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> c1</b>	7.174	2.794	3.603	1.346	0.721	0.624
	<b>Area c2</b>	140826	51444	68929	22341	12757	11756
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> c2</b>	7.587	2.771	3.713	1.204	0.687	0.633
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> medel</b>	7.380	2.782	3.658	1.275	0.704	0.629
	<b>M<sub>PAH</sub> (µg)</b>	34.42	17.53	21.58	8.87	5.74	5.50
	<b>Inkconc. (µg/l)</b>	55.2	29.4	46.2	31.9	36.8	40.6
	<b>Utkonc. (µg/l)</b>	53.1	27.1	33.3	13.7	8.9	8.5
	<b>Ut/ln</b>	0.963	0.920	0.722	0.429	0.241	0.209
	<b>Upptag (µg)</b>	1.3	1.5	8.3	11.8	18.1	20.8

**BILAGA 14: PAH tubreaktor 5/11 2002**

Provdatum 5/11 2002

	IS	Naftalen	Acenaften	Fluoren	Fenantren	Fluoranten	Pyren
<b>blank4</b>	<b>Volym (liter)</b>	0.54					
	<b>Area c1</b>	81066	32426	52027	32421	38186	31998
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> c1</b>	4.826	1.930	3.097	1.930	2.273	1.905
	<b>Area c2</b>	125908	47320	73204	43871	53532	49156
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> c2</b>	5.697	2.141	3.312	1.985	2.422	2.224
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> medel</b>	5.262	2.036	3.205	1.958	2.348	2.065
	<b>M<sub>PAH</sub> (µg)</b>	29.05	15.26	21.60	14.58	18.72	20.04
	<b>Konc. (µg/l)</b>	53.8	28.3	40.0	27.0	34.7	37.1
<b>b10</b>	<b>Volym (liter)</b>	0.655					
	<b>Area c1</b>	192110	92691	124274	48236	32379	26773
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> c1</b>	5.822	2.809	3.766	1.462	0.981	0.811
	<b>Area c2</b>	220908	106187	146829	54410	34634	26861
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> c2</b>	6.691	3.216	4.447	1.648	1.049	0.814
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> medel</b>	6.257	3.013	4.107	1.555	1.015	0.813
	<b>M<sub>PAH</sub> (µg)</b>	31.30	19.55	24.93	11.06	8.30	7.41
	<b>Inkconc. (µg/l)</b>	53.8	28.3	40.0	27.0	34.7	37.1
	<b>Utkonc. (µg/l)</b>	47.8	29.8	38.1	16.9	12.7	11.3
	<b>Ut/In</b>	0.888	1.056	0.951	0.626	0.365	0.305
	<b>Upptag (µg)</b>	3.9	-1.0	1.3	6.6	14.4	16.9
<b>b11</b>	<b>Volym (liter)</b>	0.661					
	<b>Area c1</b>	146684	50790	67287	26207	14326	12627
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> c1</b>	5.757	1.993	2.641	1.029	0.562	0.496
	<b>Area c2</b>	173317	54012	72020	27737	15300	13166
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> c2</b>	6.661	2.076	2.768	1.066	0.588	0.506
	<b>A<sub>PAH</sub>/A<sub>IS</sub> medel</b>	6.209	2.035	2.704	1.047	0.575	0.501
	<b>M<sub>PAH</sub> (µg)</b>	31.33	14.31	17.50	7.84	5.05	4.63
	<b>Inkconc. (µg/l)</b>	53.8	28.3	40.0	27.0	34.7	37.1
	<b>Utkonc. (µg/l)</b>	47.4	21.6	26.5	11.9	7.6	7.0
	<b>Ut/In</b>	0.881	0.766	0.662	0.439	0.221	0.189
	<b>Upptag (µg)</b>	4.2	4.4	8.9	10.0	17.9	19.9

## BILAGA 15: PAH tubreaktor 6/11 2002

Provdatum 6/11 2002

blank5	Volym (liter)	0.658	IS	Naftalen	Acenaften	Fluoren	Fenantren	Fluoranten	Pyren
Area c1			43728	192000	90861	153530	109116	122638	110532
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c1			1	4.391	2.078	3.511	2.495	2.805	2.528
Area c2			46968	248056	112855	202437	136229	143110	124114
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c2			1	5.281	2.403	4.310	2.900	3.047	2.643
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> medel			1	4.836	2.240	3.911	2.698	2.926	2.585
M <sub>PAH</sub> (µg)			14.73	26.9	16.4	25.5	19.3	22.6	24.9
Konc. (µg/l)			-	40.9	24.9	38.8	29.3	34.4	37.8
<b>b12</b>	<b>Volym (liter)</b>	<b>0.714</b>							
Area c1			23893	154229	66586	97784	44058	24578	20480
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c1			1	6.455	2.787	4.093	1.844	1.029	0.857
Area c2			25812	156697	70826	103898	47434	29858	21598
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c2			1	6.071	2.744	4.025	1.838	1.157	0.837
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> medel			1	6.263	2.765	4.059	1.841	1.093	0.847
M <sub>PAH</sub> (µg)			13.14	29.86	17.38	23.52	12.25	8.44	7.36
Inkconc. (µg/l)			-	40.9	24.9	38.8	29.3	34.4	37.8
Utkonc. (µg/l)			-	41.8	24.3	32.9	17.2	11.8	10.3
Ut/ln			-	1.022	0.976	0.849	0.585	0.344	0.272
Upptag (µg)			-	-0.7	0.4	4.2	8.7	16.1	19.7
<b>b13</b>	<b>Volym (liter)</b>	<b>0.695</b>							
Area c1			20771	153214	56088	79826	33046	19982	14376
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c1			1	7.376	2.700	3.843	1.591	0.962	0.692
Area c2			20315	137011	53538	76547	31173	19015	15265
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c2			1	6.744	2.635	3.768	1.534	0.936	0.751
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> medel			1	7.060	2.668	3.806	1.563	0.949	0.722
M <sub>PAH</sub> (µg)			12.50	31.42	16.05	21.16	10.07	7.09	5.98
Inkconc. (µg/l)			-	40.9	24.9	38.8	29.3	34.4	37.8
Utkonc. (µg/l)			-	45.2	23.1	30.4	14.5	10.2	8.6
Ut/ln			-	1.105	0.926	0.785	0.494	0.296	0.227
Upptag (µg)			-	-3.0	1.3	5.8	10.3	16.8	20.3



## BILAGA 16: PAH tubreaktor 7/11 2002

Provdatum 7/11 2002

	blank6	Volym (liter)	0.605	IS	Naftalen	Acenaften	Fluoren	Fenantren	Fluoranten	Pyren
Area c1				34022	84009	44200	80425	61163	81172	74429
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c1				1	2.469	1.299	2.364	1.798	2.386	2.188
Area c2				42938	127493	57706	108167	88534	109874	99674
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c2				1	2.969	1.344	2.519	2.062	2.559	2.321
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> medel				1	2.719	1.322	2.442	1.930	2.472	2.255
M <sub>PAH</sub> (µg)				16.02	18.02	11.62	18.47	15.58	21.21	23.65
Konc. (µg/l)				-	29.8	19.2	30.5	25.7	35.1	39.1
Area c1	b14	Volym (liter)	0.677	35392	111168	63979	107855	58248	40251	28744
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c1				1	3.141	1.808	3.047	1.646	1.137	0.812
Area c2				29588	94420	55784	90087	41229	30237	25911
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c2				1	3.191	1.885	3.045	1.393	1.022	0.876
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> medel				1	3.166	1.847	3.046	1.520	1.080	0.844
M <sub>PAH</sub> (µg)				13.27	16.97	12.63	18.53	10.43	8.43	7.41
Inkconc. (µg/l)				-	29.8	19.2	30.5	25.7	35.1	39.1
Utkonc. (µg/l)				-	25.1	18.7	27.4	15.4	12.5	10.9
Ut/In				-	0.841	0.971	0.896	0.598	0.355	0.280
Upptag (µg)				-	3.2	0.4	2.1	7.0	15.3	19.1
Area c1	b15	Volym (liter)	0.632	41195	117076	39729	59395	23528	14682	11257
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c1				1	2.842	0.964	1.442	0.571	0.356	0.273
Area c2				44203	140068	45192	68062	29229	17281	11423
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c2				1	3.169	1.022	1.540	0.661	0.391	0.258
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> medel				1	3.005	0.993	1.491	0.616	0.374	0.266
M <sub>PAH</sub> (µg)				17.76	21.73	10.21	13.37	6.25	4.41	3.16
Inkconc. (µg/l)				-	29.8	19.2	30.5	25.7	35.1	39.1
Utkonc. (µg/l)				-	34.4	16.2	21.1	9.9	7.0	5.0
Ut/In				-	1.154	0.841	0.693	0.384	0.199	0.128
Upptag (µg)				-	-2.9	1.9	5.9	10.0	17.7	21.5

**BILAGA 17: PAH tubreaktor 8/11 2002**

Provdatum 8/11 2002

	blank7	Volym (liter)	0.369	IS	Naftalen	Acenaften	Fluoren	Fenantren	Fluoranten	Pyren
Area c1				26367	98850	18495	35664	27315	40488	35444
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c1				1	3.749	0.701	1.353	1.036	1.536	1.344
Area c2				23563	94249	17180	34673	20382	38230	33636
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c2				1	4.000	0.729	1.472	0.865	1.622	1.427
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> medel				1	3.874	0.715	1.412	0.950	1.579	1.386
M <sub>PAH</sub> (µg)				15.28	23.16	6.73	10.97	7.91	13.60	13.93
Konc. (µg/l)					62.8	18.2	29.7	21.4	36.8	37.8
				22023	97189	21930	38288	15087	10566	10387
Area c1			0.4	1	4.413	0.996	1.739	0.685	0.480	0.472
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c1				19884	73380	19662	34954	15704	11040	8947
Area c2				1	3.690	0.989	1.758	0.790	0.555	0.450
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c2				1	4.052	0.992	1.748	0.737	0.517	0.461
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> medel				14.86	23.39	8.54	12.83	6.14	4.92	4.56
M <sub>PAH</sub> (µg)				-	62.8	18.2	29.7	21.4	36.8	37.8
Inkconc. (µg/l)				-	58.5	21.3	32.1	15.3	12.3	11.4
Ut/In				-	0.932	1.171	1.079	0.716	0.334	0.302
Upptag (µg)				-	1.7	-1.2	-0.9	2.4	9.8	10.5
				28719	111290	24502	40252	18877	10895	9675
Area c1			0.392	1	3.875	0.853	1.402	0.657	0.379	0.337
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c1				22394	73738	16183	26970	10593	6864	7440
Area c2				1	3.293	0.723	1.204	0.473	0.307	0.332
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> c2				1	3.584	0.788	1.303	0.565	0.343	0.335
A <sub>PAH</sub> /A <sub>IS</sub> medel				15.15	21.51	7.22	10.15	4.94	3.49	3.39
M <sub>PAH</sub> (µg)				-	62.8	18.2	29.7	21.4	36.8	37.8
Inkconc. (µg/l)				-	54.9	18.4	25.9	12.6	8.9	8.6
Ut/In				-	0.874	1.010	0.871	0.588	0.242	0.229
Upptag (µg)				-	3.1	-0.1	1.5	3.5	11.0	11.4

**BILAGA 18: Enbart bark och vatten**

Provdatum 20/11 2002

bark1	Volym (liter)	0.581	IS	Naftalen	Acenaften	Fluoren	Fenantren	Fluoranten	Pyren
Area c1			13759	65955	0	0	0	0	0
APAH/AIS c1			1	4.794	0	0	0	0	0
Area c2	Barkvikt (g)	0.854	14402	55669	0	0	0	0	0
APAH/AIS c2			1	3.865	0	0	0	0	0
APAH/AIS medel			1	4.329	0	0	0	0	0
M <sub>PAH</sub> (µg)			10.96	18.25	0	0	0	0	0
Inkonc. (µg/l)			-	0.0	0	0	0	0	0
Utkonc. (µg/l)			-	31.4	0	0	0	0	0
Avgivet (µg/g)			-	21.4	0	0	0	0	0

bark2	Volym (liter)	0.581	IS	Naftalen	Acenaften	Fluoren	Fenantren	Fluoranten	Pyren
Area c1			16287	49919	0	0	0	0	0
APAH/AIS c1			1	3.065	0	0	0	0	0
Area c2	Barkvikt (g)	0.840	16287	49919	0	0	0	0	0
APAH/AIS c2			1	3.065	0	0	0	0	0
APAH/AIS medel			1	3.065	0	0	0	0	0
M <sub>PAH</sub> (µg)			14.14	17.59	0	0	0	0	0
Inkonc. (µg/l)			-	0.0	0	0	0	0	0
Utkonc. (µg/l)			-	30.3	0	0	0	0	0
Avgivet (µg/g)			-	20.9	0	0	0	0	0

**BILAGA 19: PAH satsreaktor**

Provdatum 20/11 2002

	IS	Naftalen	Acenaften	Fluoren	Fenantren	Fluoranten	Pyren
konstant <i>k</i>	-	2.3644	1.9613	2.0705	1.9918	1.801	1.5209
konstant <i>n</i>	-	1.187	1.2301	1.1565	1.1237	1.1294	1.0103

sats3blank Volym (liter) 1.500

Area c1	15038	507921	260024	371558	219485	201871	163802
APAH/A <sub>IS</sub> c1	1	33.776	17.291	24.708	14.595	13.424	10.893
Area c2	17478	580252	295814	420787	250313	229149	192721
APAH/A <sub>IS</sub> c2	1	33.199	16.925	24.075	14.322	13.111	11.026
APAH/A <sub>IS</sub> medel	1	33.487	17.108	24.392	14.458	13.267	10.960
M <sub>PAH</sub> (µg)	11.4	106.0	66.1	95.8	66.3	66.6	80.2
Konc. (µg/l)	-	70.6	44.0	63.9	44.2	44.4	53.5

sats1 Volym (liter) 1.500

Area c1	13709	396595	174111	237161	114962	82002	64753
APAH/A <sub>IS</sub> c1	1	28.930	12.700	17.300	8.386	5.982	4.723
Area c2	14320	420695	185528	250115	121205	88672	75949
APAH/A <sub>IS</sub> c2	1	29.378	12.956	17.466	8.464	6.192	5.304
APAH/A <sub>IS</sub> medel	1	29.154	12.828	17.383	8.425	6.087	5.014
M <sub>PAH</sub> (µg)	13.74	114.0	63.2	86.5	49.6	40.4	44.7
Startkonc. (µg/l)	-	70.6	44.0	63.9	44.2	44.4	53.5
Slutkonc. (µg/l)	-	76.0	42.2	57.7	33.1	26.9	29.8
Upptag (µg/g)	-	-6.4	2.2	7.4	13.3	20.8	28.2
Upptag (%)	-	-7.6	4.3	9.8	25.2	39.3	44.2

sats2 Volym (liter) 1.500

Area c1	18199	519835	210422	280150	140296	118508	100777
APAH/A <sub>IS</sub> c1	1	28.564	11.562	15.394	7.709	6.512	5.538
Area c2	17617	553429	225711	301592	145439	121662	106697
APAH/A <sub>IS</sub> c2	1	31.414	12.812	17.119	8.256	6.906	6.056
APAH/A <sub>IS</sub> medel	1	29.989	12.187	16.257	7.982	6.709	5.797
M <sub>PAH</sub> (µg)	15.52	132.0	68.5	92.2	53.4	49.7	58.4
Startkonc. (µg/l)	-	70.6	44.0	63.9	44.2	44.4	53.5
Slutkonc. (µg/l)	-	88.0	45.7	61.5	35.6	33.2	38.9
Upptag (µg/g)	-	-20.6	-2.0	2.9	10.2	13.3	17.3
Upptag (%)	-	-24.5	-3.7	3.8	19.4	25.3	27.2

## ABSTRACT

Pine bark has been shown to be an effective sorbent of both heavy metals and hydrocarbons. Since pine bark can be obtained as a byproduct from sawmills, it is very cost effective and has low environmental impact compared to many other sorbents. In this study the sorption of three heavy metals and six PAHs by pine bark was examined. The pine bark used in the experiments originates from *Pinus sylvestris*.

The metal study was set up as a batch experiment where both single and binary component adsorption of the metals  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  were investigated. Equilibrium data from the metal experiment was compared with the Langmuir, Freundlich and Sips adsorption isotherm models.

The PAH study of naphthalene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, fluoranthene and pyrene was carried out as both continuous flow and batch experiments. The results from these tube reactor experiments are presented in this report as breakthrough curves.

The sorption of PAHs onto bark was also investigated in batch experiments where the initial relation between bark and PAHs was the same as in the previous tube reactor experiments.

At low initial metal concentrations, as much as 98 % of the metals could be removed by the bark. When the three metals were compared the affinity order of the bark was determined to be  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ . The Sips adsorption isotherm model had the best fitting of the models tested.

The sorption capacity of the bark increased with increasing molecular weight and hydrophobicity of the PAH molecule, from zero uptake of naphthalene and acenaphthene to a 75 % uptake of pyrene. The batch experiment however showed an altogether lower sorption compared to the continuous flow experiment.

*Karin Täljemark & Karin Öberg  
Lund Institute of Technology*



**LUND INSTITUTE OF TECHNOLOGY**  
Lund University