



STATENS GEOTEKNISKA INSTITUT
SWEDISH GEOTECHNICAL INSTITUTE



Kreosotimpregnerade sliprars inverkan på spridning av kreosot i mark – Fastläggnings- och desorptionstest av PAH

ANJA ENELL
KRISTIAN HEMSTRÖM
PAULA NILSSON
YVONNE ANDERSSON-SKÖLD

Varia 588

LINKÖPING 2008

Banverkets uppdrag
**”Kreosotimpregnerade sliprars inverkan
på spridning av kreosot i mark”**

Dnr Banverket S 05-3053/AL50

omfattar
SGI Varia 581
SGI Varia 587
SGI Varia 588



STATENS GEOTEKNISKA INSTITUT
SWEDISH GEOTECHNICAL INSTITUTE

Varia **588**

**Kreosotimpregnerade sliprars inverkan
på spridning av kreosot i mark**
– Fastläggnings- och desorptionstest av PAH

ANJA ENELL
KRISTIAN HEMSTRÖM
PAULA NILSSON
YVONNE ANDERSSON-SKÖLD

Dnr Banverket S 05-3053/AL50

LINKÖPING 2008

Varia	Statens geotekniska institut (SGI) 581 93 Linköping
Beställning	SGI – Informationstjänsten Tel: 013–20 18 04 Fax: 013–20 19 09 E-post: info@swedgeo.se Internet: www.swedgeo.se
ISSN	1100-6692
ISRN	SGI-VARIA--08/588--SE
Dnr SGI	1-0509-0529
Proj.nr SGI	12914

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

SAMMANFATTNING
1 INLEDNING.....	3
1.1 SYFTE MED STUDIEN	4
1.2 BAKGRUND.....	4
1.3 FASTLÄGGNINGSTEST	4
2 MATERIAL OCH METOD	5
2.1 MATERIAL	5
2.2 METOD	5
2.2.1 Fastläggningstest	5
2.2.2 Desorptionstest.....	7
3 TEORI.....	8
3.1 FASTLÄGGNING (SORPTION)	8
3.2 FRISÄTTNING (DESORPTION).....	9
4 RESULTAT	10
5 UTVÄRDERING.....	14
5.1 PROCENTUELL REDUKTION AV HALTER I VATTENFASEN	14
5.2 SORPTIONSFÖRDELNINGSKOEFFICIENTER	15
5.3 DESORPTIONSFÖRDELNINGSKOEFFICIENTER.....	17
6 SLUTSATSER.....	19
7 REFERENSER	20

BILAGA 1

Analysprotokoll från SGI:s miljölab.

BILAGA 2

Analysprotokoll från Analytica, ALS Laboratory Group.

Bilagorna redovisas i Bilagor till: SGI Varia 588.

INLEDNING

1.1 Syfte med studien

Föreliggande delstudie ingår i ett projekt vars syfte är att ge kunskap om kreosotimpregnerade sliprars inverkan på spridning av föroreningar i mark. Framförallt avser studien de processer som sker vid användandet av impregnerade sliprar, dvs. utlakning av kreosotföroreningar från sliper till banvall och vidare transport i banvallen. Tidigare studier, sammanfattningar och fältförsök har identifierat ett flertal frågeställningar kring kreosots miljöpåverkan vid användandet av impregnerade sliprar. En övergripande fråga är om spridningen av föroreningar som härstammar från kreosot i banvallar är sådan att den har en negativ effekt på människors hälsa och omgivande miljö.

Projektets mål är att genom litteraturstudie, laboratorie- samt en enkel fältstudie ta fram kompletterande underlag som tillsammans med tidigare studier och sammanfattningar skall användas för att kartlägga och bedöma risker förknippade med spridning av kreosot från sliprar och transport i och från banvallar.

Laboratoriestudien innefattar två studier. Den ena studerar i vilken omfattning det sker en utlakning av polycykliska aromatiska kolväten (PAH) från kreosotimpregnerade sliprar, där syftet har varit att bedöma hur mycket PAH som kan följa med lakvatten för att därefter kunna bedöma hur detta lakvatten beter sig i marken (Andersson-Sköld m.fl., 2008). Den andra studien (föreliggande) har haft till syfte att undersöka hur PAH från lakvatten från kreosotimpregnerade sliprar beter sig i morän med olika mängd organiskt innehåll.

1.2 Bakgrund

Kreosot är ett produktnamn för en blandning av flera hundra föreningar vars inbördes fördelning kan variera, men som huvudsakligen utgörs av olika polyaromatiska kolväten och varianter av dessa såsom aromatiska alkoholer och heterocykliska föreningar. I dagsläget tillför Banverket varje år omkring 180 000 kreosotimpregnerade träsliprar till järnvägen i Sverige. Moderna impregneringsanläggningar kan anses slutna och emissioner skall inte förekomma när anläggningen är i bruk. Trots att dropp och urlakning markant har minskat på senare tid uppstår det fortfarande frågor kring hur mycket av kreosoten som kan läcka ut framförallt i samband med lagring och då sliprarna används på banvall (Andersson-Sköld m.fl., 2007).

Hur stor exponeringen av kreosot från impregnerade sliprar är på banvall, beror på hur mycket som avgår och hur ämnena sprids till luft, mark och vatten. Avgörande för riskerna med spridning av kreosot från dagens kreosotbehandlade sliprar är om det sker en utlakning i samband med lagring samt användning i banvall. Om det sker en utlakning är det av betydelse att bedöma utlakningens omfattning och om den är väsentlig ur risksynpunkt. Därtill är det av vikt att uppskatta de urlakade kreosotkomponenternas potential för spridning vidare i banvallen och från densamma.

I rapport av Andersson-Sköld m.fl. (2008) redovisas resultat från ytutlakningstester av en äldre respektive en nyligen kreosotimpregnerad sliper. Analyser av lakvatten gjordes för 16 enskilda PAH-föreningar. I föreliggande studie har lakvatten från den nyligen impregnerade slipern använts för att studera fastläggning av PAH till moränjord med olika halt av organiskt material.

1.3 Fastläggningstest

För att undersöka i vilken grad PAH kan fastläggas till jord, då lakvatten från en kreosotimpregnerad sliper infiltrerar en banvall, utformades ett så kallat fastläggningstest. I dagsläget finns inga standardtester för att bestämma fastläggning av organiska ämnen till jord. Metoden som tillämpats i den här studien bygger på ett lakttest utvecklat för att studera jämviktskoncentrationer av ickeflyktiga hydrofoba organiska ämnen i lakvatten vid utlakning från förorenad jord (Gamst m.fl., 2007; Hemström, 2007; Enell m.fl., 2008) och har tidigare använts av SGI för att studera fastläggning av PAH till jord (Wadstein m.fl., 2007).

2 MATERIAL OCH METOD

2.1 Material

Fastläggningstest av PAH utfördes på fyra jordprover med olika halt organiskt material. För att erhålla fyra jordprov med olika halt organiskt material, men i övrigt liknande egenskaper, utgick vi från en moränjord (hämtad i Hindås) som blandades med torv till halter om 0 %, 2 %, 5 % och 10 %. Torven som användes kom från en lokal som kallas Ljungmossen och hade ett totalt organiskt kol innehåll (TOC) på 36,7 % (beräknat på torr substans (TS)). De fyra jordproverna benämns i figurer, tabeller och text som T0 %, T2 %, T5 % och T10 %.

Moränjorden från Hindåsområdet har en glödförlust på 0,6 % och vid mätning av organisk halt med kolorimetod 0,2 %. I tabell 1 redovisas kornstorleksfördelningen för den sandiga moränen (utan inblandning av torv).

Tabell 1. Kornstorleksfördelning för sandig morän (fraktionen <2 mm) från Hindås (Persson, 2007).

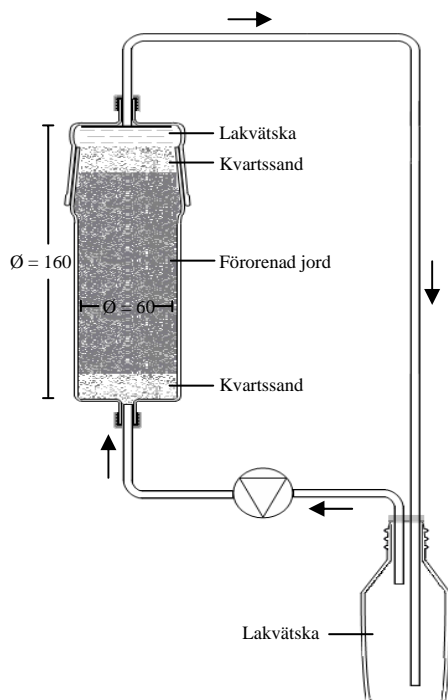
Fraktion	Kornstorleksintervall (mm) (enligt Atterbergs)	% av material med kornstorlek < 20 mm
Grovgrus	20-6	0
Fingrus	6-2	0
Grovsand	2-0,6	22
Mellansand	0,6-0,2	69
Grovmo/Finsand	0,2-0,06	9
Finmo/Grovsilt	0,06-0,02	0
Grovmjåla/mellansilt	0,02-0,006	0
Finmjåla/Finsilt	0,006-0,002	0
Ler	< 0,002	0

Vätskefasen vid fastläggningsförsöken härstammade från ytutlakningsförsök av en kreosotimpregnerad sliper. Lakvattnet skapades genom att blanda vatten från två ytutlakningsförsök där ändbitar från en nyligen impregnerad sliper lakats under 6 h – 7 dygn (för mer detaljer se delrapport kring ytutlakning enligt Andersson-Sköld m.fl. (2008). Det sammanslagna lakvattnet delades i två delar varav den ena delen användes i fastläggningstestet medan den andra skickades för analys (Analytica, ALS Laboratory Group, OV1-analys) för att fastställa den exakta koncentrationen av enskilda PAH.

2.2 Metod

2.2.1 Fastläggningstest

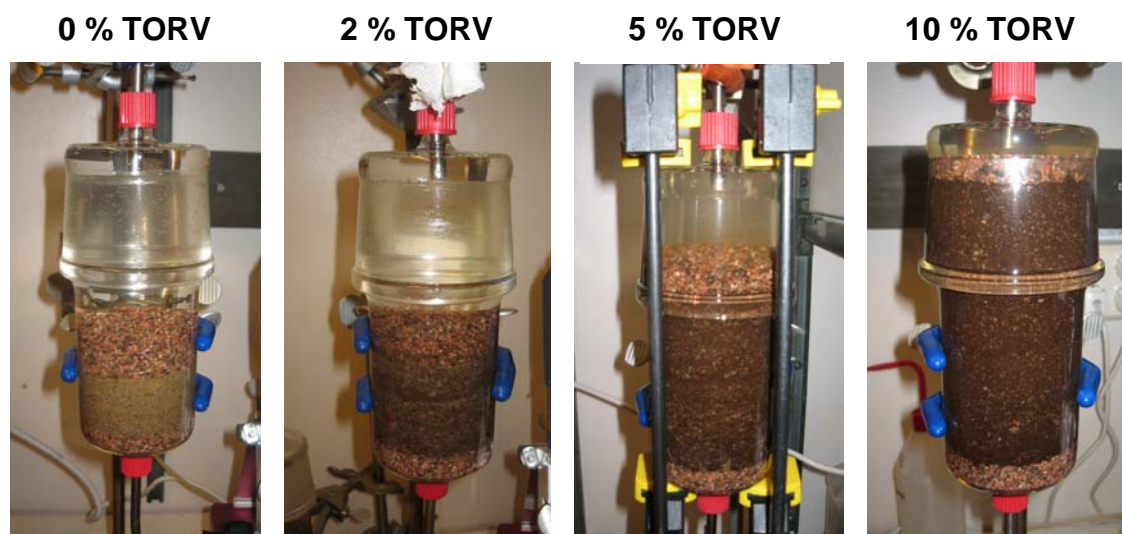
Fastläggningstestet utfördes med hjälp av ett lakttest utvecklat för bestämning av utlakning av ickeflyktiga organiska ämnen från förorenade jordar. Metoden kallas för ER-H-metoden, efter sitt engelska namn, chemical Equilibrium Recirculation column test for Hydrophobic organic compounds (Gamst, m.fl., 2007). Metoden är ett perkolationsförsök med återcirkulation som syftar till att uppskatta lakbara jämviktskoncentrationer i testmaterialet vid ett relativt lågt L/S förhållande (Liquid to Solid). Ett förorenat testmaterial packas i en kolonn och genomströmmas sedan av lakvätska innehållande 0,005M CaCl₂ och 500 mg L⁻¹ NaN₃ (tillsätts för att förhindra mikrobiell nedbrytning av föroreningar). Lakvätskan pumpas in i botten av kolonnen, för att undvika kanalbildning, och utflödet från kolonnen samlas sedan upp i en glasflaska varifrån det sedan pumpas in i kolonnen igen (se figur 1). Återcirkulationen pågår i 7 dygn och med låg flödes hastighet (20 mL h⁻¹). Efter avslutad lakning analyseras lakvattnet med avseende på PAH. En utförlig metodbeskrivning finns att läsa som bilaga till rapport författad av Hansen m.fl. (2004), i artikel av Gamst m.fl., (2007) eller i examensarbete av Hemström (2007).



Figur 1. Perkolationsstest, ER-H-metoden, för uppskattning av jämviktsfördelningen mellan fast och flytande fas för ickeflyktiga organiska ämnen.

I det utformade fastläggningstestet användes ett lakvatten som innehöll PAH istället för en ren lakvätska, och kolonnerna packades med en icke förorenad morän från Hindås med olika halt av inblandad torv.

L/S-kvoten i ER-H-metoden bestäms av dimensionen på lakustrutningen och materialets porositet. Då porositeten mellan de olika morän/torv-blandningarna varierade packades testmaterialet till olika höjd i kolonnerna för att samma L/S-kvot mellan försöken skulle uppnås (se Figur 2). Testmaterialen packades naturfuktiga och vätskan i torven bidrog därmed till en utspädning av PAH-koncentrationen i lakvattnet. Störst var utspädningen i kolonnen packad med materialet innehållande 10 % torv. Destillerat vatten tillsattes därför i kolonnerna packade med material innehållande 0,2 och 5 % torv så att utspädningseffekten blev densamma i alla kolonner (bilaga 1). Lakvattnet recirkulerades genom jordkolonnerna i 7 dygn. Därefter skickades vattenprov för analys av PAH, löst organiskt kol (DOC; dissolved organic carbon) och turbiditet (DOC-analysen utfördes enligt standard CSN EN 1484, där proverna filtrerades genom 0,45 μm cellulosanitrat filter). Konduktivitet och pH i vattnet mättes också.



Figur 2. De undersökta morän/torv-blandningarna packade i ER-H-kolonner. Packningshöjden anpassades, beroende på materialens porositet, så att L/S-kvoten blev densamma i alla kolonner.

2.2.2 Desorptionstest

Efter att fastläggningstestet slutförts pumpades rent destillerat vatten in i kolonnerna så att systemen tömdes på resterande lakvatten. I enlighet med metodbeskrivningen för ER-H-metoden innehöll detta vatten 0,005M CaCl₂ och 500 mg L⁻¹ NaN₃. Det uttömda lakvattnet skickades för analys av PAH.

Efter tömningen utfördes ett utlakningstest, eller ett så kallat desorptionstest, på kolonnerna enligt ER-H-metoden. En ny flaska lakvätska, innehållande 0,005M CaCl₂ och 500 mg L⁻¹ NaN₃, tillsattes och recirkulerades genom jordkolonnerna i 7 dygn. Därefter skickades vattenprov för analys av PAH, DOC och turbiditet.

3 TEORI

3.1 Fastläggning (sorption)

Vid ett fastläggningstest, eller så kallat K_d -test, undersöks jordens sorptionsförmåga eller hur olika ämnen fördelar sig mellan vätskefasen och den fasta fasen. Förhållandet mellan koncentrationen i vätskefasen, C_W , och koncentrationen i den fasta fasen, C_S , vid jämvikt, beskrivs av termen $K_{d(sorp)}$ som kallas för sorptionsfördelningskoefficienten:

$$K_{d(sorp)} = \frac{C_S}{C_W} \quad (1)$$

$K_{d(sorp)}$ uttrycks vanligen i enheten $L \text{ kg}^{-1}$. Beskrivningen av $K_{d(sorp)}$ enligt ekvation 1 bygger på antagandet att fördelningen följer en linjär sorptionsisoterm. I begreppet sorption innefattas både adsorption och absorption.

Genom att ställa upp en massbalansberäkning kan koncentrationen av PAH som sorberats av jorden i fastläggningstestet uppskattas. Om det finns en ”bakgrundshalt” av PAH i den fasta fasen (moränen och/eller torven) måste även dessa halter tas med i massbalansberäkningen:

$$m_S = m_{W(IN)} + m_{PAH(torv)} - m_{W(UT)} \quad (2)$$

$$m_S = L(C_{W(IN)} - C_{W(UT)}) + m_{PAH(torv)} \quad (3)$$

$$m_{PAH(torv)} = C_{torv} * m_{torv(T.S.)} \quad (4)$$

$$C_S = \frac{m_S}{m_{jord(T.S.)}} \quad (5)$$

m_S = mängd PAH sorberad till jorden efter fastläggning i 7 d [μg]

$m_{W(IN)}$ = mängd PAH i systemets vattenfas vid $t = 0$ d [μg]

$m_{PAH(torv)}$ = mängd PAH som fanns sorberad till torven [μg]

$m_{W(UT)}$ = mängd PAH i systemets vattenfas vid $t = 7$ d [μg]

L = totalvolym vatten i systemet [L]

$C_{W(IN)}$ = konc PAH i systemets vattenfas vid $t = 0$ d [$\mu\text{g L}^{-1}$]

$C_{W(UT)}$ = konc PAH i systemets vattenfas vid $t = 7$ d [$\mu\text{g L}^{-1}$]

C_{torv} = konc PAH i torven i TS [$\mu\text{g kg}^{-1}$]

$m_{torv(T.S.)}$ = massa torv i systemet i TS [kg]

C_S = konc PAH i jorden vid $t = 7$ d [$\mu\text{g kg}^{-1}$]

$m_{jord(T.S.)}$ = massan jord (morän och torv) i systemet i TS [kg]

Ovanstående massbalans förutsätter att inga andra förluster av PAH finns i systemet (som t.ex. nedbrytning eller adsorption till systemets glasväggar).

$K_{d(sorp)}$ bestäms sedan enligt ekvation 1 som fördelningen av PAH mellan den fasta fasen och vätskan:

$$K_{d(sorp)} = \frac{C_S}{C_{W(UT)}} \quad (6)$$

Utnyttjandet av ekvation 6 (eller 1) förutsätter att en linjär adsorptionsisoterm kan ansättas i det undersökta koncentrationsintervallet samt att jämvikt mellan faserna uppnåtts.

3.2 Frisättning (desorption)

Då ett förorenat markvattensystem utsätts för infiltration av oförorenat vatten kommer en ny jämvikt att inställa sig. Då det infiltrerande vattnet har en lägre koncentration kommer föroreningar att lakas ut genom sk. desorption. Desorptionen kommer att fortgå till dess att en ny jämvikt uppnåtts. Desorptionsfördelningskoefficienten, $K_{d(des)}$, kan beräknas från de nya koncentrationerna av förorening i respektive fas. $K_{d(des)}$ -värden för de fyra studerade jordmatriserna kan bestämmas med hjälp av de uppmätta koncentrationer efter utfört fastläggningstest och lakförsök genom:

$$K_{d(des)} = \frac{C_{S(ny)}}{C_{W(uttag3)}} = \frac{m_S - m_{UT(7+7)}}{m_{jord(T.S.)} C_{W(uttag3)}} \quad (7)$$

$$m_{UT(7+7)} = C_{W(uttag3)} * L \quad (8)$$

$C_{S(ny)}$ = den nya konc PAH i jorden vid $t = 7+7$ d [$\mu\text{g L}^{-1}$]

$C_{W(uttag3)}$ = konc PAH i systemets vattenfas vid det tredje uttaget för analys $t = 7+7$ d [$\mu\text{g L}^{-1}$]

$m_{UT(7+7)}$ = mängd PAH i systemets vattenfas vid $t = 7+7$ d [μg]

Ekv (8) sätts in i (7) vilket ger:

$$K_{d(des)} = \frac{m_S - C_{W(uttag3)} * L}{m_{jord(T.S.)} C_{W(uttag3)}} \quad (9)$$

Om systemet uppnått verklig jämvikt vid både fastläggning och frisättning och en linjär sorptionsisoterm kan ansättas i det studerade koncentrationsintervallet är:

$$K_{d(sorp)} = K_{d(des)} \quad (10)$$

4 RESULTAT

I Tabell 2 visas koncentrationen av PAH i samlingsprovet från ytutlakningsvattnet (se även Bilaga 1), samt koncentrationen i respektive kolonnssystem vid tidpunkten för fastläggningstestetets start.

Tabell 2. Halten av PAH i vatten vid start av fastläggningstestet (genererat från ytutlakning av nyimpregnerad sliper (provet är ett resultat av sammanslagning av flera vattenuttag vid ytutlakning av två replikat). Koncentrationen i respektive system efter utspädning vid fastläggningstestets startögonblick visas också (T0%, T2%, T5%, T10%).

ÄMNE	Samlings- prov ny sliper A&B (6h-7d)	T0%	T2%	T5%	T10%
naftalen	68	45,60	45,59	45,59	45,59
acenaftilen	<0,100	<0,06712	<0,06700	<0,06700	<0,06699
acenaften	249	166,98	166,93	166,93	166,94
fluoren	113	75,78	75,76	75,76	75,76
fenantren	355	238,07	237,99	237,99	238,01
antracen	5,74	3,85	3,85	3,85	3,85
fluoranten	34,3	23,00	22,99	22,99	23,00
pyren	6,1	4,09	4,09	4,09	4,09
^bens(a)antracen	0,017	0,01	0,01	0,01	0,01
^krysen	0,072	0,05	0,05	0,05	0,05
^bens(b)fluoranten	<0,021	<0,01409	<0,01408	<0,01408	<0,01408
^bens(k)fluoranten	<0,012	<0,00805	<0,00806	<0,00806	<0,00806
^bens(a)pyren	<0,011	<0,00738	<0,00738	<0,00738	<0,00738
^dibens(ah)antracen	<0,012	<0,00805	<0,00806	<0,00806	<0,00806
benso(ghi)perylene	<0,011	<0,00738	<0,00738	<0,00738	<0,00738
^indeno(123cd)pyren	<0,011	<0,00738	<0,00738	<0,00738	<0,00738

^ ingår i PAH cancerogena

Halten av enskilda PAH i vattenfasen efter fastläggning med 7-dygns återcirkulation visas i Tabell 3 och Figur 3. Det första uttaget av vatten för analys var den vätskevolym som uppsamlats i systemets glasflaska (redovisas som "Uttag 1" i Tabell 3). Därefter pumpades rent vatten in i botten av kolonnen så att den kvarstående porvattenvolymen inne i jordkolonnen trycktes ut från systemet. Inpumpning av rent vatten pågick till dess att det sammanlagda uttaget av vatten från systemet var lika stort som den totala mängden vatten var i systemet vid fastläggningstestetets start. Den uttagna volymen vatten analyserades med avseende på PAH, DOC och turbiditet. Halten PAH i det andra uttaget av vatten redovisas som "Uttag 2" i Tabell 3. Halten av DOC och vattnets turbiditet visas i Tabell 4.

Tabell 3. Halter PAH i vatten efter fastläggning (7 dygns recirkulation).

UTTAG	T0%		T2%		T5%		T10%	
	1	2	1	2	1	2	1	2*
ÄMNE	C _w [µg L ⁻¹]							
Naftalen	30	31	14	6,4	5,3	3,8	2,1	-
Acenaftylen	1,9	2,5	<0,25	0,24	<0,25	<0,10	<0,25	-
Acenaften	93	106	28	11	5,5	4,2	2,0	-
Fluoren	39	40	8,1	4,1	0,45	0,32	0,51	-
Fenantren	89	83	5,4	4,4	0,89	0,75	1,5	-
Antracen	1,0	0,94	0,080	0,066	0,021	<0,018	0,091	-
Fluoranten	3,2	3,3	0,15	0,078	0,17	0,062	0,59	-
Pyren	0,35	0,93	0,040	0,048	0,051	0,026	0,17	-
^bens(a)antracen	<0,010	<0,015	<0,010	<0,015	<0,010	<0,015	<0,010	-
^krysen	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	-
^bens(b)fluoranten	<0,027	<0,021	<0,027	<0,021	<0,027	<0,021	<0,027	-
^bens(k)fluoranten	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	-
^bens(a)pyren	<0,026	<0,011	<0,026	<0,011	<0,026	<0,011	<0,026	-
^dibens(ah)antracen	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	-
benso(ghi)perylen	<0,010	<0,011	<0,010	<0,011	<0,010	<0,011	<0,010	-
^indeno(123cd)pyren	<0,010	<0,011	<0,010	<0,011	<0,010	<0,011	<0,010	-

* Flaskan med provet tappades i golvet av Analytica AB och gick sönder. Därför kunde ingen analys utföras.

Tabell 4. Turbiditeten och halten DOC i lakvatten efter 7 dygns återcirkulation med kreosotförorenat vatten.

Parameter	T0%	T2%	T5%	T10%
Turbiditet (FNU)	0,51	0,16	2,9	5
DOC (µg/L)	230	210	160	260
pH	7,5	6,9	6,5	5,6
Konduktivitet (mS m ⁻¹)	67	65	57	48
L/S (L kg ⁻¹)	4,1	4,1	4,1	4,1

För alla PAH som uppgick i halter över Analyticas rapporteringsgräns beräknades halterna av PAH som sorberat till jordproverna. Dessa redovisas i Tabell 5 tillsammans med halten organiskt kol, *f_{OC}*.

Tabell 5. Beräknande halter av PAH som sorberat till jorden, C_s , samt halten organiskt kol, f_{oc} .

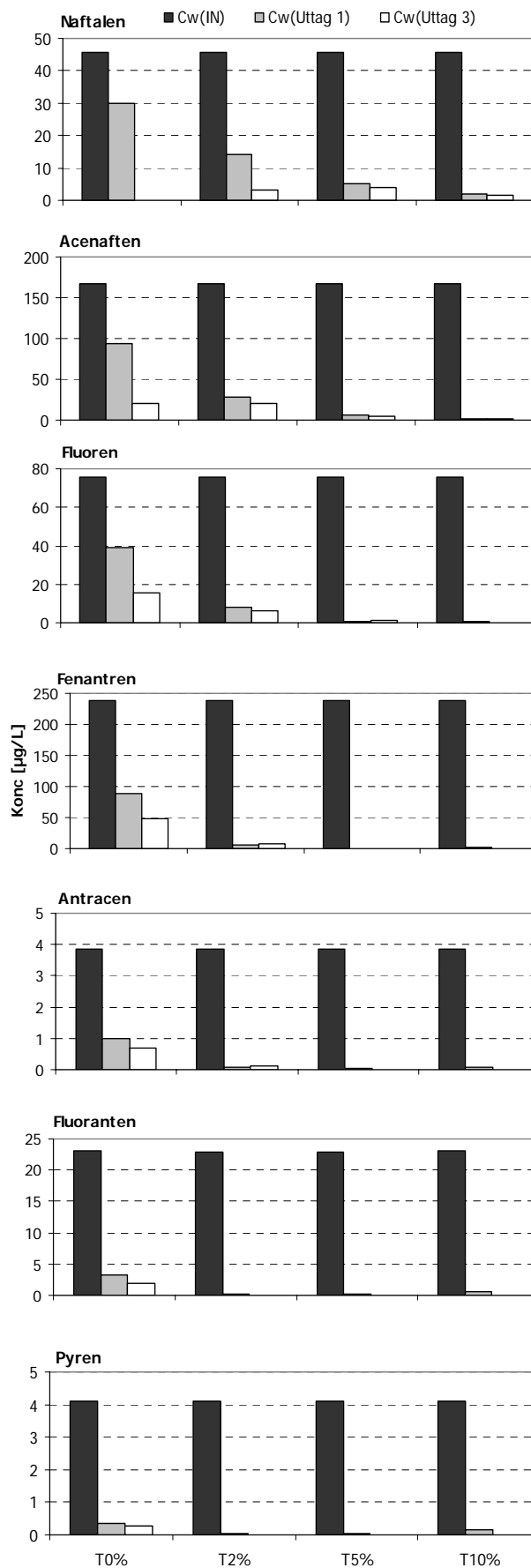
ÄMNE	T0%	T2%	T5%	T10%
	C_s [mg kg ⁻¹]			
Naftalen	0,065	0,131	0,168	0,183
Acenaften	0,307	0,576	0,669	0,684
Fluoren	0,152	0,280	0,312	0,315
Fenantren	0,618	0,964	0,984	0,983
Antracen	0,012	0,016	0,016	0,017
Fluoranten	0,082	0,095	0,096	0,096
Pyren	0,016	0,017	0,018	0,019
f_{oc}	<0,001	0,00734	0,01835	0,0367

I Tabell 6 redovisas PAH-halten i vätskefasen efter det att jorden lakats med ER-H-metoden med rent vatten i 7 dygn.

Tabell 6. Halter PAH i lakvatten efter 7 dygns återcirkulation med destillerat vatten.

ÄMNE	T0%	T2%	T5%	T10%
	C_w [µg L ⁻¹]			
Naftalen	<2,8	3,0	3,9	1,5
Acenaftylen	0,58	<0,10	<0,10	<0,13
Acenaften	21	20	4,4	1,4
Fluoren	16	6,2	0,93	0,19
Fenantren	47	7,0	0,22	0,096
Antracen	0,67	0,13	<0,024	<0,024
Fluoranten	2,0	0,044	<0,027	<0,027
Pyren	0,28	<0,027	<0,027	<0,027
^bens(a)antracen	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
^krysen	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021
^bens(b)fluoranten	<0,028	<0,028	<0,028	<0,028
^bens(k)fluoranten	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016
^bens(a)pyren	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015
^dibens(ah)antracen	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016
benso(ghi)perylen	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015
^indeno(123cd)pyren	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015

Figur 3 visar initiala halter av PAH i vattenfasen och hur dessa sedan minskar i systemet efter fastläggningsförsök i 7 dygn. Figur 3 visar även halterna i vattenfasen efter 7 dygns lakförsök med lakvätska.



Figur 3. Halter av PAH i vattenfasen vid tidpunkten för fastläggningstestets start, Cw(IN), efter 7 dygns återcirkulation, Cw (Uttag 1) och efter lakförsök i ytterligare 7 dygn med rent vatten, Cw(Uttag 3).

5 UTVÄRDERING

Samlingsprovet från ytutlakningen innehöll kvantifierbara halter av naftalen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren, bens(a)antracen och krysen (tabell 2). För övriga sju studerade ämnen var halterna i ytutlakningsvattnet under Analyticas rapporteringsgräns (tabell 2, bilaga 2). I vattnet som analyserades efter fastläggningstestet kunde halter av naftalen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten och pyren kvantifieras, men ej halter av bens(a)antracen och krysen (tabell 3). Detta innebär att fastläggning av dessa ämnen skett, men att en kvantitativ utvärdering av de två sistnämnda inte är möjlig. Sorptionen av hydrofoba organiska ämnen tenderar dock att öka med ökad molekylvikt eller hydrofobicitet. Ju större molekylvikt en PAH har desto mer vattenskyende är ämnet och därmed mer benäget att adsorbera till den fasta fasen. Av de nio PAH som fanns i för låga halter för att möjliggöra kvantifiering är det bara acenaften som har en relativt låg molekylvikt (152 g mol^{-1}). Resterande ämnen har högre molekylvikt än pyren ($> 202 \text{ g mol}^{-1}$). Det är därför sannolikt att fastläggningen av dessa ämnen skulle vara minst lika god eller bättre än fastläggningen av pyren.

5.1 Procentuell reduktion av halter i vattenfasen

Vid infiltrationen av kreosotlakvatten till jordprovet som bara bestod av morän (0 % inblandning av torv) reducerades halterna av PAH i vattnet med 34–91 % (Tabell 7). För jordproverna med inblandning av torv var reduktionen ännu större (69–100 %). För tre av de mindre ämnena (naftalen, acenaften och fluoren) ökade reduktionen med ökad halt organiskt material. Till exempel hade halten av naftalen (det ämne med lägst molekylvikt av de studerade) efter 7 dygns fastläggningstest reducerats med 34, 69, 88 och 95 % i försöken med 0, 2, 5 respektive 10 % inblandning av torv. För ämnen med större molekylvikt än 166 g mol^{-1} (fenantren, antracen, fluoranten och pyren) erhöles bäst reduktion i systemet med 5 % torv (99–100 %).

Tabell 7. Procentuell reduktion av halten PAH i vattenfasen efter fastläggning.

	T0%	T2%	T5%	T10%
	Procentuell reduktion [%]			
$\left(\frac{C_{W(IN)} - C_{W(uttag1)}}{C_{W(IN)}} \right) * 100$				
naftalen	34	69	88	95
acenaften	44	83	97	99
fluoren	49	89	99	99
fenantren	63	98	100	99
antracen	74	98	99	98
fluoranten	86	99	99	97
pyren	91	99	99	96

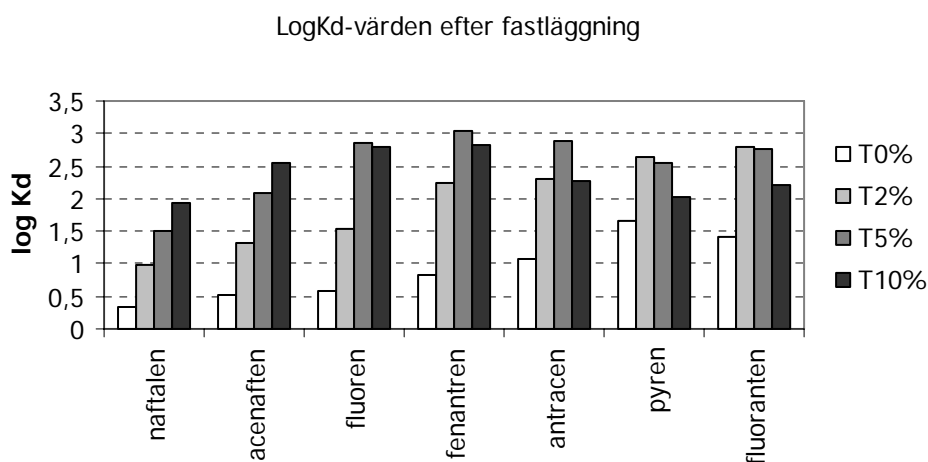
Reduktionen av tunga PAH borde teoretiskt sett också öka med ökad halt organiskt material i jorden. En förklaring till varför så ej var fallet kan vara att med ökad inblandning av torv ökar även halten av organiska partiklar i vattenfasen. Eftersom tunga PAH är mycket vattenskyende, sorberar de gärna till partiklar och framför allt till organiskt material. Det finns åtskilliga studier i litteraturen som visar att just stora PAH och andra hydrofoba organiska ämnen med fördel kan transporteras i vatten med hjälp av kolloider och små partiklar (tex. de Jonge m.fl., 2004; Persson m.fl., 2008). Resultatet från turbiditetsmätningen av vattenproverna visar också att turbiditeten ökade med ökad mängd torv i jordprovet (Tabell 4). Vattenprovet från systemet med 10 % torv hade även högst halt av löst organiskt kol (DOC), vilket också är en indikation på att detta vatten innehöll en högre andel kolloider än övriga vatten. Eftersom vattenprovet ej filterades innan det analyserades för PAH skulle en ökad mängd kolloider och partiklar kunna leda till att koncentrationen av PAH överskattades, då den uppmätta koncentrationen är summan av den verkligt lösta fasen och den partikelbundna koncentrationen. Å andra sidan syftar ER-H-metoden till att efterlikna en fältsituation där vattnet självfiltreras genom

jordmatrisen. De kolloider och partiklar som finns i lösningen kan därför betraktas som partiklar som skulle ha varit mobila även i fält (Elert m.fl., 2008; Enell, m.fl., 2008).

5.2 Sorptionsfördelningskoefficienter

Sorptionsfördelningskoefficienter för naftalen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten och pyren beräknades med hjälp av de uppmätta och beräknade koncentrationerna i de fyra systemen (ekvation 1-6). I Figur 4 visas sorptionsfördelningskoefficienten (som logaritmerade värden) för respektive PAH i de fyra jord-torvblandningarna. I figuren är ämnena sorterade efter hydrofobicitet med ämnet med lägst hydrofobicitet till vänster och därefter i ökande grad mot höger.

För jordproverna med 0 % och 2 % torv syns tydligt i figur 4 hur ämnen med hög hydrofobicitet har en bättre förmåga att fördela sig till systemets fasta fas (med undantag för fluoranten i systemet T0 %). För systemen med 5 % och 10 % uppnås bäst fastläggning (högst K_d -värden) av fenantren trots att antracen, pyren och fluoranten har högre hydrofobicitet. Orsaken till detta skulle igen kunna förklaras med att det är fler kolloider i vattenfasen i de system som har en högre halt torv. Eftersom PAH med hög hydrofobicitet med fördel fördelar sig till den fasta fasen skulle en hög halt av partiklar i vattenfasen kunna leda till att vattenkoncentrationen av dessa ämnen överskattas och därmed underskattas K_d -värdet. Som redan nämnts styrks denna förklaringsmodell av det faktum att turbiditeten ökade i vattnet från proverna med ökad inblandning av torv.



Figur 4. Halten organiskt material i jorden påverkar möjligheten till fastläggning av föroreningarna. Värdet på sorptionsfördelningskoefficienten ökar generellt sett med ökad inblandning av torv.

Organiska föroreningar sorberas till jorden genom såväl adsorption (till ytor) som absorption (transport in i materialet). Huvudsakligen sker sorptionen till det organiska materialet i jorden och följande samband kan därför antas:

$$K_d = f_{OC} * K_{OC} \quad (11)$$

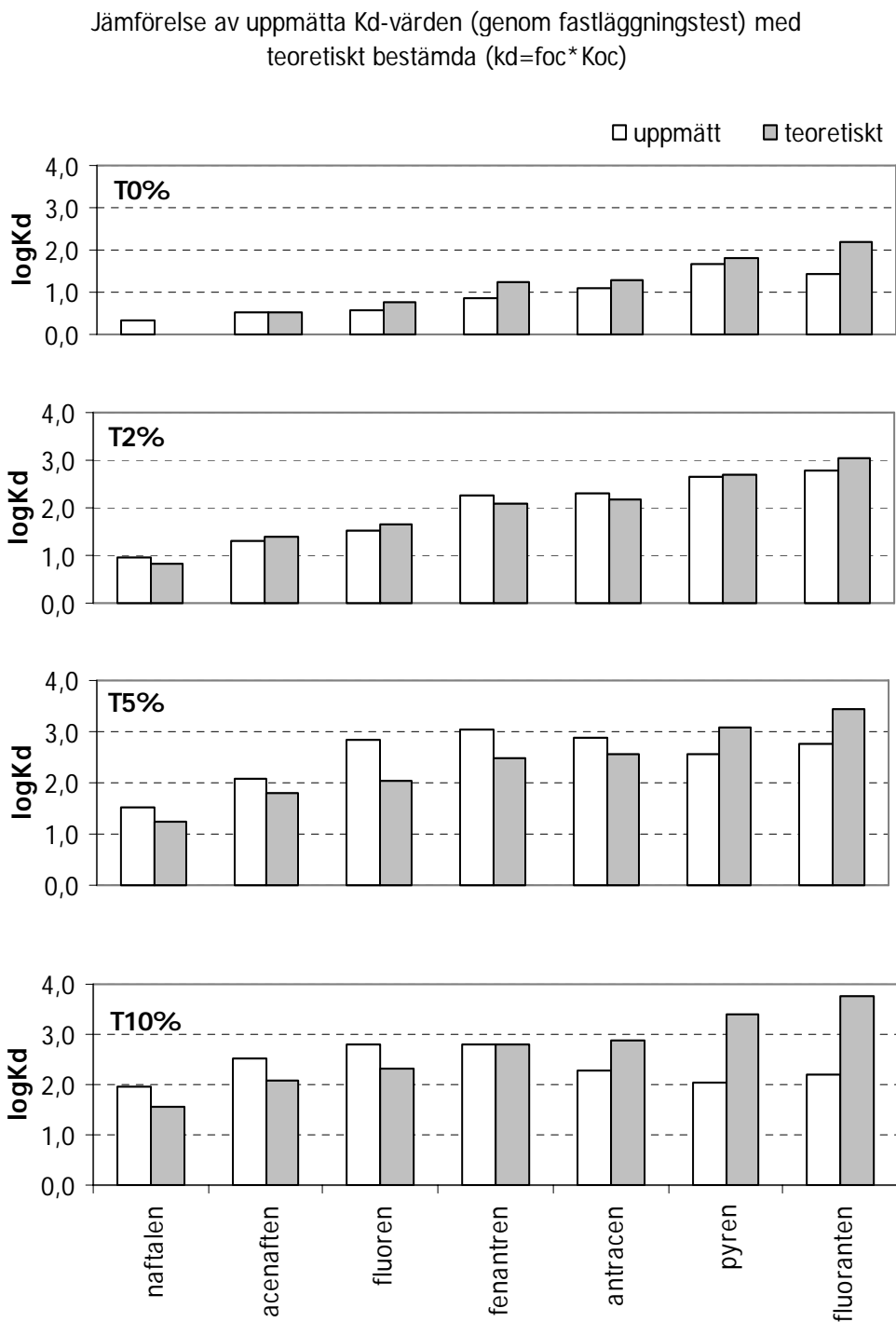
där f_{OC} är fraktionen organiskt kol i jordprovet och K_{OC} är fördelningen av föroreningen mellan vattenfasen och jordens organiska kol. Ett jordmaterials förmåga att hålla kvar organiska föroreningar då det kommer i kontakt med vatten beror av flera faktorer som tex. typ av organisk material, sammansättningen av föroreningar, föroreningarnas ålder, pH och temperatur. Värdet på K_{OC} för ett ämne kan därför variera stort (upp till två tiopotenser) mellan olika jordar (Krauss och Wilcke 2001).

I remissversionen av Beräkningsmodell för riktvärden för mark, (Naturvårdsverket, 2005), har Naturvårdsverket uppdaterat den ämnesdatabas som ingår i den platsspecifika modellen för riktvärden för förorenad mark med ny fysikalisk-kemiska data. Bland annat har nya värden för K_{OC} tagits fram för PAH. Genom att utnyttja den kända halten av organiskt kol i jordproverna som användes i fastläggningstestet (Tabell 5) samt föreslagna K_{OC} -värden i Naturvårdsverkets remissversion av "Beräkningsmodell för riktvärden för mark" (Naturvårdsverket, 2005) beräknades "generella" eller teoretiska K_d -värden för den undersökta jorden. Dessa jämförs med de bestämda $K_{d(sorp)}$ -värdena i Figur 5.

För jordprovet som endast bestod av morän var halten organiskt material under Analyticas rapporteringsgräns ($f_{OC} < 0,001$) och därför skall de teoretiskt beräknade K_d -värdena ses som de högsta möjliga för just denna jordmatrix. De experimentellt bestämda K_d -värdena var också lägre än de teoretiskt beräknade för samtliga ämnen undantaget naftalen.

För jordprovet med 2 % torv var de experimentellt bestämda K_d -värdena i samma storleksordning som de teoretiskt beräknade för samtliga studerade ämnen. För jordproven med 5 % eller 10 % torv var de experimentellt bestämda K_d -värdena högre än de teoretiskt beräknade för PAH med låg molekylvikt medan det omvända gällde för de mer hydrofoba ämnena. Förklaringen till detta kan återigen ligga i att de analyserade vattenproverna från experiment med mycket torv innehöll mer kolloider med organiskt material till vilka hydrofoba PAH sorberat.

Sammanfattningsvis visar resultaten att de undersökta materialen med inblandning av torv har likvärdig eller bättre kapacitet att kvarhålla PAH med låg molekylvikt (naftalen, acenaften, fluoren och fenantren) än de jordar och föroreningssituationer som ligger till grund för de av Naturvårdsverket valda värden på K_{OC} . För tyngre PAH (mer hydrofoba) så som pyren och fluoranten gav en hög inblandning av torv ett sämre resultat; i jordprover med > 5% torv hade jorden en sämre fastläggningskapacitet för pyren och fluoranten än den teoretiskt bestämda (baserad på Naturvårdsverkets värden på K_{OC}). Vid 10 % inblandning av torv var den experimentellt bestämda fastläggningen mer än en tiopotens lägre än den teoretiskt beräknade.



Figur 5. Jämförelse av uppmätta K_d -värden och teoretiskt bestämda.

5.3 Desorptionsfördelningskoefficienter

I Tabell 8 jämförs beräknade $K_{d(des)}$ -värden (enligt ekvation 7 – 9) med $K_{d(sorp)}$ -värden. Fördelningskoefficienten för systemets nya jämvikt efter desorptionen (lakförsöket) var för alla ämnen och för samtliga jordmatriser i samma storleksordning eller större än efter fastläggningstestet. Detta kan bero på att inställandet av jämvikt ta längre tid för desorptionen jämfört med sorptionen (fastläggningen) och att uppmätta koncentrationer ej var verkliga jämviktskoncentrationer. En annan förklaring kan

vara att sorptionen av PAH är en irreversibel process där en del av den sorberade föroreningen binds in i matrisen på ett sätt som gör att hela mängden inte är tillgänglig för desorption vid lakningen. Med åldrande av sorberad föroreningen blir ofta denna irreversibla process tydlig.

Tabell 8. *Fördelningskoefficienter efter fastläggningsförsök (sorption, $K_{d(sorp)}$) och lakförsök (desorption, $K_{d(des)}$). Värdena i tabellen är logaritmvärden.*

	T0%		T2%		T5%		T10%	
	log $K_{d(sorp)}$	$K_{d(des)}$	$K_{d(sorp)}$	$K_{d(des)}$	$K_{d(sorp)}$	$K_{d(des)}$	$K_{d(sorp)}$	$K_{d(des)}$
ÄMNE								
naftalen	0,3	>1,3	1,0	1,6	1,5	1,6	1,9	2,1
acenaften	0,5	1,0	1,3	1,4	2,1	2,2	2,5	2,7
fluoren	0,6	0,7	1,5	1,6	2,8	2,5	2,8	3,2
fenantren	0,8	0,9	2,3	2,1	3,0	3,6	2,8	4,0
antracen	1,1	1,1	2,3	2,1	2,9	>2,8	2,3	>2,8
pyren	1,6	1,7	2,6	>2,8	2,5	>2,8	2,0	>2,8
fluoranten	1,4	1,6	2,8	3,3	2,8	>3,6	2,2	>3,5

6 SLUTSATSER

Resultaten från fastläggningstestet visar att den undersökta moränen, utan inblandning av torv, har relativt god förmåga att sorbera PAH-föroreningar då ett lakvatten långsamt infiltrerar jorden. Halten av de studerade ämnena i vattenfasen reducerades med 34 – 91%. Med en inblandning av torv förbättrades fastläggningen av PAH avsevärt och fastläggningskapaciteten hos dessa matriser kan betraktas som mycket god (halterna reducerades med 69 – 100 %). Resultatet säger dock inget om jordens maximala sorptionskapacitet eller möjlighet att fastlägga PAH vid högre flödes hastigheter.

Fastläggningen av PAH, med molekylvikter $< 178 \text{ g mol}^{-1}$, ökade med ökad inblandning av torv. För tyngre PAH erhöles bäst fastläggning vid 5 % inblandning av torv. Att störst fastläggning inte erhöles vid högsta halt torv beror troligtvis på att partiklar (till vilka PAH är sorberade) följde med i det analyserade vattnet. Resultat från turbiditetsmätningar bekräftar denna förklaringsmodell då en ökad andel partiklar i vattnet uppmättes med ökad inblandning av torv. Därtill var halten av DOC också lägst vid 5 % inblandning av torv.

Beräknade K_d -värden, för naftalen, acenaften, fluoren och fenantren var högre eller i samma storleksordning som teoretiskt bestämda värden (baserade på data från Naturvårdsverkets remissversion av "Beräkningsmodell för riktvärden för mark"). Detta betyder att de undersökta matriserna har likvärdig eller bättre kapacitet att fastlägga, och kvarhålla dessa PAH, än de jordar och föroreningssituationer som ligger till grund för Naturvårdsverkets remissförslag till riktvärden. Att de mer hydrofoba ämnena (pyren och fluoranten) hade en sämre fastläggningskapacitet än den teoretiskt uppskattade (lägre K_d -värde) beror sannolikt på att halten av verkligt lösta PAH i vattenfasen överskattades i experimenten med hög inblandning av torv, eftersom en större andel partiklar följde med vattnet. Metoden som användes för studien syftar dock till att efterlikna fältförhållanden och generera ett lakvatten med en andel kolloider och partiklar som skulle kunna ha varit mobila i fält. En ökad inblandning av torv, och därmed ökad andel partiklar och DOC i lakvattnet, kan därför eventuellt leda till en ökad mobilisering av högmolekylära (tung) PAH.

Denna studie visar att PAH, som urlakas från kreosotimpregnerat trä, på ett effektivt sätt kan fastläggas till jord, men att det samtidigt kan vara värdefullt att ta hänsyn till den partikulära transporten av föroreningar. Hur betydelsefull den partikulära transporten är för hydrofoba organiska föroreningar i fält bör vidare utredas så att spridningen, och risken som dessa ämnen utgör för omgivningen, inte underskattas.

7 REFERENSER

- Andersson-Sköld, Y., Göransson, G., Enell, A. och Larsson, L. (2007). Kreosotimpregnerade sliprars inverkan på spridning av kreosot i mark - Litteraturstudie, Statens geotekniska institut, SGI Varia 581, Linköping, 1-30.
- Andersson-Sköld, Y., Toomväli, C., Nilsson, P., Hemström, K., Larsson, L. och Enell, A. (2008). Delrapport av FoU-projekt Banverket (Banverket, S 05-3053/AL50), Kreosotimpregnerade sliprars inverkan på spridning av kreosot i mark – Ytutlakning av PAH från kreosotimpregnerade sliprar, Statens geotekniska institut, SGI Varia 587, Linköping.
- de Jonge, L.W., Kjaergaard, C. och Moldrup, P. (2004). Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils: An introduction. *Vadose Zone Journal* 3, 321-325.
- Elert, M., Eliaeson, K., Strandberg, J., Nilsson, S., Wadstein, E., Enell, A., Berggren Kleja, D. och Gustafsson, J.P. (2008). Förorenings-spridning – tillämpning och utvärdering av metoder (Preliminär titel. Under granskning). Hållbar sanering, Naturvårdsverket.
- Enell, A., Hemström, K., Larsson, L. och Bendz, D. (2008). Lakttest för ickeflyktiga organiska föreningar -Utvärdering och rekommendationer. Preliminär titel. Under bearbetning. Diar. nr. 1-0405-0380. Statens geotekniska institut, Linköping.
- Gamst, J., Kjeldsen, P. och Christensen, T.H. (2007). Determination of solute organic concentration in contaminated soils using a chemical-equilibrium soil column system. *Water Air and Soil Pollution* 183, 377-389.
- Hansen, J.B., Grøn, C., Hjelmar, O., Asmussen, O., Klem, S., Mizutani, S., Gamst, J., Wahlström, M., Håkkanson, K. och Breedweld, G. (2004). Leaching tests for non-volatile organic compounds - development and testing. DHI Water & Environment, Hørsholm, Nordtest.
- Hemström, K. (2007). Utvärdering av ett lakttest för jordar kontaminerade med ickeflyktiga organiska föreningar, Avdelningen för kemisk ekologi och ekotoxikologi Lunds universitet, Lund, 1-53.
- Krauss, M. och Wilcke, W. (2001). Predicting soil-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls by desorption with methanol-water mixtures at different temperatures. *Environmental Science and Technology* 35, 2319-2325.
- Naturvårdsverket (2005). Beräkningsmodell för riktvärden för mark, REMISSVERSION, 2005-07-04, Kontaktperson NV Yvonne Österlund.
- Persson, M. (2008). Measurements of organic pollutants in soil with KAMINA electronic nose system., B535 2008, Centre of Earth Sciences. University of Gothenburg, Gothenburg.
- Persson, Y., Hemström, K., Öberg, L., Tysklind, M. och Enell, A. (2008). Use of a column leaching test to study the mobility of chlorinated HOCs from a contaminated soil and the distribution of compounds between soluble and colloid phases. *Chemosphere* 71, 1035-1042.
- Wadstein, E., Enell, A., Carlsson, C. och Bendz, D. (2007). Karaktärisering av förorenat jordmaterial från Åsbro, Statens geotekniska institut, S., Uppdrag åt Vattenfall power consultant AB, 1-38.



Statens geotekniska institut
Swedish Geotechnical Institute

SE-581 93 Linköping, Sweden

Tel: 013-20 18 00, Int + 46 13 201800

Fax: 013-20 19 14, Int + 46 13 201914

E-mail: sgi@swedgeo.se Internet: www.swedgeo.se