



rapport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Utlakning av polycykliska aromatiska kolväten (PAH) ur asfalt och förorenad mark

En litteraturstudie över vilka faktorer som styr
utlakningen

Annika Perhans

Examensarbete

B1532

Juni 2003

Organisation/Organization IVL Svenska Miljöinstitutet AB IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd.	RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary
Adress/address Box 210 60 100 31 STOCKHOLM	Projekttitel/Project title
Telefonnr/Telephone 08-598 563 00	Anslagsgivare för projektet/ Project sponsor
Rapportförfattare/author Annika Perhans	
Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report Utlakning av polycykliska aromatiska kolväten ur asfalt och förorenad mark – en litteraturstudie över vilka faktorer som påverkar utlakningen	
Sammanfattning/Summary Syftet med detta examensarbete är att utreda vilka faktorer som påverkar utlakning av polycykliska aromatiska kolväten (PAHer) från asfalt och förorenad jord. Resultatet av denna litteraturstudie ska sedan ligga till grund för hur lakteter på dessa material utformas. De faktorer som påverkar utlakningen av PAHer delas in i tre kategorier: 1) ämnesegenskaper , som omfattar kemiska och fysikaliska egenskaper hos PAHerna; 2) materialegenskaper , som är egenskaper och sammansättning av det material som undersöks och 3) försöksparametrar , d.v.s. hur laktestet utförs, t.ex. lakvätskans sammansättning och pH. De ämnesegenskaper som främst styr utlakningen av PAHer är vattenlöslighet och fettlöslighet. Materialegenskaper av störst betydelse är materialets kornstorleksfördelning samt innehållet av kolloider och organiskt material. Genom att PAHer adsorberas till kolloider och organiskt material i jorden underlättas utlakningen. Viktiga försöksparametrar är kontakttid, lakvätskans pH och innehåll av organiskt material samt partikelstorlek som analyseras. Vid basiska pH lakas mer organiskt material ut och därmed ökar också utlakningen av PAH.	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren /Keywords Lakning, polycykliska aromatiska kolväten, asfalt, förorenad jord, stenkolstjära, laktest Leaching, polycyclic aromatic hydrocarbons, asphalt, soil, coal tar, leach test	
Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data IVL Rapport/report B1532	
Beställningsadress för rapporten/Ordering address IVL, Box 210 60, 100 31 Stockholm, fax 08-598 563 90, e-post publikationsservice@ivl.se eller via www.ivl.se	

Förord

Denna rapport är ett examensarbete för avdelningen för ekotoxikologi, institutionen för evolutionsbiologi, Uppsala universitet. Annika Perhans har gjort examensarbete under en 6 månaders praktik på IVL Svenska Miljöinstitutet i Stockholm.

Handledare på IVL var Uwe Fortkamp.

Handledare på universitetet var Jan Örberg

Innehållsförteckning

Förord.....	1
Sammanfattning.....	3
Abstract.....	5
1 Inledning.....	7
1.1 Bakgrund.....	7
1.2 Syfte.....	7
1.3 Metod.....	7
2 Polycykliska aromatiska kolväten (PAH).....	8
2.1 Vad är PAH?.....	8
2.2 Kemiska och fysikaliska egenskaper hos PAH.....	10
2.3 Upptag och omvandling av PAH.....	12
2.4 Toxicitet.....	14
3 PAH i miljön.....	15
3.1 Källor till PAH.....	15
3.2 Förekomst av PAH.....	16
3.3 Fördelning i miljön.....	19
3.4 Omvandlingsprocesser i jord.....	22
4 Laktest.....	23
4.1 Allmänt om laktest.....	23
4.2 Laktest idag.....	25
5 Faktorer som påverkar utlakning av PAH.....	28
5.1 Ämnesegenskaper.....	29
5.2 Materialegenskaper.....	29
5.3 Försöksuppställningsfaktorer.....	34
5.4 Sammanfattning av de viktigaste faktorerna.....	42
6 Förslag till laktestuppställning.....	43
6.1 Materialet.....	43
6.2 Laktestets utförande.....	44
6.3 Lakvätska.....	45
6.4 Inför analys.....	46
7 Ordlista.....	48
8 Referenser.....	51

Sammanfattning

Polycykliska aromatiska kolväten (PAHer) utgör en stor grupp av organiska ämnen som är uppbyggda av två eller fler benzenringar. Dessa ämnen är opolära och har därmed mycket låg löslighet i vatten. Däremot är de fettlösliga och adsorberas lätt till organiskt material i jorden.

PAHer bildas vid ofullständig förbränning av organiskt material, t.ex. vid förbränning av olja och ved, och är allmänt förekommande föroreningar i miljön.

Ett antal PAHer är cancerogena och utgör fara för människors och djurs hälsa. Därför klassas uppbruten asfalt och mark förorenad med PAH som miljöfarlig. Även om halterna av PAH kan överskrida uppsatta riktvärden behöver det inte nödvändigtvis betyda att asfalten eller den förorenade marken utgör någon risk. När man ska klassificera mark och avfall som miljöfarligt borde man i utöver toxiska bedömningar även utgå ifrån vilken halt av de miljöfarliga ämnena som lakas ut och inte totalhalten i materialet. Grad av utlakning av föroreningar ur ett material undersöks med hjälp av lakttest.

Syftet med detta examensarbete är att utreda vilka faktorer som påverkar utlakning av PAHer från asfalt och förorenad jord. Resultatet från denna litteraturstudie ska sedan ligga till grund för hur lakttester utformas.

De faktorer som påverkar utlakningen av PAHer delas in i tre kategorier:

- 1) **ämnesegenskaper**, som omfattar kemiska och fysikaliska egenskaper hos PAHerna;
- 2) **materialegenskaper**, som är egenskaper och sammansättning av det material som undersöks och
- 3) **försöksparametrar**, d.v.s. hur lakttestet utförs, t.ex. lakvätskans sammansättning och pH.

De ämnesegenskaper som främst påverkar utlakning av PAHer är vattenlösligheten, som minskar med ökande molekylvikt, och fettlösligheten. Däremot har inte totalhalten i det undersökta provet någon betydelse för hur stor utlakningen blir.

Materialegenskaper av störst betydelse är materialets kornstorleksfördelning samt innehållet av kolloider (små partiklar som inte sedimenterar i en vattenlösning utan håller sig svävande) och organiskt material. Genom att PAHer adsorberas till kolloider och organiskt material i jorden underlättas utlakningen. Utlakningen av kolloider beror på dess storlek och hur genomsläppligt materialet är. Kolloider upp till 1 µm anses vara mobila i jorden. Det har även konstaterats att vattenhalten spelar roll. Torr jord lakar ut mer än fuktig.

Även hur laktestet utförs påverkar resultatet. Viktiga försöksparametrar är kontakttid, lakvätskans pH och innehåll av organiskt material samt partikelstorlek som analyseras. Om laktestet pågår för kort tid hinner inte jämvikt inställa sig mellan den fasta fasen och vätskefasen och resultaten blir därmed missvisande. Utlakningen av organiskt material i jorden, och därmed utlakningen av de PAHer som är bundna till det organiska materialet är pH-beroende. Vid basiska pHn lakas mer PAHer ut. Även vid tillsats av DOC till lakvätskan fås en utökad utlakning av PAHer. Slutligen har det betydelse för resultatet vilken partikelstorlek i lakvattnet som väljs ut att analyseras. Om fraktionen som analyseras inte motsvarar den storleksklass av kolloider som är mobila i jorden blir resultatet felaktigt.

Syftet med lakstudien är viktigt vid val av laktest och försöksparametrar. Beroende på om man vill illustrera utlakning vid normala förhållanden eller ge ett mått på maximal utlakning väljs olika försöksparametrar. Materialet som undersöks bör karakteriseras: vattenhalt, halt och typ av organiskt material samt kornstorleksfördelning bör bestämmas. Eftersom stora kolloider främst bidrar till utlakning av PAHer är det viktigt att dessa kommer med i det lakvatten som ska analyseras på sitt innehåll av PAH. Därför bör partiklar upp till 1 µm finnas kvar i lakvattnet och endast partiklar större än så avskiljas.

För att illustrera effekten av DOC på utlakningen av PAHer bör en DOC-lösning extraheras ut ur det undersökta materialet och användas som lakvätska, för att så långt som möjligt likna den naturliga sammansättningen av DOC.

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) make up a big group of organic compounds that consist of two or more benzene rings. PAHs are formed during incomplete combustion of organic substances, e.g. during combustion of fossil fuels and wood, and PAHs are therefore ubiquitous contaminants in the environment. High concentrations of PAH in soil are for example a result of spillage and dumping of creosote and coal tar. High levels of PAH are also found in old roads containing coal tar.

A number of PAHs are carcinogens and therefore pose a threat to the health of people and animals. Even if the amount of PAH in asphalt and soil exceeds the national guidelines it does not necessarily imply that the polluted material poses a threat. When classifying soil and waste material one should besides the toxic effects also consider the amounts leached and not the total content in the material. How much PAHs a material leaches can be tested with a leaching test.

The aim of this project has been to determine what factors influence leaching of PAHs from asphalt and polluted soil. The results will be used to develop more representative leaching tests.

Three categories of factors have been investigated: 1) **properties of the PAHs**, which include chemical and physical properties; 2) **properties of the materials**, e.g. composition of the material, and 3) **test performance parameters**, i.e. how the leaching test is performed.

The solubility in water, which decreases with increasing molecule weight, and hydrophobicity are the properties of PAHs that affect leaching the most. The total content of PAHs does not affect the leaching of PAHs.

Properties of the material that are most important are size of soil particles and the content of colloids (small particles that are suspended in a fluid) and organic material. PAHs are easily adsorbed to colloids and organic material and the leachability is thereby increased. The leaching of colloids depends on their size and porosity of the material. The water content also influences leaching. Dry soil leaches more PAHs than moist soil.

How the leaching test is performed also influences the test results. Contact time, pH of the eluate, its content of organic material, and particle size that is analyzed are of importance. If the contact time is too short equilibrium between PAH in the material and the eluate will not be reached, and the results will thereby be misleading. The leaching of organic material, and the PAHs adsorbed to it, is pH-dependent. More

organic material and therefore also more PAH is leached at alkaline pH. If DOC (dissolved organic carbon) is added to the eluate there is an increase of leached PAH. Finally, the particle size in the leachate that is analyzed has an effect on the result. If the fraction analyzed does not include all colloids that are mobile in the material the result will be wrong.

The aim of a leach test is important when choosing type of test and test parameters. The material that is leached should be characterized: water content, particle size and content and type of organic material should be determined.

To illustrate how DOC affects the leaching of PAH from a specific material, a DOC-solution should be extracted from the material and then be used as eluate during the test. In this way the DOC-solution will have the representative proportions of organic material in this specific material. To get correct results it is also important that all mobile colloids are included in the leachate that is analysed. Particles up to 1 µm should be included in the leachate, and only particles larger than 1 µm should be removed.

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Polycykliska aromatiska kolväten, PAHer, är ett miljöproblem som uppmärksammats allt mer de senaste åren. Efter att en ny lag infördes 1 januari 2002, som säger att asfalt som innehåller mer än 0,1% cancerogena ämnen klassas som miljöfarligt avfall, blev PAHer ännu mer aktuella.

Eftersom ett antal PAHer är cancerogena och mutagena anses de vara miljöfarliga. Om de kommer ut i miljön kan de utgöra risk för människors och djurs hälsa. Vid en miljöriskbedömning är det dock inte bara totalhalter i ett material man bör ta hänsyn till utan också risken för att farliga ämnen ska lakas ut. Spridningen av ett farligt ämne i miljön och hur mycket som blir tillgängligt för upptag i organismer, växter och djur beror av hur mycket som lakas ut. Om inga farliga ämnen lakas ut utgör inte det miljöfarliga materialet någon miljörisk, eftersom det i låga halter ej är toxiskt.

1.2 Syfte

Syftet med denna rapport är att utreda vilka faktorer som påverkar utlakningen av PAHer från asfalt och förorenad mark. Detta ska i sin tur ligga till grund för hur laktester på dessa material utformas.

Faktorerna som utreds är indelade i tre olika kategorier: ämnesegenskaper, material-egenskaper och försöksparametrar. Inledningsvis, i de första tre kapitlen av rapporten, ges en bakgrund till dessa tre kategorier. Först beskrivs PAHerna och dess ämnesegenskaper, därefter utreds hur PAHer uppehåller sig och omvandlas i miljön, och slutligen sammanfattas olika laktestmetoder och de viktigaste resultaten från laktest på PAH-förorenad mark och asfalt. Med denna bakgrund är det lättare att följa resonemanget i avsnittet om faktorer som påverkar utlakning av PAH.

1.3 Metod

Examensarbetet har inneburit att göra en litteraturstudie över utlakningen av PAHer från asfalt och förorenad mark fått samt att utreda vilka faktorer som påverkar utlakningen av PAHer. Underlaget har varit litteratur, vetenskapliga artiklar, rapporter och information från internet. Inga laktester har utförts.

2 Polycykliska aromatiska kolväten (PAH)

2.1 Vad är PAH?

Polycykliska aromatiska kolväten, PAH, är en stor familj och till denna familj hör över hundra ämnen. PAHer är kolväten, och de innehåller som namnet indikerar, bara grundämnena kol och väte. PAHerna är uppbyggda av två eller fler benzenringar, som var och en består av sex kolatomer. Emellertid finns det några PAHer som utöver benzenringar också består av en fematomsring, t.ex. acenaften och fluoren, se Figur 1. (Connell, 1997)

De enskilda PAHerna är alla fasta ämnen vid rumstemperatur och de är färglösa, vita, ljusgula eller gulgröna. Några har angenäm lukt, därav namnet aromatiska kolväten. PAHer förekommer inte som enskilda föreningar utan endast som komplexa blandningar av olika föreningar, t.ex. i stenkolstjära. (ATSDR, 1995)

I denna rapport har fokus varit på de 16 PAHer som U.S. Environmental Protection Agency (EPA) listat på sin ”priority list”, en lista över farliga ämnen som förekommer på förorenad mark i USA. Dessa PAHer valdes eftersom:

- a) mest information fanns att tillgå om just dessa
- b) de tros vara de farligaste för miljö och hälsa och att de ger upphov till skadliga effekter som är representativa för PAHer
- c) dessa förekommer i störst koncentrationer
- d) det är störst risk att bli exponerad för dessa PAHer. (ATSDR, 1995)

Av 16PAHerna, räknas sju till cancerogena PAHer och nio till övriga PAHer.

Cancerogena

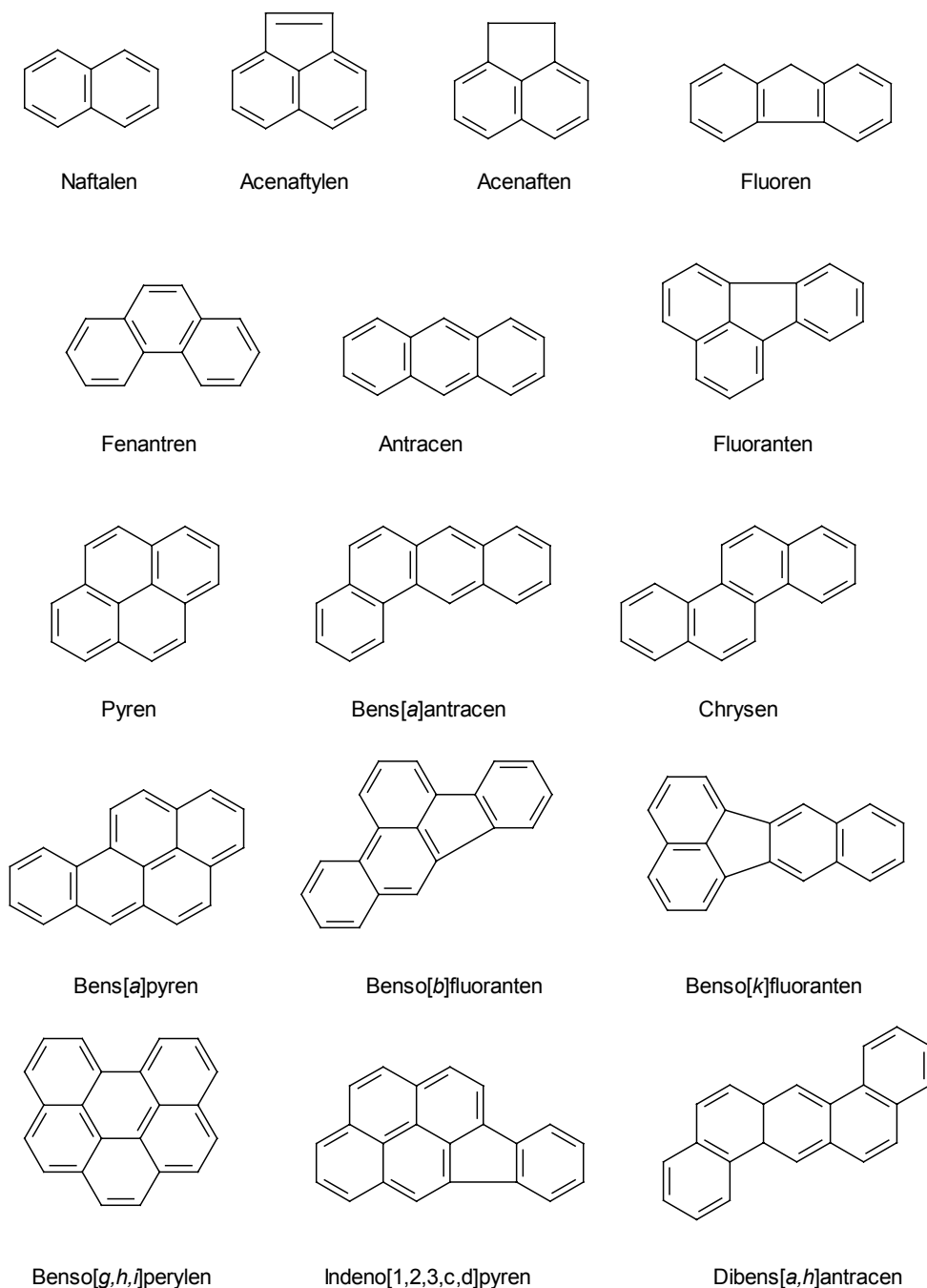
PAHer:

bens[*a*]antracen
chrysen
bens[*a*]pyren,
benso[*b*]fluoranten
benso[*k*]fluoranten
indeno[*1,2,3-c,d*]pyren
dibens[*a,h*]antracen

Övriga PAHer:

naftalen
acenaften
acenaftylen
fluoren
fenantren
antracen
fluoranten
pyren
benso[*g,h,i*]perylene

Hädanefter i denna rapport används beteckningarna *summa cancerogena PAH*, vilket innebär total halt av cancerogena PAHer samt *summa övriga PAH*, vilket innebär den totala halten av alla övriga PAHer. Den totala halten av 16 PAHer betecknas *Tot-PAH*. Strukturformler för alla 16 PAHer finns nedan i Figur 1.



Figur 1. Strukturformler för alla 16PAHer

2.2 Kemiska och fysikaliska egenskaper hos PAH

PAHer består av ringformade strukturer där varannan bindning mellan kolatomerna är en dubbelbindning och varannan är en enkelbindning. Denna lösning gör dem stabila även fast de är omättade kolväten. PAHerna har inga laddade grupper och är därför opolära.

I tabell 1 finns olika kemiska och fysikaliska egenskaper specificerade för samtliga 16PAHer. Kokpunkten och fettlösligheten ökar med molekylvikten, medan ångtryck och vattenlöslighet minskar med ökande molekylvikt.

2.2.1 Molekylvikt

PAHer brukar delas in olika grupper beroende på molekylvikt. Molekylvikten styr många av de övriga kemiska och fysikaliska egenskaperna hos PAH och dessa är lättare att diskutera utifrån de tre storleksgrupperna av 16PAH nedan. (ATSDR, 1995)

- **Lågvikts-PAH** (152-178g/mol) naftalen, acenaften, acenaftylen, fluoren, fenantren och antracen
- **Mellanvikts-PAH** (202g/mol) fluoranten och pyren
- **Högvikts-PAH** (228-278g/mol) bens[*a*]antracen, chrysen, bens[*a*]pyren, benso[*b*]fluoranten, benso[*k*]fluoranten, benso[*g,h,i*]perylene, indeno[*1,2,3-c,d*]pyren och dibens[*a,h*]antracen

2.2.2 Vattenlöslighet

Vattenlösligheten av ett ämne är en viktig egenskap utifrån miljöriskbedömnings-synpunkt. Utifrån ett ämnes vattenlöslighet kan man dra slutsatsen om detta ämne förväntas sprida sig i miljön, och då speciellt till sjöar och vattendrag.

Eftersom PAHerna är opolära har de alla låg löslighet i vatten, och lösligheten minskar med ökande molekylvikt. De betecknas därför som hydrofoba ämnen. Naftalen är den mest vattenlösliga PAHn med en löslighet på 31 mg/l. Detta är lite i jämförelse med NaCl som är lättlösligt ($3.57 \cdot 10^5$ mg/l) i vatten. Ett annat organiskt ämne, fenol (består av en benzenring med en påkopplad hydroxidgrupp), har lägre vattenlöslighet (0,067 mg/l) än naftalen men högre vattenlöslighet än de högmolekylära PAHerna. Alla värden för vattenlöslighet är väldigt osäkra eftersom så lite av PAHerna löser sig i vatten, och det därmed är svårt att analysera dessa små mängder.

Tabell 1. Kemiska och fysikaliska egenskaper för samtliga 16 PAHer

	Molekyl- formel	Molekyl- vikt g/mol	CAS- nummer	Kok- punkt grader °C	Ång- tryck Pa	HLK atm·m ³ /mol	S _{aq} mg/l	log K _{ow}	Giftighet ^d
Naftalen	C ₁₀ H ₈	128,2	91-20-3	218	10,9 ^c	4,83E-04 ^b	31 ^a	3,36 ^a	
Acenaftalen	C ₁₂ H ₈	152,2	208-96-8	270 ^c	i.u.	i.u.	3,9 ^a	3,74 ^a	
Acenaften	C ₁₂ H ₁₀	154,2	83-32-9	279	5,96E-1 ^c	1,55E-04 ^b	4,24 ^b	3,92 ^b	
Fluoren	C ₁₃ H ₁₀	166,2	86-73-7	295	8,86E-02 ^c	6,36E-05 ^b	2,0 ^a	4,21 ^a	
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀	178,2	1985-01-08	340	1,8E-02 ^c	i.u.	1,3 ^a	4,46 ^a	<i>g, h</i>
Antracen	C ₁₄ H ₁₀	178,2	120-12-7	342	7,5E-04 ^c	6,50E-05 ^b	4,34E-02 ^b	4,55 ^b	<i>g</i>
Fluoranten	C ₁₆ H ₁₀	202,3	206-44-0	384	2,54E-01 ^c	1,61E-05 ^b	0,21 ^a	5,12 ^a	<i>g, h</i>
Pyren	C ₁₆ H ₁₀	202,3	129-00-0	404	8,86E-04 ^c	1,10E-05 ^b	0,14 ^a	5,11 ^a	<i>g, h</i>
Bens[a]antracen	C ₁₈ H ₁₂	228,3	56-55-3	438	7,30E-06 ^c	3,35E-06 ^b	0,0094 ^a	5,7 ^a	<i>e, g, h</i>
Chrysen	C ₁₈ H ₁₂	228,3	218-01-9	448	5,70E-07 ^c	9,46E-05 ^b	1,6E-03 ^a	5,7 ^a	<i>g, h</i>
Bens[a]pyren	C ₂₀ H ₁₂	252,3	50-32-8	495	8,4E-07 ^c	1,62E-03 ^b	1,6E-03 ^a	6,11 ^a	<i>d, e, f, g, h</i>
Benso[b]fluoranten	C ₂₀ H ₁₂	252,3	205-99-2	i.u.	i.u.	1,11E-04 ^b	1,5E-03 ^a	5,2 ^a	<i>e</i>
Benso[k]fluoranten	C ₂₀ H ₁₂	252,3	207-08-9	i.u.	i.u.	8,29E-07 ^b	8,0E-04 ^a	5,2 ^a	
Benso[g,h,i]perylen	C ₂₂ H ₁₄	276,3	191-24-2	i.u.	1,6E-08 ^c	2E-07 ^c	2,6E-04 ^a	7,23 ^a	
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	C ₂₂ H ₁₄	276,3	193-39-5	i.u.	i.u.	1,60E-06 ^b	2,2E-05 ^a	6,65 ^a	
Dibens[a,h]antracen	C ₂₂ H ₁₄	278,35	53-70-3	524	3,7E-10 ^c	1,47E-08 ^b	2,5E-03 ^a	6,7 ^a	

a) Naturvårdsverket, 1996a

b) Soil Screening Guidance (1996) USEPA

c) ISPAC homepage

d) Giftighetskriterier enligt KemI:s OBS-lista:

Fara för människors hälsa:

d = Egenskaper som skadar eproduktionen

e = cancerogena egenskaper

f = mutagena egenskaper

Fara för miljön:

g = Hög potential för bioackumulering och låg nedbrytbarhet

= Hög potential för bioackumulering och mycket toxiskt för akvatiska organismer

= Låg nedbrytbarhet och mycket toxiskt för akvatiska organismer

h = mycket toxiskt för akvatiska organismer

HLK = Henrys lag konstant

S_{aq} = Vattenlöslighet

i.u. = ingen uppgift

2.2.3 Fettlöslighet

Ett ämnes fettlöslighet bestäms av ämnets K_{ow}-värde. Detta värde är fördelningskoefficienten för ämnet i n-oktanol jämfört med vatten.

$$K_{ow} = C_o/C_w$$

C_o är koncentrationen av ämnet i oktanolfasen och C_w är ämnets koncentration i vattenfasen vid jämvikt. Ju högre K_{ow}-värde desto större del av ämnet löser sig i oktanolfasen

jämfört med vattenfasen och desto fettlösligare är ämnet. K_{ow} -värden anges för enkelhetens skull i $\log K_{ow}$. Fettlösliga ämnen har $\log K_{ow}$ -värden mellan 2 och 6.5. Alla PAHer har $\log K_{ow}$ -värden inom detta intervall, och därmed är alla PAHer fettlösliga. Ju tyngre PAHerna är desto mer fettlösliga är de. (Connell, 1997).

2.2.4 Flyktighet

Ångtryck är det tryck som en gas utövar på vätskeytan när jämvikt råder mellan gasfas och den mättade vätskefasen av ett ämne vid en viss temperatur. Vätskor som har högt ångtryck vid rumstemperatur kallas flyktiga, och de som har lågt ångtryck är icke-flyktiga. Aceton är en flyktig vätska, med ångtryck på 30,8 kPa. Vatten är måttligt flyktigt och har ett ångtryck på 3,17 kPa. Naftalen, som är den flyktigaste av 16PAHerna, har ångtrycket 0,0109 kPa, vilket är lågt jämfört med både vatten och aceton.

2.2.5 Henrys lag konstant

Denna konstant är en fördelningskonstant som uttrycker förhållandet av ett ämnes koncentration i luft och i vattenlösning vid jämvikt. Denna konstant är en indikator på ämnets förmåga att volatiliseras (förflyktigas). (ATSDR, 1995) Volatilisation av ett ämne från vatten till atmosfären är en viktig förlustprocess. Även om ett ämne är väldigt svårslösligt i vatten och har hög kokpunkt kan en betydande del av ämnet avgå till gasfas genom volatilisation (Connell, 1997).

2.3 Upptag och omvandling av PAHer

2.3.1 Biotillgänglighet

Biotillgänglighet är i vilken utsträckning ett ämne kan tas upp av en levande organism under dess livstid från mark, sediment eller (por-) vatten. Hur mycket av en förorening som är tillgänglig för upptag av en organism bestäms av hur ämnet fördelas mellan olika medier, t.ex. mellan porvatten och jord eller mellan jord och kolloider. Olika omvandlingsprocesser som t.ex. biologisk nedbrytning och fotolys påverkar också hur stor halt som är tillgänglig för organismer. (Neilson, 1998)

Faktorer som kan påverka biotillgängligheten av PAHer, t.ex. adsorption till DOC (löst organiskt kol) och kolloider, åldrande, m.m. utreds i kapitel 5.

Den fraktion av en förorening som är tillgänglig för upptag av organismer är olika för olika arter och organismtyper beroende på vilka upptagsvägar som finns. Därför ska biotillgänglighet alltid relateras till typ av organism och upptagsväg. PAHer kan tas upp av organismer, människor och djur från jordfasen med födointag, genom hudkontakt

och från luften genom inandning. Vattenlevande organismer kan få i sig PAHer från vattenfasen genom födointag och genom gälarna. (Neilson, 1998)

2.3.2 Omvandlingsprocesser

PAHer är stabila föreningar p.g.a. de aromatiska bindningarna inom ringstrukturerna. Dessa ämnen bryts dock lätt ned av ultraviolett och synligt ljus, eftersom de lätt absorberar energi (Connell, 1997). PAHer omvandlas också genom oxidation, t.ex. vid förbränning. Dessutom bryts de ned av mikroorganismer i marken och metaboliseras (se biotransformation) efter att de tagits upp i djur.

2.3.3 Persistens

Persistens, d.v.s. hur länge en kemikalie uppehåller sig i marken, atmosfären, vattnet etc. utan att omvandlas eller brytas ned, är en av de viktigaste faktorerna som avgör föroreningens påverkan på miljön. Halveringstiden ($t_{1/2}$) är den parameter som används för att mäta persistens i marken.

Halveringstider varierar från plats till plats i miljön, samt med årstid, temperatur, strålning och mikrobiell nedbrytning. Lågmolekylära PAHer har halveringstider på dagar i atmosfären, veckor i vatten, månader i mark och år i sediment. PAHer med tre eller fyra ringar har ungefär dubblade halveringstider jämfört med de lågmolekylära. De tyngsta PAHerna med fyra eller fler ringar är ännu mer persistenta med halveringstider mätta i veckor i luft, månader i vatten och år i mark och sediment. (Neilson, 1998)

2.3.4 Biotransformation

Eftersom PAHerna är fettlösliga kan de ta sig igenom cellmembran i organismer och anrikas. Genom biotransformation görs fettlösliga xenobiotika, som annars skulle ansamlas i organismen, mer vattenlösliga och kan utsöndras med urin eller avföring.

Ett av enzysystemen som ansvarar för nedbrytningen av xenobiotika är MFO (Mixed Function Oxidase)-systemet. Nyckelenzymet i detta system är Cytochrome P450. Biotransformationen sker i två faser. I den första fasen introduceras en funktionell grupp, t.ex. hydroxylgrupp (-OH). Den funktionella gruppen underlättar vidare transformation och gör ämnet mer vattenlösligt, eftersom det nu får en polär grupp. Under den andra fasen konjugeras, sätts ämnet ihop, med andra kroppsegna substanser. Detta steg ökar polariteten ytterligare hos ämnet och gör det ännu mer vattenlösligt, vilket underlättar utsöndring. (Klaassen, 1996)

Biotransformation med hjälp av MFO-systemet sker hos däggdjur, fåglar och många fiskarter. De flesta ryggradslösa djur har dock ett sämre utvecklat MFO-system. (Neilson, 1998)

2.3.5 Bioackumulation

PAHer är fettlösliga och borde därför ha hög potential att bioackumuleras, men eftersom de biotransformeras effektivt i däggdjur, fåglar, fiskar och i vissa ryggradslösa djur sker ingen bioackumulation. Vissa primärkonsumenter och detritorer (organismer som bryter ned dött organiskt material), som saknar MFO-system, kan dock ackumulera höga halter av PAH. Ingen biomagnifikation av PAHer sker mellan trofnivåerna, eftersom alla predatorer har effektiva system för att bryta ner dessa ämnen. Istället minskas halterna av PAHer med stigande trofnivå. (Neilson, 1998)

2.4 Toxicitet

Anledningen till att PAHerna blivit så uppmärksammade är att ett antal av dem är cancerframkallande. Bens[*a*]antracen och bens[*a*]pyren har visat sig vara cancerframkallande hos människor. PAHer är också akuttoxiska för akvatiska organismer. (Connell, 1997)

PAHerna är inte cancerogena i sin ursprungliga form. Det är först när de kommit in i kroppen och omvandlas av P450-enzymerna som de blir farliga. Under metaboliseringen av PAHerna bildas farliga och reaktiva radikaler, t.ex. epoxider. Epoxider omvandlas i normala fall direkt vidare till ofarliga slutprodukter. Av vissa PAHer, t.ex. bens[*a*]pyren kan epoxidmetaboliter bildas som inte går att oskadliggöra eller göra mer vattenlöslig. Dessa metaboliter kan därför inte utsöndras och blir därför kvar i kroppen, och kan reagera med makromolekyler i kroppen, t.ex. DNA och hemoglobin. De kan också ge upphov till cancertumörer.

De biologiska effekter som PAH-exponering kan resultera i är en följd av olika toxicitetsmekanismer. Den toxicitetsmekanism som blir mest betydande avgörs av vilken PAH det rör sig om, typ av exponering (akut eller kronisk), typ av exponerad organism samt rådande miljöfaktorer (Neilson, 1998). Vissa effekter kan uppstå snabbt efter en kort tids exponering, s.k. **akut toxicitet**, medan andra skador kan utvecklas långsamt efter lång tids exponering och är exempel på **kronisk toxicitet**.

PAHer kan bli toxiska genom icke-specifika mekanismer. Genom att PAH ansamlas i cellmembran förstörs dess struktur och egenskaper. Därigenom påverkas processer som sker genom membranet, t.ex. osmoreglering, neurotransmission. Dessa skador utvecklas snabbt efter en kort tids exponering och är exempel på akut toxicitet. Genom att PAHer utsätts för UV-ljus bildas fria radikaler som kan skada makromolekyler, t.ex. DNA.

Även genom biotransformationen av PAHer kan reaktiva produkter (epoxider) bildas. Dessa ämnen kan binda kovalent till DNA, vilket kan leda till mutationer som i sin tur kan ge upphov till cancer och fosterskador. Detta är den mest kända toxicitetsmekanismen för PAHer och är exempel på kronisk toxicitet. Slutligen kan PAHerna agera som hormonstörande ämnen genom att PAH-metaboliter interagerar med hormonreceptorer. (Neilson, 1998).

Generellt kan man säga att lättare PAHer, som inte uppvisar någon fototoxicitet och heller inte är mutagena eller hormonstörande, är mindre farliga. De är toxiska bara genom icke-specifika mekanismer. Dessa PAHer är ganska vanliga i miljön, men bryts dock lätt ner. Tyngre PAHer har längre uppehållstid och har mer specifik toxicitet som ger allvarliga skador genom kronisk exponering.

3 PAH i miljön

3.1 Källor till PAH

PAHer bildas vid ofullständig förbränning av organiskt material. PAHer har alltid varit allmänt förekommande föroreningar i vår miljö, men det var först i och med industrialiseringen som PAHer började spridas i större mängd och började bli ett miljöproblem.

PAHer uppstår genom naturliga processer, t.ex. skogsbränder och vulkanutbrott. Det största tillskottet av PAHer kommer dock från antropogena källor:

- Förbränning av kol, ved, olja och sopor
- Tobaksrökning
- Avgaser från våra fordon
- Matlagning, speciellt i grillad och rökt mat

Det största bidraget av PAH till miljön kommer från förbränningsprocesser, t.ex. från industrier och trafik. Detta är exempel på **diffusa källor**. Emissioner till atmosfären hamnar slutligen i sjöar, vattendrag och mark. Mycket PAH hamnar också i miljön till följd av **punktutsläpp**, d.v.s. spill, dumpning och läckage från PAH-innehållande processer och produkter. Kreosot och stenkolsjära utgör stora källor till markförorening. Dessa restprodukter bildas vid ofullständig förbränning av stenkol och innehåller höga halter av PAHer.

3.1.1 Kreosot

Kreosot är en blandning av flera hundra ämnen, däribland PAHer. Det har visat sig vara giftigt och är cancerframkallande för vattenorganismer. Kreosot har använts som

impregneringsmedel för trä. Kreosot påträffas som följd därav i stora mängder vid gamla träimpregneringsstationer, t.ex. Banverkets stationer för impregnering av sliprar. Förutom spill runt dessa platser finns även på många ställen tunnor av kreosot nedgrävda. En annan plats där mycket kreosot påträffats är gamla gasverkstomter, där den bildats som biprodukt vid gasframställningen.

3.1.2 Stenkolstjära

Stenkolstjära är en svart, trögflytande vätska. Tjäran innehåller mer än 450 ämnen, och består till största del av aromatiska kolväten, däribland PAHer, men också av paraffiner, naftener etc. (KemI- ämnesinformationen). Stenkolstjäran har använts till ytbehandling och indränkningar, takpapp och som bindemedel i vägbeläggningar.

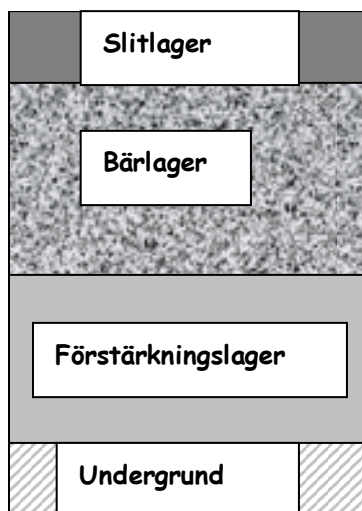
3.2 Förekomst av PAH

PAHer finns i alla olika faser av miljön; i vatten, mark, sediment, atmosfär och biota. I denna rapport är fokus på det fasta materialet, d.v.s. jord och asfalt samt transporten från dessa material till grund- och ytvatten.

3.2.1 PAHer i asfalt

Asfalt består av 95 % stenmaterial (sten, grus, sand) och 5 % bindemedel (bitumen, stenkolstjära). Det är ett trögflytande och elastiskt material, som är hållbart och vattentätt. Asfalt är kemiskt inert och reagerar inte med syror, baser eller salter. (Townsend, 1998)

Fram till mitten av sjuttioalet användes stenkolstjära som bindemedel i vägbeläggningar. Man beslutade då genom en branschöverenskommelse att sluta använda stenkolstjära p.g.a. dess innehåll av miljö- och hälsofarliga ämnen. Även om stenkolstjära inte längre används i nya vägbeläggningar finns det mycket tjära kvar i vägar, på broar och flygplatser runt om i landet. Stenkolstjäran användes inte bara i det övre slitlagret av vägbeläggningen utan också i de underliggande bärlagren (Figur 2). Tjäran ligger idag skyddad av nya lager asfalt som lagts ovanpå de gamla vägbeläggningarna. (Gisby, 2002)



Figur 2. Principiell uppbyggnad av väg. (Något förenklad skiss efter förlaga i FAS Asfaltsbok, 2002.)

Idag används i stället bitumen som bindemedel i vägbeläggningar. Bitumen är den svarta trögflytande vätskan (i dagligt tal ”asfalt”) som blandas med grus, sand eller annat stenmaterial och sedan läggs ut på vägen. Även bitumen innehåller PAHer, men i mycket lägre halter. Tjerasfalt innehåller tusen gånger mer PAH än bitumenasfalt (CONCAWE, 1992).

Sedan 1 januari 2002 klassas uppbrutna vägbeläggningar (bitumenblandningar) vilka innehåller stenkolstjära som miljöfarligt avfall, enligt Avfallsförordningen (2001:1063). Kriteriet är att materialet ska innehålla $\geq 0,1\%$ cancerogena ämnen. Det är oklart om detta omfattar enbart stenkolstjäran, som i sig är klassificerad som cancerframkallande, eller det totala innehållet av cancerogena ämnen. Andelen stenkolstjära i ett material går inte att bestämma i efterhand, så det vore enklare att utgå från det totala innehållet av cancerogena ämnen. (RAST-gruppen, 2002)

Än så länge saknas riktvärden för tjärinnehåll i återvinningsmassor i Sverige. Däremot finns riktvärden för förorenad mark, se nedan under PAHer i jord. Naturvårdsverket arbetar dock med att ta fram sådana riktvärden för återvunnen asfalt.

3.2.2 PAHer i jord

Jord består av mineral, organiskt material, vatten och gas. I olika typer av jord är fördelningen mellan dessa byggstenar olika. Innehållet av mineral och organiskt material varierar, men totalt uppgår det fasta materialet till cirka hälften av jordvolymen. Sandiga jordar kan bestå av upp till 99 % mineral, medan organiska jordar som torv och gyttejordar kan bestå av 60 % ner till endast 5 % mineral och resten organiskt material. Den andra hälften av jordvolymen består av porvatten och gas. Vattenhalten varierar mycket. Jorden kan vara allt från mättad till nästan helt torr. Gasdelen i jorden utgör en fjärdedel

av den totala volymen och består av c:a 80 % kväve och 20 % syre. Mindre än 0,1 % är koldioxid. (Bear, 1964) Den kemiska sammansättningen i jorden varierar mellan olika klimatzoner, typ av vegetation och sammansättning av beståndsdelar (Miyake, 1965).

Mycket av halterna av PAH i mark har sitt ursprung i atmosfärisk deposition. Luftburna partiklar som innehåller PAH har hamnat i marken genom torrdeposition, d.v.s. med luftburna partiklar, eller med våtdeposition, d.v.s. att PAH lämnar luftfasen genom nederbörd. Dessa kommer från diffusa källor, som industriutsläpp, bilavgaser m.m. Direkta utsläpp till mark kommer från t.ex. kreosotproduktion, träimpregnering, och gasverk. (ATSDR, 1995)

All jord innehåller bakgrundshalter av PAHer p.g.a. den diffusa spridningen. I en dansk undersökning kom man fram till att bakgrundshalterna av PAH i Danmark är mindre än 0,05-0,1 mg Tot PAH/kg i jord utan punktförorening eller trafikpåverkan. I städer har jordar som ligger nära trafik högre bakgrundshalter. (Falkenberg et. al, 2002)

I Sverige används **jämförvärden** för halter i förorenad mark som ger en uppskattning av halterna i ett område som inte varit förorenat av någon lokal punktkälla. Det finns även riktvärden för PAHer i förorenad mark. Om halterna i marken överskrider uppsatta **riktvärden** finns risk för miljö- och eller hälsoskador. Ju mer riktvärdet överskrids desto allvarigare bedöms miljötillståndet vara. (Naturvårdsverket, 1996b & www.naturvardsverket.se) Nedan finns jämförvärden och riktvärden angivna för PAH i förorenad mark. Som synes ligger jämförvärdena i Sverige signifikant högre än bakgrundshalterna i Danmark.

	Jämförvärde	Riktvärde
Summa PAH	5 mg/kg TS	-
Summa cancerogena PAH	2,5 mg/kg TS	0,3 mg/kg TS
Summa övriga PAH	2,7 mg/kg TS	20 mg/kg TS

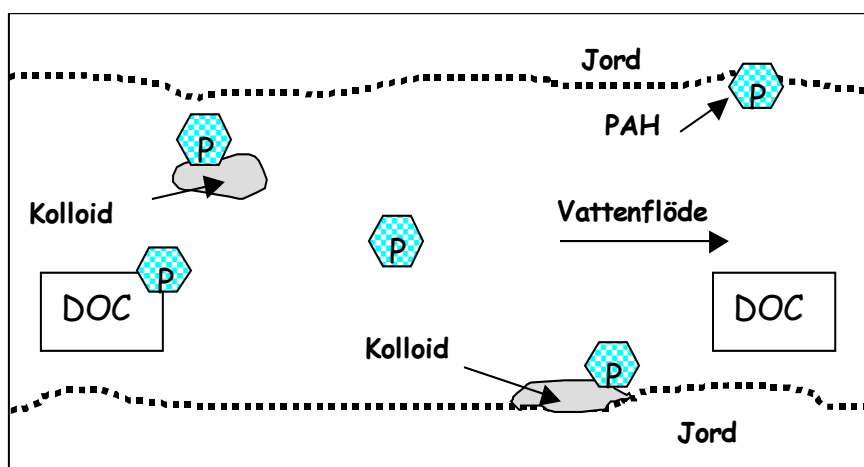
3.2.3 Organiskt material i jorden binder PAH

De jordkomponenter som har mest betydelse för föroreningar i jordar i urbana miljöer är lerhalt och organiskt material. Lera påverkar polära organiska ämnen och metalljoner genom katjonsutbytesmekanismer. Eftersom PAHerna är opolära adsorberar de inte till lerpartiklar i någon större utsträckning. Det som adsorberar PAH i jorden är organiskt material, t.ex. humussyror. Det är den viktigaste komponenten i jorden som står för adsorption av icke-joner och icke-polära föreningar. Det organiska materialet har sitt ursprung i nedbrutet växtmaterial. (Connell, 1997)

Adsorptionen av opolära organiska föreningar, t.ex. PAHer, till jord och sediment ökar med ökande halt av organiskt kol och med ökande ytareal på de adsorberande partiklarna. (ATSDR, 1995)

3.3 Fördelning i miljön

PAHerna fördelar sig i mark och akvifärer mellan immobila fasta ytor (jordpartiklar, eller fastsittande kolloider), bundna till mobila kolloider och DOC eller som lösta substanser i (por-)vattnet. (Figur 3).



Figur 3. Schematisk skiss över fördelningen av PAHer i en akvifär. (Symbolen med ett P representerar PAH.) PAHerna kan transporteras lösta i vattnet, bundna till DOC eller adsorberade till mobila kolloider. De kan också adsorberas till jordpartiklar eller fastsittande kolloider, och är därmed inte tillgängliga för lakning.

3.3.1 Kolloider och PAH

En kolloid är en partikel som inte sedimenterar i en lösning utan håller sig svävande. Dessa partiklar är 1nm - 10µm stora, och utgörs av större molekyler till små partiklar. (Fällman et al. 2001)

Både organiska och oorganiska material kan förekomma som kolloider, t.ex. makromolekylära delar av DOC, mikroorganismer, vittringsprodukter, sten- och mineralfragment m.m. Kolloider kan vara både hydrofila och hydrofoba, men det är de hydrofoba kolloiderna som binder PAHer. (McCarthy & Zachara, 1989)

Kolloider binder PAHer genom van der Waalsbindningar. Genom att binda till kolloider kan PAHer transporteras långa sträckor. Hur mycket kolloider underlättar transporten av föroreningar beror på kolloidernas ytareal, antalet reaktiva platser, andra adsorberade

substanser samt hur starkt föroreningen adsorberar till kolloiden. (McCarthy & Zachara, 1989)

För att transport med kolloider ska ske måste kolloiderna vara stabila, föroreningar måste binda tillräckligt hårt till kolloiderna så att de inte adsorberas till matrisen samt att kolloiderna måste vara mobila i vattenfasen (Gounaris et al. 1993).

3.3.2 Humusämnen och PAH

Växtmaterial i jorden bryts ned av mikroorganismer till humusämnen. Humusämnen utgörs av humin, humussyra och fulvosyra. **Humin** består av stora molekyler (Mw 100 000 – 10 000 000) och är ej lösliga i vatten vid något pH. De är resistent mot nedbrytning. Humin håller vatten i jorden, bidrar till jordens katjonbyteskapacitet och ger jorden stabilitet. **Humussyror** består av alifatiska eller aromatiska organiska syror och har en molekylvikt mellan 10 000 och 100000 g/mol. (Detta kan jämföras med kolhydrater (socker) som har molekylvikt 500 – 100 000 g/mol). Humussyror är endast lösliga i vatten vid basiska pHn, och fälls ut vid pH < 2. Humussyror binder till lermineral och bildar stabila komplex. Humussyrorna neutraliserar både sura och basiska jordar och reglerar därmed pH i jorden. **Fulvosyror** är svaga aromatiska och alifatiska organiska syror. De är lösliga i vatten vid alla pH. Dessa syror är små (MW 1,000-10,000) och har många karboxylgrupper (-COOH) och hydroxylgrupper (-OH) vilket gör dem kemiskt aktiva. Fulvosyrorna har hög jonbyteskapacitet och är bra på att hålla vatten i jorden. (www.earthworksgardenproducts.co.uk/pettitreport.doc)

Humusämnen har stor ytarea och inre elektrisk laddning, vilket gör att de binder mycket vatten. De kan binda sju gånger så mycket vatten som deras egen volym. Detta gör att organiskt material t.o.m. håller vatten bättre än lerjord. (www.earthworksgardenproducts.co.uk/pettitreport.doc)

Humussyror har polära delar, men de är ändå lipofila p.g.a. deras storlek, och adsorberar därför andra lipofila substanser i jorden, som t.ex. PAH (Connell, 1997). Genom att humusämnen i marken binder hydrofoba organiska föreningar blir dessa ämnen mer vattenlösliga då humussyrorna är lösta i vatten och deras affinitet för att binda till jorden reduceras. Humusämnen har negativ laddning och då de är adsorberade till kolloider kan de ge kolloiden, som i vanliga fall är neutral eller positiv, en svagt negativ laddning. Detta gör kolloiden mer mobil eftersom den då inte binder till den fasta matrisen som också är negativt laddad. (McCarthy & Zachara, 1989)

3.3.3 DOC och PAH

PAH binder även till löst organiskt material, som förkortas DOC efter engelskans dissolved organic carbon. DOC är en beteckning som används för allt organiskt mate-

rial, som är löst i vattenfasen. Generellt brukar DOC omfatta material som är mindre än 0,45µm. Större material kallas i stället partikulärt organiskt kol (POC). DOC består av organiska föreningar, i spannet från korta kolväten till makromolekyler. Humussyror, fulvosyror och små (< 0,45 µm) kolloider av organiskt ursprung, som förekommer lösta i vattnet i jorden, räknas till DOC. (Aiken, 2002) Genom att PAHer binder till DOC i jorden kan de lättare lakas ut.

3.3.4 Fördelningsprocess mellan jord och vatten

Transporten och fördelningen av PAH i de olika elementen i naturen styrs till stor del av fysikaliska och kemiska egenskaper hos föroreningarna: vattenlöslighet, ångtryck, Henrys lag konstant, K_{ow} , K_D och K_{oc} .

K_D används för att beskriva jämvikten som inställer sig då en substans befinner sig i ett jord/vattensystem.

$$K_D = C_s / C_{aq}$$

C_s är koncentrationen av ämnet bundet till jordpartiklar i den fasta fasen och C_{aq} är koncentrationen av ämnet som fria lösta molekyler i vattenfasen (och inte totalkoncentrationen i jordlösningen, som inkluderar ämnet bundet till DOC eller partiklar [Tolls, 2001]).

Ett högt K_D -värde innebär att ämnet binder hårt till jorden. Lakbarheten av en förorening minskar således med ökande K_D -värde. Då porvattenfraktionen i jorden ökar, ökar också lakbarheten. (Connell, 1997)

K_D kan mätas genom laboratorieexperiment vid olika koncentrationer eller beräknas med hjälp av matematiska modeller. Därav kan osäkerheten i värdena vara stor och värdena kan variera beroende på hur de tagits fram.

Om hänsyn också tas till halten av organiskt material i jorden fås mer representativa fördelningskoefficienter, K_{oc} , för olika jordtyper.

K_{oc} är ett mått på en kemikalies benägenhet att binda till organiskt kol i jord och sediment.

$$K_{oc} = C_{soc} / C_{aq}$$

C_{soc} är koncentrationen av ämnet som bundit organiskt kol i jorden och C_{aq} är koncentrationen av ämnet som är löst i vattenfasen. (Connell, 1997)

3.4 Omvandlingsprocesser i jord

PAHernas öde i miljön bestäms, förutom av ämnenas fysikaliska och kemiska egenskaper, av dess potential för nedbrytning genom både abiotiska och biotiska processer. Exempel på abiotiska nedbrytningsprocesser är fotonedbrytning och oxidation, och dessa sker främst vid markytan. Till biotiska processer räknas mikrobiell nedbrytning och metabolisering av växter och djur. (Neilson, 1998) PAHerna kan också lämna jorden genom volatilisationsprocesser, d.v.s. avdunstningsprocesser direkt från marken. Markföroreningar kan även transporteras bort med vatten, genom lakningsprocesser. (Connell, 1997)

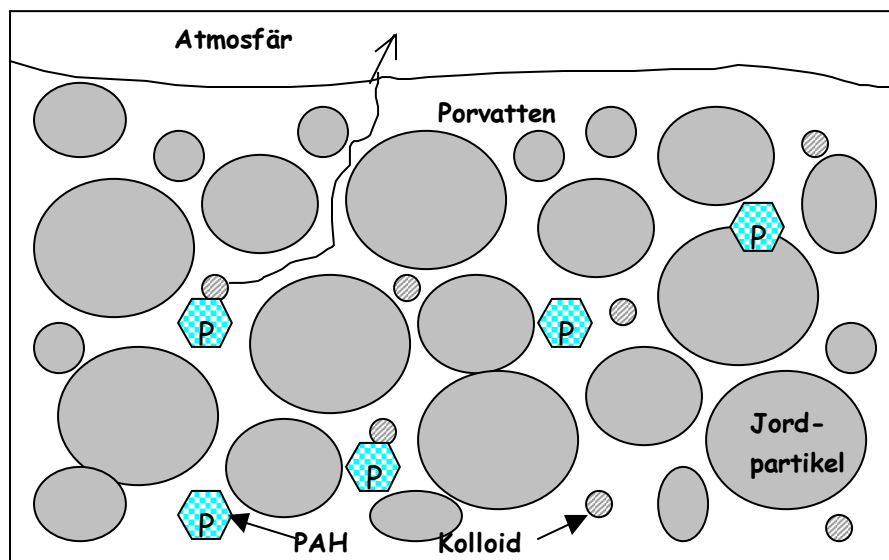
3.4.1 Biologisk nedbrytning

I jord är den huvudsakliga nedbrytningsprocessen biologisk nedbrytning. Fotolys, hydrolys och oxidation anses inte vara av större betydelse för nedbrytningen i mark. Den biologiska nedbrytningen av PAHer i jord påverkas av miljöfaktorer som halt organiskt material, struktur och storlek av partiklar i marken, typ av mikroorganismer som står för nedbrytningen, föroreningar i marken som är toxiska för mikroorganismer (metaller och cyanider). Nedbrytningen beror också på ämnesegenskaperna hos PAH. Miljöfaktorer som påverkar nedbrytningshastigheten är temperatur i marken, pH, syrehalt, PAH-koncentration och föroreningshistorik i marken, jordtyp, fuktighet och näringsämnen. Adsorption av PAH till organiskt material och jordpartiklar påverkar biotillgängligheten och därmed förutsättningarna för nedbrytning. (ATSDR, 1995)

3.4.2 Volatilisation

Volatilisation är den huvudsakliga processen genom vilken flyktiga organiska föroreningar bortförs ur jord. Man kan säga att volatilisering är avdunstning från jord. Först fördelar sig föroreningen mellan jordpartiklar och porvatten som finns mellan jordpartiklarna. Sedan kan PAHerna diffundera genom porvattnet och nå jordytan, varifrån de kan avdunsta tillsammans med porvattnet, se Figur 4.

Volatilisation beror på kemikalien egenskaper, jordegenskaper och miljöfaktorer. Molekylvikt, polaritet och andra faktorer som påverkar flyktigheten samt Henry's lag konstant är egenskaper hos kemikalien. Innehållet av organiskt material i jorden och vattenhalten är viktiga jordegenskaper som påverkar volatiliseringsprocessen. Är halten av organiskt material stor kommer mer fettlösliga föroreningar bindas upp i jorden. Högre vattenhalt ger större avdunstning och då kan mer av föroreningen volatiliserar. Miljöfaktorer som kan påverka är temperatur och lufthastighet vid jordytan. Ökas dessa variabler ökar volatileringen. (Connell, 1997)



Figur 4. Skissen visar hur PAHer fördelar sig i jorden. PAHerna kan vara lösta i porvattnet eller vara bundna till jordpartiklar samt till mobila eller fastsittande kolloider. Den tunna pilen visar hur PAHer kan diffundera med porvattnet genom marken och avdunsta vid markytan. (Omarbetad bild efter Connell, 1997)

3.4.3 Lakning

Föroreningar kan också transporteras bort ur jorden genom lakningsprocesser. Vid lakning byts porvattnet mellan jordpartiklarna ut av vattenströmmen, och förs bort från jorden. Jordpartiklar, kolloider och löst organiskt material, som bundit PAHer, kan transporteras långa sträckor (Connell, 1997).

4 Laktest

4.1 Allmänt om laktest

4.1.1 Laktest - ett steg i riskbedömningen

När miljörisken av ett visst ämne i t.ex. förorenad mark bedöms utgår man från följande:

- Föroreningars farlighet ur hälso- och miljösynpunkt
- Föroreningsnivå – halter, mängder
- Utbredning/spridningsförutsättning
- Markens känslighet/skyddsvärde (Källa: Naturvårdsverket, 1996b)

Att titta på hur ämnen lakas ut är alltså ett viktigt steg i riskbedömningen. Vilken miljöpåverkan en förorening kommer att få avgörs av vilka halter av denna förorening som frisätts från det ursprungliga materialet och under vilken tidsaspekt, och beror inte på den ursprungliga halten av föroreningen i materialet. Hur mycket som frigörs avgör också spridningen av föroreningen i miljön och hur mycket som blir tillgängligt för upptag i organismer, växter och djur. Även föroreningens toxicitet och nedbrytning i miljön har betydelse för dess miljöpåverkan.

Med ett laktest kan man bedöma vilken risk som föreligger att föroreningar lakas ut från den förorenade marken, avfallet, eller (bygg)produkter som innehåller farliga ämnen. Därmed är ett laktest ett bra underlag vid riskbedömningen av förorenad mark, avfall och fasta produkter. Laktest kan användas för att avgöra om föroreningshalterna i ett avfall eller förorenad mark överskrider uppsatta gränsvärden, och därmed klassificera avfall som farligt eller icke farligt samt för att avgöra om materialet behöver behandlas före deponering eller återanvändning. Vidare kan laktest användas för att ta reda på hur mycket av föroreningen som är tillgängligt för upptag av organismer, växter och djur och hur mycket som är tillgängligt för mikroorganismer att bryta ned.

4.1.2 Principen för ett laktest

Under ett laktest kommer en fast fas som innehåller föroreningar i kontakt med en vätskefas, och man undersöker vilka ämnen som frisätts från den fasta fasen. Vätskan är oftast destillerat vatten, men den kan också vara pH-justerad eller ha tillsats av t.ex. humusämnen, för att kontrollera vilken påverkan det har på mobiliseringen av föroreningen i fråga. I denna rapport kallas den vätska som man använder för att laka ut med lakvätska, och den vätska som man efter lakförsöket analyserar på sitt innehåll av föroreningar kallas lakvatten. I laktest är förhållandet mellan vätskefasen och den fasta fasen en viktig parameter. Denna kvot kallas L/S och är volym lakvätska (**L**iquid) som varit i kontakt med materialet dividerat med mängden av detta material (**S**olid). Enheten är liter/kg.

4.1.3 Olika typer av laktest

Laktest kan gå till på olika sätt. För att undersöka mobiliseringen av PAH har olika typer av laktest använts: kolonntest, skaktest och ytutlakningstest. I kolonntest och skaktest används krossat material medan helt material används i ytutlakningstest. Ytutlakningstest och kolonntest tar längre tid än skaktest.

- **Skaktest (acceptanstest)** – används för att identifiera den initiala utlakningen av en förorening från ett material. Detta test görs för att kunna jämföra om de utlakade halterna överskrider uppsatta gränsvärden för föroreningen i fråga. Testet visar den maximala initiala utlakningen av den del av föroreningen som är löst bunden till

materialet. Utförande: Det finfördelade materialet läggs i en behållare, lakvätska tillsätts och allt sätts på skak. Skaktest kan göras i ett eller flera steg, d.v.s. att lakvätskan byts ut, och kallas därför för enkla eller satsvisa test. Skaktesten brukar pågå 24 eller 48 timmar.

- **Kolonntest** - är ett dynamiskt test (vattnet strömmar genom materialet) och används för att undersöka hur föroreningar lakas ut från partikulärt material, t.ex. jord eller uppbruten krossad asfalt. Utförande: Materialet packas i en kolonn, och lakvätskan tillförs kontinuerligt från kolonnens botten med en jämn flödes hastighet. Lakvattenprover samlas in vid några olika L/S-kvoter och analyseras. Ett kolonntest brukar pågå ca 20-30 dygn.
- **Ytutlakningstest** – Ett ytutlakningstest är ett statiskt test (prov i stillastående vatten) och visar den tidsberoende ytutlakningen av ämnen från ytan och genom diffusion genom en intakt provkropp ut till det omgivande vattnet. Utifrån detta kan man dra slutsatser om vilken utlakning som kan fås från en hel vägyta. Man kan genom beräkningar bestämma om utlakningen är diffusionsstyrd. Utförande: en provkropp sänks ned i ett provkärl och en viss volym lakvätska tillsätts så att en bestämd L/S-kvot fås. Efter bestämda tidpunkter byts all lakvätska ut, och dessa lakvatten analyseras separat. Ytutlakningstest brukar vanligtvis pågå under 64 dygn.

Utöver dessa typer av test finns det varianter. Man kan t.ex. använda en basisk lakvätska med tillsats av DOC för att spegla maximal utlakning av PAH. Man kan i lakstudier också använda spikade prov eller lakvätskor. Då använder man ren jord eller lakvätska som fått tillsats av en bestämd mängd av en förorening eller ett ämne och testar hur mycket som lakas ut.

4.2 Laktest idag

4.2.1 Laktest på asfalt och förorenad mark - Vad har man tittat på?

Denna rapport grundar sig delvis på resultat från nedanstående laktestaktörers resultat. Vilket typ av material och vilka testvariabler man undersökt finns angivet i tabellen nedan.

Laktestaktör	Testat material	Testvariabler
IVL	spikad jord	laktid och L/S-kvot
SGI	asfalt	utlakad halt vs totalhalt
ECN	förorenad jord*, asfalt	DOC
DHI	förorenad jord*	kolloider, kontaktid, skaktest vs kolontest
BG Technology	förorenad jord*	fuktig vs torkad jord

* Den förorenade jorden kommer från en f.d. gasverkstomt och har preparerats och distribuerats till de olika laktestaktörerna av BG Technology.

Några olika laktestaktörer har undersökt lakning av PAHer från asfalt medan många fler har tittat på förorenad jord. Olika testparametrar har studerats och laktestet har utförts på olika sätt vilket gör det svårt att jämföra resultaten från lakstudierna. Därför är det viktigt att ta fram en standard, så att resultat från olika tester kan jämföras och att man kan lita på att resultaten blir desamma, oberoende av vem som utfört testerna.

IVL – Sverige

IVL Svenska Miljöinstitutet AB har arbetat med att ta fram en laktestmetod för organiska ämnen. Man har undersökt jord som spikats med ämnen som man vill undersöka, däribland PAHer. Skaktest har utförts med avjoniserat vatten som lakvätska och laktid och L/S-kvot har varierats. Därtill har man jämfört filtrerade och ofiltrerade halter för att undersöka huruvida filtrering påverkar resultatet. (Bjuggren et al., 1999)

SGI - Sverige

Statens Geotekniska Institut, SGI, har undersökt hur uppbruten asfalt som innehåller stenkolstjära lakar ut PAHer. De tittade på material med olika totalhalt av PAH och ville undersöka om totalhalten avgjorde hur mycket PAH som lakades ut. (Larsson, 2001a & 2001b, Larsson, 2002)

ECN - Holland

ECN har studerat vilken påverkan DOC har på utlakningen av PAHer. Genom att utföra skakförsök (48h) och vid ett konstant pH (pH 4-12) kunde de undersöka hur DOC utlakades och hur det påverkade utlakningen av PAHer från tre olika material; gasverksjord, reningsverksavfall och ett tjärinnehållande asfaltsgranulat. (Comans et al., 2001)

DHI - Danmark

De undersökte vilken kolloidfraktion som främst påverkar utlakningen av PAHer från förorenad jord. De jämförde också skakförsök och kolonnförsök för att utreda huruvida den kraftiga skakningen i skakförsök resulterar i att mer lakas ut från den partikulära fasen jämfört med kolonnförsök. Dessutom jämfördes även ett snabbt (28 timmar) och ett långsamt (10 dagar) skaktest (10 dagar) och ett långsamt (50 dagar) kolonnstest för att utreda om kontakttiden mellan jord och lakvätska har betydelse för hur mycket som lakas ut. (Broholm et al., 2001)

BG Technology (Advantica) - Storbritannien

De undersökte huruvida det var någon skillnad i utlakning av PAHer från naturligt fuktig jord och torkad jord. Jordproverna, med naturlig fuktighet och ugnstorkad i 30°C, som användes i lakförsöket kom från förorenad jord från en gammal gasverkstomt. (Daly et al., 2001)

4.2.2 Generella resultat från laktest

Mycket lite PAH lakas ut

Lakförsöken utförda av SGI (Larsson, 2001a & 2001b) visar bara ytterst lite (någon tusendels procent) PAHer lakas ut från tjärhaltigt vägbeläggingsmaterial. (se tabell nedan). Även förorenad jord från en f.d. gasverkstomt lakar ut väldigt lite enligt BC Technology och ECN (Daly et al. 2001, Comans et al., 2001). ECN har dock visat att utlakningen av PAHer ökar markant då basisk lakvätska (pH 12) med tillsatts av DOC i form humussyralösning använts vid laktest av PAH-förorenad jord och asfalt.

Laktestaktör	Material	% Utlakat Tot-PAH	Försöksvillkor
SGI	asfalt	0,00053-0,0050	pH 4, L/S 2
BC Techn.	förorenad jord	0,044	pH 4, L/S 10
ECN	asfalt	0,06	pH 12, L/S 10
ECN	förorenad jord	0,37	pH 12, L/S 10

Totalhalten avgör inte hur mycket som lakas ut

Vilken totalhalt av PAH som finns i materialet påverkar inte hur mycket som lakas ut. SGI har i en undersökning (Larsson, 2001a) jämfört resultaten från laktest på vägbeläggningar med olika PAH-innehåll. Ett tjärindränkt grus hade mycket högre ursprungshalter än de övriga vägmaterialet men lakade ändå ut mindre procentuellt sett. Se tabell 2.

Tabell 2. Jämförelse av totalhalt PAH, utlakad mängd Tot-PAH samt procentuell utlakad mängd från olika vägbeläggingsmaterial i Sverige. (Kolonnstest, halter upp till L/S = 2)
(Källa: Larsson, 2001a)

Materiallets ursprung	Totalhalt	Utlakat	% utlakat
Tagene	0,062 g/kg TS	0,81 µg/kg TS	0,0013
Tjärindränkt grus	5,3 g/kg TS	28 µg/kg TS	0,00053
Södra länken 1	1,2 g/kg TS	54 µg/kg TS	0,0045
Södra länken 2	0,64 g/kg TS	32 µg/kg TS	0,0050

Utlakningen sker i två faser

Utlakning av organiska hydrofoba föroreningar sker i två faser, en snabb fas och en långsam fas. För den snabba fasen är den utlakade mängden PAH större per tidsenhet än för den långsamma fasen. De lakteter som utförs under kort tid speglar enbart den snabba utlakningen av mer lättillgängliga föroreningar. (Larsson, 2001a)

Lågmolekylära PAHer lakas ut först och i störst utsträckning

De lågmolekylära PAHerna lakas ut snabbast och i störst mängd medan de tyngre tar mycket längre tid. (Larsson, 2002, Daly et al, 2001). Cancerogena PAHer lakas ut långsammare än övriga PAHer. Det fanns mycket mer övriga PAH än cancerogena PAH i provet från början och mer övriga PAH lakas ut än cancerogena procentuellt sett i förhållande till ursprungshalten (Larsson et al., 2000).

5 Faktorer som påverkar utlakning av PAH

Då lakttest utförs måste man beakta att olika faktorer kan påverka resultatet. Dels påverkar ämnets egenskaper, som t.ex. vattenlöslighet och fettlöslighet, hur mycket som kan lakas ut ur ett material. Dels påverkar materialets struktur, kornstorlek, halt av organiskt material m.m. hur mycket som frisätts från materialet och därmed kan lakas ut. Slutligen påverkar även försöksupställningen hur resultatet kommer att bli. Försöksparametrar, som lakvätskans pH och innehåll av t.ex. DOC, kan väljas för variera utlakningen och spegla olika förhållanden.

I detta avsnitt utreds dessa tre olika grupper av faktorer; ämnesegenskaper, material-egenskaper och försöksparametrar.

5.1 Ämnesegenskaper

Vattenlöslighet

Generellt för hela ämnesgruppen PAHer gäller att de har mycket låg vattenlöslighet. PAHer är opolära ämnen och ju större molekylerna är desto mer opolära blir de. Som konsekvens av detta blir lösligheten av PAHerna mindre ju större molekylvikt en de har. Den låga vattenlösligheten gör att PAHer lakas ut i mycket små mängder, då avjoniserat vatten används som lakvätska. (Se 4.2.2). Andra substanser, t.ex. kolloider och DOC, som binder PAHer kan dock påverka lösligheten av PAHerna och ge ökad utlakning (Se 5.2 och 5.3.1)

Molekylvikt

Det har visat sig att de lågmolekylära PAHerna (2-3 ringar) lakas ut snabbast och i störst mängd medan de tyngre tar mycket längre tid. (Larsson, 2002 & Daly et al., 2001). Detta beror på att lågmolekylära PAHer har högre löslighet i vatten än de tyngre samt att de har lägre K_{oc} -värden, d.v.s. de har lägre bindningsaffinitet till DOC i jorden.

Gruppen övriga PAHer lakas ut i större utsträckning än cancerogena PAHer (Larsson, 2001a & Daly et al. 2001). Dessa PAHer räknas alla räknas till låg- och mellanmolekylära PAHer. De cancerogena PAHerna är tyngre (högmolekylära) och har därmed lägre vattenlöslighet än övriga PAHer, vilket gör att de är svårare att laka ut.

Fettlöslighet

Hur mycket PAH som lakas ut styrs också av fettlösligheten. Eftersom PAHerna är fettlösliga adsorberas de lätt till kolloider, jordpartiklar och DOC (se 3.3). Vilket K_d och K_{oc} – värde PAHn har avgör hur starkt den binds till jorden och till organiskt material. Dessa värden beror på K_{ow} -värdet (fettlösligheten), som i sin tur är beror av molekylvikten. Mobiliseringen av kolloider är viktig för utlakningen av PAHer, speciellt de tyngre PAHerna. Om inte kolloiderna mobiliseras från materialet sker ingen nämnvärd utlakning av PAHer.

5.2 Materialegenskaper

Vilket material som undersökts har stor betydelse för hur mycket PAHer som lakas ut. Materialen har olika sammansättning och har därmed olika ytegenskaper, kornstorlek och innehåll av kolloider och organiskt material. Hur länge PAHerna funnits i marken är också av betydelse, eftersom organiska ämnen åldras i jorden och blir mindre tillgäng-

liga. Markens genomsläpplighet för vatten, och vattenhalten är också avgörande för hur stor utlakningen blir.

Ytegenskaper

Specifik yta

Den specifika ytarean definieras som ytarea per massenhet (m^2/g). Ju finare partiklar ett material är sammansatt av desto större är den specifika ytarean. Grovkorning sand har följaktligen mindre specifik ytarea ($0,01 \text{ m}^2/\text{g}$) än finkorning sand ($0,1 \text{ m}^2/\text{g}$). (White, 1987)

Eftersom PAHerna adsorberas till jordpartiklar och kolloider är ytan som möjliggör bindning av stor betydelse. Ju större den specifika ytan är, desto större mängd PAHer kan teoretiskt binda. (Se även nedan under kornstorlek). Hur mycket av de partiklar och kolloider, som adsorberat PAHer, som är mobila avgör sedan i vilken utsträckning PAHer lakas ut.

Ytladdning

Jordar med olika sammansättning har olika laddning. Lera har negativ ytladdning mellan pH 5 och 8 (White, 1987). Eftersom lera har negativ laddning adsorberar den katjoner (positiva joner), och bidrar mycket till jordens katjonbyteskapacitet.

Sand och silt består nästan uteslutande av silikater (kvarts och fältspat). Silikater är uppbyggda av negativt laddade silikontetraedrar, SiO_4^{4-} . Då denna negativt laddade tetraeder binder katjoner som Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ eller Na^+ via kovalenta bindningar till syreatomerna i silikontetraedern bildas en neutral kristall. (White, 1987)

Organiska jordar är negativt laddade och har lågt pH, p.g.a. humusämnen. Eftersom innehållet av humusämnen och pH varierar mellan olika organiska jordar, varierar också ytladdningen. Mull, som är det översta jordlagret av organiskt material i lövskog, innehåller mindre humusämnen än mår, som är det översta jordlagret rikt på organiskt material i barrskog. Mull har således högre pH än mår.

Jonbyteskapacitet

Lermineral, som silikater och oxider, och organiskt material påverkar polära organiska ämnen och metalljoner genom katjonutbytesmekanismer. En katjon byter då plats med en annan katjon i den fasta jordmatrisen eller i vattenfasen. (Bear, 1964)

Eftersom PAHer är opolära ämnen, som inte förekommer i jonform, påverkas de inte av jordens jonbyteskapacitet. PAHer adsorberas till organiska ämnen på jordpartiklarna genom van der Waalskrafter och inte genom jonbindning.

Vattenhalt/fuktighet

Normalt är inte alla porer i jorden vattenfyllda och jorden sägs då vara *omättad*. Efter en period av ihållande regn kan alla porer fyllas och är då jorden temporärt *mättad* ändå upp till ytan. Den del av jorden som är permanent mättad med vatten kallas grundvattenzon.

Vattenhalten (i %) i jorden kan mätas genom torka jorden vid 105°C och sedan dividera vattnets vikt med den torkade jordens vikt (White, 1987). Vattenhalten kan också beräknas genom att dividera vattenvolymen i jorden med den totala jordvolymen.

BG Technology har i en undersökning på förorenad jord visat att torkad jord lakar ut 20 gånger mer PAH än naturligt fuktig jord. Det var främst lågmolekylära PAH (naftalen – pyren) som lakades ut från den torra jorden, medan huvudsakligen mellanmolekylära (fluoranten – pyren) PAH lakades ut från den fuktiga jorden. De tror att den ökade PAH-utlakningen beror på att torkningen har förändrat jordens ytegenskaper på något sätt, så att adsorptionen av PAH till t.ex. humussyror och fulvosyror förändrats. (Daly et al., 2001). För att man ska förklara vad som skett behöver man analysera lakvattnens innehåll på humusämnen och annat organiskt material, för att se om fördelningen skiljer sig åt mellan materialen. Dessutom kan man genom gelelektrofores utreda vilken laddning det organiska materialet har som lakats ut från det torkade respektive fuktiga materialet, och därmed avgöra vilka partiklar som försvunnit.

Kornstorlek

Med kornstorleksfördelning menas de olika kornstorleksfraktionernas procentuella vikt av hela provets vikt. Oftast redovisas kornstorleksfördelningen som kumulativa fördelningskurvor, där procentsatsen för en viss fraktion plottas mot partikelstorleken i denna fraktion. (Kvartärgeologi)

SGI har jämfört resultat från olika lakttest på tjärhaltigt vägbeläggingsmaterial och funnit att totalhalten av PAH i provet inte verkar avgöra hur stor utlakningen blir (se 4.2.2). Då de jämförde kornstorleken för de olika materialen verkade det i stället som att det var kornstorleken, och inte totalhalten som var avgörande för hur mycket som skulle lakas ut. Det tjärindränkta gruset, som hade högst PAH-innehåll men ändå lakade ut minst, hade mindre andel finkornigt material än de övriga materialen. (Larsson, 2001a).

Kornstorleken hänger ihop med den specifika ytarean. Generellt sett gäller att ju mindre partiklarna är i ett material desto större yta per volymenhet är teoretiskt sett tillgänglig för utlakning (Larsson, 2001a). Det är inte bara kornstorlek som är avgörande för utlak-

ningen av PAHer utan även andra markegenskaper som exempelvis adsorption till kolloider och organiskt material, åldring, porositet o.s.v. (se nedan).

Adsorption till kolloider och organiskt material

Kolloider

Utlakningen av PAHer, speciellt högmolekylära, kontrolleras förutom av desorptionen från den fasta jordmatrisen också till stor del av frisläppandet av mobila jordpartiklar/-kolloider som bundit PAHer (Broholm et al, 2001). PAHerna har mycket låg vattenlöslighet och genom att binda till kolloider blir de mer mobila och kan lättare lakas ut. Hur mycket mobila kolloider ett material innehåller är alltså en viktig faktor för utlakningen av PAHer.

Det är dock inte alla kolloider som underlättar utlakningen av PAHer. Kolloiderna måste först och främst adsorbera PAHer, vilket styrs av halten organiskt material. De måste dessutom vara mobila. (Gounaris et al, 1993)

Villholth (1999) visade i en undersökning på kreosotförorenad mark att PAHer bara var associerade med den grövre kolloidfraktionen ($>0,1 \mu\text{m}$), även om halten organiskt material var högre i de finare fraktionerna. Även Gounaris et al. (1993), som fraktionerade och karakteriserade kolloider i lakvatten från deponi, visade att kolloider i storleksklassen $0,1-1 \mu\text{m}$ är de som främst transporterar fettlösliga organiska föreningar. Dessa kolloider är både mobila och har hög bindningsaffinitet för organiska ämnen. Kolloider större än $1 \mu\text{m}$ kan antas fastna på materialet och transporterar därmed inte bort föreningar. Kolloider som är mindre än $0,1 \mu\text{m}$ är dåliga adsorbenter eftersom de inte erbjuder så stor bindningsyta för PAHerna. (Gounaris et al. 1993)

DHI har utfört både kolonntest och skaktest på förorenad mark från en gasverkstomt och undersökt vilken fraktion av kolloider som främst styr utlakningen av icke-flyktiga organiska föreningar (NVOC) och PAHer. För ett snabbt och långsamt kolonntest (10 och 50 dagar) och ett snabbt skaktest (28 h) lakades NVOC ut enbart med den finare kolloidfraktionen ($< 0,45 \mu\text{m}$). I det långsamma (10 dagar) skaktestet, däremot, var NVOC främst bundet till den grövre fraktionen av kolloider ($0,45-12 \mu\text{m}$). (Broholm et al, 2001)

DHI har inte utrett vad som kan ligga bakom dessa motsägande resultat. Eftersom lite material i den grövre fraktionen lakats ut över huvudtaget från kolonntesten, kan man dra slutsatsen att kolloider större än $0,45 \mu\text{m}$ fastnat i den fasta matrisen, och att endast de finare kolloiderna varit mobila. I skaktest sker konstant omblandning och kolloider behöver inte transporteras genom materialet för att nå vätskefasen. Därför borde både små och stora kolloider vara lakbara i ett skaktest. En förklaring till varför PAHer bara lakats ut med små kolloider i det snabba skaktestet kan vara att små kolloider är mer

lättillgängliga och därför släpper från det fasta materialet först. I det långsamma skaktestet har både små och stora kolloider lakas ut, men PAHerna har främst varit bundna till de stora kolloiderna. Detta förklaras av att PAHerna adsorberas starkare till stora kolloider eftersom dessa är fettlösligare och har större bindningsyta än de små kolloiderna.

Organiskt material

Halten organiskt material i jorden spelar roll för utlakningen. Det kan bestå av organiskt material som är löst i porvattnet (DOC, DOM), humusämnen som är bundna till jordmatrisen eller partiklar samt kolloider av organiskt ursprung. Organiskt material i olika typer av jordar binder också PAHerna olika, beroende på att hydrofobiciteten och molekylvikten varierar. PAHer har större affinitet till DOM från skogsjord än DOM från mineraljord, vilket beror på att DOM i mineraljord har mindre del hydrofoba molekyler och därför binder hydrofoba organiska ämnen sämre än DOM i skogsjord. (Raber et al., 1998)

PAHer adsorberas starkare till humus- och fulvosyror, som extraherats ur jorden än till löst organiskt material i vätskefasen (Raber et al. 1998), se 5.3.1.

Åldrande

Tillgängligheten av vissa kemikalier som funnits i jorden en tid är mindre än för nyttiggjorda kemikalier. Detta fenomen kallas **åldrande**. När organiska ämnen åldras i jorden blir de mindre tillgängliga för utlakning, mikrobiell nedbrytning och upptag av organismer. Åldrandet av ett ämne skiljer sig mellan olika jordar. Jordar med högre halt organiskt material har mer utmärkande åldrande än jordar med låg halt. Det skiljer sig också mellan olika ämnen efter hur lång tid åldrande uppstår. Ju långsammare den initiala nedbrytningen är i jorden desto mer av ämnet kommer att bli otillgängligt. (Alexander, 2000)

Mekanismerna till åldrande är inte helt klara. Föroreningar kan binda till organiskt material i jorden och därmed bli otillgängliga. Ämnen kan också diffundera in i och bli instängda i porer i jordmatrisen (Hatzinger & Alexander, 1995).

PAHer har visat sig åldras i förorenad jord (koksverk och gasverkstomt). (Alexander, 2000)

Övriga markegenskaper

Mobila kolloider och organiskt material som bundit PAHer har stor betydelse för transporten av PAHer genom marken. Om jorden är porös sker transporten lättare än i jord som är mindre genomsläpplig.

Utlakningen beror också på hur snabbt vatten perkolerar genom marken. Om lite vatten perkolerar genom marken blir utlakningen liten. Vid torra klimat är jorden uttorkad och vattnet sugts upp av marken, vilket får till följd att inte ens lösliga föreningar som NaCl lakas ut. (White, 1987)

Jordens porositet, permeabilitet och hydrauliska konduktivitet påverkar utlakningen eftersom dessa parametrar styr hur mycket vatten som behålls i och transporteras genom marken. Med *porositet* avses den totala volymen av hålrum och porer, som upptas av vatten eller luft, i procent av hela provets volym. Porositeten beror av kornstorleksfördelningen, packningsgrad, partiklarnas form och sorteringsgrad.

Permeabiliteten eller vattengenomsläppligheten är ett mått på hur stor vattenmängd som strömmar genom jorden per tidsenhet och ytenhet. Permeabiliteten beror av jordartens uppbyggnad, kornstorleksfördelning, sortering, porvidd och packningsgrad. Ett mer permeabelt material lakar ut mer än ett mindre permeabelt. (Kvartärgeologi). Den *hydrauliska konduktiviteten* är ett mått på jordens förmåga att leda vatten. Den beror på porstorleksfördelningen och porsystemets uppbyggnad. Den hydrauliska konduktiviteten är störst då jorden är vattenmättad, d.v.s. då alla porer är vattenfyllda. (Hydrologi för landskapsarkitektprogrammet, 2001)

Skillnad i utlakning mellan jord och asfalt

Jord är porösare och har högre permeabilitet och hydraulisk konduktivitet än asfalt. Jord innehåller också mer kolloider och organiskt material och borde följaktligen ha potential att laka ut mer PAHer än asfalt. I de undersökningar som studerats har utlakning av PAHer varierat mycket för en viss typ av material; asfalt respektive förorenad jord. Därför är det svårt att dra någon slutsats om att jord skulle laka ut mer än asfalt.

5.3 Försökuppställningsfaktorer

5.3.1 Egenskaper hos lakvätskan

Vilken sorts lakvätska som används i laktestet är avgörande för hur mycket som lakas ut. I de flesta laktest har avjoniserat vatten använts. I vissa laktest har man använt surgjord lakvätska, i andra basisk. Några förespråkar tillsats av humussyror i lakvätskan och andra tensider. Här nedan följer en sammanställning av hur lakvätskor med olika tillsatser och olika pH kan påverka resultatet av ett laktest.

Regnvatten

Regnvatten innehåller olika salt, syror, organiskt material, sotpartiklar och jorddamm som är lösta eller suspenderade. Beroende på geografiskt läge kan regnvattnets innehåll variera. Nära havet innehåller regnvattnet mycket natrium och klor. I stora städer med mycket industrier släpps mycket SO₂ ut till atmosfären. Svaveldioxid bildar i luften H₂SO₄ och HSO₃⁻, som gör regnvattnet surt. (Miyake, 1965). Svavelutsläppen är dock inte lika stora idag som förr i tiden.

Regnvattnets sammansättning förändras på vattnets väg ner genom marken. Buffrande joner och humusämnen i marken kan t.ex. neutralisera syror i regnvattnet. När vattnet perkolerar genom marken för det med sig partiklar, mineral, näringsämnen, kolloider och organiskt material m.m. Det perkolerande vattnets pH avgör lösligheten av t.ex. humussyror i marken och påverkar därmed utlakningen av PAHer.

DOC

PAH binder även till löst organiskt material (DOC), som även omfattar humusämnen och små kolloider då dessa är lösta i vattenfasen.

ECN har genom lakförsök på gasverksjord, reningsverksjord och tjärinnehållande asfalt visat att utlakningen av PAH ökar med ökad halt av DOC. Då ett lakförsök utfördes med både högt pH (pH 12) och tillsats av DOC i form av humussyra, ökade utlakningen av Tot-PAH ur asfalt från 0,06 % till 3,9 % och ur gasverksjord från 0,37 % till 15,1 % jämfört med resultat från ett lakförsök utan DOC-tillsats, men med samma pH. (Comans et al, 2001)

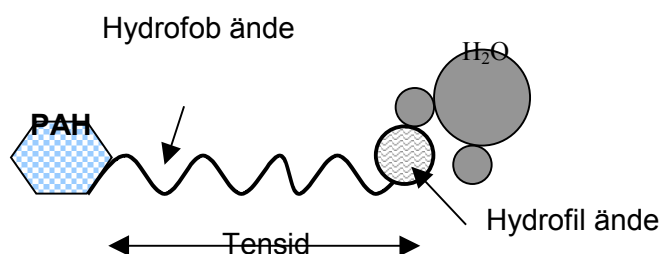
Det är främst den högmolekylära och mer fettlösliga fraktionen av DOC som bidrar till den ökade lösligheten och utlakningen av PAH (Comans et al, 2001 & Villholth, 1999). Denna DOC-fraktion utgörs av kolloider med bundet organiskt material samt lösta humusämnen. Övrigt löst organiskt material adsorberar inte PAHer signifikant, vilket beror på att det består av hydrofila delar. (Villholth, 1999)

Då man utför ett laktest måste man alltså ta hänsyn till DOC. För att få ett mått på maximal utlakning föreslår ECN att man ska tillsätta humussyralösning till lakvätskan. Raber et al. (1998) anser att humussyror och fulvosyror inte ska användas för att modellera jordbundet löst organiskt material (DOM). Dessa bör inte användas eftersom de oftast inte är mobila under normala (icke-basiska) förhållanden i fält, och inte representerar naturligt DOM. Dessutom binder hydrofoba organiska föreningar hårdare till humussyror än till annat DOM.

Tensider

Tensider är allmänt förekommande i naturen. När organiskt material, som t.ex. växter och löv, förmultnar frigörs naturliga tensider, t.ex. fettsyror, fulvosyror, protein, humussyror och fosfolipider. Tensider tillförs också naturen genom mänsklig aktivitet. Många tekniska produkter samt tvätt- och rengöringsmedel, tvål och schampo innehåller tensider. (Hirner et al. 1998a)

Tensider fungerar som lösningsmedel. De har en polär, hydrofil ände och en opolär ände, som är hydrofob. Den polära, hydrofila änden gör dem lösliga i vatten och med den hydrofoba änden kan binda hydrofoba föreningar, t.ex. PAHer (se Figur 5). Genom att binda till tensider i porvattnet kan transporten av PAHer genom marken underlättas.



Figur 5. Skiss över tensid med dess hydrofoba och hydrofila ändar. Den hydrofila änden gör tensiden löslig i vatten och den hydrofoba änden kan binda hydrofoba föreningar, t.ex. PAHer.

pH

Då pH förändras ändras också ytladdningen på partiklar. Med högre pH ökar den negativa laddningen eftersom det då är överskott på hydroxidjoner (OH^-). Ett lågt pH innebär överskott på vätejoner (H^+) och ger en positiv laddning. I de flesta fall överväger den negativa laddningen, vilket resulterar i en negativ nettoladdning i jorden. (Bear, 1964)..

Eftersom PAHerna varken förekommer som baser eller syror i jorden påverkas de inte av en pH-förändring. Dock påverkas det organiska material (humussyror), som samverkar med PAHerna, av en pH-förändring. Humussyror, är endast lösliga i vatten vid basiska pHn. Vid övriga pH är de bundna till jordmineral och kolloider. ECN visade i sina lakttest att mest PAH lakades ut vid basiskt pH (12-13) (Comans et al, 2001). Detta tyder på PAH är bundet till humussyror och lakas ut i störst utsträckning då dessa blir lösliga i vatten.

Då pH ändras förändras också jonstyrkan, som kan påverka samverkande material och öka utlakning. (Kim & Osako, 2003)

Jonstyrka

Den utlakade koncentrationen av PAHerna fenantren och pyren ökade med ökad jonstyrka mellan 0 – 0,005 M, oberoende av pH-värdet. Dock minskade utlakningen av dessa PAHer då jonstyrkan övergick 0,005M. (Kim & Osako, 2003). Det nämndes inte vilka joner som varierades i denna undersökning.

5.3.2 Övriga försöksparametrar

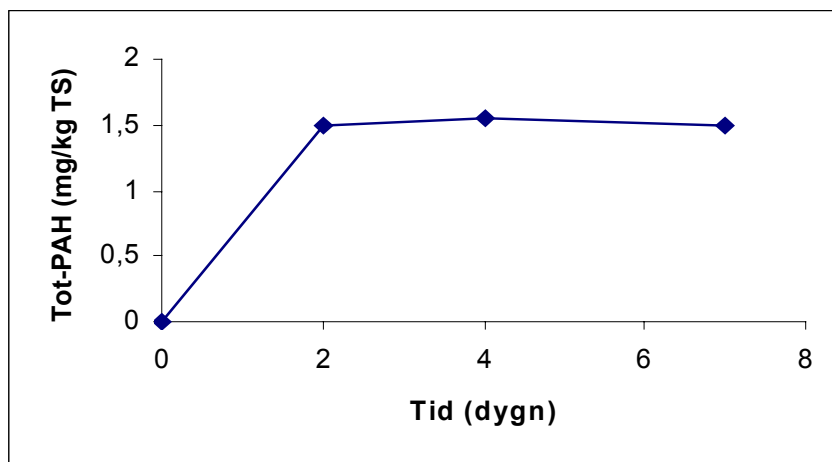
Inte bara lakvätskan påverkar vilket resultat man kommer att få från ett lakttest. Andra faktorer spelar också stor roll för utlakningen av PAHer. Vilken tid materialet är i kontakt med lakvätskan samt vilken fraktion av partiklar i lakvätskan som väljs ut för analys verkar ha betydelse för resultatet. L/S-kvot, typ av test och temperatur har också utretts.

Kontakttid

Kontakttiden är den tid som det fasta materialet varit i kontakt med vätskefasen. Om kontakttiden blir för kort hinner inte allt lättillgängligt PAH lakas ut, och resultatet från lakttestet blir då missvisande. Om försöket pågår för länge blir resultaten dock mer osäkra. Det är svårt att simulera alla naturliga faktorer och faktorer som biologisk nedbrytning och avdunstning påverkar resultatet mer ju längre försöket pågår.

Beroende på vilken typ av test som använts tar utlakningen av lättillgängliga PAHer olika lång tid. Under ett skaktest är kontaktytan mellan PAHerna och lakvätskan stor, eftersom krossat material används. Eftersom konstant omblandning sker kan utlakningen av lättillgängligt PAH ske snabbt. Utlakningen per tidsenhet brukar efter en viss tid stabiliseras, d.v.s. jämvikt uppnås. Då ECN utförde ett enkelt skaktest (L/S = 10, lakvätska: avjoniserat vatten) på ett asfaltsgranulat hade jämvikt uppnåtts efter 48 h (Comans et al, 2001), (se Figur 6).

Även vid ett skaktest på sandig jord, spikad med fenantren och pyren, med avjoniserat vatten som lakvätska hade jämvikt uppnåtts efter 48h. (Kim & Osako, 2003).



Figur 6. Utlakning av Tot-PAH (mg/kg TS) som funktion av tiden (dygn) från ett asfaltsgranulat. Ett enkelt skaktest utfördes vid L/S = 10 l/kg med avjoniserat vatten som lakvätska. (Källa: Comans et al, 2001)

I kolonntest används också krossat material, vilket innebär stora kontaktytor. Däremot är kontakten med vattenfasen annorlunda än vid skaktest. I kolonntest sker ett riktat flöde genom materialet, vilket begränsar utbytet mellan det fasta materialet och vattenfasen. DHI jämförde resultaten från två kolonntest, ett snabbt test (10 dagar) och ett långsamt (50 dagar), och tittade på hur mycket NVOC (icke-flyktigt organiskt kol) som lakats ut vid L/S = 2. Man fann en signifikant skillnad mellan det långsamma och snabba testet. Från det långsamma testet lakades ca 12 % mer ut än i det snabba testet. Detta tyder på att kontakttiden mellan lakvätskan och materialet har betydelse. (Broholm et al, 2001). Resultaten från kolonntest på förorenad jord (gasverksjord) visade att maximal utlakning av PAHer fås inom 28 dagar, medan maximal utlakning av lågmolekylära PAHer fås inom 7-15 dagar (Daly et al, 2001).

Under ett ytutlakningstest är kontaktytorna ännu mindre, vilket medför ett långsammare utbyte och längre utlakningstid. Då ett ytutlakningsförsök utfördes på tjärhaltig asfalt ökade den kumulativa utlakningen snabbt under de första åtta minuterna. Därefter klingade den utlakade mängden av allt mer för att nästan bli en jämn kurva efter 64 dagar. Det tyder på att utlakningen nästan nått jämvikt efter det sista mättillfället (Larsson, 2002). Brandt & de Groot (2001) beräknade utifrån resultat från ytutlakningstestet på asfalt att den utlakade halten av PAH ökade med tiden och att jämvikt nåddes efter 3-6 dagar. Detta verkar orimligt eftersom frisättandet av PAHer från en hel asfaltyta sker mycket långsamt. Ett fåtal dagar inte är tillräcklig tid för att jämvikt ska uppnås.

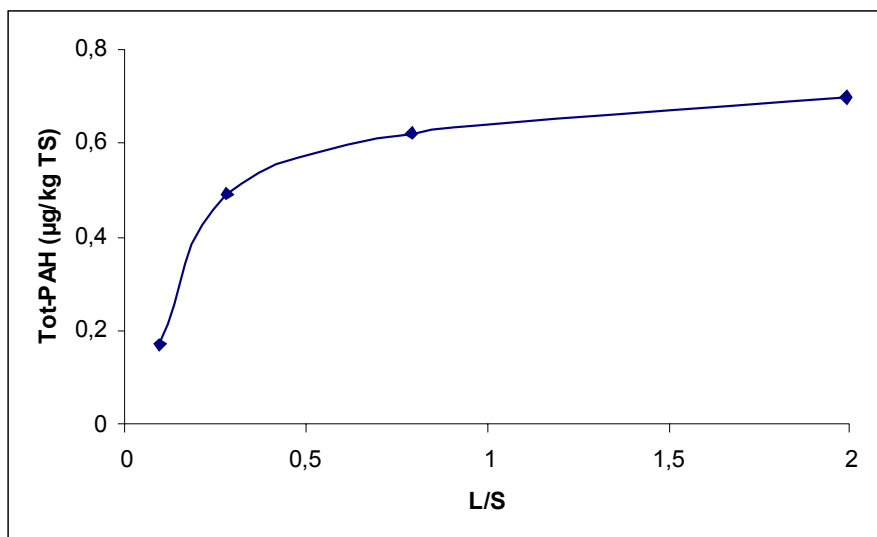
Kontakttid påverkar om kolloider lakas ut

DHI har visat att om laktestet pågår för kort tid hinner inte de stora kolloiderna lakas ut, och därmed lakas mindre PAH ut. Endast från ett långsamt skaktest (10 dagar) lakades stora kolloider ut. Under det snabba skaktestet (48 h) hann inga stora kolloider lakas ut. Kontakttiden verkar dock inte ha någon betydelse för utlakningen av PAH från jord i fraktionen $< 0,45 \mu\text{m}$. (Broholm et al, 2001)

L/S-kvot

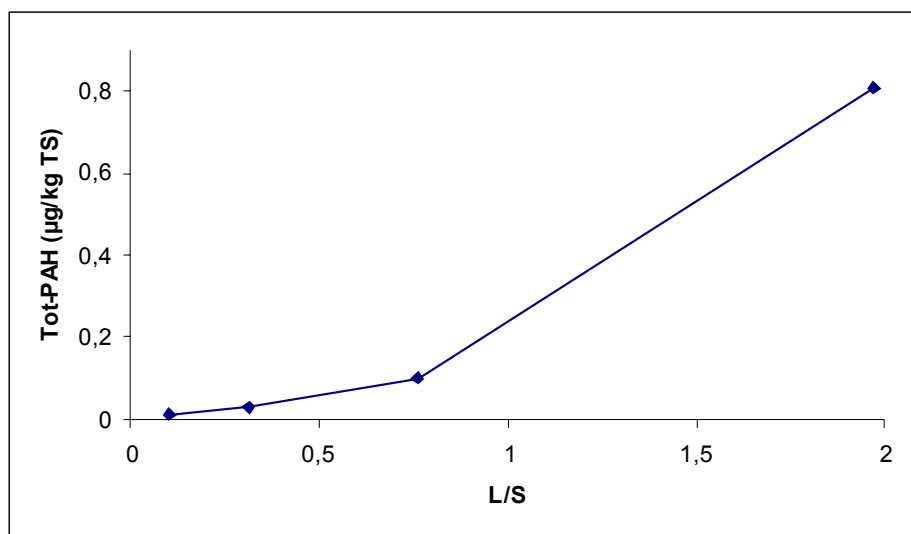
L/S-kvoten är den volym (liter) lakvatten (liquid) som varit i kontakt med en viss mängd (kg) av materialet (solid).

Då SGI utförde kolonntest på asfalt (Larsson, 2001a) fick man en klar avklingning av ackumulerade utlakade halter med ökat L/S för Tot-PAH upp till $L/S = 2$. (Se Figur 7)



Figur 7. Ackumulerade utlakade mängder ($\mu\text{g/kg TS}$) Tot-PAH som funktion av L/S från ett kolonntest på krossad asfalt med avjoniserat vatten som lakvätska. (Källa: Larsson, 2001a)

Det är normalt att de ackumulerade halterna avtar med ökat L/S. Utlakningen inleds med en initial snabb fas då de mer löst bundna ämnena lossnar. Denna fas följs sedan av en långsammare utlakningsfas (Larsson, 2001a). Den största utlakningen av PAH i $\mu\text{g/l}$ var i början av kolonntestet (vid låga kumulativa L/S). Större halter lakas ut i början eftersom det finns mer tillgängligt för lakning i början av laktestet. För uppbruten, krossad och mellanlagrad asfalt uppvisades en motsatt trend. De ackumulerade halterna PAH ökade med ökat L/S. (Se Figur 8)



Figur 8. Ackumulerat utlakat Tot-PAH (µg/kg TS) som funktion av L/S från ett kolonntest på krossad mellanlagrad asfalt där avjoniserat vatten (pH 4), användes som lakvätska. (Larsson, 2001b).

Detta anses vara onormalt, och ingen förklaring kunde ges (Larsson, 2001b). Att utlakningen ökade med L/S skulle kunna förklaras av att PAHerna har åldrats i detta mellanlagrade material, eller att de lättillgängliga PAHerna redan lakats ut under lagringen.

Generellt gäller att L/S-kvoten inte bör ha någon effekt på resultatet så länge inte löslighetsgränsen (mättnadsgraden) för ämnet har nåtts. Om löslighetsgränsen nås blir resultatet beroende av lösligheten och inte av hur mycket som är tillgängligt för utlakning. Det innebär att om löslighetsgränsen nåtts kan inget mer PAH lakas ut i vid ett visst L/S även om det finns mer PAH som är tillgängligt för utlakning. I SGIs försök (Larsson 2001a, 2001b) har ingen utlakad halt överskridit mättnadsgraden för någon enskild PAH i vatten vid rumstemperatur. Utlakningen av PAHer har i dessa laktest alltså inte varit beroende av L/S, utan av vilken mängd PAHer som varit lakbar.

Temperatur

Temperaturen påverkar reaktionshastigheter genom att energi tillförs eller tas bort ur reaktionen. Som följd av detta kan jämvikter förskjutas åt det ena eller andra hållet.

Kim & Osako (2003) har visat att den utlakade koncentrationen av PAHerna fenantren och pyren från en spikad jord ökade med högre temperatur (20-55°C). Så höga temperaturer är dock ej vanliga i jord.

Partikelstorlek som analyseras

När lakvatten ska analyseras har man i de allra flesta undersökningar valt att bara analysera vatten med partiklar av storleken $\leq 0,45 \mu\text{m}$. Man antar att partiklar i den storleken är mobila i naturen och kan transportera föroreningar. PAHer, främst de högmolekylära, har dock visat sig transporteras även med partiklar $> 0,45 \mu\text{m}$ (se ovan om kolloider). DHI har visat att då bara fraktionen $\leq 0,45 \mu\text{m}$ analyserats har utlakningen av högmolekylära PAHer missbedömts med en faktor 2 eller mer. (Broholm et al, 2001)

Hur partiklar avskiljs

Partiklar avskiljs ur lakvattnet genom centrifugering eller filtrering. BG Technology (Daly et al, 2001) har visat att både filtrering och centrifugering ger en minskning av PAH jämfört med ofraktionerade prov. Det är ovisst om det är en signifikant skillnad mellan ett ofraktionerat och fraktionerat prov, samt mellan de olika fraktioneringsmetoderna. Förlusten beror på att PAHer binds till filtret eller centrifugrörets väggar. Beroende på vilket typ av filtermaterial som används, vilket g-tal som används vid centrifugering samt typ av material som avskiljs blir förlusten av PAH olika stor.

Avdunstning och nedbrytning

Förutom förlust vid filtrering eller centrifugering, kan också förlust av PAHer fås genom att flyktiga PAHer (t.ex. naftalen) volatiliserar eller att PAHer oxideras eller bryts ned av mikroorganismer under försökets gång. Sammansättningen av PAHer ändras då, vilket ger missvisande resultat från lakstudien. Generellt blir felet större ju längre tid försöket pågår.

Typ av test

Skaktest vs kolonntest

Både i skaktest och i kolonntest undersöks finfördelat material, vilket ger stora kontakt- ytor. Under skaktest är allt material i kontakt med vätskefasen, eftersom konstant skakning sker. Vid ett kolonntest är kontakten med vattenfasen lite mer begränsad eftersom vattnet pumpas genom en kolonn som packats med material.

Eftersom kontakten mellan fast fas och vätskefas är större under ett skaktest är det troligt att mer PAHer skulle kunna lakas ut från ett skaktest. Det är också möjligt att nya partiklar bildas under skakningen, t.ex. genom att kolloidkomplex slås sönder. Dessa nya frigjorda ytor skulle kunna bidra till att mer PAHer binds upp och beroende på om dessa kolloider är mobila eller inte kan utlakningen av PAHer öka eller minska.

DHI jämförde resultaten från skaktest och kolonntest på förorenad jord från en gasverkstomt, och tittade på fraktionen $< 0,45 \mu\text{m}$ i lakvattnet. Det visade sig att de utlakade mängderna PAH var jämförbara för de olika testmetoderna. Det verkar alltså inte som att det malande som sker vid skaktest, och därmed eventuell produktion av nya partiklar, har någon betydelse för utlakningen av PAHer i denna fraktion. (Broholm et al, 2001). Det är oklart om det bildades nya partiklar över huvudtaget, eller om de nyproducerade partiklarnas påverkan på resultatet var försumbar.

Det är dock svårt att dra några slutsatser utifrån en enstaka undersökning och ett enda undersökt material. Jord är finkornig, medan t.ex. asfalt är grövre. Det är möjligt att skakningen av asfalt skulle ge fler nya ytor än skakning av jord. Kanske skulle skillnaden i utlakning från skaktest och kolonntest därför bli större från ett asfaltsmaterial.

Dynamiskt test vs statiskt laktest

Det är det sannolikt att krossat material (kolonntest) skulle laka ut mer än okrossat material från ett statiskt test (ytutlakningstest) eftersom nya kontaktytor bildas vid sönderdelningen. Ju större kontaktyta desto större är den teoretiska utlakningen. Utlakningen kan till stor del vara diffusionsstyrd. Eftersom avstånden för diffusion är större i ett helt material än ett krossat, är detta ytterligare en faktor som talar för att utlakningen av PAHer från ett krossat material skulle vara större.

Brandt & de Groot (2001) jämförde resultat från dynamiskt test (kolonntest) med ett statiskt test (ytutlakningstest) och det visade sig att för de flesta PAHer är utlakningen densamma. För 5-rings PAHerna fick de en skillnad i utlakning. $0,1\text{ng/l}$ lakades ut i ett dynamiskt test medan en tiondel lägre halter lakades ut i ett statiskt test. För att kunna jämföra resultat bör testen ha pågått under lika lång tid. Det är oklart om så var fallet.

5.4 Sammanfattning av de viktigaste faktorerna

- Molekylvikt och vattenlöslighet styr vilka PAHer som lakas ut först och i störst mängd
- Totalhalten i materialet är inte avgörande för hur mycket PAHer som lakas ut
- Utlakningen av PAHer antas till stor del bero på lösligheten av kolloider och organiskt material
- pH styr utlakningen av organiskt material, och därmed utlakningen av de PAHer som är bundna till det organiska materialet. Vid basiska pH-värden blir humussyror lösliga och därmed kan mer PAHer lakas ut
- Storleken på kolloider har betydelse för adsorptionen av PAHer. Det är troligt att stora kolloider binder PAHer bättre p.g.a. ökad fettlöslighet med ökad molekylvikt.

- Utlakningen av kolloider beror på deras storlek och hur genomsläppligt materialet är. Kolloider upp till 1 µm anses vara mobila i jorden.
- Torr jord lakar ut mer än fuktig
- Kontakttiden är en viktig parameter under ett laktest. Kontakttiden måste väljas så att "jämvikt" mellan den fasta fasen och vattenfasen hinner uppnås.
- L/S-kvoten har ingen betydelse för utlakningen så länge inte löslighetsgränsen för PAHerna nås
- Vilken partikelstorlek i lakvattnet som analyseras är avgörande för resultatet.
- Förlust av PAHer fås vid partikelavskiljning (centrifugering eller filtrering) från lakvattnet.

6 Förslag till laktestuppställning

Utifrån vad som diskuterades i kapitlet om faktorer som påverkar utlakning ska detta kapitel ta upp hur ett laktest lämpligast bör utföras. Generellt är syftet viktigt vid val av laktest och utförandeparametrar. Vill man få ett mått på maximal utlakning eller visa vilken utlakning som sker under normala förhållanden? Under vilka förhållanden kan utlakningen förväntas ske i naturen? Hur representeras de bäst under ett laktest?

6.1 Materialet

6.1.1 Hur asfalts- eller jordprovet behandlas före laktest

Materialet bör förbehandlas så lite som möjligt inför laktestet. Om ett kolonntest ska utföras vore det bra om man kunde ta upp jordprovet i den kolonn som sedan ska användas till laktestet för att så långt som möjligt likna den naturliga sorteringen och packningsgraden i jorden.

Beroende på vad man vill att testet ska visa kan torkad eller fuktig jord användas. Eftersom torkad jord har visats laka ut mycket högre halter än naturligt fuktig jord, ger ett laktest på torkad jord en fingervisning om vilka halter som kan fås under "worst case". Om man vill få en uppfattning om hur mycket som lakar ut under naturliga förhållanden bör i stället naturligt fuktig jord användas.

Prov ska tas så att det blir representativt för det man vill undersöka. Ofta är PAHerna inte jämnt fördelade i materialet. Detta måste man beakta då resultaten utvärderas.

Inför laktestet bör materialet förvaras mörkt och tättslutande kärl, så att volatilisering/nedbrytning av PAHer minimeras. För att undvika adsorption till kärlet bör materialet inte förvaras i kärl av plast, utan helst i kärl av glas, rostfritt stål eller teflon.

För att slutsatser lättare ska kunna dras utifrån resultatet från laktestet, måste materialet karakteriseras. Vattenhalt, halt och typ av organiskt material samt kornstorleksfördelningen bör bestämmas.

6.2 Laktestets utförande

6.2.1 Försöksutrustning

När organiska ämnen som PAHer lakas är det mycket viktigt att rätt typ av utrustning används. PAHer adsorberas lätt till plast, t.ex. polyetylen, och därför är den generella rekommendationen att glas, rostfritt stål eller teflon används i stället (Hjelmar, 2000; Larsson, 2001b; m.fl.). Under skaktest kan teflon- och glaskärl kan repareras av vasst material, och organiskt material kan lätt fastna i dessa repor. Därför ska man byta ut teflonlock etc. ofta och rengöra glasbehållare noggrant (Uwe Fortkamp, muntlig kommentar).

Rengöring av glasvaror kan ske genom upphettning till 550 °C, diskning i diskmaskin eller genom att använda organiskt lösningsmedel (Comans et al., 2001). IVL rekommenderar diskning följt av en extra sköljning (ev. syraskölj) och att bränna utrustningen i 550 °C.

6.2.2 Typ av test

Vilket test som används bör väljas utifrån frågeställning och tidsaspekt. Ett skaktest är snabbt (48 h), enkelt och billigt att utföra, och ger ett mått på den initiala utlakningen från ett material. Ett kolonntest är dyrare och mer tidskrävande (ca 20 dagar), men representerar verkliga förhållanden bättre, t.ex. kontakten med den fasta matrisen. Ett kolonntest bör inte användas för asfalt såvida man inte vill undersöka hur krossad asfalt lakar ut. Ett ytutlakningstest är det mest tidskrävande (64 dagar). Genom ett ytutlakningstest kan man undersöka om utlakningen är diffusionsstyrd. Ett ytutlakningstest är speciellt lämpligt för lakning av stabiliserade respektive hårda material.

6.2.3 Kontaktid

Det har visat sig att kontakttiden är väldigt avgörande för att resultatet ska bli rättvisande. Dock kan försök av praktiska och ekonomiska skäl inte pågå för länge. De kontakttider som hittills använts verkar tillräckliga. För ett skaktest rekommenderas 48 timmar (Comans et al, 2001) för kolonntest 20 dagar och för ytutlakningstest 64 dagar. Om ett

kolonntest utförs under kortare tid än 20 dagar finns risk att inte de tillgängliga högmolekylära PAHer lakas ut. I ett ytutlakningstest frisätts PAHer genom diffusionsprocesser och därför behöver ett sådant test pågå under lång tid (64 dagar).

6.2.4 L/S-kvot

Så länge löslighetsgränsen för de olika PAHerna inte nås, är resultatet oberoende av L/S. Det räcker med att utföra laktest med låga L/S-kvoter upp till L/S 10.

6.2.5 Undvik förlust under försöket

För att undvika fotonedbrytning bör provet under hela laktestet förvaras mörkt och täckas med aluminiumfolie. Den biologiska nedbrytningen minimeras under laktestet genom att hålla syrenivån låg i systemet eller att biocid tillsätts (Bjuggren et al. föreslår 2 g/l natriumazid). När lakvatten har tagits ut och partiklar har avskiljts bör pH sänkas till 2 och/eller biocid kan tillsättas. Fram till analys ska provvattnen förvaras kallt, i kyl vid 4 °C. Under hela försöket och vid förvaring inför analys bör systemet också hållas tätt så att förlust genom volatilisation undviks. (Hjelmar, 2000 & Larsson, 2001b)

6.3 Lakvätska

6.3.1 Tillsats av organiskt material

Enligt Hirner et al. (1998b) lakar avjoniserat vatten och även surgjord lakvätska ut för låga halter av PAH. Eftersom utlakningen av PAHer har visat sig vara starkt bunden till utlakningen av organiskt material måste man då ett laktest utförs ta hänsyn till DOC.

Genom att tillsätta DOC i lakvätskan kan man få ett mått på vilken maximal utlakning av PAHer som kan fås ifrån det undersökta materialet. ECN föreslår att man ska tillsätta DOC till lakvätskan i form av humussyralösning. Enligt Raber et al. (1998) bör inte humussyror och fulvosyror användas för att modellera DOC i jorden. PAHer adsorberas hårdare till dessa syror än annat löst organiskt material och dessutom är inte humussyra löslig i vatten under normala, icke-basiska, förhållanden i fält. Om humussyra skulle sättas till lakvätskan skulle utlakningen av PAHer bli mycket större än under naturliga förhållanden. Humussyra bör inte användas förutom då man vill skildra hur mycket PAHer som maximalt kan lakas ut ur ett visst material.

Genom att extrahera ut DOC-lösning ur det material som ska undersökas kan man få en sammansättning av DOC som är representativ för just det materialet. Då sedan denna lösning används som lakvätska när materialet lakas, kommer resultatet illustrera lakning under naturliga förhållanden. Den bästa metoden för att extrahera DOC från en jord-

lösning var centrifugering (1000-3000 g) av jorden som ska ha naturlig fuktighet. DOC-extraktion vid jord/vattenförhållandet 1: 0,6 motsvarar jordlösningen vid naturlig fuktighet. (Raber et al., 1998)

Det är önskvärt att naturliga kolloider karakteriseras framöver så att rekommendationer för laktest kan ges.

6.3.2 pH

Eftersom pH har visat sig ha stor inverkan på lösligheten av humussyra, och eftersom dessa binder till PAHer och underlättar utlakningen, är detta en viktig parameter att ta hänsyn till. För att illustrera maximal utlakning ska en lakvätska med pH 12 användas, eftersom humussyror endast är lösliga under basiska förhållanden. Vill man å andra sidan undersöka hur mycket som utlakas under naturliga förhållanden bör pH på lakvätskan väljas så att det motsvarar pH i regnvattnet och det perkolerande vatten för just den undersökta platsen och materialet.

6.4 Inför analys

6.4.1 Partikelavskiljning

Innan lakvattnen analyseras på sitt innehåll av PAH måste partiklar avskiljas genom centrifugering eller filtrering. Båda separationsmetoderna har fördelar och nackdelar. Centrifugering är mycket snabbare än filtrering, som för 1 liter kan ta upp till 7-8 timmar. Däremot har det visat sig svårt att få jämförbara resultat från centrifugering vid olika laboratorier. Filtrering används i standarder för laktest för metaller från avfall. Generellt för båda separationsmetoderna är att förlust av PAHer kan fås genom adsorption till centrifugrör eller filter och filterutrustning samt att PAHer kan volatiliserats under filtrering.

I en undersökning då man jämfört centrifugering och filtrering som separationsmetoder har man inte funnit någon signifikant skillnad (Daly et al, 2001). Utifrån detta kan man inte dra några slutsatser, eftersom bara ett material undersökts.

Det är svårt att standardisera en separationsmetod eftersom olika material och ämnen har olika densitet och olika benägenhet att adsorbera till utrustningen. Vilken filterstorlek, filtreringshastighet, g-tal vid centrifugering etc. som använts bör optimeras utifrån undersökt ämne och material.

Filtrering

Vid filtrering avskiljs partiklar utifrån storlek. Inte bara filtrets porstorlek inverkar på resultatet, utan även diametern, tillverkaren, provvolym och mängden suspenderat mate-

rial i provet. Filtret kan täppas igen om det är för mycket som ska filtreras och vätskan innehåller för mycket partiklar. Då kommer bara mer finkorniga kolloider igenom. (Fällman et al, 2001)

För att minimera adsorption av PAHer föreslår Kim & Osako (2003) att glasfiberfilter (1,2 µm) ska användas. VTT har visat att filtrering av klorfenoler genom glasfiberfilter gav den minsta förlusten (Wahlström et al, 2001) Mulder et al. (2001) rekommenderar teflonfilter och ECN föreslår regenererat cellulosafilter.

Centrifugering

Vid centrifugering görs partikelavskiljningen utifrån densitetsskillnader. Det är mycket svårt att bestämma ett generellt centrifugeringsförfarande som ska gälla för alla undersökta material. Centrifugering ger olika resultat beroende på materials olika innehåll av kolloider och partiklar. Vilken separation av partiklar som fås genom centrifugering beror bl.a. på g-tal (och inte varvtal) och centrifugeringstid. Inga generella rekommendationer kan lämnas. Centrifugeringsbetingelserna bör optimeras för varje undersökt material.

6.4.2 Vilken partikelstorlek analyseras?

Vilken partikelstorlek som ska analyseras bör avgöras utifrån vilken partikelfraktion som kan tänkas adsorbera PAHer och vara mobil i jorden under naturliga förhållanden. Om materialet är poröst kan utlakning av kolloider större än 1µm också tänkas bli mobila.

Standarden är idag att endast partikelfractionen < 0,45µm analyseras. Mitt förslag är att partiklar upp till 1µm ska analyseras, eftersom det enligt Gounaris et al (1993) är partiklar i storleksklassen 0,1-1µm som främst transporterar fettlösliga organiska föreningar i marken. Önskvärt vore att även en fraktion partiklar större än 1µm analyseras, för att få en bild av hur mycket PAH som kan tänkas laka ut under speciella omständigheter. Vid t.ex. ett skyfall kan även partiklar > 1 µm frisättas i marken.

6.4.3 Analys

I denna rapport diskuteras inte analysmetoder. Hur lakvattnets innehåll analyseras är dock en viktig faktor. Eftersom analysförfarandet kan skilja sig åt mellan olika laboratorier är det svårt att jämföra resultat.

7 Ordlista

Ackumulerade halter = genom att addera de olika halterna som lakats ut vid de tidigare L/S-kvoterna eller tidpunkterna i ett lakförsök kan man beräkna den ackumulerade halten vid en viss L/S-kvot eller tidpunkt

Adsorption = upptagande på ytan, t.ex. av PAH'er på ytan av kolloider

Akvifär = geologisk bildning som innehåller grundvatten i utvinningsbara mängder

Antropogena ämnen = ämnen som är skapade av människan och inte förekommer naturligt

Aromatiska kolväten = kolväten som är uppbyggda benzenringar

Bakgrundshalt = naturligt halt + antropogent diffust tillskott utan punktkällor

Bioackumulation = upplagring av ett stabilt ämne i levande vävnad, så att halten i organismen är högre än i omgivningen

Biomagnifikation = anrikning av ett ämne längs näringskedjorna, d.v.s. haltökning från bytesdjur till rovdjur. Bioackumulation är en förutsättning för att biomagnifikation ska ske.

Bionedbrytning = mikroorganismer bryter ned organiskt material

Biota = allt levande, d.v.s. organismer, växter och djur

Biotillgänglighet = i vilken utsträckning ett ämne kan tas upp av en levande organism under dess livstid från mark, sediment eller (por-) vatten.

Carcinogen = ämne som påverkar celltillväxt och replikeringsmekanismer så att celler delar sig okontrollerat och kan ge upphov till en tumör

DOC = dissolved organic carbon = löst organiskt kol i vattenfasen. DOC omfattar material < 0,45µm, och består av organiskt material

Emission = utsläpp av en förorening till atmosfären

Fotolys = ett ämne absorberar strålning (t.ex. UV-ljus) och genomgår en kemisk reaktion

Grundvatten = vatten i den mättade markzonen

HOC = (hydrophobic organic compound) hydrofob organisk förening, d.v.s. ett ämne som inte löser sig i vatten

Hydraulisk konduktivitet = genomsläpplighet i jorden. Ett mått på markens förmåga att leda vatten. Beror på porsystemet och vattenhalten i jorden

Hydrofob = vattenhatande. Ett ämne som inte löser sig i vatten är hydrofob. Motsatsen är hydrofila ämnen som mycket väl löser sig i vatten.

Infiltration = vattnets inträngande genom markytan

K_D = Fördelningskoefficient för ett ämne mellan den fasta fasen och vätskefasen

K_{OC} = Fördelningskoefficienten för föroreningen mellan organiskt kol i jorden och vatten.

Kolloid = en partikel (1nm-10µm) som inte sedimenterar i en lösning utan håller sig svävande

Kolväte = organisk förening som innehåller grundämnena kol och väte

K_{OW} = fördelningskoefficienten för ett ämne mellan oktanaol (fettlöslig fas) och vatten (vattenlöslig fas). **K_{OW}** är ett mått på fettlöslighet

L/S-kvot = volym lakvätska (liquid) som varit i kontakt med materialet dividerat med mängden av detta material (solid). Enheten är liter/kg.

Lakvatten = den vätska som efter lakning samlas upp och analyseras på sitt innehåll av PAH

Lakvätska = den vätska som används för att laka ut PAH ur ett material

Markvatten = vatten i den omättade markzonen

Metabolit = nedbrytningsprodukt vid biotransformationen (d.v.s. nedbrytningen av toxiska ämnen i kroppen)

Mobilisering = processen genom vilken adsorberade substanser frisätts från ett poröst material genom desorption och/eller med hjälp av kolloidpartiklar

Mutagen = en substans som leder till ärftliga förändringar på DNA i spermier eller äggceller.

NVOC = icke-flyktigt organiskt material (non volatile organic carbon). Till NVOC räknas i detta sammanhang: PAHer, DOC, kolloider av organiskt ursprung och humusämnen

Ofullständig förbränning = förbränning under otillräcklig syretillförsel

Omättat kolväte = ett kolväte vars molekyl innehåller minst en dubbel- eller trippelbindning mellan kolatomer. De tar lätt upp en extra elektron

Oxidation = ett ämnes reaktion med syre (O₂), t.ex. vid förbränning.

Perkolation = vattnets nedåtgående förflyttning i markvattenzonen

Persistens = ett ämnes motståndskraft mot nedbrytning

Porositet = porvolymens andel av den totala jordvolymen (i %)

Porvolym = utrymmet mellan jordpartiklarna

Riktvärde = den halt av förorening som ej bör överskridas vid viss användning för att undvika risk för oönskade effekter på människor eller miljö

Trofinivå = steg i näringskedja, t.ex. gräs → hare → räv

van der Waalskraft = en bindning mellan tillfälligt inducerade dipoler. I t.ex. en benzenring kan elektronerna inom ringen omfördelas vid kontakt med en laddad partikel eller en dipol och på så sätt uppkommer en tillfällig inducerad dipol. Dessa krafter möjliggör bindning mellan molekyler.

Volatilisation = förflyktigande av ett ämne från ett fast material

Xenobiotika = ett ämne som är främmande för människokroppen eller levande organismer.

Ytavrinning = vattenflöde på markytan

Ytvatten = sjöar och vattendrag

Åldrande = ett ämnes mer permanenta fastläggande i ett material, som gör ämnet otillgängligt för utlakning, nedbrytning och upptag av biota

8 Referenser

Bok:

- Bear, F. E., 1964. Chemistry of the soil. 2:a uppl. Reinhold Publishing Corporation, USA.
- Connell, D.W., 1997. Basic Concepts of Environmental Chemistry. CRC Press LLC.
- Klaassen, C. D. 1996. Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. VI: Parkinson, A., Biotransformation of Xenobiotics, pp. 113-120. 5:e uppl., McGraw-Hill.
- Miyake, Y. 1965. Elements of Geochemistry. Maruzen Company, LTD, Tokyo.
- Neilson, A.H. 1998. The Handbook of Environmental Chemistry. Volume 3. Anthropogenic Compounds. Part J. PAHs and Related Compounds – Biology.
- White, R.E. 1987. Introduction to the Principles and Practice of Soil Science. 2:a uppl. Blackwell Scientific Publications.

Artikel ur tidskrift:

- Alexander, M. 2000. Aging, Bioavailability, and Overestimation of Risk from Environmental Pollutants. Environ. Sci. Technol. Vol. 34, No. 20, pp 4259-4265.
- Brandt, H.C. & de Groot, P. C. 2001. Aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from bitumen and asphalt. Wat. Res. Vol. 35, No. 17, pp 4200-4207.
- Gisby, C. 2002. Stenkolstjära i vägar – återvinning, ja, men under strikt uppstyrning. VTI aktuellt, årgång 25, nr 5, sid. 6-7.
- Gounaris, V., Anderson, P.R., Holsen, T.M. 1993. Characteristics and Environmental Significance of Colloids in Landfill Leachate. Environ. Sci. Technol., 27, pp 1381-1387.
- Haeseler, F., Blanchet, D., Druelle, V., Werner, P., Vandecasteele, J-P. 1999. Analytical Characterization of Contaminated Soils from Former Manufactured Gas Plants. Environ. Sci. Technol., Vol. 33, No. 6. pp 825-830.
- Hatzinger, P.B, Alexander, M. 1995. Effect of Aging of Chemicals in Soil on Their Biodegradability and Extractability. Environ. Sci. Technol., Vol. 29, No. 2. pp 537-545.

- Hirner, A.V., Pestke, F. M., Busche, U., 1998a. Konzepte zur Mobilitätsabschätzung von Schadstoffen in Boden- und Abfallmaterialien. Acta hydrochim. Hydrobiol. Vol 26, Nr. 4, sid 226-229.
- Hirner, A.V., Pestke, F.M., Busche, U., Eckelhoff, A. 1998b. Testing contaminant mobility in soils and waste materials. Journal of Geochemical Exploration 64, 127-132.
- Kim, Y-J & Osako, M. 2003. Leaching characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from spiked sandy soil. Chemosphere 51, pp 387-395.
- McCarthy, J.F., Zachara, J.M. 1989. Subsurface transport of contaminants. Environ. Sci. Technol., Vol. 23, No. 5, pp 496-502.
- Mulder, E., Brouwer, J.P., Blaakmeer, J., Frénay, J.W. 2001. Immobilisation of PAH in waste materials. Waste Management 21, pp 247-253.
- Raber, B., Kögel-Knaber, I., Stein, C., Klem, D. 1998. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to dissolved organic matter from different soils. Chemosphere, Vol 36, No 1, pp 79-97.
- Tolls, J. 2001. Sorption of Veterinary Pharmaceuticals in Soils: A review. Environ. Sci. Technol., Vol. 35, No. 17, pp 3397-3406.
- Villholth, K.G. 1999. Colloid Characterization and Colloidal Phase Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Two Creosote-Contaminated Aquifers in Denmark. Environ. Sci. Technol. Vol 33, pp 691-699

Rapport:

- Aiken, G. 2002. Organic Matter in Ground Water. U. S. Geological Survey Artificial Recharge Workshop Proceedings, April 2-4, 2002, Sacramento, California, pp 21-23. Open file Report 02-89.
- Bjuggren, C., Fortkamp, U., Remberger, M. 1999. Laktest för organiska ämnen i jord –utveckling av testmetod. Rapport B1339. IVL Svenska miljöinstitutet, Stockholm, Sweden.
- Broholm, K., Villholth, K., Hjelmar, O. *Development of Leaching Tests for PAH (DHI)*. In: Development of Standard Leaching Tests for Organic Pollutants in Soils, Sediments and Granular Waste Material. Final Report. 2001. R.N.J. Comans (editor).

- Comans, R.N.J., Roskam, G., Oosterhoff, A., Shor, L. *Processes Controlling PAH leaching from Soil and Waste Materials (ECN)*. In: Development of Standard Leaching Tests for Organic Pollutants in Soils, Sediments and Granular Waste Material. Final Report. 2001. R.N.J. Comans (editor).
- Daly, P., Woodhead, R., Higgins, J. *Leaching of PAH from Gasworks soils (BG Technology)* In: Development of Standard Leaching Tests for Organic Pollutants in Soils, Sediments and Granular Waste Material. Final Report. 2001. R.N.J. Comans (editor).
- Falkenberg, A., Hjuler, J. & R., Grøn, C., Dybdahl, H.P., Broholm, K., Østfeldt, P. 2002. Kilder till jordforurening med tjære, herunder benzo(a)pyren i Danmark. Miljøprojekt Nr. 728. Teknologi-utveklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening. Miljøstyrelsen. Miljøministeriet.
- Fällman, A-M., Holby, O., Lundberg, K. 2001. Kolloiders betydelse för hållfasthet och föroreningstransport i jord. SGI Rapport No 60. Statens geotekniska institut.
- Larsson, L., Jacobson, T., Bäckman, L. 2000. Mellanlagring av asfalt. Delrapport 4 – Utlakning från vägbeläggingsmaterial innehållande stenkols tjära. Utgiven både som SGI Varia 486, Statens geotekniska institut och som VTI Notat 49-2000, Statens väg- och transportforskningsinstitut.
- Larsson, L. 2001a. Lakning av polyaromatiska kolväten ur tjärinnehållande vägbeläggingsmaterial. SGI Varia 510 (rev. uppl.), Statens geotekniska institut.
- Larsson, L. 2001b. Kolonnlakning av polyaromatiska kolväten ur krossade schaktmassor av vägbeläggning, mellanlagrade vid Tagene, Göteborg. SGI Varia 521, Statens geotekniska institut.
- Larsson, L. 2002. Ytutlakning av återvunnen asfalt innehållande stenkols tjära - Lägesrapport 2001. SGI Varia 522, Statens geotekniska institut.
- Naturvårdsverket 1996a. Development of generic guideline values. Model and data used for generic guideline values for contaminated soils in Sweden. NV Rapport 4639, Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm (In English)
- Naturvårdsverket, 1996b. Generella riktvärden för förorenad mark. Beräkningsprinciper och vägledning för tillämpning. Efterbehandling och sanering. NV Rapport 4638.
- Townsend, T.G. 1998. Leaching Characteristics of Asphalt Road Waste. Department of Environmental Engineering Sciences. University of Florida. Report #98-2.

- Wahlström, M., Laine-Ylijoki, J., Pihlajaniemi, M., Ojala, M. *Leaching of PCBs and Chlorophenols from contaminated soil and waste – Influence of leaching test characteristics*. In: Development of Standard Leaching Tests for Organic Pollutants in Soils, Sediments and Granular Waste Material. Final Report. 2001. R.N.J. Comans (editor).

Övrigt tryckt material:

- CONCAWE. 1992. Bitumens and bitumen derivatives. Product dossier no. 92/104.
- Kvartärgeologi. Kompendium för grundkurs i geovetenskap. Uppsala universitet. 6:e upplagan.
- Hydrologi för landskapsarkitektprogrammet. Kurs Mv0093, Geologi och hydrologi, ht 2001. Institutionen för markvetenskap, SLU.

Internetkällor:

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA (ATSDR). 1995. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. (www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html 2003-03-26)
- FAS Asfaltsbok, 2002. Föreningen för Asfaltsbeläggningar i Sverige – FAS. (www.asfaltsboken.nu 2003-01-27)
- Hjelm, O., 2000. Development of tests for characterising the leaching of organic compounds from contaminated soils and waste products. Final Report. Nordtest Project 1394-97, (<http://www.nordtest.org/register/techn/tlibrary/tec464.pdf> 2003-05-30)
- ISPAC (International Society for Polycyclic Aromatic Compounds) homepage: <http://www.ispac.org> 2003-05-06
- KemI (Kemikalieinspektionen). 2000. OBS-listan. Exempellista över ämnen som kräver särskild uppmärksamhet. 3:e omarbetade upplagan, 2000. (http://www.kemi.se/raw/documents/18288_OBSlistan.pdf) 2003-05-06
- KemI-ämnesinformationen. www.kemi.se/kemamne/stenkolstjara.htm, 2003-01-22

- Naturvårdsverket. Bedömning av föroreningsnivå, www.naturvardsverket.se 2003-01-28
- RAST-gruppen, 2002. Vägbeläggningar som innehåller stenkolstjära – förslag till riktvärden vid hantering och vid olika återvinningsmetoder. www.svekom.se/gator/tjara.htm 2002-11-06
- USEPA (1996) Soil Screening Guidance: Technical Background document. EPA/540/R-95/128. Part 5: Chemical-specific parameters. www.epa.gov/superfund/resources/soil/part_5.pdf 2003-03-26.
- www.earthworksgardenproducts.co.uk/pettitreport.doc 2003-06-10

Muntliga källor:

- Uwe Fortkamp, IVL, Stockholm, 2003-06-17

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL är ett oberoende och fristående forskningsinstitut som ägs av staten och näringslivet. Vi erbjuder en helhetssyn, objektivitet och tvärvetenskap för sammansatta miljöfrågor och är en trovärdig partner i miljöarbetet.

IVLs mål är att ta fram vetenskapligt baserade beslutsunderlag åt näringsliv och myndigheter i deras arbetet för ett bärkraftigt samhälle.

IVLs affärsidé är att genom forskning och uppdrag snabbt förse samhället med ny kunskap i arbetet för en bättre miljö.

Forskning- och utvecklingsprojekt publiceras i

IVL Rapport: IVLs publikationsserie (B-serie)
IVL Nyheter: Nyheter om pågående projekt på den nationella och internationella marknaden
IVL Fakta: Referat av forskningsrapporter och projekt
IVLs hemsida: www.ivl.se

Forskning och utveckling som publiceras utanför IVLs publikationsservice registreras i IVLs A-serie. Resultat redovisas även vid seminarier, föreläsningar och konferenser.



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

P.O.Box 210 60, SE-100 31 Stockholm
Hälsingegatan 43, Stockholm
Tel: +46 8 598 563 00
Fax: +46 8 598 563 90

P.O.Box 470 86, SE-402 58 Göteborg
Dagjämningsgatan 1, Göteborg
Tel: +46 31 725 62 00
Fax: +46 31 725 62 90

Aneboda, SE-360 30 Lammhult
Aneboda, Lammhult
Tel: +46 472 26 77 80
Fax: +46 472 26 77 90

www.ivl.se