

Forskarmöte 15 mars 2005

Abstracts
Talare

Osäkerheter vid beskrivning av föroreningskälla

Peter Starzec, Avdelning Miljö, SGI Göteborg, peter.starzec@swedgeo.se

Block A-ämnet/källan

Karakterisering/beskrivning av föroreningskälla är en omfattande och komplex kedja av sammanlänkande procedurer som har till syfte att ta fram ett representativt underlag: uppskattning av halter, rumslig utbredning och volym av förorening i marken samt föroreningens potentiella inverkan på omgivningen. Om platsundersökningen fallerar kommer efterföljande riskbedömning leda till felaktiga beslut beträffande eventuella efterbehandlingsåtgärder.

En korrekt genomförd provtagning är en förutsättning för att resulterande data blir representativa. Representativitet innebär en överensstämmelse mellan uppmätta resultat och verkligt miljötillstånd i det undersökta objektet inklusive ett mått på graden av noggrannhet och precision med vilken uppmätta data representerar egenskaper av en population och dess variation i rum och tid. Representativiteten innebär att man kan dra slutsatser om föroreningssituationen inom hela det undersökta området med känd osäkerhet utifrån utförda observationer. Om provtagningen skapat icke-representativa data, kan inte ens de mest noggranna och dyra analyser kompensera för förlusten i datakvalitet.

SGI bedriver tillämpad forskning om hur osäkerheter i beskrivning av föroreningssituation skall kvantifieras och kommuniceras i beslutsprocesser. Forskningen fokuserar främst på följande aspekter:

- Statistisk och sannolikhetsbaserade provtagningsstrategier i förorenad jord.
- Integrering av skanningsmetoder i platsbeskrivning.
- Kvantifiering, visualisering och kommunicering av osäkerheter.
- Formalisering av sk *compliance rules*, dvs. procedurer för att jämföra observationer med uppställda miljökriterier inklusive kvantifiering av signifikansgraden för uppfyllande resp. icke uppfyllande av just de kriterierna.

Möjligheten att fatta ett felaktigt beslut med underlag från insamlade data och tolkning av resultatet finns alltid eftersom datapopulation (observationer) aldrig helt felfritt återspeglar *target* population (hypotetisk population representativ för hela undersökta volymen). Denna diskrepans orsakas av inbördes variabilitet/heterogenitet i rum och tid, provtagningsmönster, antalet prover, mätfel, provhantering, provberedning, etc. Pågående forskningsverksamhet syftar bl a till att ta fram tydliga *compliance* regler som då möjliggör att på ett formellt sätt integrera osäkerheter i beskrivning av föroreningskällan i jämförelse med miljökriterier (t ex riktvärden). *Compliance* regler bygger på statistisk hypotesprövning och kan ha olika förfaranden beroende på det primära syftet med undersökning, framtida markanvändning och gällande miljönormer inom området. I Sverige finns inga tydligt definierade *compliance* regler vilket i praktiken kan leda till tvetydiga beslut baserade på samma observationer.

I flera av nämnda forskningsinsatser samarbetar SGI bl a med Applied Research Associates Inc. (USA), DHI och Watertech (Danmark), Soilrem AB, University of Tennessee och Pacific Northwest National Laboratory (USA).

Kartläggning av klororganiska föreningar vid förorenade klorfenoltomter – Bioanalytisk screening med CAFLUX

Malin Nording, Erik Spinnel, Ylva Persson och Peter Haglund
Miljökemi, Umeå universitet
malin.nording@chem.umu.se

Jordprover från förorenade klorfenoltomter i Norr- och Västerbotten analyserades med hjälp av olika tekniker med avseende på innehåll av klororganiska föreningar. Proverna extraherades med Soxhlet (återloppskokning) och de resulterande toluenextrakten delades upp i portioner. En portion analyserades med instrumentella metoder (GC-MS) och en annan portion analyserades med bioanalytiska tekniker (CAFLUX). Analyser med GC-MS genomfördes för att studera sammansättning av klorfenol, klorerade fenoxifyenoler, klorerade difenyletrar och klorerade dioxiner med ursprung från klorfenolpreparat. Analyserna med CAFLUX syftade till att undersöka användbarheten av en biologiskt baserad metod för screening av dioxinförorenade prover.

CAFLUX är en analysmetod som bygger på att genmodifierade celler behandlas med extrakt från förorenade prover, dessa celler kommer då att sända ut ljus om dioxiner eller liknande ämnen finns närvarande. Intensiteten på ljuset blir ett direkt mått på halten av dioxiner i provet. Men förutom dioxiner, så finns många andra ämnen som kan störa signalen från cellerna i jordproverna. Därför krävs både upprening och fraktionering av extrakten innan exponering av cellerna kan ske. I denna studie användes konventionell provupparbetning och genom att analysera olika fraktioner av det upprenade extraktet, så kunde uppreningens betydelse för CAFLUX-resultatet bekräftas. Extrakt utan någon upprening, som förutom dioxiner också innehöll bl a klorfenol och fenoxifyenol, gav upphov till TEQ-värden som var 2-10 gånger högre än referensdata erhållna med GC-MS. Fraktionen innehållande difenyletrar gav inte upphov till någon CAFLUX-signal alls, medan en ännu så länge icke karakteriserad fraktion orsakade CAFLUX-signaler av samma storleksordning som dioxinfraktionen.

Det visade sig att CAFLUX underskattar TEQ värdet i dioxinfraktionen från Sikeå och Luleå, medan det sker en överskattning av TEQ värdet i prover från Byske. En möjlig förklaring är de olika dioxinprofilerna i prov från olika tomter. Detta beror på att CAFLUX är olika känslig för olika dioxinkongener. Detta styrks av att samma klorfenolpreparat använts i Sikeå och Luleå medan ett annat preparat, med annan sammansättning av klororganiska föreningar, använts i Byske.

Sammanfattningsvis tyder resultaten på att CAFLUX är en användbar metod för screening av dioxinförorenade jordprover, men korrelation mellan analysresultat och dioxinprofil behövs för att fastställa en korrelationsfaktor mellan GC-MS och CAFLUX-värden på varje förorenad tomt. Det kan hjälpa om man vet vilket impregneringsmedel som använts. Det finns en potential att screena många prover på kort tid, vilket skulle förbättra beslutsunderlaget vid till exempel riskbedömningar, om en enkel extraktion och upprening utvecklas, som lätt kan kopplas till CAFLUX. Detta ska undersökas i framtida studier. Inom projektet ska också andra bioanalytiska tekniker, till exempel immunoassays, studeras.

Kartläggning av klororganiska föreningar vid förorenade klorfenoltomter – Instrumentell analys med GC-MS

Ylva Persson, Malin Nording, Staffan Lundstedt, Lars Öberg och Mats Tysklind
Miljökemist, Umeå universitet
ylva.persson@chem.umu.se

Jordprover från förorenade klorfenoltomter i Norr- och Västerbotten analyserades med hjälp av olika tekniker med avseende på innehåll av klororganiska föreningar. Proverna extraherades med Soxhlet (återloppskokning) och de resulterande toluenextrakten delades upp i portioner. En portion analyserades med instrumentella metoder (GC-MS) och en annan portion analyserades med bioanalytiska tekniker (CAFLUX). Analyser med GC-MS genomfördes för att studera sammansättning av klorfenol, klorerade fenoxifenoler, klorerade difenyletrar och klorerade dioxiner med ursprung från klorfenolpreparat. Analyserna med CAFLUX syftade till att undersöka användbarheten av en biologiskt baserad metod för screening av dioxinförorenade prover.

Extrakten för instrumentell analys delades genom vätskeextraktion i två fraktioner, den vattenlösliga fenolfraktionen (klorfenol och fenoxifenol) samt en fraktion med neutrala föreningar (difenyletrar, furaner och dioxiner). Fenolfraktionen derivatiserades för omvandling av de polära föreningarna till opolära och därmed underlätta analysen med GC. Den neutrala fraktionen renades och fraktionerades bl.a. med avseende på hydrofobicitet med en fraktion innehållande difenyletrar och en annan innehållande de mer plana dioxinerna som slutresultat inför GC-MS analys. Klorfenoler, fenoxifenoler samt difenyletrar analyserades på lågupplösande GC-MS, medan dioxinfraktionen analyserades med hjälp av högupplösande GC-MS.

Resultaten visar på halter av klorfenol, fenoxifenol och difenyletrar nära detektionsgränsen i den sandiga jorden från Luleå. Det beräknade TEQ värdet från Luleå var i nivå med ”Mindre känslig markanvändning”. Byske var starkt förorenat av alla ingående föreningar med nivåer långt över riktvärden. Även Sikeå var starkt förorenat, där utgjorde dock de vattenlösliga föreningarna en mindre andel av analyserade klororganiska föreningar jämfört med Byske. Detta beror på att Byske under lång tid har varit skyddat från infiltrerande nederbörd. De mer vattenlösliga föreningarna har därför undgått spridning i större utsträckning än i Sikeå och Luleå. Sikeå var en jord med hög halt av naturligt organiskt material vilket gör den intressant för vidare studier av föreningarnas rörlighet.

Vid redovisning av analyser samt riskbedömningar av jord förorenad med dioxiner används vanligtvis beräknade TEQ halter. Olika kongener av dioxiner och furaner har olika TEF beroende på dess toxicitet, de mest dioxinlika klorerade difenyletrarna har föreslagits ha TEF 0,001. För att få en heltäckande bild av föroreningssituationen vid nämnda lokaler har bioanalytiska metoder använts på de olika fraktionerna i uppreningen. Dessa studier visar att beräknade TEQ halter kan skiljas markant från de TEQ halter man får vid direkt analys av TEQ med hjälp av CAFLUX både för dioxiner och difenyletrar.

Fördelning av organiska föroreningar mellan fast och löst naturligt organiskt material i kontrollerade jämviktssystem

Sofia Frankki och Ulf Skyllberg, Institutionen för Skogsekologi, SLU, Umeå.

E-post: sofia.frankki@sek.slu.se

Naturligt organiskt material är en betydelsefull komponent i mark för fastläggning och transport av föroreningar. Vi har studerat adsorption av ett antal organiska föroreningar till löst och fast naturligt organiskt material, vilket är avgörande för transport respektive fastläggning. Det organiska materialet togs från det organiska lagret i en podsol utanför Umeå. De föreningar vi arbetat med är 2,4-diklorfenol (DCP), 2,4,5-triklorfenol (TCP) och pentaklorfenol (PCP) i en studie samt 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), nitrobensen (NB) and anilin i en annan studie.

Adsorptionen av dessa föroreningar till fast och löst organiskt material studerades i kontrollerade jämviktssystem med ^{14}C -inmärkta föreningar. Det fasta organiska materialet centrifugerades av och supernatanten analyserades med RP-HPLC-UV och vätskescintillation för att bestämma mängden fri förening samt ^{14}C associerat till DOM, resterande mängd av föreningen ansågs vara bunden till det fasta organiska materialet. Därefter beräknades fördelningskonstanten K_{OC} dvs mängden inbunden förorening normaliserat till mängden löst respektive fast organiskt kol i förhållande till den fria koncentrationen.

Linjära isotermer kunde anpassas till adsorptionen av DCP, TCP, PCP och NB, vilket tyder på att associationen mellan förorening och organiskt material är en hydrofob fördelning snarare än en specifik inbindning. Dessutom var det stor skillnad i kapacitet mellan det fasta och lösta organiska materialet, inbindningen till det fasta organiska materialet var mycket större per kol än till det lösta organiska materialet. Bindningen till det fasta organiska materialet var dessutom väl korrelerat till ämnens K_{OW} (fördelningskoefficienten mellan oktanol och vatten) vilket inte stämde lika bra för bindningen till det lösta organiska materialet.

Vad gäller anilin kunde en Langmuir isoterm anpassas till dessa data vilket tyder på en specifik inbindning. Adsorptionsmaximum per mängd kol var större för det lösta organiska materialet än det fasta. Adsorptionen av TNT beskrevs bäst av en blandad modell (linjär och Langmuir) vilket är naturligt då TNT troligen bryts ner under försöket och då till produkter som strukturellt motsvaras av NB och anilin.

^{13}C -NMR och XPS användes för att beskriva strukturen på det lösta och fasta organiska materialet för att om möjligt kunna förklara skillnaden i inbindning. Dessa analyser visade dock på mycket små skillnader i struktur, alldeles för små för att förklara de stora skillnaderna i inbindning. En trolig förklaring är att man i det fasta organiska materialet generellt har större molekyler än i det lösta organiska materialet, dessa större molekyler skulle kunna skapa hydrofoba domäner i det organiska materialet där föreningarna adsorberas.

En skillnad i bindning till fast och löst material gör att man måste vara noga i valet av adsorptionskonstanter vid beräkning av transport respektive fastläggning av föroreningar i mark. Liknande studier på fler jordar och andra föreningar behövs för att kunna generalisera.

Abstract till Renare Mark forskarmöte – Våren 2005

Species specifik isotospädning för att mäta kvicksilverföreningar i gasfas.

Tom Larsson, Lars Lambertsson, Ulf Skyllberg², Solomon Tesfalidet och Wolfgang Frech, Analytiskt kemi, UMU, ²Skogsekologi, SLU, Umeå
wfr@chem.umu.se

En ny metodik för kvantifiering av kvicksilverspecies i gasfas har utvecklats.

Metodiken omfattar spädning med speciesspecifik spårgas vid provtagning, och analys med GC-ICPMS. Permeationstuber används för att generera spårgasen. Metodiken är speciellt inriktad på att lösa bekymret med korrekt mätning av instabila kvicksilverspecies. Genom isotospädningen vid provtagning kan man korrigera för omvandling av föreningar vid provtagning, förvaring och under analysen.

Resultat från två tillämpningar kommer att redovisas, det ena gäller kvicksilverhaltiga fiberbankssediment och det andra kvicksilverhaltiga jordmassor på en industritomt.

Metodiken användes där för att studera avgång av kvicksilvergaser vid olika betingelser för riskbedömning och för att kunna utarbeta strategier för sanering.

Förstudie - Användning av numeriska beräkningsmodeller för beskrivning av transport och spridning av föroreningar i grundvatten

Sven A Jonasson
Geo Logic i Göteborg AB
sven.jonasson@geologic.se

Mattias von Brömssen
Ramböll Sverige AB
mattias.von.brömssen@ramboll.se

Lisa Gunnemyr
Ramböll Sverige AB
lisa.gunnemyr@ramboll.se

Ola Lindstrand
Ramböll Sverige AB
ola.lindstrand@ramboll.se

Idag saknas kunskap och indata för att, med hjälp av befintliga numeriska beräkningsmodeller, med precision kvantifiera och prediktera transport av föroreningar i grundvatten.

Rapporten, som är en resultatet av en beviljad ansökan inom kunskapsprogrammet HÅLLBAR SANERING, syftar till att beskriva den erfarenhet och kunskap om sådan modellering, för svenska förhållanden, som finns i ”branschen” och vid universiteten. Dessutom föreslås en metodik för användningen av dessa modeller i samband med miljöriskbedömningar för förorenade områden samt redovisas ett protokoll för hur osäkerheter kan beskrivas. Vidare föreslås ett antal rekommendationer för fortsatta arbeten inom ämnesområdet i Sverige.

För att få en bild av statusläget i Sverige utfördes intervjuer med ca 25 nyckelpersoner med direkt erfarenhet i ämnet. Ett mindre antal aktörer i Danmark, Finland och Norge kontaktades även för att erhålla underlag för en syntes av statusen i respektive land. Utöver detta genomfördes en litteratursökning av svenska erfarenheter av modellering av föroreningsspridning med grundvatten under svenska förhållanden.

Sammanfattningsvis kan sägas att många aktörer använder grundvattenmodeller vid projekt med anknytning till förorenad mark. Detta sker dock oftast på ett kraftigt förenklat sätt. Det är vanligt att använda enbart en flödesmodell, samt partikelspårning. Masstransportmodeller används i princip bara i FoU-projekt och för hypotetiska scenarion (där man inte behöver eller kan kalibrera) eller alternativt mycket stora projekt. Oftast tvingas man bortse från heterogeniteter i förenklade modeller. Osäkerheter hanteras sällan systematiskt. Vanligen utförs endast en förenklad känslighetsanalys.

Sveriges geologi med tämligen små avrinningsområden och akvifärer, samt begränsad användning av grundvatten som dricksvatten för större tätorter synes vara en orsak till en begränsad användning. Svårigheter att kommunicera mervärden med uppdragsgivare etc. bidrar även till detta.

Olika mervärden är förknippade med användning av grundvattenmodeller såsom att man kan pröva hypoteser samt att man tvingas skapa en vattenbalans för studerat system. Övriga simuleringsresultat erhålls relativt frekvent. Detta torde vara ett mervärde då detta tyder på att utan användning av modellen skulle relevant information ha förbigåtts. Modeller anses även vara mycket pedagogiska för redovisning av resultat.

Erfarenhetsvärden på de olika parametrar som behövs vid masstransportmodellering efterfrågas av många aktörer. Även baskunskaper om dessa processer samt hantering av heterogeniteter och parameterisering efterfrågas. Det finns även ett stort behov av erfarenhetsspridning och –återföring beträffande grundvattenmodellering i allmänhet och transportmodellering i synnerhet. Vidare saknas lättanvänt kalibreringsverktyg eller protokoll. Protokollet bör innehålla information om vad man behöver för typ av information i relation till olika osäkerheter.

Det bedöms inte nödvändigt att utveckla en generell programkod särskilt i Sverige för de vanliga tillämpningarna i branschen.

Modellering av förorenings-spridning i den omättade zonen – en fallstudie vid en nedlagd plantskola

Martin Larsson
Marksaneringscentrum Norr
Institutionen för Skogsekologi, SLU, Umeå
Institutionen för Miljö- och skydd, avdelningen för NBC-skydd, FOI, Umeå
Tyréns AB
martin.larsson@foi.se

Ett doktorandprojekt inom MCN (Marksaneringscentrum Norr) har som mål att bidra till utvecklingen av ett GIS-verktyg som kan användas för bedömning av förorenings-spridning i marken. Inom projektet genomförs fältarbete vid en nedlagd plantskola utanför Umeå. Plantskolan togs i bruk under 50-talet och har använts för gran- och tallodling. Bland använda bekämpningsmedel märks DDT och Totex. I Totex är de aktiva substanserna atrazin och diklobenil, vars hydrofila metabolit BAM har påträffats i en av kommunens vattentäkter. Trots att Totex slutade användas 1991 finns alltså fortfarande rester kvar i grundvattnet. För att kartlägga spridningens omfattning har förloppet delats in i två steg. Det första steget innefattar en beskrivning av transporten genom marken ned till grundvattnet och det andra steget innefattar transporten med grundvatten.

För att lösa steg ett genomfördes en provtagning vid en förmodad hot spot på plantskolan. Östörda jordprov togs var 40:e cm ned till grundvattenytan på 10 m djup. Efter centrifugering av varje prov kunde både jordfas och vattenfas analyseras med avseende på pesticidinnehåll och ett antal fysikalkemiska parametrar. Jorden kan karakteriseras som sandig och har ett litet innehåll av organiskt kol. Antalet bindningsytor är därmed förhållandevis litet.

Med programmet Hydrus-1D utvärderas olika adsorptionsmodeller, litteraturdata på nedbrytningshastighet testas och olika uppgifter på använd mängd Totex kan kontrolleras. För att beskriva spridning behöver hänsyn tas till ett flertal parametrar vilka ofta är både osäkra och svåra att bestämma i fält. Förutom att svara på de frågor som är knutna till spridningssituationen vid plantskolan är det övergripande målet att arbeta fram en förenklad datormodell med ett begränsat antal parametrar. Detta eftersom vår kunskap i praktiken oftast är just begränsad. Målet är också att en sådan modell ska kunna användas för att kvantifiera osäkerheten i den del av riskbedömningen som omfattar spridning i marken.

Fastläggningsprocesser i torv som indikation på föroreningars spridning i humusrik jord

FRIST doktorand, MSc Yuliya Kalmykova och Universitetslektor Ann-Margret Strömvall, FRIST kompetenscentrum och Vatten Miljö Transport, Chalmers tekniska högskola.

e-mail: yuliya.kalmykova@wet.chalmers.se och ann-margret.stromvall@wet.chalmers.se

www.frist.chalmers.se

Inom FRIST kompetenscentrum drivs ett projekt med syftet att studera fastläggning av föroreningar på torv. Kemiska mekanismer och interaktioner mellan tungmetaller och organiska föroreningar studeras på torv och fiberaska som adsorbentmaterial för att reducera föroreningar i lak- och grundvatten. De kemiska mekanismer som styr sorption, komplexbindning, utfällning, reduktion eller oxidation av föroreningarna studeras genom laboratorieförsök för bestämning av adsorptionsisotermer. Utvalda tungmetaller och organiska föroreningar undersöks var för sig och i blandningar för att få en fördjupad förståelse för hur de interagerar och konkurrerar om aktiva säten på materialen. Syftet är att utveckla kostnadseffektiva filtermaterial för permeabla reaktiva barriärer vid in situ behandling av förorenade områden, samt att använda materialen som stabilisatorer i förorenade jordmassor. Eftersom metallers mobilitet i mark i högsta grad är beroende av markvattnets pH och humusinhåll ger fastläggningsprocesser på torv också kunskaper om föroreningars spridning och fastläggning i humusrika jordar.

I projektet undersöks de kemiska mekanismer som styr sorption, komplexbindning, utfällning, reduktion eller oxidation av tungmetaller genom bägareförsök för bestämning av adsorptionsisotermer, en metod som också används för sorptionsstudier på jord. Olika miljöförhållandena som pH, föroreningars halter samt tillsatts av anjoner och katjoner varieras. Utvalda tungmetaller studeras var för sig och i blandningar för att få en fördjupad förståelse för hur de interagerar och konkurrerar om aktiva säten på materialen. Längre fram i projektet kommer också organiska föroreningar och fiberaska från returpapperstillverkning att inkluderas i studien.

Torven har i de inledande studierna visat på en mycket hög adsorptionskapacitet för tungmetaller och resultat från sorptionsstudier av några utvalda tungmetaller som Pb, Ni, Cu, Zn och Cd kommer att presenteras. Resultaten visar att torv har en mycket god kapacitet för filtrering av förorenat lak- och grundvatten, men också att torv har potential som stabilisator i förorenade jordmassor.

Oxy-PAH - omvandlingsprodukter som påverkar riskbedömningen

Staffan Lundstedt, Miljö kemi, Kemiska Institutionen, Umeå Universitet

E-post: staffan.lundstedt@chem.umu.se

Vid riskbedömningen av platser som är förorenade med polycykliska aromatiska kolväten (PAH) tar man vanligtvis bara hänsyn till de ursprungliga föroreningarna, dvs. PAHerna. Det har dock visat sig att PAHer kan omvandlas till andra stabila ämnen genom oxidation och olika nedbrytningsprocesser. Detta kan ske både genom naturliga omvandlingsförlopp och vid påskyndad PAH-nedbrytning, som i vissa saneringsprocesser. Den mest relevanta ämnesgruppen i detta sammanhang är de karbonylsubstituerade PAHerna eller oxy-PAHerna. Dessa ämnen kan bildas i såväl biologiska som kemiska oxidationsprocesser och många är tillräckligt stabila för att kunna ackumuleras i jorden. Många oxy-PAHer uppvisar dessutom betydande giftighet och vissa är till och med giftigare än PAHerna de har bildats från. Oxy-PAHerna kan även misstänkas vara mer rörliga i marken än sina modersubstanser. Detta pga. att de är mer polära och därmed har högre vattenlöslighet. En högre rörlighet innebär givetvis större spridningsrisk. Sammanfattningsvis kan man alltså säga att det är mycket som pekar på att oxy-PAHer är en relevant grupp av ämnen att ta hänsyn till vid riskbedömningen av PAH-förorenade platser. Att endast studera "vanliga" PAHer på dessa platser ger troligtvis en begränsad bild av risken som föroreningen utgör.

I följande arbete har nya data rörande oxy-PAHernas relevans som föroreningsgrupp tagits fram. Förekomsten av oxy-PAHer har studerats i ett antal förorenade jordar liksom ämnens rörlighet i en av jordarna. Jordarna har hämtats från gasverk, koksverk och träimpregneringsanläggningar. Oxy-PAH-halterna har jämförts med PAH-halterna, vilka i många fall är klart jämförbara. Vidare har föroreningsmönstret studerats utifrån var jorden är hämtad ifrån, då mönstret påverkas av faktorer som föroreningens ursprung, föroreningens ålder etc. Rörlighetsstudierna har utförts på en jord från en träimpregneringsanläggning med hjälp av lakning i kolonn och genom olika skakförsök. I kolonnförsöken har lakvätskan analyserats vid olika tidpunkter dels direkt från kolonnen och dels efter centrifugering. Skakförsöken har utförts vid olika pH och lakvätskan har analyserats efter centrifugering.

Multivariat utvärdering av PAHers egenskaper och jordparametrars inverkan på nedbrytning med kemisk oxidation

Sofia Jonsson, Ylva Persson, Sofia Frankki, Mats Tysklind, Bert van Bavel
Miljö kemi, Umeå Universitet,

sofia.jonsson@chem.umu.se

Det har visats att kemiska metoders effektivitet vid nedbrytning varierar med avseende på jordens egenskaper. Utifrån en marksaneringsaspekt är det av stor vikt att känna till vilka parametrar som påverkar nedbrytningseffektiviteten. Nedbrytningsgraden blir i regel högre på jordar som spikats med föroreningarna än ”riktiga” prover, där föroreningarna har åldrats tillsammans med jorden. Vad som styr en jords fastläggning av föroreningar är inte helt klarlagt, men det är med största sannolikhet ett samspel mellan föroreningarnas fysikaliska och kemiska egenskaper samt jordens egenskaper. Med kännedom om fastläggningen av föroreningarna i jorden kan man även dra viktiga slutsatser om föroreningarnas benägenhet att spridas.

Fenton's reagens är en vanlig kemisk oxidationsmetod där nedbrytningen av föroreningarna sker via en radikalreaktion som reagerar icke-specifikt. Denna metod tillämpades under milda förhållanden (svag väteperoxidkoncentration och rumstemperatur) på 6 stycken jordar förorenade med polyaromatiska kolföreningar (PAH) från tidigare impregneringsanläggningar samt kolgasverk, i syfte att kunna finna korrelationer mellan jordarnas egenskaper och nedbrytningsgraden för respektive jord. En jordkaraktärisering gjordes med avseende på följande jordparametrar; pH, ålder av förorening, partikel storlek, specifik yta, glödförlust, samt järn-, aluminium-, och manganoxid innehåll.

Oxidationsgraden varierade avsevärt mellan de olika jordarna. En multivariat utvärdering av nedbrytningen gjordes med avseende på jordens parametrar och de fysikaliska och kemiska egenskaperna hos PAHer. PCA modeller beräknade för PAHers fysikaliska och kemiska parametrar samt semi-empiriska deskriptorer var svaga men gav indikationer om vilka parametrar som har betydelse för nedbrytningen. Man kan se i denna studie att nedbrytningen minskar för PAHer med antal ringar. PAHer är hydrofoba föreningar som har låg löslighet. Föreningarna binds hårdare till jordens organiska material med ökad hydrofobicitet, vilket ökar med antalet ringar. Modellerna visar att nedbrytningen styrs till största del av parametrar som reflekterar denna hydrofobicitet. Med föreningar som är starkt bundna till jorden som skall behandlas med kemisk oxidation så försvåras nedbrytningen, då man är beroende av att de först skall bli tillgängliga för oxidanten. Med endast små skillnader i PAHers löslighet så ökar deras benägenhet att brytas ned avsevärt.

Modeller över jordens parametrar gjordes för PAHer där de delades in i tre grupper: 2-3 ringade, 4- ringade och 5-6 ringade PAHer. Dessa modeller visar att nedbrytningen av PAHer med 2-3 ringar styrs främst av glödförlusten samt partikelstorleken. Åldern på föroreningen har ingen avgörande inverkan för dessa PAHer. För PAHer med 5-6 ringar, är effekten av glödförlust samt partikelstorlek inte lika tydlig som för de mindre PAHerna. Däremot har åldern på föroreningen större negativ inverkan för 5-6 ringade PAHer. För såväl 2-3 ringade som 5-6 ringade PAHer har den specifika ytan en negativ effekt på nedbrytningen. 4 ringade PAHer agerar däremot som en blandning av små och stora PAHer och någon tydlig korrelation mellan jordens parametrar och nedbrytningen av dessa gick inte att finna.

I litteraturen är det vanligt att man arbetar med spikade jordar och många menar på att det är svårt att dra några slutsatser om fältprover på grund av deras komplexitet. Denna studie visar att med multivariat utvärdering är det möjligt att se samband som är lätta att missa genom att bara undersöka ett par parametrar i taget.

Environmental Risk Assessment of a Closed-down Sulphite Pulp Mill in Sweden

Asplund, L., **Bengtsson, B.-E.**, Förlin, L., Grunder, K., Johansson, A.-K., Karlsson, L., Linge, H., Parkkonen, J. & Zebühr, Y.

After 78 years the Böksholm sulphite mill (Småland, Sweden) was closed down in 1979 and was demolished in 1980. Some drums containing toxic wastes (“oils”) were removed for destruction. However, considerable volumes of coarse wastes and demolished industry building material were dumped in two former treatment ponds and were covered with soil. No analyses have been made concerning hazardous wastes in the area. In the following years remaining but gradually decreasing pollution (e.g. mercury, EOC1) problems were identified downstream the mill site in the river Mörrumsån water system. In 1997 the local County Administration Board formulated the following questions for an environmental risk assessment (ERA) of the river system downstream the former Böksholm pulp mill area.

- Are there toxic compounds in the sediment?
- If YES: are they biologically available?
- If YES: are they found in fish?
- If YES: Can we eat the fish?
- Are there any health effects in the fish?
- Are the fish populations affected?

An investigation was designed to answer these questions and was launched in summer 2002. The investigation included chemical analysis of specific pulp bleaching chemicals, organohalogen substances (OHS) etc of sediment, semipermeable membrane devices (SPMD) and fish. Biological studies included ecotoxicological fish health studies in perch (*Perca fluviatilis*) and fish population status was examined in three lakes downstream and in a reference lake upstream Böksholm.

It was concluded that toxic and biologically available substances could be identified in the sediment downstream the mill; but that concentrations in fish were low enough to permit human consumption. No effects on fish health or fish populations could be detected.

Studie av biotillgänglighet i mark genom jämförelse mellan upptag i dagmask och olika biotillgänglighetshärmande tekniker.

Inledning

Tillgängligheten av en förorening i mark är viktigt att kunna uppskatta eftersom den påverkar mobilitet, saneringseffektivitet, extraktionsbarhet och biotillgänglighet. Av dessa är mobilitet och biotillgänglighet kritiska, eftersom de beskriver risken för spridning och risken för upptag. Biotillgänglighet har alltså en betydande forskningsmässig, toxikologisk och regulatorisk relevans. Kan man beskriva och mäta biotillgänglighet, finns det stora möjligheter att uppskatta risken för miljöpåverkan, öka effektiviteten av olika saneringsmetoder samt att hitta relevanta och säkra platsspecifika riktvärden.

Biotillgänglighet är tre-vägs interaktionen mellan den undersökta föroreningen, matrisen och organismer i matrisen. Således är biotillgänglighet ämnes-, plats-, och organism- specifik. Biotillgänglighet i mark definieras ofta endast genom matrisrelaterade mekanismer som: sorption, fördelning, separation, komplexbildning och löslighet. Organismer har dock olika sätt att påverka dessa mekanismer och således kräver en uppskattning av biotillgänglighet ett mått på upptag, biologisk effekt (toxicitet) eller nedbrytning.

Resultat

En preliminär studie (Emma Sehlén, 2004) på PAH:er från en gasverkstomt där lakning i serie med olika lösningsmedel (vatten, metanol, butanol, aceton, hexan och toluen) jämfördes med biotillgänglighetshärmande milda kemiska extraktionstekniker visar att jämfört med den totala halten av PAH:er, extraherade vatten mindre än 1 % medan metanol extraherade ca 70 - 90 %. Extraktion med 50 mM Hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD), en cyklisk molekyl med en lipofil hållighet och ett hydrofilt yttre, lakade ut ca 1 % - 5 % medan lakning med 3 mM detergent (Tween 80) gav ca 2 % - 10 %. De olika teknikerna (metanol, HPCD, Tween 80) extraherade olika PAH:er olika mycket. Metanolextraktet hade en fördelning av PAH:er (2 till 6 ringar) som liknade ursprungssammansättningen medan HPCD hade en övervägande del av PAH:er med 2 till 3 ringar och Tween 80 en övervägande del av 4, 5 och 6-ringar.

Dessa preliminära resultat kommer att kompletteras med upptag i dagmask och två passiva provtagningstekniker: solid phase micro extraction (SPME) och semi permeable membrane devices (SPMD). Upptag i dagmask är en vanlig teknik för att uppskatta biotillgänglighet och SPME har i flera studier visat god korrelation med denna. SPMD har en biotillgänglighetshärmande konstruktion men har inte jämförts med dagmask i samma utsträckning som SPME. Vidare kommer den kompletterande studien i större utsträckning titta på sammansättningen av de PAH:er som upptas. Eftersom olika PAH:er har olika toxisk relevans är det viktigt att undersöka om SPME och SPMD provtar relevanta PAH:er i samma utsträckning som dagmask.

Framtida studier kommer att innefatta fler jordar med olika jordegenskaper och olika halter av PAH:er. Vidare kommer biotillgänglighet uppskattad genom upptag i mask att kompletteras med biotillgänglighet uppskattad genom toxicitet och bakteriell nedbrytning.

Upptag av PAH i växter och masken *Enchytraeus crypticus* från en kreosotförorenad jord

Ann-Sofie Allard

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

annsofie.allard@ivl.se

Upptaget av PAH från kreosotförorenad jord undersöktes i laboratorieförsök. Tre växter engelskt rajgräs (*Lolium perenne*), vitklöver (*Trifolium repens*) och rädisa (*Raphanus sativus*) samt masken *Enchytraeus crypticus* användes som testorganismer.

Den förorenade jordens toxicitet mot växterna och masken undersöktes först. För att undvika störningar av toxiska effekter från jorden gjordes en blandning av två olika förorenade jordar och ren sand som sedan användes för upptagsstudierna.

Nedbrytningen av olika PAH i försöksjorden följdes också under försöksperioden. För PAH med 3 och 4 ringar var nedbrytningen betydligt större än upptaget i växter men för PAH med > 4 ringar dominerade upptaget.

Upptaget av de potentiella cancerogena PAH varierade mellan de olika växterna och det fanns ett samband mellan halt i jord och halt i växterna. Största upptaget kunde uppmätas i vitklöver. Halterna i rötterna var högre än halterna i blad och stam.

PAH ackumulerades även i maskarna och biota-jord ackumuleringsfaktorerna (BSAF) var högre än för växterna. BSAF värden för olika PAH för växterna beräknades till mellan 1×10^{-3} och 30×10^{-3} och för maskarna till ett spann mellan 5×10^{-3} och 400×10^{-3} .

Undersökningen visar att PAH kan tas upp i biota och på så sätt spridas vidare i miljön. En platsspecifik ekotoxikologisk undersökning bör därför bestå av inte bara kemiska analyser och utvärderingar av toxiciteten utan också inkludera ackumulering i biota t ex växter och maskar.

Population Structure of the Harpacticoid Copepod *Nitocra spinipes* in Sediment Quality Assessment.

Ricklund, N., Karlsson, J., Breitholtz, M. & Persson, J.

Present Sediment Quality Assessment (SQA) mainly relies on chemical analysis and Sediment Quality Guidelines (SQGs) as assessment tools. To ensure data quality of SQGs, to improve *in situ* measurements of ecotoxicity, and in the end, to ensure quality of SQAs, the development of cost-effective, reliable, ecologically relevant and sensitive ecotoxicity tests are important, and also in line with the perspective of the European Commission's Environmental Risk Assessment (ERA) strategy. Present work focus on the development of a sublethal ecotoxicity test on the ecologically relevant crustacean harpacticoid copepod *Nitocra spinipes* exposed to extract from polluted sediment and also to give an introduction to present SQA in which SQGs together with chemical analysis and ecotoxicity tests are the most important tools. In the experimental part gravid female *N. spinipes* fed with the red micro algae *Rhodomonas salina*, were exposed to silicon baseline/reference sediment, spiked with the hexane-extractable fraction (Soxhlet extraction) of sediment from Örserumsviken. On day 16, the number of copepodites and adults were counted, and RNA:DNA ratios for copepodite stage three were examined in each concentration. The RNA:DNA ratio reflects the level of metabolic activity and has been used as an index of both nutritional status and growth rates of an organism. A dose-response relationship was observed for the population structure, but no significant toxic effect (which we have seen earlier in similar tests) could be detected from the RNA:DNA ratio analysis. Earlier experiments, in which Larval Development Rate (LDR) was examined, suggested an effect in population structure but this endpoint was expected to be less sensitive than the RNA:DNA ratio. It remains unclear why the RNA:DNA ratio failed to indicate toxic effects from the sediment in the present experiment, but some explanations will be suggested. The RNA:DNA ratio is not commonly used in the context of ERA and SQA, but has a potential to become a very potent endpoint. More tests with *N. spinipes* and RNA:DNA ratios in combination with other endpoints and test conditions may, however, be needed before a test concept obliging all demands can be proposed for standardization. It was concluded that the silicon baseline/reference sediment appeared to be a useful carrier of the sediment extract in association with the micro algae, performing a reasonable high bioavailability of pollutants. Further, a simple endpoint (in respect to performance, but ecologically very relevant) as population structure of *N. spinipes* was demonstrated to be considerably useful for screening sublethal toxicity of lipophilic pollutants.